

**ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-Physique (ED182)**

**CNRS - Institut Charles Sadron (UPR22)**

## THÈSE présentée par

### Miguel Leonardo MARTINEZ MENDEZ

soutenue le 17 septembre 2021

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique et Chimie-Physique

**Conception de mousses polymères fonctionnalisées  
pour des applications en flux**

#### THÈSE dirigée par :

Pr. JIERRY Loïc

Professeur, Université de Strasbourg

#### RAPPORTEURS :

Dr. HUMBLLOT Vincent

Chargé de Recherche CNRS, Institut de Recherche FEMTO-ST

Pr. LUPATTELLI Paolo

Professeur, Università degli Studi della Basilicata, Potenza, Italie

#### AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. BELLIERE-BACA Virginie

Directrice du Centre d'Innovation CINACHEM, ADISSEO

Dr. PHAM-HUU Cuong

Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et Santé

---

#### INVITES:

Dr. BERTAGNOLLI Caroline

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Pr. SERRA Christophe

Professeur, Université de Strasbourg

Dr. BALLY-LE GALL Florence

Maître de Conférences, Université de Haute Alsace

*Au ciel et à mes familles*

# Remerciements :

Avant tout je souhaite remercier mes familles (mexicaine et françaises) qui m'ont soutenu tout au long des trois dernières années par leur présence dans les bons comme dans les mauvais moments mais aussi pour leurs paroles réconfortantes qui m'ont porté tout au long de mon cursus. Et plus particulièrement ma compagne Alexia pour sa patience et son soutien inconditionnel.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Loïc JIERRY, Professeur à l'ECPM, exerçant en tant que chercheur à l'Institut Charles Sadron, grâce à qui j'ai pu avoir l'opportunité de faire une thèse dans d'excellentes conditions, faisant de cette expérience un beau chapitre de vie. Je le remercie pour ses conseils avisés, pour le temps consacré à mon encadrement et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée pour les différents « challenges » de cette thèse.

Par la même occasion, je souhaite remercier la Docteur Florence BALLY-LEGALL, maître de conférences à l'Université Haute Alsace ; la Docteur Caroline BERTAGNOLLI, Maître de conférences à l'IUT Louis Pasteur à Strasbourg ; le Professeur Christophe SERRA, Professeur à l'ECPM d'avoir participé à ce projet ainsi que pour leurs conseils et encadrements au cours de ces trois années.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements au Professeur Paolo LUPATELLI de l'Università degli Studi della Basilicata et au Docteur Vincent HUMBLLOT, Chargé de recherche à L'Institut FEMTO-ST pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. De même, j'adresse mes remerciements au Docteur Virginie BELLIERE-VACA, Directrice du Centre d'Innovation de Chimie pour Adisseo et au Docteur Cuong PHAM-HUU, Directeur de recherche à l'Institut de chimie et des procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé, de faire partie des membres du jury de thèse.

Je souhaite adresser un grand merci à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de mes travaux : Merci au Docteur David EDOUARD, Maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1 pour ses conseils et enseignement liés au génie des procédés et catalyse hétérogène ; à Damien FAVIER pour sa disponibilité, réactivité et amabilité lors des séances de Tomographie à Rayon X, ainsi qu'à Antoine EGELE. Merci au Docteur Alain CARVAHLO, membre de la plateforme de microscopie de l'Institut Charles Sadron ; au Docteur Phillipe FIOUX responsable de la plateforme XPS de l'IS2M ; au Docteur Simon GREE responsable de la plateforme FTIR et RAMAN de L'IS2M.

J'aimerais aussi remercier la Docteur Jennifer RODON-FORES, avec qui j'ai partagé mon bureau, pour sa gentillesse, sa patience, son encadrement et ses conseils qui ont fait d'elle un modèle à suivre. De la même manière, je remercie le Docteur Julien KELBER, avec qui j'ai ensuite partagé le bureau, pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses conversations de chimie qui m'ont permis d'agrandir ma culture dans ce domaine.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues, sans lesquels cette belle expérience n'aurait pas eu lieu, pour tous ces beaux moments passés ensemble : Janwa, Myriam, Sarah, Déborah, Xiyu, Haseeb, Rémy, Camille, Mathilde, Alexis, Quentin, Aymeric et Eduard.

Enfin, je souhaiterais remercier particulièrement mes stagiaires : Eduard pour la grosse contribution aux travaux du chapitre 5 et Alexis pour son travail de recherche bibliographique et sa contribution au chapitre 4.

# Sommaire général

Abréviations.....	1
Introduction générale .....	4
<b>Chapitre 1 : Les mousses polymères catalytiques à cellules ouvertes : préparation et utilisations .....</b>	<b>8</b>
<i>I. Immobilisation de catalyseurs « en masse » lors de la préparation des mousses polymères .....</i>	<i>16</i>
<i>II. Immobilisation directe du catalyseur sur la surface des mousses.....</i>	<i>20</i>
<i>III. Immobilisation de catalyseurs via l'utilisation d'un revêtement déposé préalablement sur les mousses .....</i>	<i>24</i>
<i>IV. Bilan de cette partie bibliographique et positionnement de mon projet doctoral au regard des travaux de la littérature portant sur les mousses polymères catalytiques .....</i>	<i>30</i>
<b>Chapitre 2 : Matériel et Méthodes .....</b>	<b>36</b>
<i>I. Matériel.....</i>	<i>40</i>
<i>II. Méthodes.....</i>	<i>61</i>
<b>Chapitre 3 : Développement d'un procédé de préparation « ultrarapide » de mousses polymères catalytiques par pulvérisation. Applications à la réaction d'acylation des alcools .....</b>	<b>77</b>
<i>I. Contexte, état de l'art et objectifs du projet présenté dans ce Chapitre 3.....</i>	<i>82</i>
<i>II. Description du dispositif de pulvérisation et des systèmes modèles .....</i>	<i>86</i>
<i>III. Dépôt de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation .....</i>	<i>88</i>
<i>IV. Optimisation du dépôt de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation .....</i>	<i>95</i>
<i>V. Caractérisation d'une mousse polymère modèle revêtue de PDA par pulvérisation.....</i>	<i>103</i>
<i>VI. Immobilisation d'un catalyseur organique sur un revêtement de PDA déposé par pulvérisation à la surface d'une mousse polymère modèle .....</i>	<i>108</i>
<i>VII. Utilisation de la mousse PU@PDA@DMAP en catalyse .....</i>	<i>115</i>
<i>VIII. Immobilisation d'un biocatalyseur par pulvérisation à la surface des mousses PU@PDA .....</i>	<i>119</i>
<i>IX. Conclusion.....</i>	<i>129</i>

**Chapitre 4 : Préparation de mousses fonctionnelles catalytiques pour le développement des applications en flux continu ..... 133**

*I. Contexte, objectifs et état de l'art du projet présenté dans ce Chapitre 4..... 137*

*II. Immobilisation d'un catalyseur par silanisation de la surface ..... 141*

*III. Evaluation de l'activité catalytique de la mousse PU@DMAP dans un réacteur discontinu ..... 148*

*IV. Utilisation de la mousse fonctionnalisée PU@DMAP dans un réacteur tubulaire à écoulement piston ..... 152*

*V. Immobilisation d'un catalyseur bioorganique à la surface de mousses polymères pour des applications en flux..... 173*

*VI. Conclusion..... 180*

**Chapitre 5 : Adsorption et désorption d'ions métalliques *via* l'utilisation de mousses polymères fonctionnalisées dans un procédé en flux continu ..... 182**

*I. Contexte, état de l'art et objectifs du projet présenté dans ce Chapitre 5..... 186*

*II. Développement d'un procédé original et ultrarapide de dépôt de PDA à la surface de mousses par un procédé mécanique simple ..... 197*

*III. Capacité d'adsorption d'ions métalliques par les mousses me@PDA ..... 204*

*IV. Résistance du revêtement de PDA sur la mousse me@PDA aux pH d'adsorption et de désorption 211*

*V. Cycle d'adsorption/désorption d'ions métalliques sur une mousse me@PDA dans un réacteur discontinu ..... 213*

*VI. Utilisation des mousses de mélamine revêtues de polydopamine dans un réacteur tubulaire à flux continu..... 218*

*VII. Perspectives pour réacteur tubulaire garnis de mousses polymères revêtues par la polydopamine pour l'adsorption d'ions métalliques ..... 221*

*VIII. Conclusion..... 223*

**Conclusion générale ..... 228**

## **Abréviations :**

**PU** = mousse de polyuréthane

**me** = mousse de mélamine

**DA** = Dopamine

**PDA** = polydopamine

**Tris-HCl** = (Tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane chlorhydrate)

**NaIO<sub>4</sub>** = Méta-periodate de sodium

**Si-DMAP** = 1-(1-(pyridin-4-yl)piperidin-4-yl)-3-(3-(triméthoxysilyl)propyl)urea

**DMAP** = 4-Diméthylaminopyridine

**Si-Rho** = N-(9-(2-carboxy-4-(3-(3-(triéthoxysilyl)propyl)thioureido)phenyl)-6-(diéthylamino)-9,9a-dihydro-3H-xanthen-3-ylidene)-N-éthylethanaminium

**APTS** = 3-Aminopropyltriéthoxysilane

**GPTMS** = (3-Glycidyloxypropyl)triéthoxysilane

**HCl** = acide chlorhydrique

**NaOH** = hydroxide de sodium

**PTFE** = Polytétrafluoroéthylène

**p-NPP** = para-nitrophénylphosphate

**p-NP** = para-nitrophénol

**HNO<sub>3</sub>** = Acide nitrique

**PU@PDA** = mousse de polyuréthane revêtue de polydopamine

**me@PDA** = mousse de mélamine revêtue de polydopamine

**PU@PDA@DMAP** = mousse de polyuréthane revêtue de polydopamine et fonctionnalisée avec un dérivé aminopyridinique

**PU@PDA@PA** = mousse de polyuréthane revêtue de polydopamine et fonctionnalisée avec la phosphatase alcaline

**PU@DMAP** = mousse de polyuréthane fonctionnalisée directement par un dérivé aminopyridinique

**me@PA** = mousse de mélamine fonctionnalisée directement par la phosphatase alcaline

**PU@Rho** = mousse de polyuréthane fonctionnalisée directement par la Rhodamine B

**Rn** = n utilisation (exemple : R1 = 1<sup>ère</sup> utilisation)

**V.V.H.** = vitesse spatiale constante

**ADS** = adsorption

**DES** = désorption

**ATR-FTIR** = spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée

**MEB** = microscopie électronique à balayage

**ICP-AES** = spectrométrie à émission atomique – plasma à couplage inductif

**XPS** = spectrométrie à photo-électronique X

**RX** = rayon x

**RMN** = spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

**RMN-<sup>1</sup>H** = spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du proton

**RMN-<sup>13</sup>C** = spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du carbone

# Introduction Générale



La crise sanitaire liée à la Covid19 a mis l'économie mondiale à rude épreuve révélant les relations d'interdépendance entre les différents pays et en particulier la dépendance des pays occidentaux vis-à-vis des productions industrielles localisées en Asie. Pour pallier cela, le gouvernement français, mais aussi l'Union Européenne (UE), souhaite relancer l'activité économique en favorisant une relocalisation locale et concertée de sites de productions, en particulier ceux présentant un enjeu stratégique. Cette volonté s'accompagne également du souhait de produire de façon éco-responsable pour répondre à une attente sociétale forte. Cette forme de « réindustrialisation » peut s'appuyer sur les différents leviers suivants :

- l'utilisation et l'amélioration de procédés déjà existants (intensification des procédés),
- la valorisation des déchets ou la récupération énergétique,
- **une production en continu pour réduire les coûts (et être compétitif) et les risques liés à la constitution de stocks,**
- **l'utilisation de procédés catalytiques plus performants.**

Concernant ce dernier point, l'optimisation de catalyseurs repose souvent sur l'utilisation de composés plus réactifs et dangereux et/ou l'utilisation de métaux rares ou toxiques qui requièrent d'être récupérés à la fin du procédé pour être réutilisés. Ceci afin que la production considérée soit économiquement viable. Mais ces étapes de séparation du catalyseur du produit formé, puis de sa potentielle réactivation et sa réutilisation sont chronophages et onéreuses. Pour contourner ces problèmes, il a été conçu des catalyseurs suffisamment actifs pour être introduits à l'échelle de traces dans le milieu réactionnel. Il s'agit d'une catalyse généralement « homogène » car le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs. Cette démarche a permis de réduire les coûts car d'une part beaucoup moins de catalyseurs sont utilisés (parfois seulement quelques ppm) et d'autre part, puisque cette quantité de catalyseurs est infime, celle-ci n'est généralement pas récupérée en fin de production et se retrouve dispersée au sein du produit fini formé, ce qui évite donc de réaliser des étapes de séparation. Malheureusement quand ces produits finis se retrouvant en fin de vie sont dégradés et rejetés dans l'environnement, on observe des accumulations locales de ces catalyseurs toxiques dans des microorganismes, des plantes et des organismes vivants parvenant à contaminer la chaîne alimentaire de l'homme. En parallèle de recherches portant sur les catalyseurs homogènes s'est également développé une catalyse dite « hétérogène », qui impose au catalyseur d'être dans une autre phase que celle des réactifs. Quelle que soit la nature du catalyseur, celui-ci est généralement lié à un support insoluble dans les réactifs et/ou solvant : on dit que le catalyseur est supporté. Ce support présente comme principal intérêt de pouvoir aisément séparer la phase catalytique des réactifs résiduels et des produits formés en fin de réaction (généralement par filtration), et ainsi être potentiellement réutilisée.

Dans le cadre de la conception d'un catalyseur supporté, la nature du support est importante pour au moins deux raisons : (i) le matériau utilisé doit être inerte et résistant vis-à-vis des conditions réactionnelles utilisées (température, solvant, caractère corrosif de certains réactifs, etc), et (ii) il doit permettre une immobilisation robuste du catalyseur à sa surface. Pour répondre aux enjeux économiques et environnementaux actuels, ce greffage du catalyseur doit être réalisé dans des conditions qui permettent une production à l'échelle industrielle de ces catalyseurs supportés, c'est-à-dire qui soit simple, rapide, ne générant pas de composés toxiques ou dangereux à éliminer et à

moindre cout. Il s'agit là d'un aspect souvent omis ou peu considéré au cours d'investigations de type « recherche et développement » universitaires, où seule la performance du catalyseur est visée.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène on trouve principalement trois types de matériaux utilisés comme support : les supports métalliques qui sont durs et robustes mais lourds et difficiles à façonner, les supports en céramiques, plus légers, faciles à façonner mais mécaniquement fragiles (cassants) et les supports en matériaux polymères qui sont relativement robustes mécaniquement, faciles à façonner (découpage aisé), légers, souples mais peuvent être sensibles aux milieux réactionnels (solvants, températures, résistance mécanique et/ou chimique). En plus de la nature chimique de ces supports, la morphologie du support utilisée en fonction du type de réacteur ciblé est importante. Il existe trois morphologies principalement utilisées : des billes, des poudres ou des structures alvéolaires dites supports structurés. Les billes sont généralement en céramique ou en matériaux polymères et présentent une faible surface spécifique pour y déposer le catalyseur, à cause de leur géométrie sphérique et leur structure non poreuse. Les billes en céramique sont fragiles et peuvent être détruites lors de l'agitation, conduisant à des poudres dont la récupération en fin de réaction peut s'avérer délicate. Au contraire les billes polymères sont souvent plus résistantes aux collisions mais parfois se désagrègent en fonction des solvants et réactifs utilisés. Les poudres sont des particules le plus souvent poreuses faites de silice, d'oxyde métallique, de charbon ou hybrides de taille micrométrique et possédant les mêmes avantages que les billes. Cependant, la présence de très fines particules rend la manipulation de celles-ci difficile et potentiellement dangereuse pour la santé du personnel les utilisant. Enfin, les supports structurés (catalytiques) peuvent être des mousses métalliques ou céramiques. Elles sont préparées à partir de mousses polymères, généralement en polyuréthane, qui subissent plusieurs traitements par voie humide et des étapes de calcination (500 - 1000°C, sous pression élevée de 5 000 bars). En plus de pouvoir supporter des catalyseurs imprégnés en surface, ces supports assurent d'excellents transferts de masse et dissipent les chaleurs locales générées (gain en sélectivité). En outre, leurs larges pores n'engendrent que très peu de perte de charge. Ces supports structurés sont des outils qui permettent ainsi d'intensifier les procédés de production. Néanmoins, leur nature métallique et céramique les rendent lourdes et difficile à usiner. En plus d'une synthèse longue et énergivore, celle-ci conduit à des matériaux cassants et pouvant présenter des alvéoles fermées engendrant des problèmes de reproductibilité.

Au cours des deux dernières décades, des travaux utilisant de matériaux polymères poreux de type éponges ou mousses comme support de catalyseurs sont apparus dans la littérature scientifique. A la différence des autres types de support décrits précédemment, il s'agit de matériaux légers, flexibles, pouvant facilement adopter la forme souhaitée. Ils sont également produits à moindre cout et à très grande échelle. Grâce à leur morphologie identique à celle des mousses métalliques ou céramiques décrites ci-dessus, les mousses polymères présentent les mêmes avantages morphologiques. L'émergence de ce type de support catalytique coïncide avec la mise en place de procédés de production plus « verts », rendant ces supports envisageables car suffisamment résistants.

Le laboratoire qui m'accueille est spécialisé dans la modification chimique de la surface des matériaux polymères. Pour permettre à des mousses en polyuréthane à cellules ouvertes de pouvoir être fonctionnalisées en surface par des catalyseurs, il a proposé d'utiliser une méthode bio-inspirée, simple et peu onéreuse, basée sur le dépôt préalable d'un film résultant de l'oxydation de polyphénols. Celui-ci présente alors diverses fonctions chimiques en surface (catéchols, amines, acide

carboxyliques) pouvant permettre le greffage d'entités d'intérêts, comme des catalyseurs, ce qui ouvre les portes à de nombreuses transformations catalytiques. De façon surprenante, la sollicitation mécanique (cycles répétés de compression-détente) de ces mousses n'engendre pas de perte de revêtement polyphénolique, ouvrant ainsi le champ des applications possible. Cette découverte a fait l'objet d'une demande d'invention qui s'est traduite par le dépôt d'un brevet. Sur la base de ces travaux, mon laboratoire, en collaboration avec le Pr. V. RITLÉNG (Laboratoire d'Innovation Moléculaires et Applications LIMA, UMR 7042) et le Dr. D. EDOUARD (Laboratoire d'Automatique et Génie des Procédés et Génie Pharmaceutique LAGEPP, UMR 5007), a démontré qu'un revêtement de type polydopamine déposé à la surface de mousses en polyuréthane permet l'ancrage robuste de nanoparticules d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Ces mousses ainsi fonctionnalisées se sont révélées performantes pour la photodégradation de composés organiques. Sur la base de ces résultats pionniers, il a alors été envisagé de balayer le scope des catalyseurs pouvant être greffés en surface de mousses polymères, en particulier des catalyseurs organiques, organométalliques et bio-organiques, pour des applications d'intérêts.

Le sujet de mon projet doctoral s'inscrit dans cette volonté de généralisation du type de catalyseur mais en allant bien au-delà. En effet, d'une part il convient d'anticiper un procédé de préparation de mousses fonctionnalisées qui puissent permettre d'envisager une production à une échelle industrielle. En utilisant une approche par pulvérisation, il est proposé de déposer un catalyseur organique ou une enzyme *via* un revêtement de type polydopamine et/ou une étape de silanisation. La réaction modèle visée est la réaction d'acylation des alcools. D'autre part, les propriétés morphologiques de la mousses polymères à cellules ouvertes (*i.e.* larges pores), font de ces matériaux poreux des supports de choix pour une utilisation dans des procédés en flux continu à cause de la faible perte de charge générée. La potentialité de tels supports catalytiques sera évaluée pour la préparation de composés d'intérêts comme l'acétate de rétinol et l'acide acétylsalicylique. Le principal inconvénient de tels supports catalytiques réside dans la relative faible surface spécifique disponible pour ancrer le catalyseur. Parce que ces mousses sont flexibles et légères, il peut être envisagé de comprimer ces mousses au sein d'un même réacteur pour accroître la quantité de catalyseurs disponibles. Les polyphénols sont des composés capables de lier des ions métalliques. Au cours de ma thèse, j'ai également exploré l'utilisation de mousses polymères support d'un revêtement polyphénolique pour l'adsorption et la désorption d'ions métalliques en flux continu. Au regard de l'importance de la dépollution de l'eau et de l'enjeu que représente le recyclage des métaux, ce type de développement peut permettre de répondre aux défis écologiques, économiques et stratégiques.

Mon projet doctoral est un projet de recherche et de développement. Il a été financé par l'Institut Carnot MICA et implique le Dr. Florence BALLY-LE GALL de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et Jocelyn MAYINGI du CETIM-Grand Est.

L'ensemble de mes travaux doctoraux se trouve présenté dans ce manuscrit sous la forme de cinq chapitres. Le **chapitre I** permet d'introduire les mousses polymères en tant que supports catalytiques. Il présente les méthodes existantes pour la préparation de mousses polymères catalytiques et leurs applications, leurs avantages et leurs inconvénients. Ce chapitre situe le contexte dans lequel se trouvent mes travaux. Il convient tout de même de préciser ici que de nombreux articles ont été publiés au cours des trois dernières années, soit pendant mon doctorat. Le **chapitre II** décrit l'ensemble des techniques de préparation et d'analyses utilisées pour la préparation des mousses fonctionnelles et l'étude de leurs activités catalytiques ou d'adsorption. Le **chapitre III** est consacré à la mise en place d'un procédé rapide de dépôt d'un revêtement catalytique par pulvérisation sur des mousses en

polyuréthane. L'approche envisagée est basée sur une première couche de polydopamine pré-déposée avant l'introduction de l'entité catalytique par silanisation. L'optimisation de ce procédé est décrite ainsi que la caractérisation de la surface des matériaux et des propriétés mécaniques des mousses. Enfin, l'activité catalytique est évaluée en réacteur discontinu (dit en « batch »). Le **chapitre IV** se focalise sur l'application de mousses catalytiques dans des réacteurs à écoulement piston. Les matériaux catalytiques sont préparés en une seule étape, en l'occurrence par la pulvérisation d'un dérivé tri-alcoxysilane sur les mousses. J'ai conçu un réacteur continu permettant de démontrer toute la potentialité de ces supports catalytiques dans ces conditions de production. La compressibilité des mousses a ici été mise à profit pour permettre d'augmenter la surface de catalyseurs en conservant un même volume de réacteur. Enfin le **chapitre V** illustre un autre intérêt des mousses polymères revêtues d'un film polyphénolique dans des procédés continus. Grâce à la capacité des groupements phénols, catéchols ou gallols à se lier aux ions métalliques, il est possible d'envisager d'utiliser ces matériaux pour la récupération d'ions métalliques dans l'eau. Ainsi, la capacité d'adsorption des ions, la sélectivité en fonction du type d'ion métallique et la recyclabilité du matériau ont été étudiées. A noter que le revêtement polyphénolique a ici été déposé par des cycles de compression-détente de la mousse dans une solution du polyphénol, ce qui conduit à l'obtention de mousses fonctionnelles encore plus rapidement que par pulvérisation.

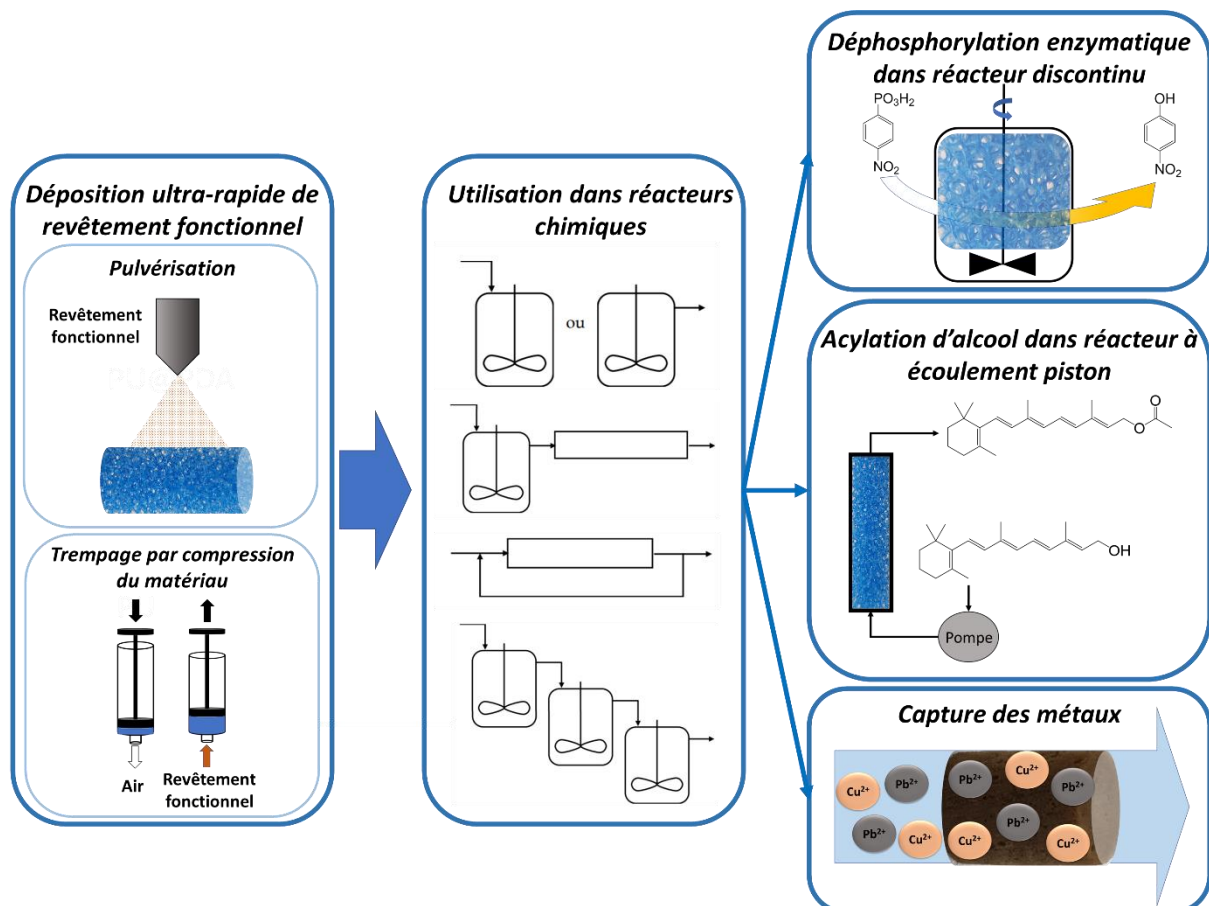
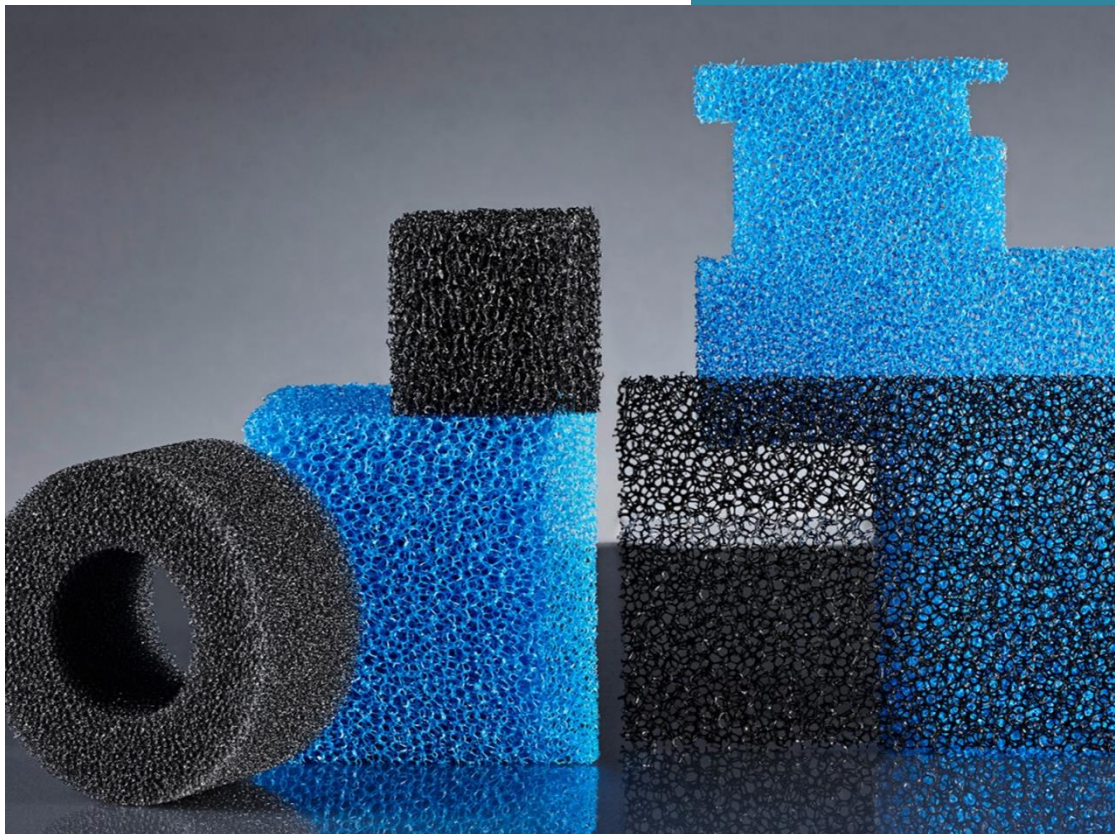


Figure I.1. Schéma représentant le projet POLYSPRAY

# Chapitre 1

## *Les mousses polymères catalytiques à cellules ouvertes : préparations et utilisations*





## **Table des matières**

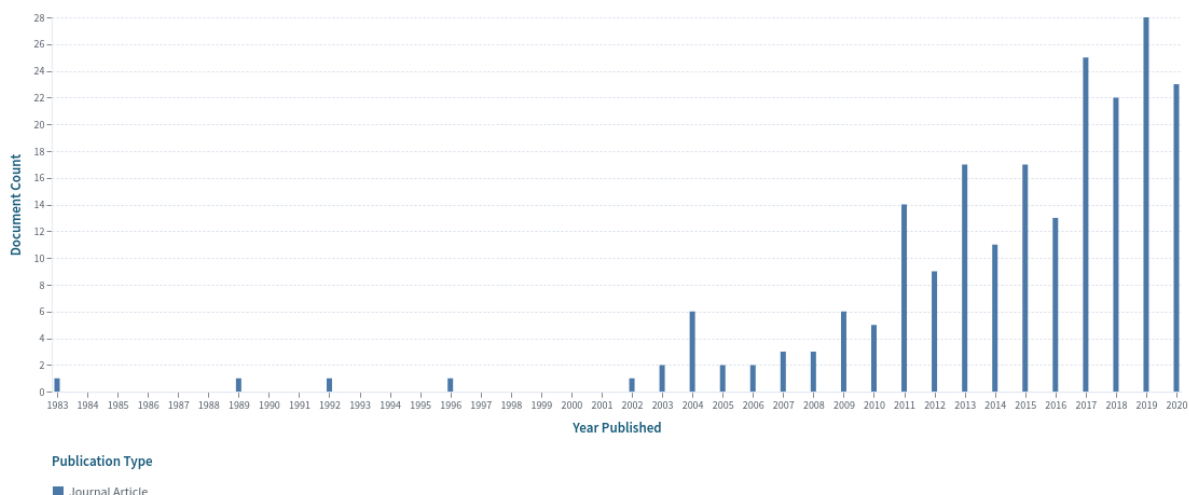
<b>I. Immobilisation de catalyseurs « en masse » lors de la préparation des mousses polymères .....</b>	<b>16</b>
<i>I.1. Immobilisation d'enzymes .....</i>	<i>16</i>
<i>I.2. Immobilisation de bactéries .....</i>	<i>18</i>
<b>II. Immobilisation directe du catalyseur sur la surface des mousses .....</b>	<b>20</b>
<i>II.1. Mousse polymère catalytique en polyuréthane .....</i>	<i>20</i>
<i>II.2. Adsorption du catalyseur.....</i>	<i>22</i>
<i>II.3. Greffage covalent à partir des fonctions chimiques présentes en surface des mousses de PU .</i>	<i>22</i>
<i>II.4. Modification au préalable de la surface des mousses polymères par un traitement chimique .</i>	<i>23</i>
<b>III. Immobilisation du catalyseur via l'utilisation d'un revêtement déposé préalablement sur les mousses.....</b>	<b>24</b>
<i>III.1. Introduction de catalyseurs via l'adsorption au préalable de polyélectrolytes à la surface de mousses polymères. ....</i>	<i>24</i>
<i>III.2. Introduction de catalyseurs via la déposition préalable d'un revêtement de PDA.....</i>	<i>25</i>
<b>IV. Bilan de cette partie bibliographique et positionnement de mon projet doctoral au regard des travaux de la littérature portant sur les mousses polymères catalytiques.....</b>	<b>30</b>
<b>Bibliographie :.....</b>	<b>31</b>





Ce premier chapitre répertorie l'ensemble des travaux décrits dans la littérature concernant la préparation de mousses polymères catalytiques et leurs utilisations. Celui-ci a été établi principalement à partir d'articles scientifiques plutôt que des brevets (les bases de données brevets n'ont pas été consultées, même si certains brevets peuvent être cités dans ce chapitre). La période d'analyse s'étale de 1975 à 2021 mais il est important de d'ores et déjà mentionner que plus de 60 % des articles étudiés sont parus au cours des cinq dernières années (2016-2021) dont la moitié d'entre eux pendant mon doctorat (2018-2021). Cet état de l'art ne représente donc pas un état des lieux des résultats parus dans la littérature au moment où j'ai commencé ma thèse en octobre 2018 mais plutôt une synthèse de l'ensemble des investigations dans ce domaine au moment de ma soutenance, soit à la fin de ma thèse.

Le nombre total de ces travaux est d'environ une trentaine, ce qui peut paraître faible mais il convient de garder à l'esprit qu'il s'agit d'une thématique de recherche qui a émergé récemment et où le nombre d'articles parus par année est croissant depuis 2016 comme en témoigne l'histogramme de la Figure 1.1. Cette recherche bibliographique se veut donc exhaustive.

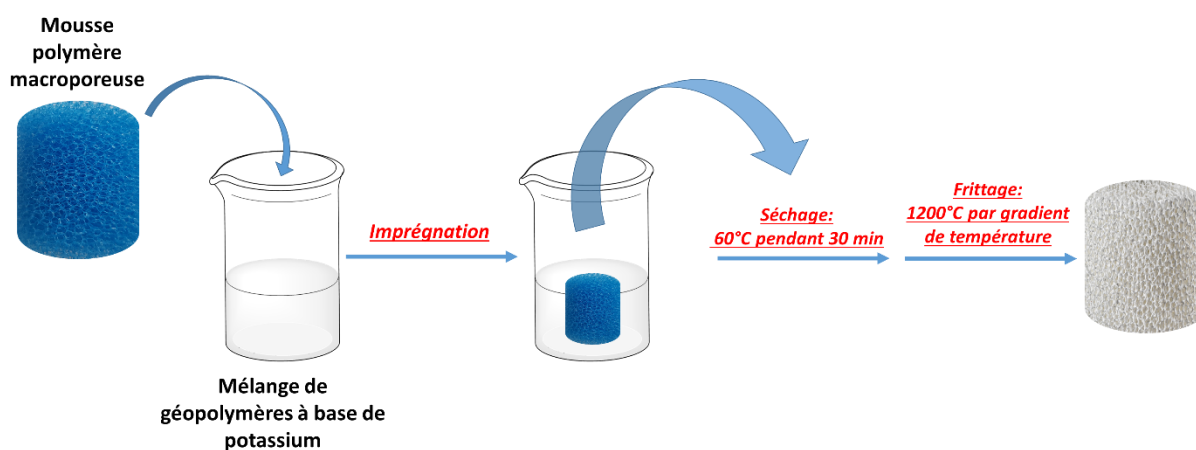


**Figure 1.1.** Histogramme établi en juillet 2021 à partir du site Lens.org à partir des mots clefs « polymer foam » « catalyst » « deposition ». Le nombre de documents comptabilisés dans cet histogramme est supérieur à celui des articles traités dans ce premier chapitre. Cela s'explique par le fait de nombreux articles traitent de procédés catalytiques mais où le catalyseur est en suspension et la mousse sert de garnissage du réacteur. Ces travaux ne sont pas pris en compte ici.

On peut donc s'interroger sur les raisons de cet essor récent. En effet, les supports structurés catalytiques rigides (céramiques, métalliques) sont actuellement largement utilisés dans l'industrie car ils présentent un ensemble de caractéristiques d'intérêt : (1) la largeur macroscopique des pores de ces structures n'engendre qu'une faible perte de charge<sup>1 2</sup>, (2) les transferts de masse<sup>3</sup> et la dissipation de chaleur locale sont facilités au sein du réacteur<sup>4 5</sup>, réduisant les risques de baisse de sélectivité, (3) le réseau tridimensionnel de la mousse assure un mélange des réactifs, un aspect important dans le cas de transformations réalisées dans des conditions hétérogènes ou sans solvants (viscosité importante), (4) en particulier dans le cas de réactions gaz-liquide où la structure alvéolaire de la mousse permet également de diminuer la taille des bulles et d'augmenter les turbulences autour d'elles. (5) En outre, ces mousses rigides sont chimiquement inertes et peuvent être employées à des températures élevées. C'est pour l'ensemble de ces caractéristiques que l'on retrouve ces supports catalytiques structurés impliqués en chimie dite « lourde », comme par exemple pour des réactions d'hydrogénation, d'oxydation ou la combustion d'hydrocarbures<sup>6</sup>, l'oxydation de l'ammoniac<sup>7</sup> ou le reformage<sup>8</sup>.

### Pourquoi s'intéresser à des mousses polymères catalytiques ?

Au cours des deux dernières décades, les industries spécialisées en synthèse chimique à haut tonnage ont cherché à optimiser leurs procédés de production permettant ainsi de réduire à la fois les coûts de production et l'impact environnemental, tout en améliorant la sécurité et l'efficacité des procédés. Cette démarche a conduit à la conception et à l'utilisation de catalyseurs plus performants permettant de réaliser des transformations chimiques à plus basses températures et utilisant des réactifs et solvants moins toxiques et corrosifs, plus simple à recycler ou plus propre à éliminer<sup>9</sup>. Ainsi, par exemple, les transformations dans l'eau mettant en œuvre des enzymes sont actuellement plébiscitées pour leur origine biosourcée, leur rendement, leur sélectivité sur les substrats<sup>10 11</sup>. Les procédés en continu, moins énergivores et moins risqués, se généralisent<sup>12</sup>. Des catalyseurs organiques ou organométalliques autrefois difficilement exploitables industriellement car peu stables peuvent à présent être envisagés<sup>13</sup>. Ces démarches vers une chimie plus « verte » s'accompagnent également de l'émergence de nouveaux supports catalytiques structurés<sup>14 15</sup>, comme les mousses polymères organiques à cellules ouvertes, qui peuvent dès lors être envisagées. En effet, si les mousses rigides catalytiques possèdent un ensemble de caractéristiques qui font leurs succès, elles sont également onéreuses à cause d'un procédé de préparation long de plusieurs étapes et énergivores car nécessitant des phases de calcination, de séchage et d'imprégnation<sup>16 17 18 19 20</sup> (Figure 1.2.). En outre, ces mousses rigides sont lourdes et ainsi difficiles à transporter. De leur rigidité émane la difficulté à les usiner afin de leur faire prendre une forme idéale permettant leur implémentation dans un réacteur. Elles sont également fragiles car elles sont cassantes et des fissures de ce support au sein du réacteur peuvent avoir des conséquences sur les performances du procédé<sup>21</sup>. Enfin, les différentes étapes de trempage dans des « slurry » conduit à la formation aléatoire et mal maîtrisée de cellules fermées qui peuvent engendrer des problèmes de reproductibilité d'une mousse à une autre.



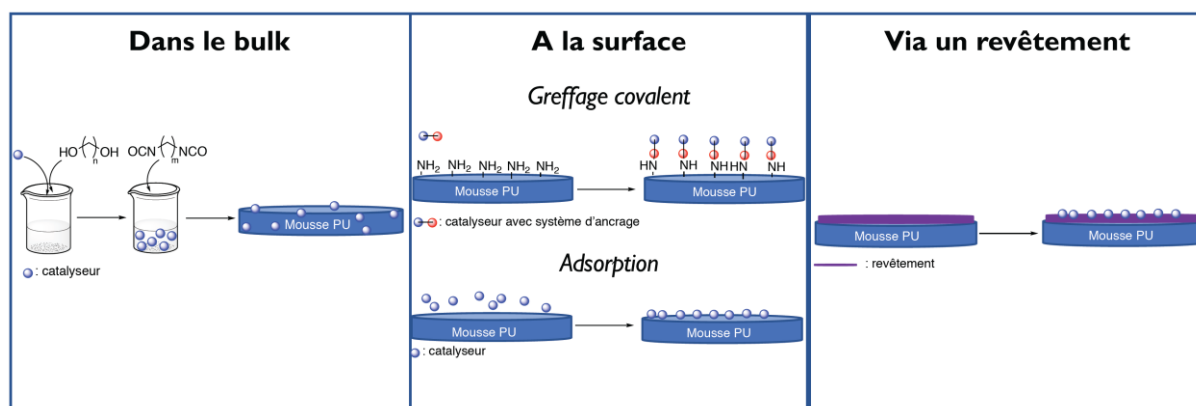
**Figure 1.2.** Représentation schématique simplifiée de la préparation de mousses céramiques à partir de mousse en polyuréthane<sup>20</sup>. L'introduction du catalyseur à la surface de la mousse résultante est généralement effectuée par un trempage dans un « slurry » suivi d'un traitement thermique à haute température.

Les mousses polymères possèdent les mêmes caractéristiques morphologiques que les mousses rigides puisque ces dernières sont préparées par des mousses polymères comme indiqué sur la Figure 1.2<sup>20</sup>. En outre, elles sont légères, flexibles et très peu onéreuses. Cependant, deux verrous doivent être levés pour permettre leur utilisation dans un réacteur chimique : (i) être en mesure de fonctionnaliser leurs surfaces avec un catalyseur adéquat et (ii) que cette étape de modification de la

surface puisse permettre une production envisageable de ces matériaux fonctionnels à l'échelle industrielle qui soit économiquement viable.

La recherche bibliographique portant sur les mousses polymères catalytiques permet de classer l'ensemble des articles analysés en **trois catégories**. Celles-ci diffèrent par la façon dont le catalyseur est introduit à la surface des mousses (Figure 1.3.) :

1. **Par introduction d'un agent catalytique pris « en masse » lors de la formation des mousses polymères.** Dans ce cas, au moins une partie du catalyseur engagé se trouve exposée à la surface des mousses et conduit à la formation de mousses polymères catalytiques.
2. **Par le greffage direct de catalyseurs à la surface des mousses polymères.** L'introduction du catalyseur peut être réalisée par simple adsorption, mais plus généralement les mousses subissent un traitement chimique qui permet d'introduire des fonctions chimiques qui vont permettre le greffage de catalyseurs dans une seconde étape.
3. **Par l'utilisation d'un revêtement déposé préalablement à la surface des mousses polymères.** L'utilisation de ce revêtement conduit à un nombre important de catalyseurs exposés en surface.



**Figure 1.3.** Représentation schématique des trois voies de préparation des mousses polymères catalytiques. (*gauche*) immobilisation de l'enzyme dans « le bulk » ou « en masse » : préparation d'un mélange de polyol en présence de l'enzyme désiré dans un tampon adéquat pour l'enzyme puis ajout d'un polyisocyanate permettant la formation du matériau ; (*centre*) deux possibilités d'immobilisation à la surface par greffage covalent à l'aide des fonctions présentes à la surface du matériau et à l'aide d'une molécule lien par réaction chimique ou par adsorption direct à la surface ; (*droite*) utilisation d'un revêtement permettant la création de nouvelles interactions ou par formation de liaison covalente avec le revêtement

Cette étude bibliographique se focalisera sur le nombre d'étapes de préparation et la durée nécessaire pour obtenir une mousse catalytique. La robustesse de la mousse polymère catalytique obtenue, c'est-à-dire le caractère répétable des cycles catalytiques de ces matériaux, sera scrutée. La transformation chimique catalysée sera également considérée.

A noter que pour certaines catégories, le procédé de préparation des mousses est identique quel que soit les catalyseurs utilisés. Dans ces cas-là, même si l'ensemble des travaux sont cités, un seul cas est traité en exemple.

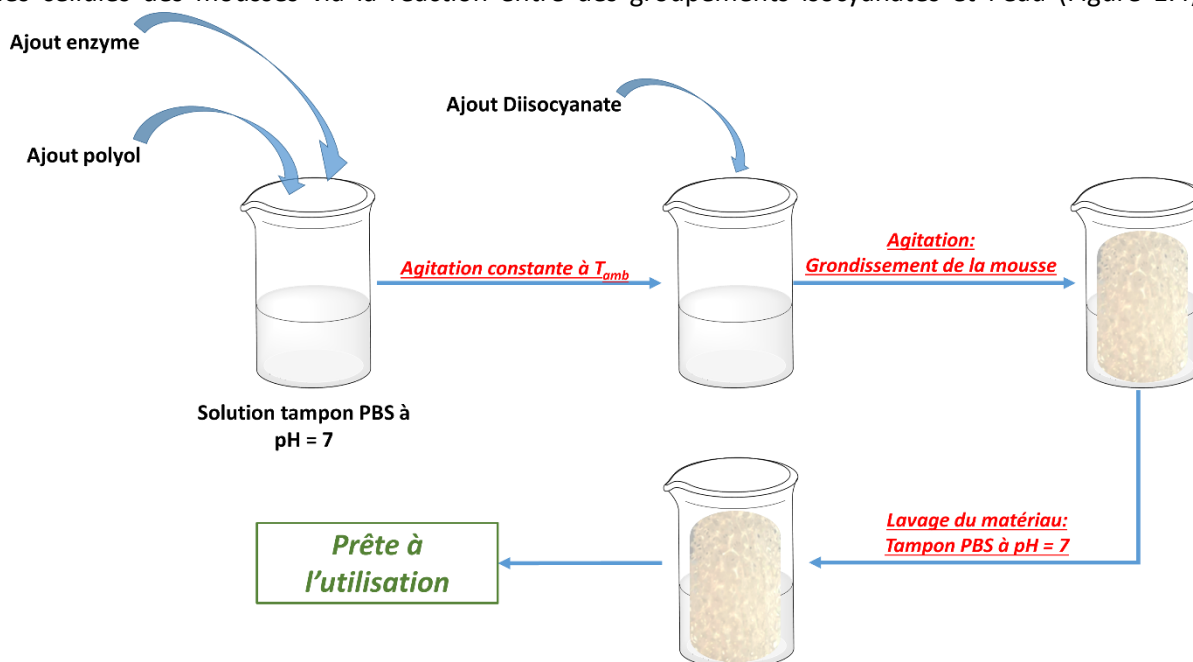
Un positionnement de notre projet au regard des travaux de la littérature sera établi à la fin de ce premier chapitre.

## I. Immobilisation de catalyseurs « en masse » lors de la préparation des mousses polymères

Seules trois classes de catalyseurs ont jusqu'alors été introduites à la surface des mousses polymères *via* cette approche : *des enzymes, des bactéries et des nanoparticules inorganiques*. Dans la suite de cette première partie, nous décrirons des exemples caractéristiques d'immobilisation en masse de ces catalyseurs car l'approche utilisée est généralement toujours la même.

### **I.1. Immobilisation d'enzymes**

Les premiers travaux mentionnant l'utilisation de mousses polymères supportant des enzymes ont été publiés en 1978<sup>22</sup>. FUKUSHIMA et al. ont préparé une mousse en polyuréthane (PU) présentant une activité enzymatique<sup>22</sup>. L'approche a été reprise ultérieurement par d'autres groupes de recherche introduisant l'enzyme « en masse » ou dans le « bulk », mais est restée globalement la même. Ainsi l'enzyme est introduite avec un des précurseurs de formation de la mousse (i.e. polyol et polyisocyanate) avant la prise en masse et donc la formation des mousses. Plus précisément, les enzymes sont systématiquement mélangées aux polyols en solution aqueuse tamponnée à pH physiologique. Puis les précurseurs de type polyisocyanate sont ajoutés à la solution aqueuse. S'opèrent alors à la fois la formation du matériau polymère par la réaction d'addition entre les fonctions isocyanates et alcools des précurseurs, mais aussi la formation du CO<sub>2</sub> nécessaire pour créer les cellules des mousses *via* la réaction entre des groupements isocyanates et l'eau (Figure 1.4).



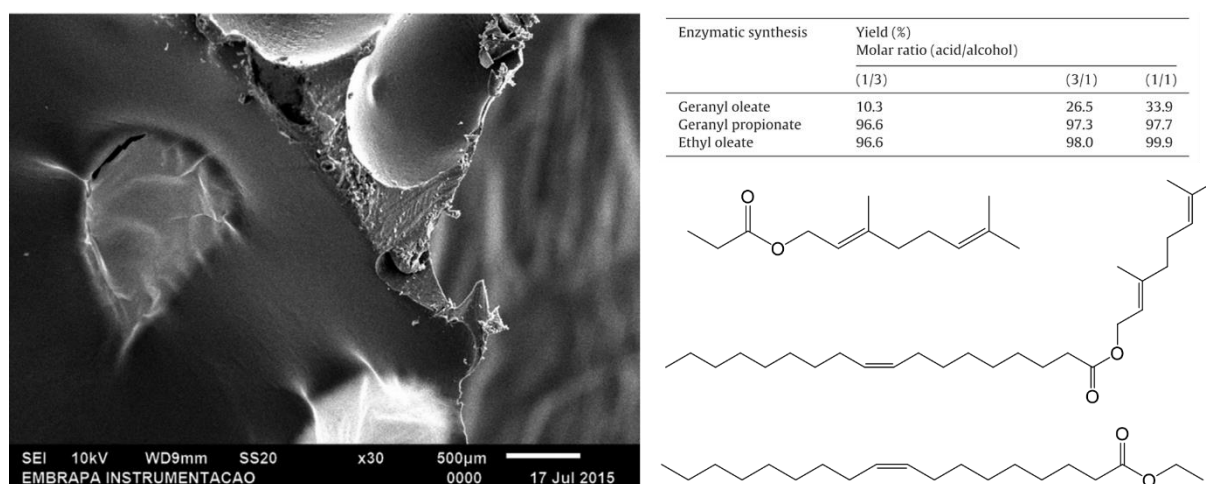
**Figure 1.4.** Représentation schématique simplifiée de la préparation de mousses enzymatiques en polyuréthane.

Les mousses sont ensuite lavées abondamment à l'eau puis séchées à l'air. Il s'agit de mousses polymères présentant une très grande polydispersité au niveau du diamètre des cellules et dont la plupart sont fermées. Au cours des trente dernières années, seul un nombre limité d'enzymes ont permis l'obtention de mousses enzymatiques *via* cette approche : phosphotriesterase<sup>23</sup>, la  $\beta$ -glucosidase<sup>24</sup>, la cellulase<sup>25</sup>, l'aminoacylase<sup>26</sup>, catalase<sup>27</sup>, lipase<sup>28 29 30 31 32</sup> et anhydrase carbonique<sup>33</sup>. Cela peut s'expliquer par le fait que peu d'enzymes sont en mesure de supporter les conditions de

préparation des mousses sans se dénaturer. En effet, les enzymes ici citées sont toutes commercialement disponibles à grande échelle, soulignant leur stabilité accrue.

D'autre part, il est à noter que les tests catalytiques sont systématiquement effectués dans des réacteurs discontinus. Il est généralement observé que l'enzyme sur les mousses est moins active que celle en solution, mais son implémentation au sein du matériau semble accroître sa stabilité et ainsi un nombre important de cycles catalytiques peut être réalisé même si un relargage de l'enzyme au cours des différents essais a été observé. La préparation de ces mousses requière de 4 heures à plusieurs jours.

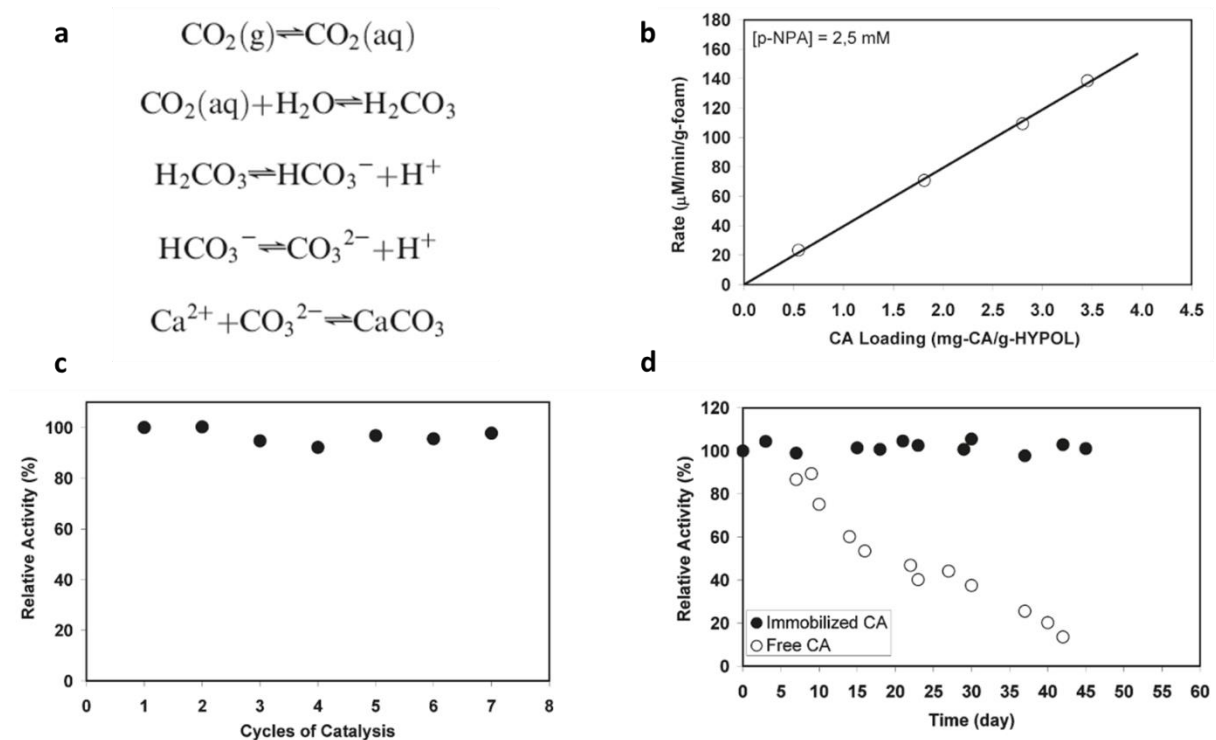
Parmi les différentes enzymes étudiées, les lipases occupent une place de choix à cause des substrats d'intérêts industriels auxquels elles permettent l'accès et l'émergence actuelle de la bioéconomie qui promeut l'utilisation de procédés utilisant des enzymes comme catalyseur<sup>11 34 35</sup>. Dans ce domaine, on peut citer les travaux du groupe de NYARI qui a établi des conditions simples pour immobiliser la *Candida antarctica lipase B* (CALB) au sein de mousses en polyuréthane présentant quelques microns de taille de cellules (Figure 1.5)<sup>30</sup>. En plus de l'activité hydrolytique d'ester de ces enzymes, en fonction des conditions réactionnelles utilisées, elles sont également capables de catalyser la réaction inverse, à savoir, la formation d'esters utilisés dans l'industries des parfums ou en cosmétique comme des esters de géraniol.



**Figure 1.5.** (gauche) Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une mousse en polyuréthane présentant la CALB en surface ; (droite) tableau présentant à titre d'exemple les esters de géranyls dont il est possible de catalyser la formation en utilisant des mousses de PU exhibant la CALB en surface. L'évolution de la conversion en fonction du ratio acide carboxylique/géraniol est mentionné dans le tableau<sup>30</sup>.

De même, l'anhydrase carbonique est devenue une enzyme intéressante dans le domaine de l'énergie mais aussi pour l'industrie en général. En effet, dans la plupart des pays développés, la production de CO<sub>2</sub> relâchée dans l'environnement est aujourd'hui taxée par les états<sup>36 37 38 39</sup>. L'anhydrase carbonique est une enzyme capable d'hydrater le dioxyde de carbone en un ion carbonate, de façon extrêmement efficace, et de conduire donc à la formation de sels d'intérêts comme le carbonate de calcium, CaCO<sub>3</sub><sup>33</sup>. La performance catalytique exceptionnelle de cette enzyme trouve son origine dans le rôle physiologique vital qu'elle assure au sein des organismes vivants puisqu'elle est, entre autres, directement impliquée dans la régulation homéostatique du pH du sang par hydratation du CO<sub>2</sub> et donc acidification du milieu. L'intérêt industriel est donc rapidement apparu, visant à utiliser cette enzyme dans des dispositifs d'hydratation du CO<sub>2</sub>. En 2009, OZDEMIR et *al.* ont

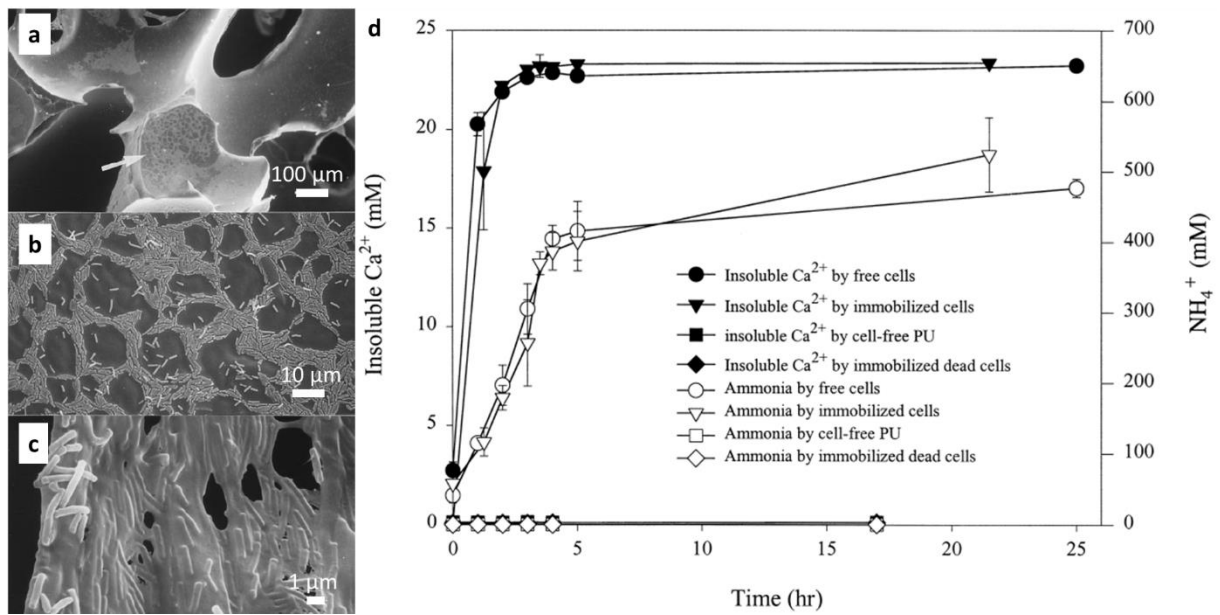
publié des travaux portant sur la séquestration biomimétique du CO<sub>2</sub> en immobilisant l'anhydrase carbonique dans des mousses de polyuréthane. Il a démontré la possibilité d'augmenter la charge de l'anhydrase carbonique dans le matériau en fonction des proportions de polyol et enzyme utilisées (Figure 1.6). Il a montré la plus grande stabilité de l'enzyme au sein de la mousse et donc la possibilité d'utiliser ce matériau au moins sept fois sans perte d'activité<sup>33</sup>.



**Figure 1.6.** **a** Représentation des différents équilibre chimique impliqué dans l'hydratation du CO<sub>2</sub> ; **b** Relation linéaire et directe entre l'activité enzymatique de la mousse et la charge d'anhydrase présente dans le matériau ; **c** Activité de l'enzyme présente dans la mousse en polyuréthane en fonction du nombre d'essais effectués ; **d** stabilité de l'anhydrase carbonique libre et immobilisée dans la mousse de PU au cours du temps<sup>33</sup>.

## 1.2. Immobilisation de bactéries

La plupart des enzymes sont instables quand elles sont hors de leur milieu physiologique. De plus, la production d'enzymes pures et en grande quantité peut être difficile et onéreuse. Pour ces raisons, certains groupes ont mis à profit le même protocole expérimental que précédemment décrit pour la formation de mousses enzymatiques, mais en utilisant des bactéries à la place des enzymes. Celles-ci se trouvent prises en masse dans le matériau dont certaines sont disposées à l'interface (Figure 1.7). La durée de préparation des mousses catalytiques varie en fonction du type d'enzymes. Ainsi, les bactéries suivantes ont été adsorbées à la surface des mousses *Bacillus pasteurii*<sup>40</sup>, *Burkholderia cepacia*<sup>32 41</sup>, *Ascophyllum nodosum*<sup>42</sup>. En 2000, BANG *et al.* ont démontré que *Bacillus pasteurii* pouvait être immobilisée au sein de mousses en polyuréthane pour la production d'ammoniac et la formation de carbonate de calcium (Figure 1.7). Ils ont mis en évidence que l'activité des bactéries immobilisées était très proche à celle des bactéries libres en solution<sup>40</sup>.



**Figure 1.7.** a. b. c. Images de microscopie électronique de *Bacillus pasteurii* présent au sein de mousses en polyuréthane. d. Cinétique de formation de carbonate de calcium et d'ammoniac au cours du temps dans différentes conditions<sup>40</sup>.



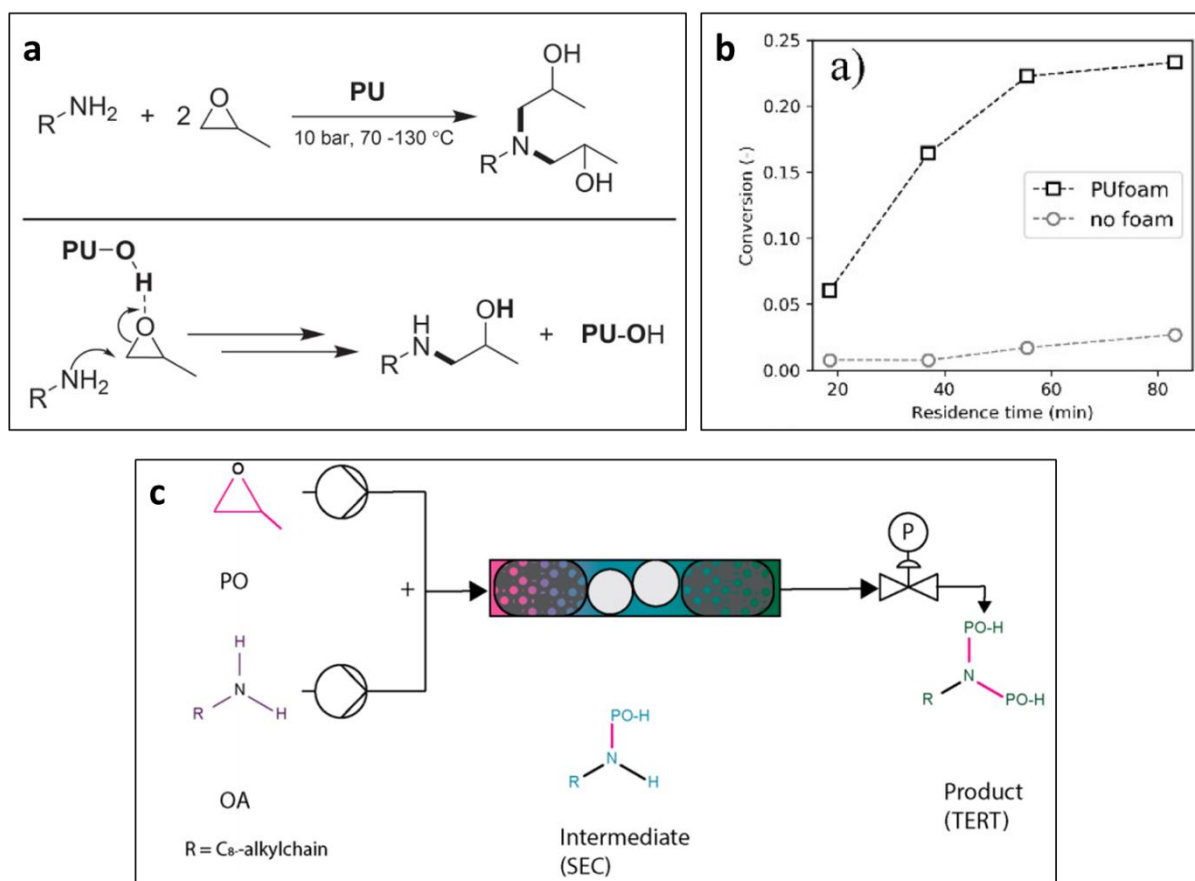
## **II. Immobilisation directe du catalyseur sur la surface des mousses**

Le procédé de polymérisation mis en jeu pour former les mousses polymères engendre la présence de fonctions chimiques résiduelles n'ayant pas polymérisées. Il est alors possible d'utiliser ces fonctions chimiques afin de pouvoir lier de façon directe des catalyseurs ou d'utiliser le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface pour y adsorber certains catalyseurs en surface. Il est également fréquent de faire subir un traitement aux mousses pour y introduire davantage de fonctions chimiques exploitables en surface.

Dans cette deuxième partie, nous allons décrire quelques exemples d'immobilisation de catalyseurs par adsorption et par modification direct de la surface.

### ***II.1. Mousse polymère catalytique en polyuréthane***

Il a été reporté par MULLER *et al.* que des mousses en polyuréthane commercialement disponibles permettaient d'accélérer la réaction de propoxylation des amines à longues chaînes grasses en présence d'oxyde de propylène. Cette transformation chimique présente un intérêt pour la préparation de certains tensioactifs non ioniques, des produits clés entrant dans la préparation du papier, de peintures, de colorants, dans l'industrie du textile, etc. Cela a donc entraîné une augmentation de la demande de ce type de composés. Il est à noter que ces mousses non fonctionnalisées ont été utilisées dans des procédés en flux sous pression (10 bars) et à 110°C. Les auteurs ont proposé que les groupements hydroxyles à la surface des mousses en PU assistent l'ouverture de cycle des époxydes par les amines (Figure 1.8)<sup>43</sup>.



**Figure 1.8.** **a** Propoxylation d'amines grasses et déstabilisation du groupement époxyde par les hydroxyle présent sur la surface de la mousse de polyuréthane ; **b** Conversion de l'oxyde de propylène dans la réaction avec l'octylamine en absence et en présence de mousse en PU; **c** schéma du système fluïdique mis en place pour la production de amines grasses propoxylées<sup>43</sup>.

L'utilisation de mousses en polyuréthane non modifiées en présence de  $NaBH_4$  pour la réduction de colorants tels que le bleu de méthylène a également été reporté mais l'origine de l'activité catalytique observée reste inconnue<sup>44</sup>.

## **II.2. Adsorption du catalyseur**

Plusieurs travaux décrivent l'adsorption directe d'enzymes sur la surface de mousses en polyuréthane. Mais cette voie d'immobilisation semble spécifique à chaque enzyme. En effet, pour des enzymes hydrophobes difficilement soluble dans l'eau (à faible force ionique), l'adsorption semble conduire à une augmentation de l'activité enzymatique résultante. Les auteurs invoquent un changement conformationnel induit par l'adsorption qui rendrait le site actif de ces enzymes plus accessibles au substrat. Mais il est possible également de trouver dans la littérature, des travaux qui décrivent avoir observé une inactivité de lipases adsorbées à la surface de mousses en PU. Cette fois, c'est la non-accessibilité du site actif, due au processus d'adsorption, qui est mis en avant. Les enzymes étudiés lors de ce type d'immobilisation ont été des lipases<sup>45</sup>: d'une part, la lipase *Candida antarctica* B pour l'hydrolyse du para-nitrophénylpalmitate et d'autre part la lipase *Yarrowia lipolytica*. Le procédé d'immobilisation de l'enzyme est rapide et simple de mise en œuvre car il suffit de tremper une mousse de polyuréthane dans une solution concentrée d'enzyme (30 mg/ml) pendant 2 heures à 15 °C, de la rincer et de la sécher avant stockage et ou utilisation<sup>46 47</sup>.

## **II.3. Greffage covalent à partir des fonctions chimiques présentes en surface des mousses de PU**

Comme évoqué précédemment, des fonctions alcools sont présentes à la surface de mousses de PU. Mais il est également possible de détecter la présence de fonctions amines résultant de l'hydrolyse de groupements isocyanates par l'eau. Ces fonctions ont été mises à profit pour permettre l'introduction de glutaraldéhyde. Une seule fonction aldéhyde de ce composé est alors greffée en surface puis réduite pour conduire à la formation d'amines secondaires. La fonction aldéhyde restante peut alors être engagée dans le même type de réaction mais avec des fonctions amines présentes sur des enzymes.

On notera également l'apparition dans la littérature d'une nouvelle approche qui consiste à introduire des précurseurs fonctionnalisés, de type alcyne par exemple, lors de la préparation de mousses de PU. Ces groupements alcynes sont alors exposés en surface et réactifs vis-à-vis de dérivés de type azido en présence de cuivre (I), conduisant à la formation de groupements triazoles<sup>48</sup>. Cette réaction dite « click » effectuée en surface des mousses permet d'assurer une modification covalente robuste et irréversible. Cette approche a été utilisée pour modifier la balance hydrophile/hydrophobe de mousses en PU. Il n'a jamais été reporté d'utilisation de cette approche pour la préparation de mousses catalytiques.

#### **II.4. Modification au préalable de la surface des mousses polymères par un traitement chimique**

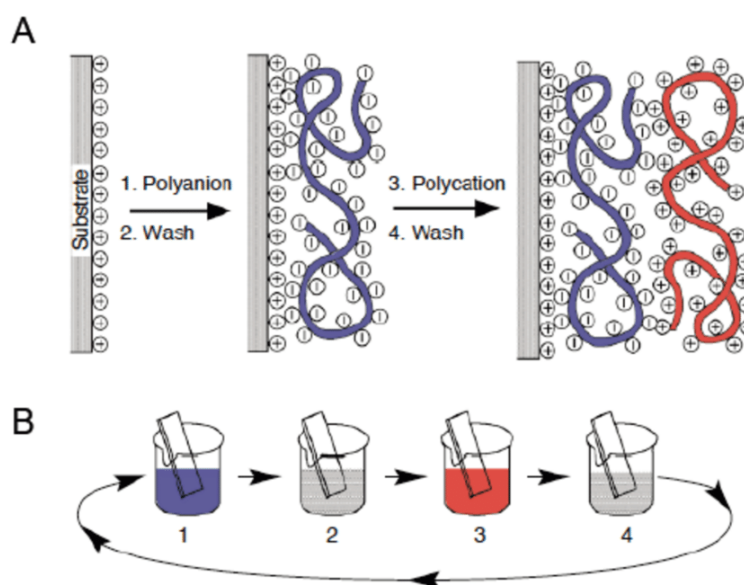
La fonctionnalisation de la surface par un traitement oxydant permet la transformation de quelques groupements chimiques à la surface du matériau. Ces nouvelles fonctions chimiques peuvent être utilisées pour l'immobilisation de différents types de catalyseurs tels que des enzymes ou des nanoparticules. Dans les mousses de polyuréthane, il est possible d'obtenir des fonctions type acide carboxylique ou amines très pratiques pour former des liaisons de coordination entre des catalyseurs inorganiques tels que des nanoparticules ou des interactions électrostatiques avec certaines enzymes. La durée de réalisation de telles mousses catalytiques dépend du recours à la fonctionnalisation préalable de la surface ou non. En effet, certaines publications évoquent un prétraitement de la mousse qui peut prendre jusqu'à 11 h pour un traitement acide<sup>49</sup> créant des fonctions acides carboxyliques à la surface de la mousse. A cette durée doit encore additionner celle permettant l'étape d'imprégnation qui va permettre de faire varier la proportion de catalyseurs immobilisés. Néanmoins, même si plus d'espèces catalytiques sont imprégnées, le taux de relargage semble rester nul<sup>50</sup>. Les mousses sont réutilisées jusqu'à 3 fois de manière consécutive sans changement d'activité catalytique<sup>51</sup>. De plus, certaines dépositions ne prennent que peu de temps. Par exemple, l'immobilisation assistée par microondes de particules de titane ne dure que 30 minutes<sup>52</sup>.

### **III. Immobilisation du catalyseur via l'utilisation d'un revêtement déposé préalablement sur les mousses**

Les matériaux polymères sont généralement inerte chimiquement malgré les quelques exemples décrits précédemment dans ce Chapitre : en effet, dans les quelques travaux cités, la densité de fonctions réactives pouvant permettre le greffage de catalyseurs chimiques sur la surface des mousses reste faible. Ce problème peut être contourné en utilisant un revêtement qui va adhérer à la surface des mousses et exhiber des fonctions chimiques pouvant permettre l'ancrage de catalyseurs, de façon covalente ou non-covalente. Deux principales approches ont été employées au cours des cinq dernières années : l'adsorption de polyélectrolytes et le dépôt de polydopamine.

#### ***III.1. Introduction de catalyseurs via l'adsorption au préalable de polyélectrolytes à la surface de mousses polymères.***

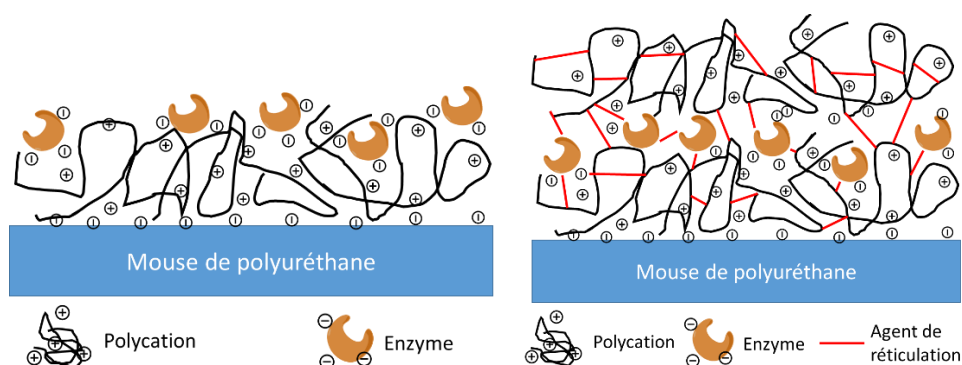
La méthode de déposition dite « couche par couche » est une technique quasi-universelle, très répandue depuis la fin des années quatre-vingt-dix et qui permet la fonctionnalisation de la surface de presque tous les matériaux, quelle que soit leur forme. Cette technique consiste à empiler des polymères chargés de façon à alterner les charges positives (polycation) et négatives (polyanion) de chacun des polyélectrolytes (Figure 1.9)<sup>53</sup>. Cette méthode repose sur la formation d'un assemblage de différentes couches de polyélectrolytes appelés multicouches.



**Figure 1.9.** (a) Représentation schématique du principe de la technique dite du couche par couche appliquée (b) à un procédé de trempage<sup>53</sup>.

Cette technique a été très employée pour permettre l'adsorption d'enzymes à la surface de matériaux. En effet, grâce aux acides aminés chargés à pH physiologique, les enzymes présentent une charge globale qui permet de les utiliser dans la construction de films multicouches enzymatiquement actifs. Cette approche a été mise à profit pour l'immobilisation d'enzymes à la surface de mousses

polymères (Figure 1.10). Le glutaraldéhyde est également parfois employé en tant qu'agent réticulant entre les enzymes et les revêtements pour améliorer la stabilité des multicouches<sup>46 54</sup>. Certaines enzymes déposées en alternance avec du polyéthylène imine (PEI) en couche par couche sur des mousses PU ont permis leur réutilisation jusqu'à 20 fois sans perte d'activité<sup>55</sup>. CUI *et al* montrent que la constante de Michaelis-Menten d'une lipase immobilisée à l'aide de (PEI) et de glutaraldéhyde peut être multipliée par six comparativement à cette même enzyme libre. Toutes ces mousses ont été utilisées dans des réacteurs discontinus, autrement dit, trempées dans le milieu réactionnel<sup>47</sup>.

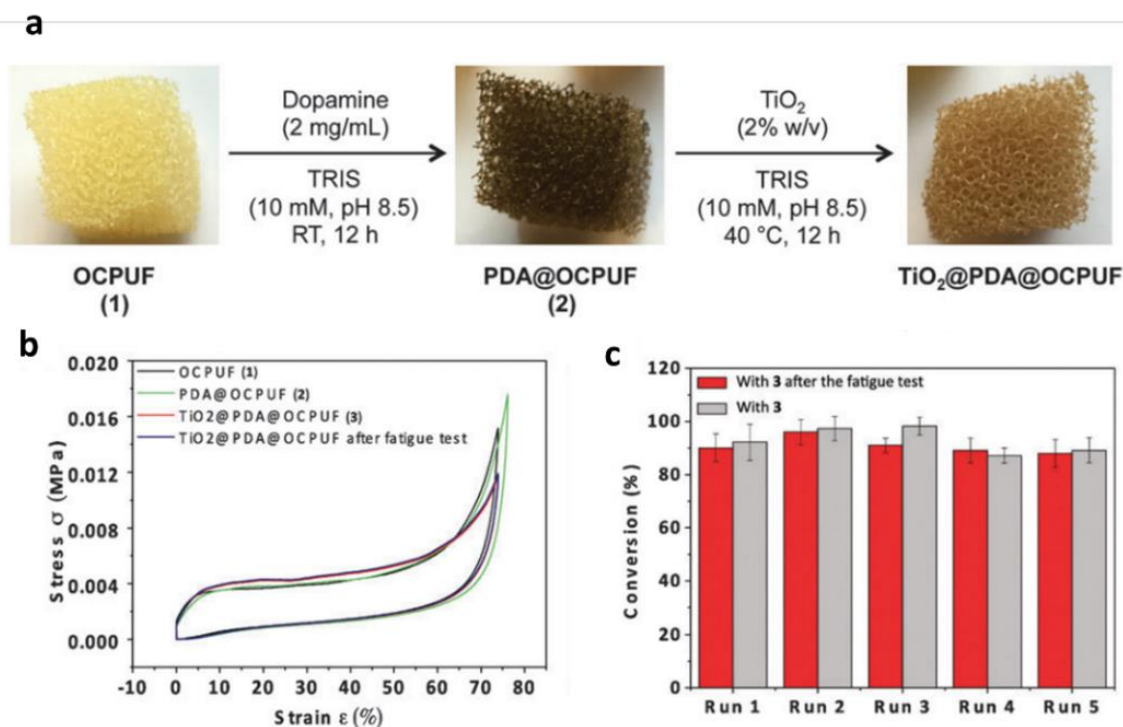


**Figure 1.10.** Représentation schématique de l'introduction d'enzyme en surface à l'aide de polyélectrolytes (*gauche*) ainsi que d'agent de réticulation (*droite*).

### III.2. Introduction de catalyseurs via la déposition préalable d'un revêtement de PDA

La polydopamine (PDA) est un revêtement de nature polyphénolique considéré comme résultant d'un processus de polymérisation<sup>56 57</sup>. Il sera plus largement décrit au Chapitre 3 de ce manuscrit. Il présente l'avantage d'adhérer très fortement à la surface de tous les matériaux en exhibant des groupements chimiques « fonctionnalisables »<sup>58 59</sup>. Ces derniers peuvent donc être mis à profit pour l'introduction de catalyseurs ou autres molécules permettant de donner une propriété à la surface.

En 2016, PARDIEU *et al.* ont montré la possibilité d'immobiliser des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à la surface de mousses de polyuréthane préalablement revêtues de PDA, pour des applications en catalyse grâce à l'interaction très forte qui existe entre des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (anatase, 10 nm) et les groupements catéchols de la PDA, des mousses catalytiques performantes pour réaliser la photodégradation d'un colorant modèle, l'acide orange. Malgré la succession du nombre d'essais réalisés dans un procédé discontinu ainsi que des cycles de compression-détente du matériau, la phase catalytique en surface de la mousse y reste adhérente et aucune inactivation du catalyseur n'a été mise en évidence<sup>60</sup>.

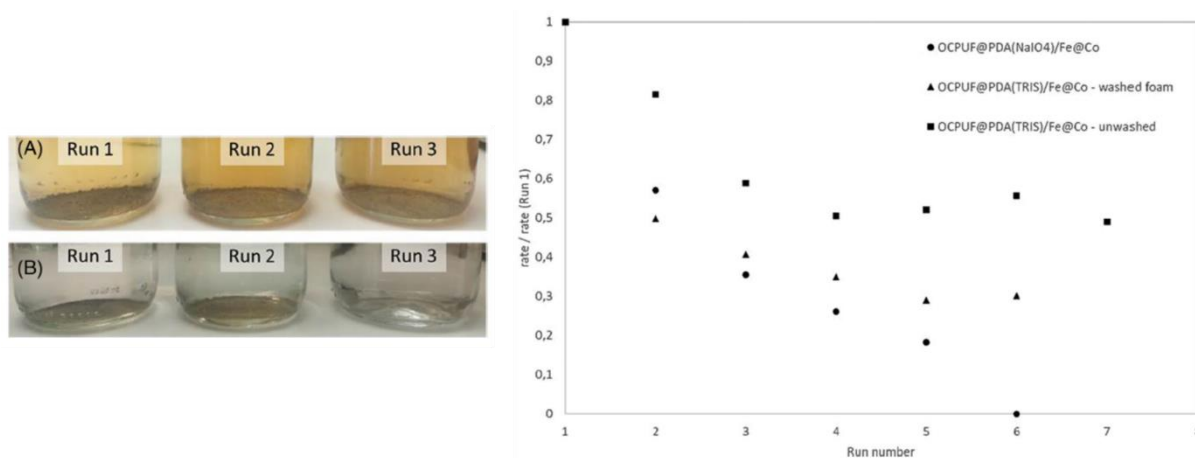


**Figure 1.11.** **a** protocole de fonctionnalisation de la surface d'une mousse de polyuréthane en deux étapes : (1) dépôt de polydopamine (2) dépôt de nanoparticules ; **b** test de fatigue de la mousse de polyuréthane (noire) d'une mousse recouverte de polydopamine (vert), d'une mousse recouverte de polydopamine et de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (rouge) et une mousse recouverte de polydopamine et de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  après avoir subi un test de vieillissement (bleu) ; **c** Conversion en acide orange dégradé après une exposition de 200 min sous une irradiation UV<sup>60</sup>.

En 2017, des travaux sur l'utilisation de mousses de polyuréthane (PU) revêtue de PDA supportant des nanoparticules d'argent pour la réduction de colorant (bleu de méthylène) en présence de  $\text{NaBH}_4$  ont été présentés par LEFEBVRE *et al.* Le procédé repose sur le probable double rôle du  $\text{NaBH}_4$  qui, d'une part, permettrait au colorant de s'adsorber à la surface de la mousse en formant une paire ionique, et d'autre part, jouerait le rôle de donneur d'électrons avec le PDA. La couche de PDA agit alors comme un relais d'électrons vers le colorant accepteur d'électrons. L'activité catalytique de la couche de PDA peut être dopée avec des nanoparticules d'argent par simple trempage dans une solution de nitrate d'argent et ainsi augmenter la capacité de réduction<sup>61</sup>. Pour donner suite aux résultats de ce travail, LEFEBVRE *et al.* ont publié plus tard en 2019, des résultats montrant qu'une stabilisation des borohydrures se fait grâce à une interaction entre la PDA et les borohydrures. Cette stabilisation des anions augmente avec l'épaisseur de la PDA présente à la surface du matériau. Cette interaction permet alors de protéger les borohydrures de l'hydrolyse de l'eau et ou de l'oxydation de l'air. De plus, cette interaction a permis une modification des groupements présent sur la PDA entraînant une augmentation de groupements catéchols qui seront une source supplémentaire d'électrons<sup>62</sup>.

En 2018, FACIN *et al.*<sup>63</sup> ont mis en évidence la possibilité de greffer une lipase à la surface d'une mousse modifiée par la PDA. Il a été mesuré une conservation de l'activité enzymatique de l'ordre de 83% par rapport à la même quantité d'enzymes libres.

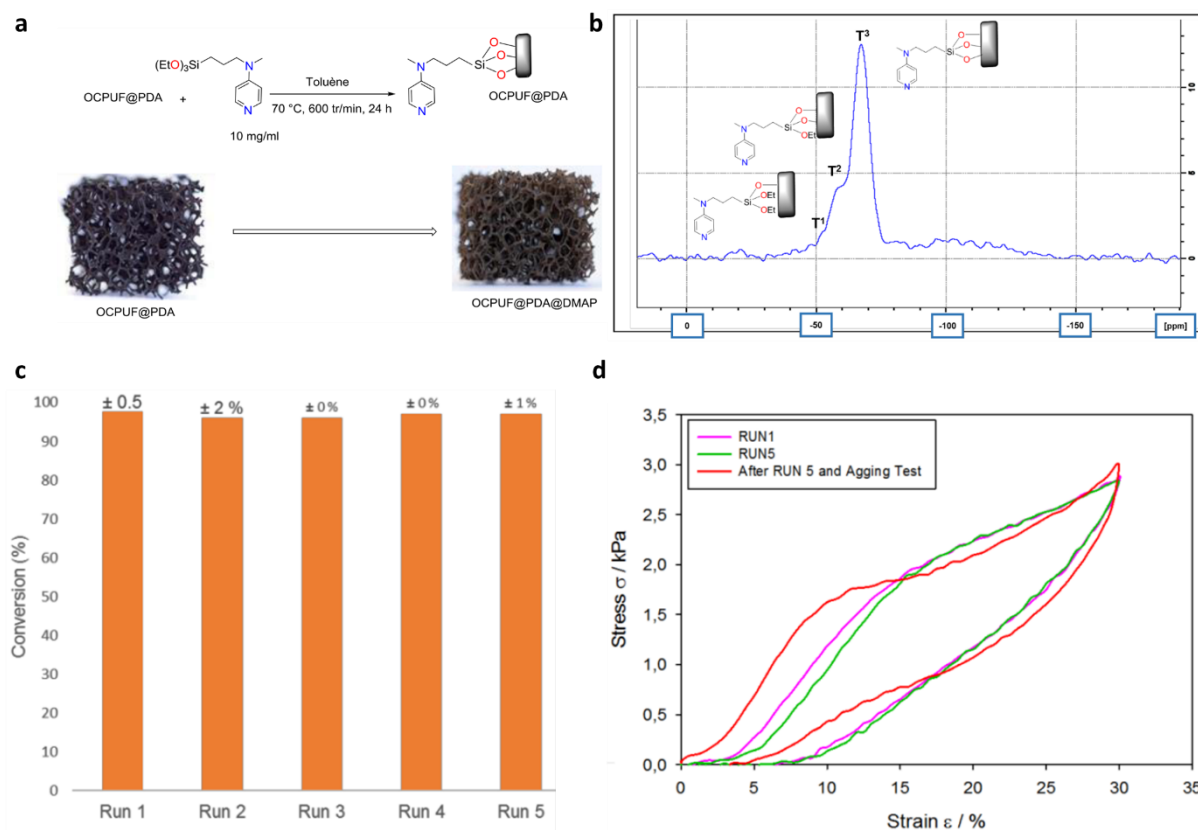
En 2020, l'utilisation de nanoparticules de Fer-Cobalt déposées sur des mousses de PU revêtues de PDA en présence de  $\text{NaBH}_4$  a permis la production de  $\text{H}_2$  dans un réacteur discontinu d'après le travail de BIRBA *et al.* Au cours des différentes expériences, il a été étudié aussi la stabilité du revêtement de polydopamine formé par la méthode classique dans une solution alcaline et par une méthode d'oxydation par l'utilisation de  $\text{NaIO}_4$ . Il a été observé lors de l'utilisation des mousses avec PDA fabriquées par  $\text{NaIO}_4$  une diminution de la production de  $\text{H}_2$  au cours des utilisations (voir figure 1.20). En revanche, lors de l'utilisation des mousses de PDA fabriquées par voie dite classique elles conservent leur activité catalytique à partir de la 5<sup>ème</sup> utilisation. Il s'avère que cette diminution de l'activité est due à la perte du revêtement qui peut être observée par une coloration du milieu réactionnel qu'on peut observer sur la figure 1.20. La perte de revêtement de PDA entraîne aussi une perte du catalyseur dans le milieu réactionnel montrant ainsi que le revêtement fabriqué par la méthode classique est plus résistant au milieu réactionnel utilisé<sup>64</sup>.



**Figure 1.12.** (gauche) photographies de milieu réactionnel après hydrolyse de  $\text{NaBH}_4$  en présence (A) de mousse avec revêtement PDA fait à l'aide de  $\text{NaIO}_4$  et (B) fait par voie classique supportant des nanoparticules de Fer-Cobalt ; (droite) Conversion du  $\text{NaBH}_4$  en  $\text{H}_2$  selon le nombre d'utilisation de la même mousse catalytique : *cercle* mousse revêtue par PDA et  $\text{NaIO}_4$  *carrés* mousse revêtu de PDA par voie classique *triangle* mousse revêtu de PDA par voie classique avec lavage intermédiaire avec une solution tampon entre chaque utilisation<sup>64</sup>.

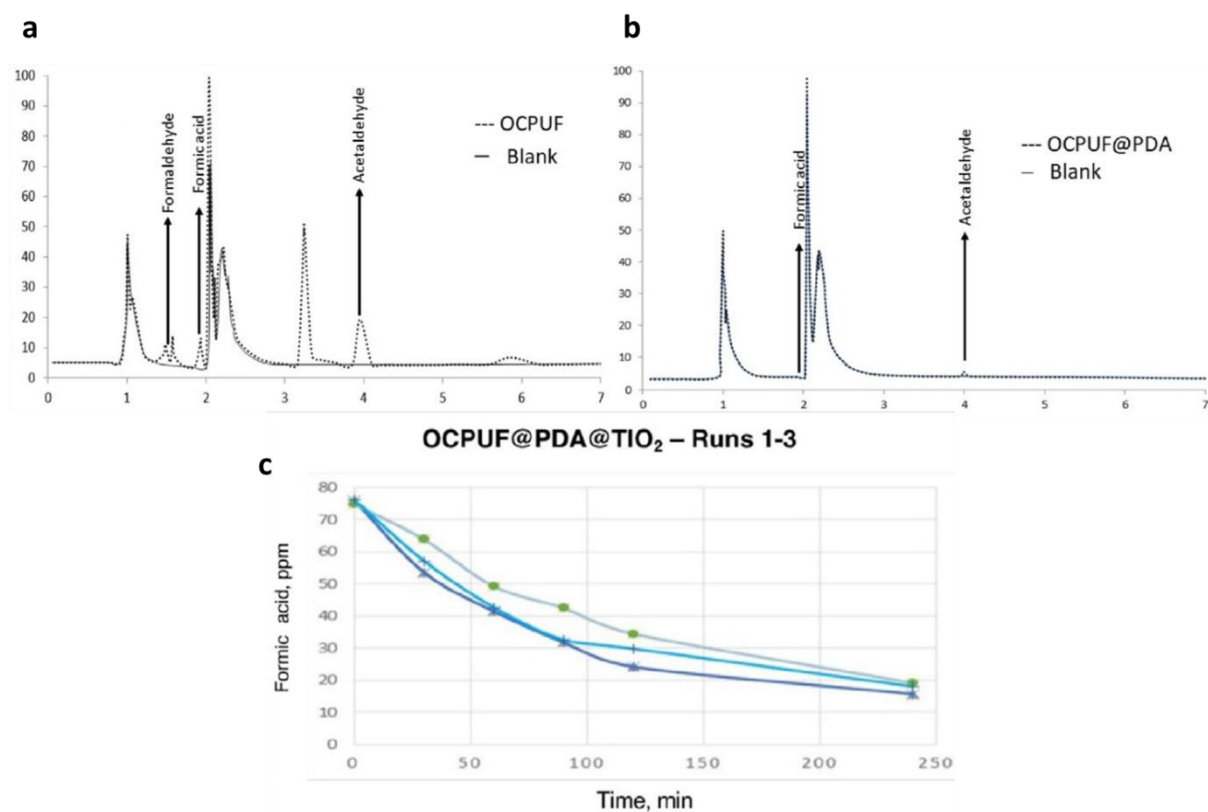
Dans la même année 2020, il a été montré par AIT-KHOUYA *et al.* que la polydopamine pouvait être un revêtement versatile pour l'introduction de catalyseurs organiques et organométalliques à la surface de mousses polymères. Ces catalyseurs sont liés sur la polydopamine par une réaction de condensation entre des groupements triéthoxysilanes et les fonctions catéchols disponibles sur la PDA, comme vérifié par RMN du solide. En effet, en utilisant un dérivé de type diméthylaminopyridine (DMAP) lié au revêtement de PDA, il est possible que le matériau résultant soit efficace dans différentes réactions d'acétylation d'alcools. Ce matériau peut être utilisé jusqu'à au moins cinq fois sans perte de catalyseur, sans perte d'activité et sans altération de propriétés mécaniques (Figure 1.13)<sup>65</sup>.





**Figure 1.13.** Représentation schématique de la préparation de mousses en polyuréthane modifiée par la polydopamine et un dérivé de DMAP ; **(A)** Fonctionnalisation d’OCPUF@PDA par la DMAP modifiée par un groupement triéthoxysilane ; **(B)** Spectre RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  d’OCPUF@PDA@DMAP qui montre que les dérivés de type triéthoxysilane n’ont pas polymérisés entre eux, mais greffés de façon indépendante les uns les autres ; **(C)** Conversion de l’alcool benzylique en acétate de benzyle en présence d’anhydride acétique et d’une mousse de PU@PDA@DMAP après 24 h de réaction pour les runs 1 à 5 (conversions déterminées par RMN 1H). **(D)** Réponses contrainte/déformation d’une des mousses OCPUF@PDA@DMAP utilisée pour les essais de recyclage après le run 1 (rose), le run 5 (vert) et après le test de vieillissement (rouge).

Très récemment, en 2021 PONZIO *et al.* ont démontré que le revêtement de polydopamine sur des mousses de polyuréthane pouvait servir en tant qu’ « écran solaire » grâce à sa capacité de piégeage des radicaux libres. Les espèces réactives de l’oxygène par des rayonnements solaires sont donc piégées à la surface du revêtement évitant ainsi la dégradation du matériau. Dans cette étude, des mousses de polyuréthane revêtues de polydopamine ont été exposées longuement à des rayonnement  $\text{UVC}$  à l’intérieur d’une enceinte hermétiquement fermée. L’air de l’enceinte a été analysé et il s’avère qu’il existe une disparition de plusieurs composés organiques volatiles issus de la dégradation du polyuréthane tel que l’acide formique ou le formaldéhyde en présence de PDA comme nous pouvons l’observer en Figure 1.14. Dans ces mêmes travaux, il a été démontré qu’une mousse revêtue de polydopamine supportant des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pouvait servir à la dégradation de l’acide formique présent dans l’eau par utilisations successives (voir Figure 1.14) et à la dégradation de l’acétaldéhyde, n-heptane, toluène et acétone dans l’air en présence d’un rayonnement  $\text{UVC}$ <sup>66</sup>.



**Figure 1.14.** (*haut*) Chromatogramme obtenue lors des analyses de l'air en présence d'une mousse de polyuréthane (A) et une mousse de polyuréthane revêtue de PDA (B) ; (*bas*) dégradation de l'acide formique dans l'eau par une mousse de PDA supportant des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> lors de 3 utilisations différentes (C).

#### **IV. Bilan de cette partie bibliographique et positionnement de mon projet doctoral au regard des travaux de la littérature portant sur les mousses polymères catalytiques**

L'utilisation de mousses polymères comme support de catalyseurs est connue depuis plus d'une quarantaine d'année, même si c'est au cours des dix dernières années que la plupart des articles traitant de ce sujet sont parus. La trentaine d'articles traités concerne essentiellement les mousses en polyuréthane et les enzymes comme catalyseurs.

Nous avons proposé de classer ces mousses polymères catalytiques en fonction de la stratégie utilisée pour permettre l'accès à ces matériaux fonctionnels. Ainsi nous les avons catégorisés en trois approches : (1) l'incorporation de catalyseurs en masse lors de la formation des mousses, (2) l'utilisation des fonctions chimiques présentes déjà en surface des mousses polymères et (3) l'utilisation d'un revêtement au préalable de l'introduction d'un catalyseur. La première voie a surtout été utilisée pour l'introduction d'enzymes en surface et semble limitée par le nombre d'enzymes pouvant supporter les conditions opératoires pour former le matériau. La deuxième stratégie requière des fonctions chimiques déjà présentes et inhérentes à la formation du matériau ou plus généralement, créées par oxydation de la surface du matériau pour en disposer davantage. Pour ces deux premières stratégies, il convient de préciser que les mousses polymères décrites ne présentent pas toutes des cellules ouvertes. La troisième approche est celle qui devient de plus en plus employée car elle permet de déposer davantage de catalyseurs en surface. Ce point est important car les mousses polymères, en particulier celles à cellules ouvertes, disposent de moins de surface spécifique que d'autres supports. Ainsi, l'optimisation de la surface disponible pour y greffer des catalyseurs est importante pour ces matériaux.

De ce travail bibliographique n'est pas apparu une stratégie de greffage de catalyseurs qui soit simple, rapide, versatile par rapport au type de catalyseurs utilisables, et donc envisageable pour une potentielle industrialisation de la production de ces matériaux. A l'exception d'un seul article concernant une application en flux à partir d'une mousse non modifiée<sup>43</sup>, il n'a pas été reporté de travaux utilisant des mousses polymères catalytiques en flux continu.

## **Bibliographie :**

- (1) Lévêque, J.; Philippe, R.; Zanota, M. L.; Meille, V.; Sarrazin, F.; Baussaron, L.; de Bellefon, C. Hydrodynamics and Mass Transfer in a Tubular Reactor Containing Foam Packings for Intensification of G-L-S Catalytic Reactions in Co-Current up-Flow Configuration. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *109*, 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.03.017>.
- (2) Richardson, J. T.; Peng, Y.; Remue, D. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Pressure Drop. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *204* (1), 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00508-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00508-1).
- (3) Aguirre, A.; Chandra, V.; Peters, E. A. J. F.; Kuipers, J. A. M.; Neira D'Angelo, M. F. Open-Cell Foams as Catalysts Support: A Systematic Analysis of the Mass Transfer Limitations. *Chem. Eng. J.* **2020**, *393* (October 2019), 124656. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124656>.
- (4) Richardson, J. T.; Remue, D.; Hung, J. K. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Mass and Heat Transfer. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *250* (2), 319–329. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00287-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00287-4).
- (5) Jadhav, P. H.; Nagarajan, G.; Perumal, D. A. Conjugate Heat Transfer Study Comprising the Effect of Thermal Conductivity and Irreversibility in a Pipe Filled with Metallic Foams. *Heat Mass Transf.* **2021**, *57* (6), 911–930. <https://doi.org/10.1007/s00231-020-03000-x>.
- (6) Löfberg, A.; Essakhi, A.; Paul, S.; Swesi, Y.; Zanota, M. L.; Meille, V.; Pitault, I.; Supiot, P.; Mutel, B.; Le Courtois, V.; Bordes-Richard, E. Use of Catalytic Oxidation and Dehydrogenation of Hydrocarbons Reactions to Highlight Improvement of Heat Transfer in Catalytic Metallic Foams. *Chem. Eng. J.* **2011**, *176–177*, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.064>.
- (7) Lee, Y. J.; Cha, J.; Kwak, Y.; Park, Y.; Jo, Y. S.; Jeong, H.; Sohn, H.; Yoon, C. W.; Kim, Y.; Kim, K. B.; Nam, S. W. Top-Down Syntheses of Nickel-Based Structured Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (1), 597–607. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18454>.
- (8) Ambrosetti, M.; Bonincontro, D.; Balzarotti, R.; Beretta, A.; Groppi, G.; Tronconi, E. H<sub>2</sub> Production by Methane Steam Reforming over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Packed in Cu Foams: A Strategy for the Kinetic Investigation in Concentrated Conditions. *Catal. Today* **2021**, No. May. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.003>.
- (9) Rossetti, I. Recent Advances in Industrial Chemistry. *Ind. Chem.* **2016**, *02* (02), 2016. <https://doi.org/10.4172/2469-9764.1000e105>.
- (10) Sheldon, R. A.; Brady, D.; Bode, M. L. The Hitchhiker's Guide to Biocatalysis: Recent Advances in the Use of Enzymes in Organic Synthesis. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (10), 2587–2605. <https://doi.org/10.1039/c9sc05746c>.
- (11) Wolfgang Aele. *Enzymes in Industry: Production and Applications Third Edition*; 2007.
- (12) De Risi, C.; Bortolini, O.; Brandolese, A.; Di Carmine, G.; Ragno, D.; Massi, A. Recent Advances in Continuous-Flow Organocatalysis for Process Intensification. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5* (6), 1017–1052. <https://doi.org/10.1039/d0re00076k>.
- (13) Sheldon, R. A. Green Chemistry: Principles and Case Studies. By Felicia A. Etzkorn. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60* (2), 538–539. <https://doi.org/10.1002/anie.202008458>.
- (14) Ba, H.; Liu, Y.; Truong-Phuoc, L.; Duong-Viet, C.; Nhut, J. M.; Nguyen, D. L.; Ersen, O.; Tuci, G.; Giambastiani, G.; Pham-Huu, C. N-Doped Food-Grade-Derived 3D Mesoporous Foams as Metal-Free Systems for Catalysis. *ACS Catal.* **2016**, *6* (3), 1408–1419.

- <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00101>.
- (15) Duong-Viet, C.; Ba, H.; El-Berrichi, Z.; Nhut, J. M.; Ledoux, M. J.; Liu, Y.; Pham-Huu, C. Silicon Carbide Foam as a Porous Support Platform for Catalytic Applications. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4285–4299. <https://doi.org/10.1039/c5nj02847g>.
- (16) Kulshreshtha, A.; Dhakad, S. K. Preparation of Metal Foam by Different Methods: A Review. *Mater. Today Proc.* **2019**, *26*, 1784–1790. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.375>.
- (17) Colombo, P. Ceramic Foams: Fabrication, Properties and Applications. *Key Eng. Mater.* **2001**, *213* (213 PART 3), 1913–1918. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.206-213.1913>.
- (18) Studart, A. R.; Gonzenbach, U. T.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (6), 1771–1789. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>.
- (19) Vijayan, S.; Wilson, P.; Prabhakaran, K. Processing of Ceramic Foams for Thermal Protection. *Handb. Adv. Ceram. Compos.* **2019**, 1–30. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73255-8\\_34-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73255-8_34-1).
- (20) Kovářík, T.; Křenek, T.; Rieger, D.; Pola, M.; Říha, J.; Svoboda, M.; Beneš, J.; Šutta, P.; Bělský, P.; Kadlec, J. Synthesis of Open-Cell Ceramic Foam Derived from Geopolymer Precursor via Replica Technique. *Mater. Lett.* **2017**, *209*, 497–500. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.081>.
- (21) Settgast, C.; Abendroth, M.; Kuna, M. Fracture Mechanical Analysis of Open Cell Ceramic Foams Under Thermal Shock Loading. *J. Multiscale Model.* **2016**, *07* (04), 1640006. <https://doi.org/10.1142/s1756973716400060>.
- (22) Fukushima, S.; Nagai, T.; Fujita, K.; Tanaka, A.; Fukui, S. Enzyme Entrapment. *Biotechnol. Bioeng.* **1978**, *XX*, 1465–1469. <https://doi.org/10.1002/3527607668.ch4>.
- (23) LeJeune, K. E.; Russell, A. J. Covalent Binding of a Nerve Agent Hydrolyzing Enzyme within Polyurethane Foams. *Biotechnol. Bioeng.* **1996**, *51* (4), 450–457. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960820\)51:4<450::AID-BIT8>3.3.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960820)51:4<450::AID-BIT8>3.3.CO;2-9).
- (24) Chakrabarti, A. C.; Storey, K. B. Enhanced Glucose Production from Cellulose Using Coimmobilized Cellulase and  $\beta$ -Glucosidase. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1989**, *22* (3), 263–278. <https://doi.org/10.1007/BF02921761>.
- (25) Chakrabarti, A. C.; Storey, K. B. Immobilization of Cellulase Using Polyurethane Foam. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1988**, *19* (2), 189–207. <https://doi.org/10.1007/BF02921483>.
- (26) Lessard, L. P.; Hill, C. G. Highly Efficient Immobilization of Glycosylated Enzymes into Polyurethane Foams. *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, *70* (3), 342–348. [https://doi.org/10.1002/1097-0290\(20001105\)70:3<342::AID-BIT11>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1097-0290(20001105)70:3<342::AID-BIT11>3.0.CO;2-A).
- (27) Vasudevan, P. T.; López-Cortés, N.; Caswell, H.; Reyes-Duarte, D.; Plou, F. J.; Ballesteros, A.; Como, K.; Thomson, T. A Novel Hydrophilic Support, CoFoam, for Enzyme Immobilization. *Biotechnol. Lett.* **2004**, *26* (6), 473–477. <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000019553.26201.04>.
- (28) Santin, C. M. T.; Scherer, R. P.; Nyari, N. L. D.; Rosa, C. D.; Dallago, R. M.; de Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Batch Esterification of Fatty Acids Charges under Ultrasound Irradiation Using *Candida Antarctica B* Immobilized in Polyurethane Foam. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2014**, *3* (3), 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2014.02.005>.
- (29) Pires-Cabral, P.; da Fonseca, M. M. R.; Ferreira-Dias, S. Esterification Activity and Operational

- Stability of *Candida Rugosa* Lipase Immobilized in Polyurethane Foams in the Production of Ethyl Butyrate. *Biochem. Eng. J.* **2010**, *48* (2), 246–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.021>.
- (30) Nyari, N. L. D.; Fernandes, I. A.; Bustamante-Vargas, C. E.; Steffens, C.; De Oliveira, D.; Zeni, J.; Rigo, E.; Dallago, R. M. In Situ Immobilization of *Candida Antarctica B* Lipase in Polyurethane Foam Support. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2016**, *124*, 52–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.12.003>.
- (31) Bresolin, D.; Estrella, A. S.; da Silva, J. R. P.; Valério, A.; Sayer, C.; de Araújo, P. H. H.; de Oliveira, D. Synthesis of a Green Polyurethane Foam from a Biopolyol Obtained by Enzymatic Glycerolysis and Its Use for Immobilization of Lipase NS-40116. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2019**, *42* (2), 213–222. <https://doi.org/10.1007/s00449-018-2026-9>.
- (32) Nyari, N. L. D.; Paulazi, A. R.; Steffens, C.; Mignoni, M.; Zeni, J.; Dallago, R. M. Otimização Do Processo de Hidrólise Do Azeite de Oliva Utilizando Lipase *Burkholderia Cepacia* Sp. Imobilizada Em Poliuretano. *Acta Sci. - Technol.* **2017**, *39* (4), 385–393.  
<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v39i4.30770>.
- (33) Ozdemir, E. Biomimetic CO<sub>2</sub> Sequestration: 1. Immobilization of Carbonic Anhydrase within Polyurethane Foam. *Energy and Fuels* **2009**, *23* (11), 5725–5730.  
<https://doi.org/10.1021/ef9005725>.
- (34) Splinner, H. E. Enzymes d'Intérêt Pour La Fabrication d'Aliments. *Enzym. d'intérêt pour la Fabr. d'Aliment.* **2013**, *33* (0).
- (35) Dwevedi, A. Enzyme Immobilization: Advances in Industry, Agriculture, Medicine, and the Environment. *Enzym. Immobil. Adv. Ind. Agric. Med. Environ.* **2016**, 1–132.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-41418-8>.
- (36) France, R. A. C. Le Marché Européen de Quotas d'Émission. **2008**, 2–6.
- (37) United Nations. Accord de Paris. *21ème Conférence des Parties* **2015**, 1–18.
- (38) Dans, M. D. E. G. E. S.; Manufacturi, I.; Dans, M. D. E. G. E. S.; Manufacturi, I. Émissions de GES de l'industrie. **2020**, 50–51.
- (39) Des, P.; Renouvelables, N.; La, D.; Finale, T.; Des, B.; Membres, T. Engagements de l'Union Européenne. **2020**, *2007*, 2020–2022.
- (40) Bang, S. S.; Galinat, J. K.; Ramakrishnan, V. Calcite Precipitation Induced by Polyurethane-Immobilized *Bacillus Pasteurii*. *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, *28* (4–5), 404–409.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00348-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00348-3).
- (41) Santo Domingo, J. W.; Radway, J. C.; Wilde, E. W.; Hermann, P.; Hazen, T. C. Immobilization of *Burkholderia Cepacia* in Polyurethane-Based Foams: Embedding Efficiency and Effect on Bacterial Activity. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1997**, *18* (6), 389–395.  
<https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900397>.
- (42) Alhakawati, M. S.; Banks, C. J. Removal of Copper from Aqueous Solution by *Ascophyllum Nodosum* Immobilised in Hydrophilic Polyurethane Foam. *J. Environ. Manage.* **2004**, *72* (4), 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.04.010>.
- (43) Müller, P.; Neira d'Angelo, M. F.; van der Schaaf, J. Polyurethane as Novel Catalyst for the Propoxylation of Fatty Amines. *ChemCatChem* **2020**, *12* (11), 2947–2950.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000337>.
- (44) Sultan, M.; Javeed, A.; Uroos, M.; Imran, M.; Jubeen, F.; Nouren, S.; Saleem, N.; Bibi, I.;

- Masood, R.; Ahmed, W. Linear and Crosslinked Polyurethanes Based Catalysts for Reduction of Methylene Blue. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.019>.
- (45) Hanefeld, U.; Gardossi, L.; Magner, E. Understanding Enzyme Immobilisation. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 453–468. <https://doi.org/10.1039/b711564b>.
- (46) Nicoletti, G.; Cipolatti, E. P.; Valério, A.; Carbonera, N. T. G.; Soares, N. S.; Theilacker, E.; Ninow, J. L.; de Oliveira, D. Evaluation of Different Methods for Immobilization of Candida Antarctica Lipase B (CalB Lipase) in Polyurethane Foam and Its Application in the Production of Geranyl Propionate. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2015**, *38* (9). <https://doi.org/10.1007/s00449-015-1415-6>.
- (47) Cui, C.; Tao, Y.; Li, L.; Chen, B.; Tan, T. Improving the Activity and Stability of Yarrowia Lipolytica Lipase Lip2 by Immobilization on Polyethyleneimine-Coated Polyurethane Foam. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2013**, *91*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.03.001>.
- (48) Fournier, D.; De Geest, B. G.; Du Prez, F. E. On-Demand Click Functionalization of Polyurethane Films and Foams. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50* (23), 5362–5367. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.047>.
- (49) Li, J.; Gong, J. L.; Zeng, G. M.; Zhang, P.; Song, B.; Cao, W. C.; Liu, H. Y.; Huan, S. Y. Zirconium-Based Metal Organic Frameworks Loaded on Polyurethane Foam Membrane for Simultaneous Removal of Dyes with Different Charges. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 267–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.028>.
- (50) Domènech, B.; Ziegler, K.; Vigués, N.; Olszewski, W.; Marini, C.; Mas, J.; Muñoz, M.; Muraviev, D. N.; Macanás, J. Polyurethane Foams Doped with Stable Silver Nanoparticles as Bactericidal and Catalytic Materials for the Effective Treatment of Water. *New J. Chem.* **2016**, *40* (4), 3716–3725. <https://doi.org/10.1039/c5nj03202d>.
- (51) Wang, R.; Ren, D.; Xia, S.; Zhang, Y.; Zhao, J. Photocatalytic Degradation of Bisphenol A (BPA) Using Immobilized TiO<sub>2</sub> and UV Illumination in a Horizontal Circulating Bed Photocatalytic Reactor (HCBPR). *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169* (1–3), 926–932. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.036>.
- (52) Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B. Layer-by-Layer Assembled Multicomposite Films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, *3* (1), 32–39. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(98\)80039-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(98)80039-3).
- (53) Cui, C.; Li, L.; Li, M. Improvement of Lipase Activity by Synergistic Immobilization on Polyurethane and Its Application for Large-Scale Synthesizing Vitamin A Palmitate. *Prep. Biochem. Biotechnol.* **2019**, *49* (5), 485–492. <https://doi.org/10.1080/10826068.2019.1587625>.
- (54) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Polydopamine Coating. **2008**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>. Mussel-Inspired.
- (55) Ball, V.; Del Frari, D.; Michel, M.; Buehler, M. J.; Toniazzo, V.; Singh, M. K.; Gracio, J.; Ruch, D. Deposition Mechanism and Properties of Thin Polydopamine Films for High Added Value Applications in Surface Science at the Nanoscale. *Bionanoscience* **2012**, *2* (1), 16–34. <https://doi.org/10.1007/s12668-011-0032-3>.
- (56) Ball, V. Polydopamine Nanomaterials: Recent Advances in Synthesis Methods and Applications. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2018**, *6* (AUG), 1–12. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00109>.

- (57) Talon, I.; Schneider, A.; Ball, V.; Hemmerle, J. Polydopamine Functionalization: A Smart and Efficient Way to Improve Host Responses to e-PTFE Implants. *Front. Chem.* **2019**, *7* (July), 1–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00482>.
- (58) Pardieu, E.; Chau, N. T. T.; Dintzer, T.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (25), 4691–4693. <https://doi.org/10.1039/c6cc00847j>.
- (59) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S2CS) for the Reduction of Dye. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (60) Lefebvre, L.; Agusti, G.; Bouzeggane, A.; Edouard, D. Adsorption of Dye with Carbon Media Supported on Polyurethane Open Cell Foam. *Catal. Today* **2018**, *301* (November 2016), 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.025>.
- (61) Facin, B. R.; Valério, A.; Bresolin, D.; Centenaro, G.; de Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Improving Reuse Cycles of Thermomyces Lanuginosus Lipase (NS-40116) by Immobilization in Flexible Polyurethane. *Biocatal. Biotransformation* **2018**, *36* (5), 372–380. <https://doi.org/10.1080/10242422.2018.1458842>.
- (62) Birba, L.; Ritleng, V.; Jierry, L.; Agusti, G.; Fongarland, P.; Edouard, D. An Efficient Bio-Inspired Catalytic Tool for Hydrogen Release at Room Temperature from a Stable Borohydride Solution. *Int. J. Energy Res.* **2020**, No. February, 1–16. <https://doi.org/10.1002/er.5702>.
- (63) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.
- (64) Ponzio, F.; Kelber, J.; Birba, L.; Rekab, K.; Ritleng, V.; Jierry, L.; Edouard, D. Polydopamine Film Coating on Polyurethane Foams as Efficient “Sunscreen”. Application to Photocatalysis under UV Irradiation. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *23*, 101618. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101618>.



# Chapitre 2

## *Matériel et Méthodes*





## Table des matières

<b>I. MATERIEL :</b> .....	<b>40</b>
<b>I.1. Mousses polymères à cellules ouvertes</b> .....	<b>40</b>
I.1.a. -POLINAZELL BLEU RETICULEE .....	40
I.1.b. TCL40100 RETICULEE .....	41
I.1.c. MELAMINE BASOTEC.....	41
<b>I.2. Molécules utilisées pour la formation du revêtement de polydopamine :</b> .....	<b>42</b>
<b>I.3. Synthèse du dérivée Si-DMAP :</b> .....	<b>43</b>
I.3.a. Produits utilisés pour la fabrication du catalyseur-silane .....	43
I.3.b. Synthèse du catalyseur : .....	43
I.3.c. Caractérisation du catalyseur :.....	44
<b>I.4. Immobilisation de la phosphatase alcaline :</b> .....	<b>48</b>
I.4.a. Produits utilisés pour l'immobilisation du catalyseur enzymatique.....	48
I.4.b. Préparation de la solution d'enzyme pour l'immobilisation par pulvérisation .....	48
<b>I.5. Synthèse de la rhodamine-silane :</b> .....	<b>49</b>
I.5.a. Produits utilisés pour la synthèse de la rhodamine-silane .....	49
I.5.b. Synthèse de la rhodamine-silane .....	49
<b>I.6. Molécules utilisées comme substrat en catalyse :</b> .....	<b>49</b>
<b>I.7. Capture de métaux lourds et toxiques :</b> .....	<b>50</b>
<b>I.8. Système de pulvérisation : ND-SP Precision Spray Coater</b> .....	<b>51</b>
<b>I.9. Réacteur discontinu : catalyse</b> .....	<b>53</b>
I.9.a. Suivi de l'acylation de l'alcool benzylique (chapitre 3):.....	53
I.9.b. Suivi de l'acylation de l'alcool benzylique (chapitre 4):.....	53
I.9.c. Suivi de l'acylation de l'acide salicylique : .....	53
I.9.d. Suivi de la déphosphorylation du para-nitrophénylphosphate.....	53
<b>I.10. Réacteur discontinu : Adsorption des ions métalliques</b> .....	<b>54</b>
I.10.a. Sélectivité d'adsorption du revêtement de polydopamine : .....	54
I.10.b. Courbe isotherme d'adsorption : .....	54
I.10.c. Conditions d'adsorption, désorption et réactivation :.....	55
<b>I.11. Réacteur à écoulement piston en flux continu : Acylation des alcools.....</b>	<b>55</b>
I.11.a. Premier réacteur tubulaire pour les tests préliminaire en flux continu : .....	56
I.11.b. Réacteur multitubulaire en série :.....	56
I.11.c. Suivi de l'acylation de l'alcool benzylique : .....	57
I.11.d. Suivi de l'acylation d'un composé d'intérêt : le rétinol .....	57
<b>I.12. Réacteur à écoulement piston en flux recyclé : déphosphorylation du para-nitrophénylphosphate.....</b>	<b>57</b>
I.12.a. Suivi de la déphosphorylation du para-nitrophénylphosphate .....	58
<b>I.13. Réacteur à écoulement piston en flux continu : Adsorption des métaux lourds</b> .....	<b>59</b>

1.13.a.- Conditions d'adsorption et désorption : .....	60
<b>II. METHODES : .....</b>	<b>61</b>
<b>II.1. Microscope électronique à balayage .....</b>	<b>61</b>
II.1.a. Principe : .....	61
II.1.b. Méthode expérimentale .....	62
<b>II.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit .....</b>	<b>63</b>
II.2.a. Principe .....	63
II.2.b. Méthode expérimentale : .....	64
<b>II.3. Spectrométrie photo électronique X : .....</b>	<b>65</b>
II.3.a. Principe .....	65
II.3.b. Méthode expérimentale .....	66
<b>II.4. Tomographie au Rayon X : .....</b>	<b>67</b>
II.4.a. Principe .....	68
II.4.b. Méthode expérimentale .....	69
<b>II.5. Spectroscopie UV-VIS .....</b>	<b>70</b>
II.5.a. Principe : .....	70
II.5.b. Méthode expérimentale : .....	71
<b>II.6. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire .....</b>	<b>72</b>
II.6.a. Principe .....	72
II.6.b. Méthode expérimentale .....	72
<b>II.7. Rhéologie des solides : essai de compression/décompression de déformation plan et module de Young. 73</b>	<b>73</b>
II.7.a. Principe .....	73
II.7.b. Méthode expérimentale .....	74
<b>II.8. Microscopie confocale à balayage laser : .....</b>	<b>75</b>
II.8.a. Principe .....	75
II.8.b. Méthode expérimentale : .....	76

## I. Matériel :

### I.1. Mousse polymères à cellules ouvertes

Nous avons travaillé avec différents types de mousses de polyuréthane et mélamine de chez FoamPartner.

#### I.1.a.-POLINAZELL BLEU RETICULEE

Les mousses polinazell bleu réticulées sont des mousses de polyuréthane à polyéther

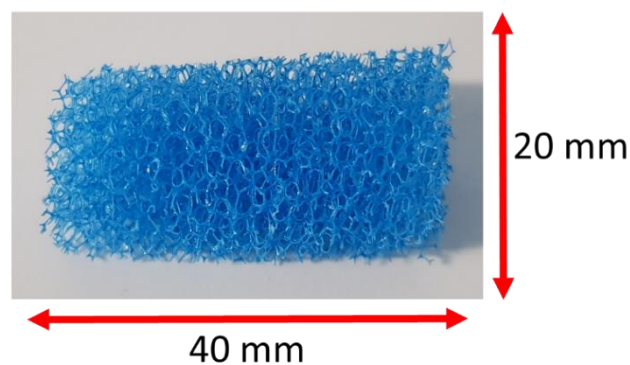
	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Déflexion de la charge de compression (KPa)	Résistance à la traction (KPa)	Tailles pores (pores/inches)
	<i>DIN EN ISO845</i>		DIN EN ISO 1798	REGI RPA 1002 NPA 3001
PPI* 20	25	4,5	> 98	23
PPI 30	25	5	>140	32
PPI 45	25	3,6	>98	46

**Figure 2.1.** Tableau récapitulatif des informations principales de mousse de polyuréthane à cellule ouverte utilisées au cours du chapitre 3

\*PPI = Pores Per Inches = pores par pouce linéaire

Pour les premiers essais de pulvérisation (chapitre 3), nous avons opté pour l'utilisation des mousses PPI30 POLINAZELL Bleu réticulé.

Les mousses ont été découpées en cylindre de 45 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre. La forme des échantillons a été choisie pour éviter tout effet de bord lors de la pulvérisation.



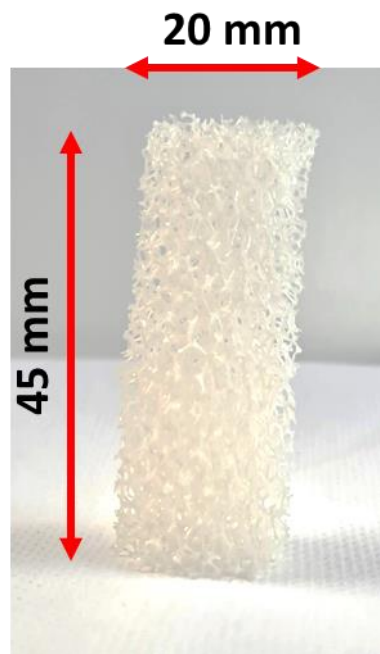
**Figure 2.2.** Image d'un échantillon cylindrique de référence PPI30 Bleu réticulé utilisé au cours du chapitre 3

### I.1.b. TCL40100 RETICULEE

Les mousses TCL40100 sont des mousses de polyuréthane.

	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Résistance à la compression à 40% (KPa)	Résistance à la traction (KPa)	Tailles pores (pores/inches)
	<i>DIN EN ISO845</i>		DIN EN ISO 1798	REGI RPA 1002 NPA 3001
TCL40100	28	10	150	30

**Figure 2.3.** Tableau récapitulatif des informations principales de mousse de polyuréthane à cellule ouverte utilisées au cours du chapitre 4



**Figure 2.4.** Image d'un échantillon cylindrique de référence TCL40100 utilisé au cours du chapitre 4

### I.1.c. MELAMINE BASOTEC

Les mousses de mélamine BASOTEC

	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Résistance à la compression à 10% (KPa)	Résistance à la traction (KPa)
	<i>DIN EN ISO845</i>	<i>DIN 53421</i>	DIN EN ISO 1798
BASOTEC	8-11	4-20	120-180

**Figure 2.5.** Tableau récapitulatif des informations principales de mousse de polyuréthane à cellule ouverte utilisées au cours du chapitre 5

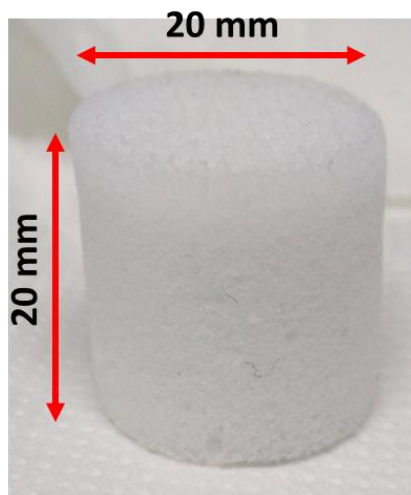


Figure 2.6. Image d'un échantillon cylindrique de référence BASOTECT B blanc utilisé au cours du chapitre 5

### 1.2. Molécules utilisées pour la formation du revêtement de polydopamine :

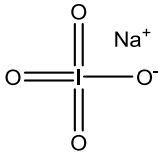
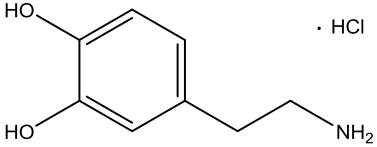
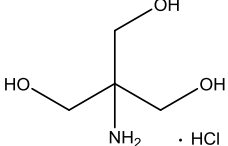
Molécule	Mw (g/mol)	Forme	Structure	CAS	Fournisseur
Métaperiodate de sodium	213,89	Solide		7790-28-5	Alfa Aesar
Dopamine hydrochlorate	189,64	Solide		62-31-7	Fluorochem
Tris-HCl	157,60	solide		1185-53-1	Alfa Aesar

Figure 2.7. Tableau récapitulatif des produits utilisés pour la formation de la polydopamine en surface

### 1.3. Synthèse du dérivée Si-DMAP :

#### 1.3.a. Produits utilisés pour la fabrication du catalyseur-silane

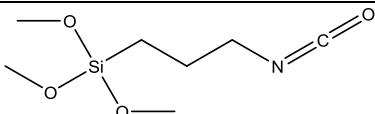
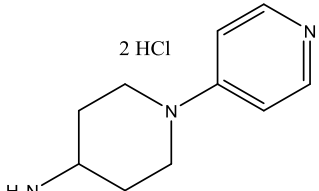
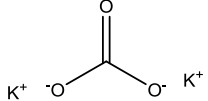
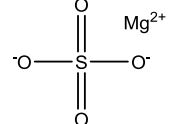
Produit	Mw (g/mol)	Forme	Structure	CAS	Fournisseur
3-isocyanatopropyl(triméthoxysilane)	205,29	Liquide		15396-00-6	abcr
4-(4-Aminopiperidino)pyridine Dihydrochloride	250,17	Solide		1169396-92-2	TCI chemicals
Carbonate de potassium anhydre	138,21	Solide		584-08-7	Sigma Aldrich
Sulfate de magnésium anhydre	120,37	Solide		7487-88-9	Sigma Aldrich

Figure 2.8. Tableau récapitulatif des produits utilisés pour la synthèse du dérivé DMAP-silane

#### 1.3.b. Synthèse du catalyseur :

Dans 25 mL d'eau déionisé, on dissout 600 mg sous agitation le 4-(4-Aminopiperidino)pyridine dihydrochloride (**A**), puis on ajout du  $K_2CO_3$  jusqu'à saturation, en évitant d'avoir un solide dans la solution ( $pH_{\text{solution}} \sim 11,5$ ). Ensuite, on fait 6 extractions avec du  $CH_2Cl_2$ . On récupère la phase organique, on sèche au  $Mg_2SO_4$  et on évapore le solvant. On récupère environ 60% du produit, soit 360 mg. 100 mg (0,6 mM, 1 éq) de (**A**) sont dissout dans 20 mL de dichlorométhane anhydre, on ajoute 115  $\mu L$  de 3-isocyanatopropyl(triméthoxysilane) (0,6 mM, 1éq) et mis sous agitation pendant 30 min, donnant notre catalyseur (**B**).

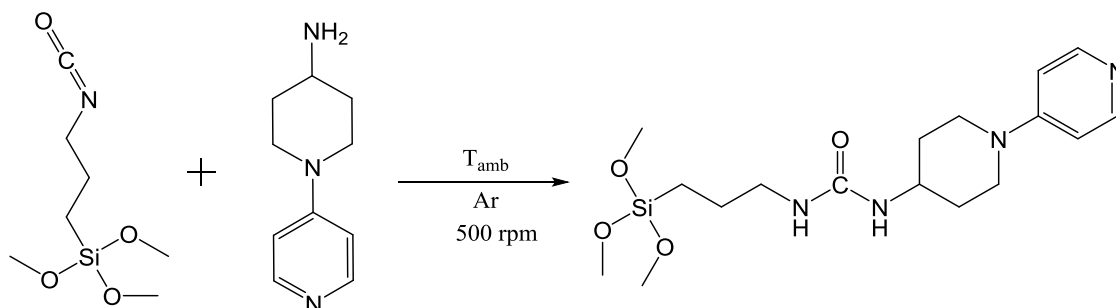


Figure 2.9. Synthèse du catalyseur DMAP-silane utilisé au cours du chapitre 3 et 4.



### 1.3.c. Caractérisation du catalyseur :

#### RMN :

##### RMN-<sup>1</sup>H :

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) : 8.13 (dd, J = 5.4, 1.4 Hz, 2H, CH=N), 6.56 (dd, J = 5.1, 1.6 Hz, 2H, C=CH=C), 5.22 (d, J = 6.5 Hz, 1H, NH-C), 5.16 (t, J = 5.1 Hz, 1H, NH-C), 3.8 (m, 1H N-CH-C), 3.68 (dt, J = 12.9, 3.3 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C), 3.49 (s, 8H, CH<sub>3</sub>-O), 3.09 (q, J = 6.6 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 2.93 (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 1.93 (dd, J = 12.4, 3.1 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 1.52 (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 1.3 (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 0,57 (t, J = 7.8 Hz, 2H, Si-CH<sub>2</sub>-C)

##### RMN-<sup>13</sup>C :

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) : 158 (C=O), 154 (C-C=C), 149 (CH=N), 108 (C=CH=C), 53 (N-CH), 50 (CH<sub>3</sub>-O), 47 (N-CH-C), 45 (N-CH<sub>2</sub>-C), 44 (C-CH<sub>2</sub>-N), 43 (C-CH<sub>2</sub>-N), 31 (C-CH<sub>2</sub>-C), 23 (C-CH<sub>2</sub>-C), 6 (CH<sub>2</sub>-Si)

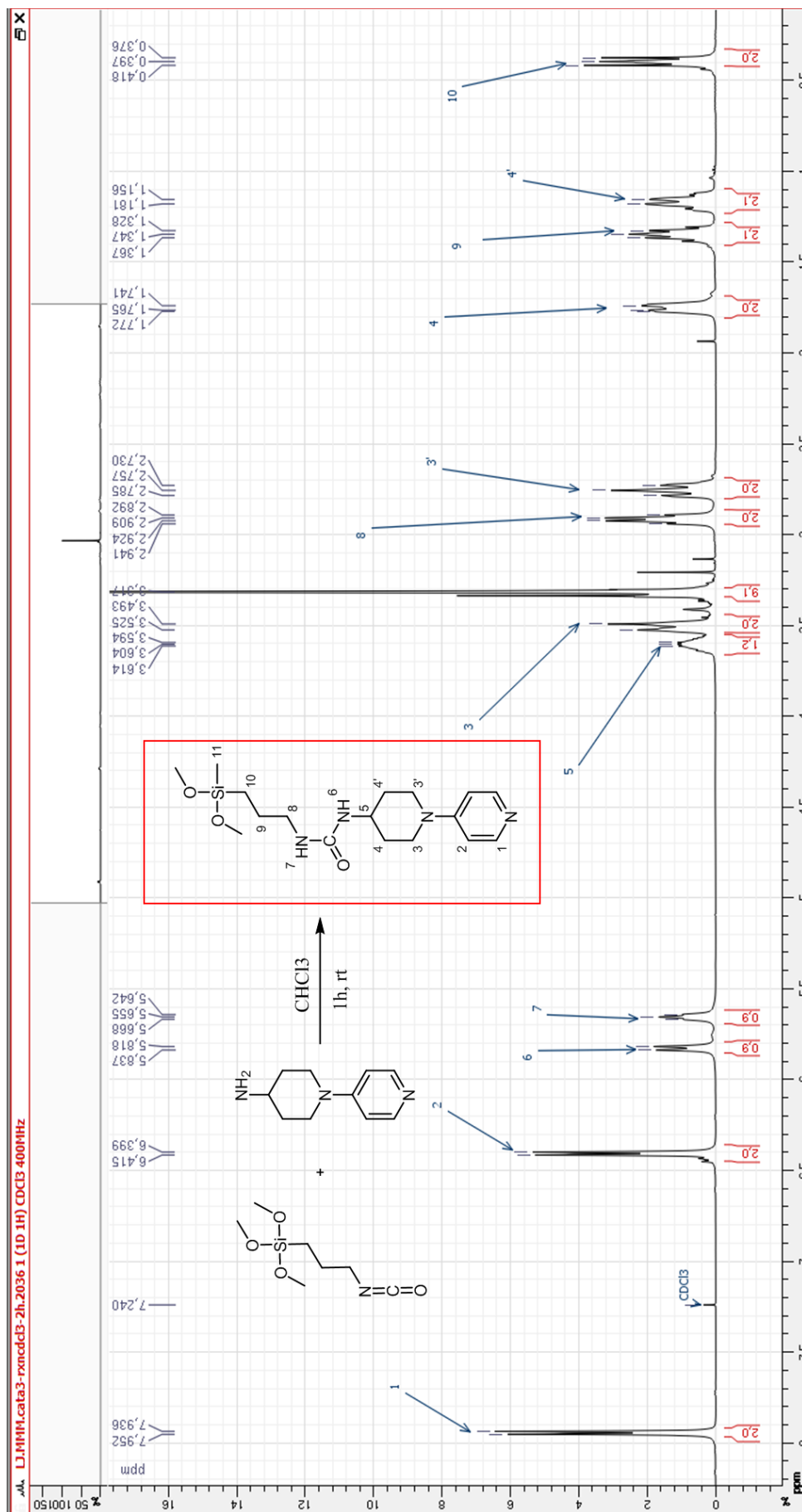


Figure 2.10. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du catalyseur silane

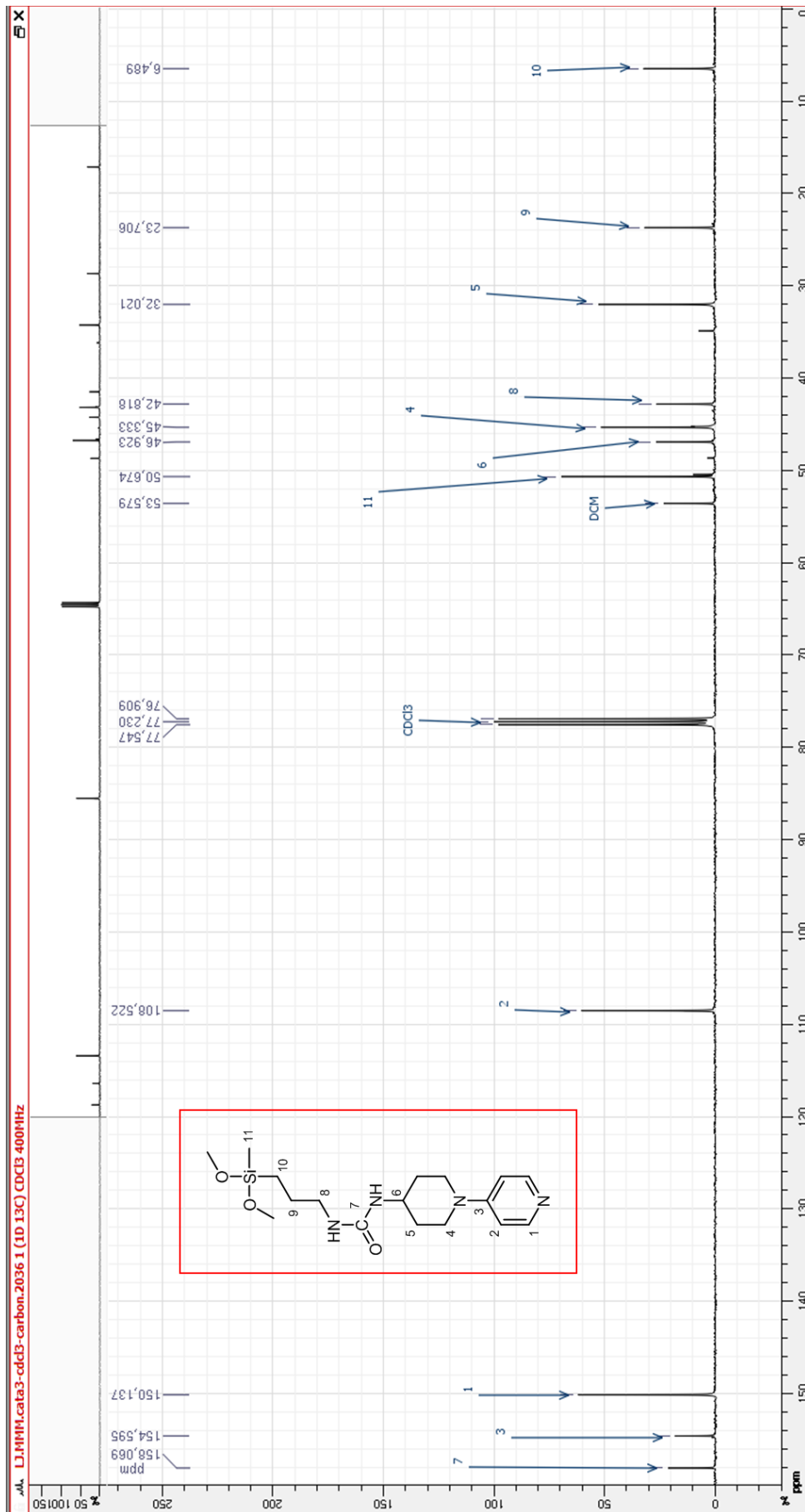


Figure 2.11. Spectre RMN-<sup>13</sup>C du catalyseur silane

Spectrométrie de masse :

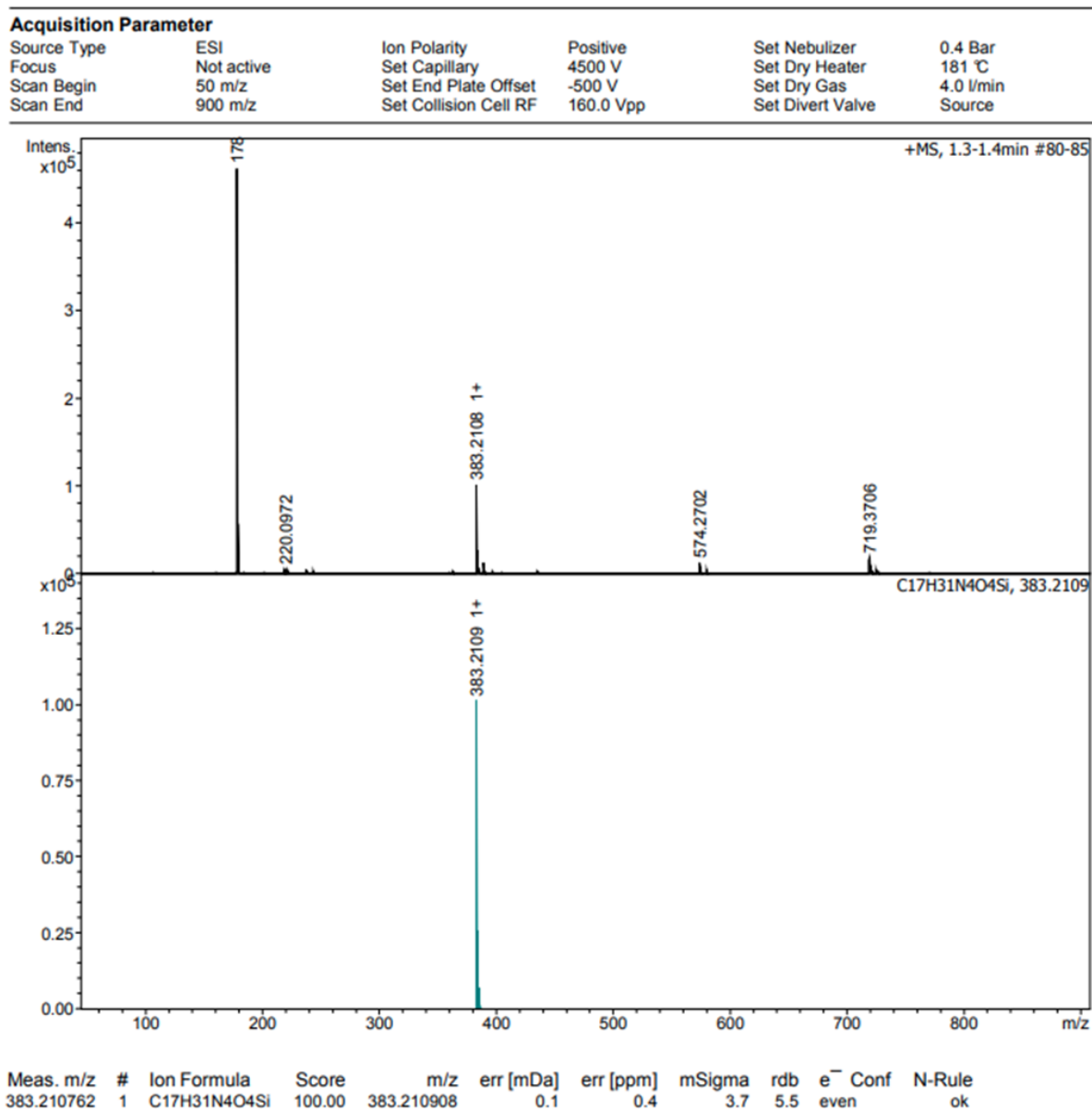


Figure 2.12. Spectre de masse du catalyseur silane : (haut) spectre obtenu et (bas) spectre théorique du composé

### 1.4. Immobilisation de la phosphatase alcaline :

#### 1.4.a. Produits utilisés pour l'immobilisation du catalyseur enzymatique

Enzyme	Mw (g/mol)	P.I.	Activité	Forme	Fournisseur
Phosphatase alcaline de muqueuse intestinale bovine	150 000	4,4-5,8	> 10 DEA unité / mg de protéine	Lyophilisée, poudre blanche	Sigma Aldrich

Figure 2.13. Tableau récapitulatif des informations importantes de l'enzyme utilisée

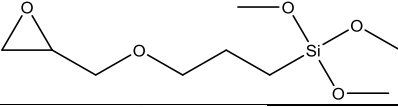
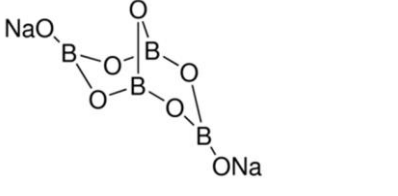
Produit	Mw (g/mol)	Forme	Structure	CAS	Fournisseur
(3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane	236,34	Liquide		2530-83-8	Sigma-aldrich
Tétraborate de sodium	381,37	Solide		1330-43-4	Sigma-aldrich
Acide chloridrique	36,46	Liquide	HCl	7647-01-0	Sigma-aldrich
Hydroxyde de sodium	40,00	Solide	NaOH	1310-73-2	Sigma-aldrich

Figure 2.14. Tableau récapitulatif des produits utilisés pour l'immobilisation de la phosphatase alcaline

#### 1.4.b. Préparation de la solution d'enzyme pour l'immobilisation par pulvérisation

L'enzyme est dissous dans une solution tampon de tétraborate de sodium (25 mM) à pH contrôlé de 9,5 dans l'eau mQ ultra pure. Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de chez MeterLab modèle PHM240 pH/ION METER et ajusté avec une solution acide de HCl à 0,1 M et une solution basique de NaOH à 0,1 M. La deuxième solution contenant le composé silane est préparé avec 1,2 mL (5,5 mmol) de (3-Glycidyloxypropyl) triméthoxysilane dans 30 mL d'éthanol 99% pur.

### 1.5. Synthèse de la rhodamine-silane :

#### 1.5.a. Produits utilisés pour la synthèse de la rhodamine-silane

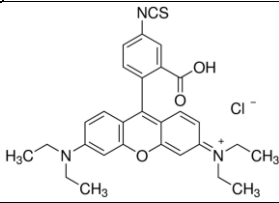
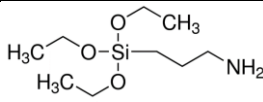
Produit	Mw (g/mol)	Forme	Structure	CAS	Fournisseur
Rhodamine B isothiocyanate	536,08	Solide		36877-69-7	Sigma-aldrich
3-Aminopropyltriethoxysilane	221,37	Liquide		919-30-2	Sigma-aldrich

Figure 2.15. Tableau récapitulatif des produits utilisés pour la synthèse de rhodamine-silane

#### 1.5.b. Synthèse de la rhodamine-silane

Dans un milieu sous argon, on ajoute 25 mL d'éthanol 99% pur, 30 mg (0,06 mmol) de rhodamine B isothiocyanate et 15  $\mu$ l (0,06 mmol) du 3-aminopropyltriethoxysilane. Le mélange est agité pendant 1 heure sous argon à température ambiante.

### 1.6. Molécules utilisées comme substrat en catalyse :

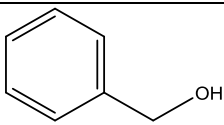
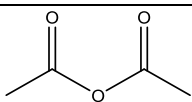
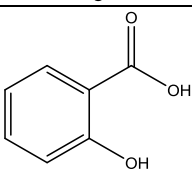
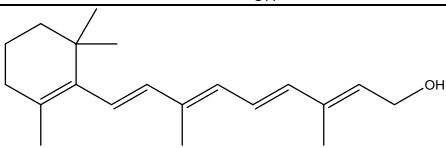
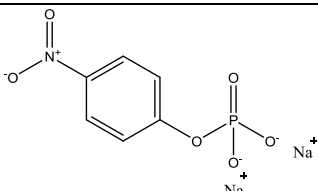
Produit	Mw (g/mol)	Forme	Structure	CAS	Fournisseur
Alcool benzylique	108.14	Liquide		100-51-6	Sigma-aldrich
Anhydride Acétique	102.09	Liquide		108-24-7	Sigma-aldrich
Acide Salicylique	138.12	Solide		69-72-7	Sigma-aldrich
Rétinol 95% synthétique	286.46	Solide		68-26-8	Alfa-aesar
Para-nitrophénylphosphate	263.05	Liquide		4264-83-9	Sigma-aldrich

Figure 2.16. Tableau récapitulatif des produits utilisés dans les tests catalytiques

**I.7. Capture de métaux lourds et toxiques :**

Produit	Mw (g/mol)	Forme	Structure	CAS	Fournisseur
Acide nitrique 68%	63.01	Liquide		7697-37-2	Sigma-aldrich
Nitrate de sodium	84.99	Solide		7631-99-4	Merck
Nitrate de plomb	331.2	Solide		10099-74-8	Sigma-aldrich
Nitrate de cuivre	187.55	solide		13778-31-9	Sigma-aldrich
Nitrate de métaux lourds (mélange de Cd II, Zn II, Pb II, Cu II, Ni II)	----- -	Liquide	----- -		Sigma-aldrich

**Figure 2.17.** Tableau récapitulatif des produits utilisés pour les tests de capture d'ions métalliques

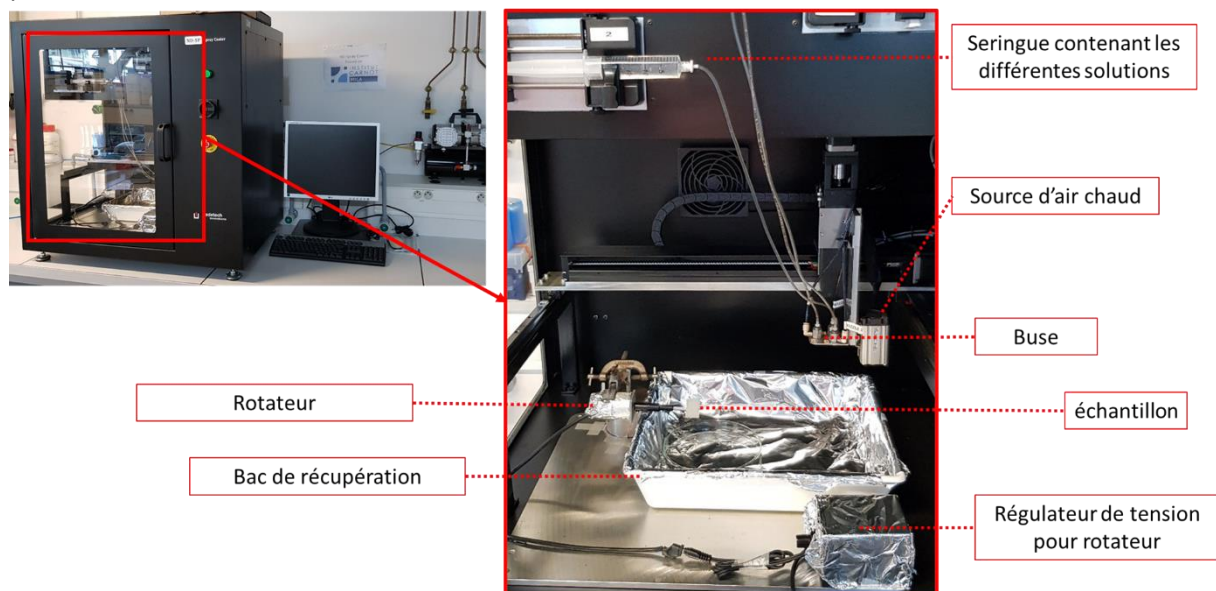
### 1.8. Système de pulvérisation : ND-SP Precision Spray Coater

Le ND-SP est un équipement entièrement automatisé pour le dépôt de couches minces par pulvérisation où les petites tailles de gouttes sont requises pour l'uniformité du revêtement. L'appareil possède un logiciel programmable permettant de contrôler différents paramètres tels que le débit, la vitesse et la distance de la buse, de la position des échantillons et de la pression de l'air avec une grande précision, ce qui permet une grande reproductibilité.

La machine est composée d'une enceinte qui permet d'isoler le milieu de pulvérisation avec l'ambient et qui est connectée à un système d'extraction dans le cas d'utilisations de solvant organique et / ou des produits nocifs à la santé. Le système possède trois seringues qui peuvent contenir des produits différents et de trois buses qui permettent de pulvériser de façon homogène et avec des tailles de gouttes homogènes les trois solutions qui sont contenues dans les seringues. De plus, il existe un système de séchage à air chaud qui peut atteindre  $\sim 40^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons ajouté un bac de rétention pour les solutions pulvérisées.

De même, un système de rotation sur un axe est installé dans l'enceinte afin de tenir l'échantillon et le faire tourner. Ceci dans le but de pulvériser de façon homogène l'échantillon. Ce moteur a été paramétré pour tourner dans le sens des aiguilles d'une montre et tourner à une vitesse de 30 tours par minute.

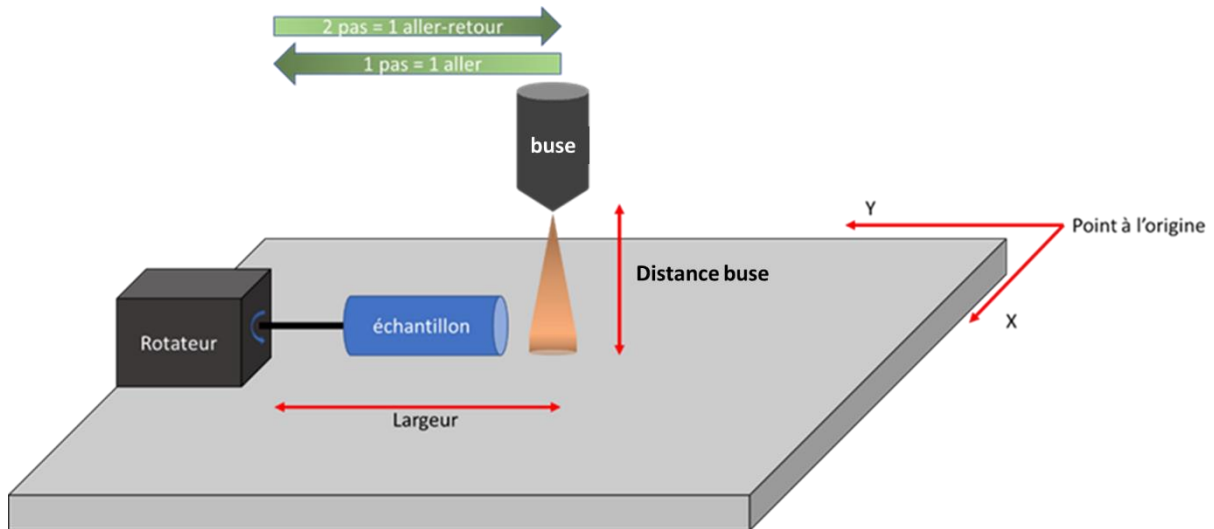


**Figure 2.18.** Image du dispositif de pulvérisation de chez Nadetech technologies modèle NDSP precision spray coater : (gauche) enceinte fermé pour la pulvérisation connecté à un ordinateur et avec un compresseur indépendant ; (droite) intérieur de l'enceinte de pulvérisation

Le système de pulvérisation possède un logiciel qui permet de travailler sur différentes méthodes ou formes de pulvérisation. Les différents types de pulvérisation peuvent être en un point, linéaire, carrée ou circulaire. Parmi ces différentes méthodes, les paramètres à insérer dans le logiciel seront donc différentes.

Au cours de ma thèse on s'est intéressé à une seule méthode de pulvérisation qui est la méthode linéaire. Dans cette méthode, il faudra insérer des paramètres de position de l'échantillon. D'une part la position en X, Y du plan de la machine et en Z pour la distance de la buse par rapport à l'échantillon ainsi que la distance parcourue par la buse sur la ligne de pulvérisation.





**Figure 2.19.** Schéma du dispositif de pulvérisation mis en place pour la pulvérisation de mousse polymère cylindrique de taille spécifique ( $D=2\text{ cm}$ ,  $h=4\text{ cm}$ )

D'autre part, des paramètres de pulvérisation sont nécessaires tels que le nombre de répétitions du cycle de pulvérisation et le nombre de procédés de pulvérisation engagés dans un cycle. Chaque procédé de pulvérisation compte des paramètres tels que la seringue contenant le produit choisi, le nombre de couches, le temps de stabilisation du débit avant le déplacement de la buse sur l'échantillon, le temps de fin de pulvérisation en dehors de l'échantillon, la vitesse de déplacement de la buse sur la ligne, le diamètre de la buse, le nombre de pas ou de passage sur l'échantillon (1 pas = 1 aller, 2 pas = 1 aller-retour), le temps d'attente entre chaque couche et le débit de pulvérisation. Enfin, il s'agit de prendre en compte deux derniers paramètres sur la position de la buse à chaque changement de procédé : la distance de la buse par rapport à l'échantillon au moment de la stabilisation du débit et le décalage de la distance entre chaque passage.

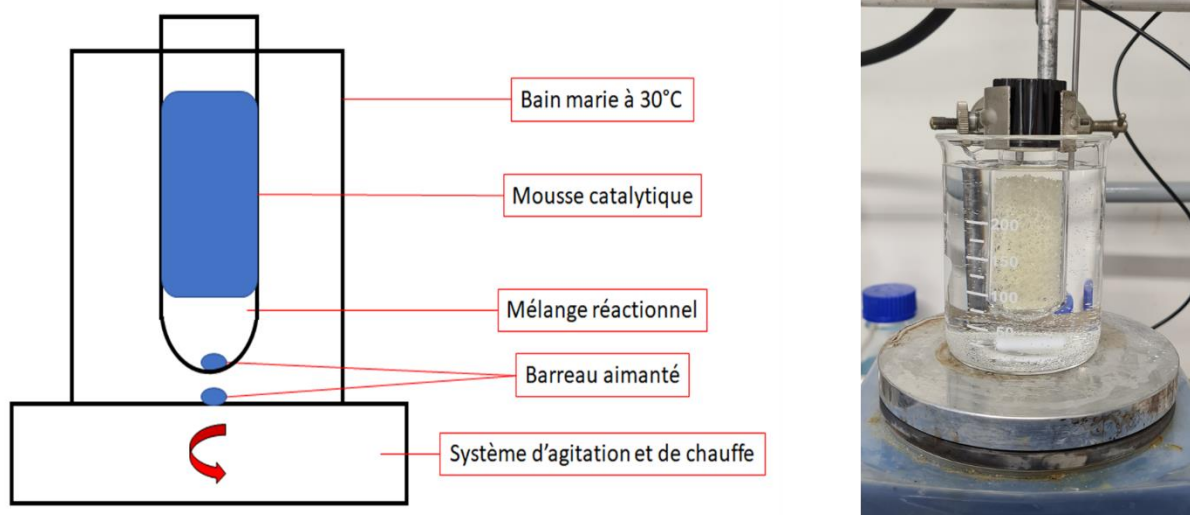


**Figure 2.20.** (gauche) photographie de l'écran du logiciel contrôlant le dispositif de pulvérisation présentant toute les paramètres possibles à modifier ; (droite) Schéma des différents paramètres du dispositif de pulvérisation utilisés pour la pulvérisation des différentes solutions

*Remarque :* Le dispositif NDSP precision spray coater possède des buses fixes perpendiculaires à la surface tel que nous pouvons l'observer dans la Figure 2.18. Ces buses sont fixes et il n'est pas possible de pulvériser de façon simultanée deux solutions. Il est donc nécessaire de faire des pulvérisations par étape de composé.

### 1.9. Réacteur discontinu : catalyse

Lors des premières utilisations des mousses catalytiques, les tests ont été effectués dans un tube en verre à fond concave dans lequel on a ajouté un barreau aimanté et le milieu réactionnel. Le tout est mis dans un bain marie à 30°C et mis sous agitation (650 rpm). Il est nécessaire d'attendre 20 min avant d'introduire la mousse catalytique pour que tout le système soit à la bonne température. Pour démarrer la réaction, il suffit d'ajouter la mousse catalytique.



**Figure 2.21.** (gauche) Schéma du système utilisé pour les tests catalytiques en réacteur discontinu ; (droite) photographie du système mis en place

#### 1.9.a. Suivi de l'acylation de l'alcool benzylique (chapitre 3):

Alcool benzylique (650  $\mu\text{L}$  ; 6,3 mmol) et anhydride acétique (820  $\mu\text{L}$  ; 8,7 mmol) solubilisés dans 25 mL de n-hexane grade HPLC. On met la mousse en contact avec le milieu. On prélève 50  $\mu\text{L}$  du mélange réactionnel toutes les 30 minutes. On le dilue dans 650  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  et puis on l'analyse par  $^1\text{H}$ RMN.

#### 1.9.b. Suivi de l'acylation de l'alcool benzylique (chapitre 4):

Alcool benzylique (650  $\mu\text{L}$  ; 6,3 mmol) et anhydride acétique (820  $\mu\text{L}$  ; 8,7 mmol) solubilisés dans 25 mL d'acétone. On met la mousse en contact avec le milieu. On prélève 50  $\mu\text{L}$  du mélange réactionnel tous les 5 minutes. On le dilue dans 650  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  et puis on l'analyse par  $^1\text{H}$ RMN.

#### 1.9.c. Suivi de l'acylation de l'acide salicylique :

Acide salicylique (870 mg ; 6,3 mmol) et anhydride acétique (820  $\mu\text{L}$  ; 8,7 mmol) solubilisés dans 25 mL d'acétone. On met la mousse en contact avec le milieu. On prélève 50  $\mu\text{L}$  du mélange réactionnel toutes les 20 minutes. On le dilue dans 650  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  et puis on l'analyse par  $^1\text{H}$ RMN.

#### 1.9.d. Suivi de la déphosphorylation du para-nitrophénylphosphate.

2,5 mL de para-nitrophénylphosphate sont mélangés à 22,5 mL de tampon Tris-HCl à pH=8,5. On met en contact la mousse catalytique avec le milieu. On prélève 200  $\mu\text{L}$  du mélange réactionnel toutes les

10 minutes et on les dépose sur une plaque à 96 puits de type CORNING. Ensuite, la plaque est analysée à l'UV-VIS en suivant la longueur d'onde de 405 nm, qui correspond à la longueur d'onde de la formation du para-nitrophénol.

### ***1.10. Réacteur discontinu : Adsorption des ions métalliques***

Les solutions métalliques sont préparées à l'aide de nitrates métalliques tel que  $Pb(NO_3)_2$  et les solutions sont ajustées à  $pH=4$  à l'aide d'acide nitrique concentré ou de la soude.

#### *1.10.a. Sélectivité d'adsorption du revêtement de polydopamine :*

Une solution contenant un mélange de métaux lourds a été préparé à l'aide de différents solides tels que le nitrate plomb, nitrate de cadmium, nitrate de cuivre, nitrate de zinc et nitrate de nickel. Cette solution a été ajustée à un  $pH=4$  à l'aide d'acide nitrique et de la soude. Les différents nitrates ont été ajoutés afin d'obtenir une concentration de 0,2 mM par ions métalliques.

La solution contenant le mélange ionique est mis en contact sous agitation orbitale 24 h avec une mousse de mélamine recouverte de polydopamine préparé par compression/décompression.

#### *1.10.b. Courbe isotherme d'adsorption :*

Afin de pouvoir tracer la courbe isotherme d'adsorption du plomb par notre matériau revêtu, nous avons fait les expériences en réacteur discontinu. Pour cela, un pilulier en verre de 25 mL auquel on ajoute 20 mL de la solution à purifier est mis sous agitation orbitale à 320 rpm pendant 24h.

Dans le but de tracer l'isotherme d'adsorption nous avons préparé différentes solutions à concentration de plomb différentes par dilution selon le tableau ci-dessous :

Solution	Solution mère utilisé	Facteur de dilution	Concentration finale en $Pb^{2+}$ / mM
1	-----	-----	10000
2	1	0,2	2000
3	1	0,15	1500
4	1	0,1	1000
5	1	0,03	300
6	1	0,005	50
7	1	0,001	10

**Figure 2.22.** Tableau récapitulant les informations des solutions utilisées pour déterminer la capacité maximale du matériau mé@PDA

### 1.10.c. Conditions d'adsorption, désorption et réactivation :

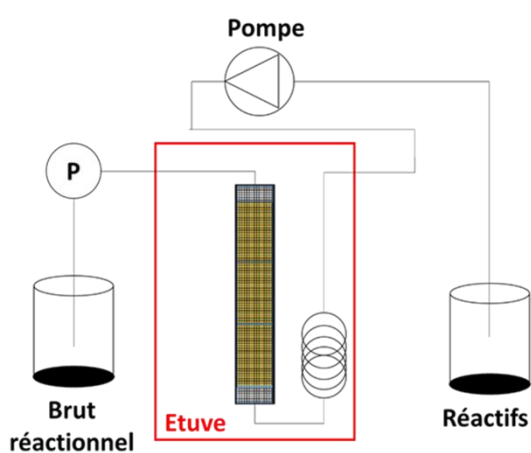
-*adsorption* : Les tests faits dans réacteur discontinu sous agitation orbitale (320 rpm) ont été fait avec une mousse de mélamine revêtue de polydopamine en contact avec 20 mL d'une solution de nitrate de plomb II à pH=4 pendant 24 h.

-*désorption* : la même mousse de mélamine revêtue de polydopamine est mise en contact avec une solution d'acide nitrique à pH=2 sous agitation orbitale pendant 24 h à 320 rpm.

-*réactivation* : la même mousse est mise en contact avec une solution tampon Tris-HCl (1,65mM) à pH 8,5 pendant 30 min

### 1.11. Réacteur à écoulement piston en flux continu : Acylation des alcools

Le système utilisé pour la catalyse sous flux continu est composé d'un réservoir contenant le mélange réactionnel, d'une pompe Armen instrument AP-100 flash contrôlée par une tablette Armen instrument modèle Pump Family driver, d'une étuve Binder modèle classic line série ED 9010-0190 contenant le réacteur tubulaire de 2 cm de diamètre et 18 cm de longueur, d'un capteur de pression en sortie du réacteur modèle S transducer de chez Skwagelok, et finalement d'un réservoir pour le brut réactionnel. Toutes les tuyauteries sont en Polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de diamètre interne 1/18".



**Figure 2.23.** (gauche) Représentation schématique du montage expérimental pour les tests en conditions continu ; (droite) Photographie du montage expérimental

### 1.11.a. Premier réacteur tubulaire pour les tests préliminaire en flux continu :

Les dimensions du réacteur sont : le diamètre interne = 2 cm et la longueur interne du réacteur = 16 cm. La tuyauterie utilisée est en PTFE et de diamètre interne 1/18".

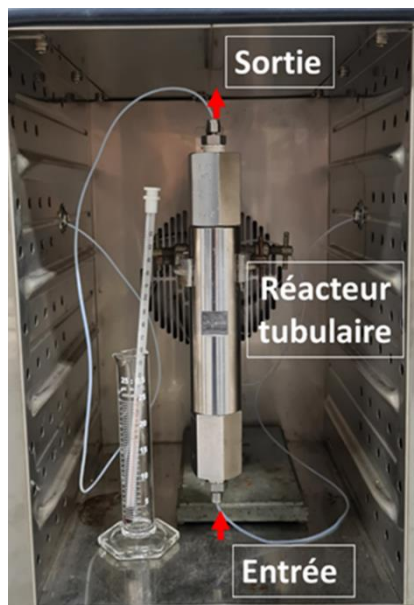


Figure 2.24. Photographie de l'intérieur de l'étuve contenant le réacteur tubulaire

### 1.11.b. Réacteur multitubulaire en série :

Le réacteur multitubulaire en série utilisé peut être observé dans la Figure 2.16. Ce réacteur tubulaire est composé d'un carrousel métallique et de 10 réacteurs tubulaires de diamètre interne 2 cm et de 16 cm de longueur fabriqué à l'atelier mécanique de l'Institut Charles Sadron. Toute la tuyauterie utilisée est en PTFE ou Inox de diamètre 1/4". Dans les travaux qui seront présentés dans le chapitre 4, il a été utilisé un maximum de 3 réacteurs tubulaires en série.



Figure 5.25. Photographie d'un carrousel fabriqué à l'atelier mécanique de l'institut pouvant tenir jusqu'à 10 réacteurs tubulaire qui peuvent être branché en série ou en parallèle

### *1.11.c. Suivi de l'acylation de l'alcool benzylique :*

Pour les expériences utilisant moins de 3 mousses fonctionnalisées nous avons utilisé le réacteur présenté en I.11.a et pour les expériences nécessitant plus de 3 mousses nous avons utilisé les réacteurs tubulaires présentés en I.11.b.

Dans le réacteur tubulaire, nous avons introduit un nombre  $n$  de mousses, variant de 1 à 6 selon l'expérience. Le mélange réactionnel de départ est composé de 4 volumes de colonne soit 200 mL d'acétone, 5,2 mL d'alcool benzylique et de 6,56 mL d'anhydride acétique. Il est introduit dans le système à un débit variable entre 1 et 10 mL/min. 50  $\mu$ L du brut réactionnel en sortie est analysé par H-RMN avec 600  $\mu$ L de  $\text{CDCl}_3$ .

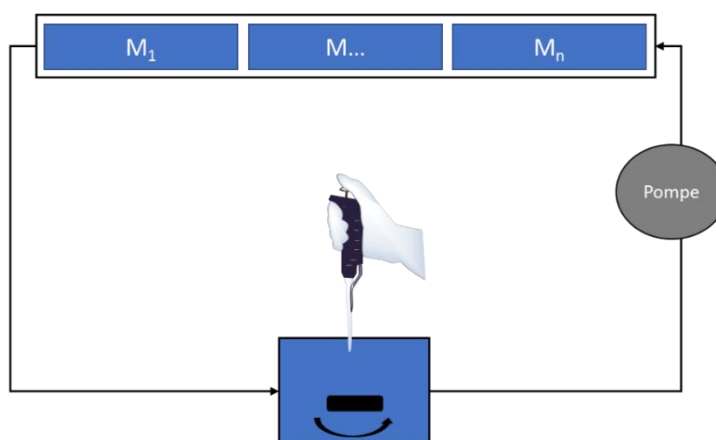
### *1.11.d. Suivi de l'acylation d'un composé d'intérêt : le rétinol*

3 réacteurs tubulaires présentées en I.11.c ont été utilisés pour ces expériences. A l'intérieur du réacteur nous avons placé par réacteur 3 mousses fonctionnalisées et 2 mousses non fonctionnalisées aux extrémités (entrée et sortie).

Le mélange réactionnel de départ est composé de 500 mL d'acétone, 700 mg de rétinol (2,5mmol) et de mL d'anhydride acétique (3,5 mmol). Il est introduit dans le système à un débit de 1,5 mL/min. 50  $\mu$ L du brut réactionnel en sortie est analysé par H-RMN avec 600  $\mu$ L de  $\text{CDCl}_3$ .

### **1.12. Réacteur à écoulement piston en flux recyclé : déphosphorylation du para-nitrophénylphosphate**

Le système utilisé pour la catalyse sous flux continu recyclé est composé d'un réservoir contenant le mélange réactionnel qui est sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique Heidolph modèle MR-Hei-mix L, d'une pompe Gilson modèle 307, d'un réacteur tubulaire en Inox de diamètre interne 0.45 cm et de longueur 15 cm. La tuyauterie utilisée est en inox et PTFE de diamètre interne 1/18''.



**Figure 2.26.** (gauche) Photographie du montage expérimental ; (droite) représentation schématique du montage expérimental pour les tests en flux recyclé

### 1.12.a. Suivi de la déphosphorylation du para-nitrophénylphosphate

Dans le réacteur tubulaire, trois mousses cylindriques ont été introduites (diamètre = 0,45 et hauteur = 5cm), le nombre de mousses fonctionnalisés est différents selon l'expérience.

2,5 mL de para-nitrophénylphosphate sont mélangés à 22,5 mL de tampon Tris-HCl à pH=8,5. On fait circuler la solution à un débit variable entre 1 et 5 mL/min selon l'expérience faite. On prélève 200µL du mélange réactionnel du réservoir tous les x minutes et on les dépose sur une plaque à 96 puits de type CORNING. Ensuite, la plaque est analysée à l'UV-VIS en suivant la longueur d'onde de 405 nm, qui correspond à la longueur d'onde de la formation du para-nitrophénol.

Le temps de contact de la mousse avec une section est calculé selon les formules ci-dessous :

$$T_{\text{résidence total}} = T_{\text{résidence réacteur}} + T_{\text{résidence tubulaires hors réacteur}}$$

$$T_{\text{résidence réacteur}} = \frac{\text{volume réacteur}}{\text{débit}}$$

$$T_{\text{accumulée dans le réacteur}} = \frac{T_{\text{total manipulation}} \times T_{\text{résidence réacteur}}}{T_{\text{résidence total}}}$$

$$T_{\text{contact avec mousse}} = \frac{T_{\text{accumulé dans le réacteur}}}{\text{nombre de mousse}}$$

### 1.13. Réacteur à écoulement piston en flux continu : Adsorption des métaux lourds

Le système utilisé pour les tests en flux continu est composé d'un réservoir de la solution à purifier, d'un réacteur tubulaire contenant les mousses fonctionnalisées de diamètre interne 2 cm et de longueur 11,5 cm, d'un capteur de pression en sortie swagelok s transducer et d'un collecteur de fraction automatique FOXY R1 avec une capacité de 144 tubes de 5 mL, selon le schéma ci-dessous. La tuyauterie de tout le système est en PTFE et de diamètre interne 1/18".

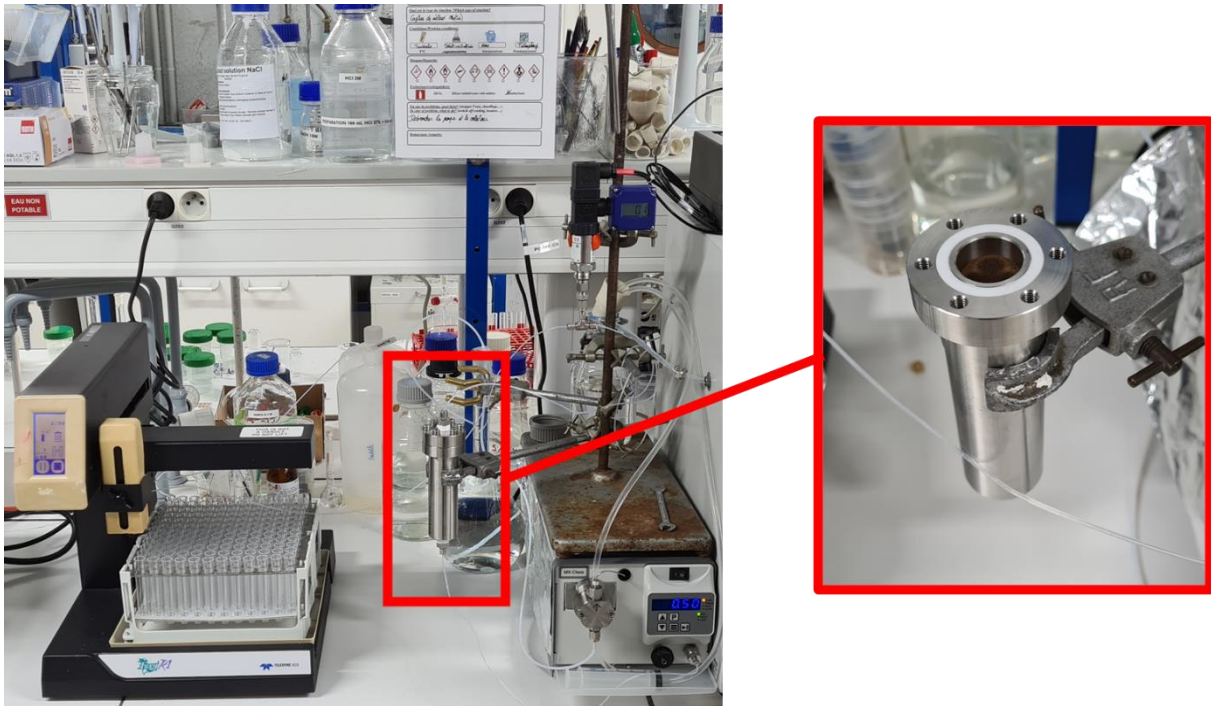


Figure 2.27 (gauche) Système complet utilisé pour l'étude de la capture d'ions métalliques ; (droite) réacteur tubulaire contenant 5 mousses de mélamine-PDA

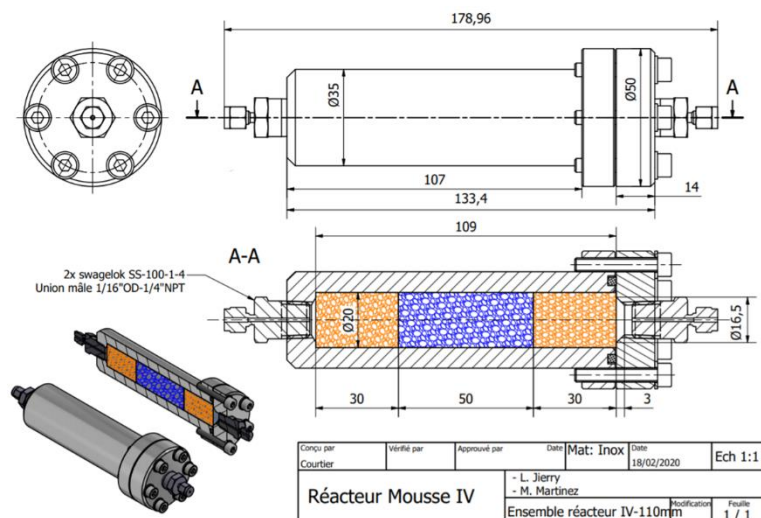


Figure 2.28. Schéma du réacteur tubulaire utilisé



### 1.13.a.- Conditions d'adsorption et désorption :

Tous les tests suivants ont été réalisés avec 5 mousses cylindriques mé@PDA (diamètre = 2 cm et hauteur = 2 cm) et de deux mousses de mélamine non fonctionnalisées (diamètre = 2 cm et hauteur = 0,5 cm), une placée en entrée et une en sortie du réacteur.

*-adsorption* : les tests d'adsorption en flux continue ont été faites à l'aide d'une solution de nitrate de plomb (et nitrate de plomb et nitrate de cuivre II) à une concentration de 0,05 mM et à pH = 4 à un débit de 0,5 mL/min. Le collecteur de fraction connecté en sortie collecte des fractions de 5 mL tous les 10 min.

*-désorption* : les tests de désorption en flux continue ont été faits à l'aide d'une solution d'acide nitrique à  $10^{-2}$  M à pH = 2 à un débit de 0,5 mL/min. Le collecteur de fraction connecté en sortie collecte des fractions de 5 mL tous les 10 min.

*-réactivation* : la réactivation se fait à l'aide d'une solution de Tris-HCl à 40 mM à pH = 8,5 à un débit de 1 mL/min pendant 1 h.

## **II. Méthodes :**

### ***II.1. Microscope électronique à balayage***

Le microscope électronique à balayage est une technique utilisée pour obtenir une image fortement agrandie de la surface des échantillons, mais aussi de la composition. Comme le nom l'indique, le microscope balaye un faisceau concentré d'électrons à haute énergie qui génère différents signaux à la surface des échantillons. Ces signaux dérivent des interactions entre les électrons et la surface de l'échantillon donnant des informations sur la composition chimique et la morphologie de l'échantillon.

#### *II.1.a. Principe :*

Dans ce type de microscopie, le faisceau d'électrons est généré en haut de la colonne par une source d'électrons. Les électrons sont émis lorsque l'énergie thermique du matériau dépasse le travail de sortie de la cathode (effet thermoïonique). La cathode est généralement un filament en tungstène et hexa borure de lanthanate, car il possède un faible travail de sortie, énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau. Ces électrons sont ensuite accélérés et attirés par l'anode. La colonne dans laquelle se trouve la cathode doit être dans un environnement dit sous vide, afin de ne pas contaminer la cathode. D'autre part, ce vide servira aussi à obtenir des images à hautes résolutions. Dans l'absence de ce vide, d'autres atomes ou molécules peuvent être présents. Cela provoquera ainsi des interactions avec les électrons émis et fera dévier le faisceau d'électrons ce qui provoquera la réduction de la qualité de l'image.

Ce faisceau d'électrons est contrôlé par des lentilles dites électromagnétiques. Ces lentilles électromagnétiques sont faites à partir de pièces métallique polaires dans lesquelles on retrouve des bobines. Et lorsqu'un courant électrique traverse les bobines, un champ magnétique est généré. Ce champ magnétique peut être contrôlé en ajustant le courant électrique traversant les bobines. Les électrons, sensibles au champ magnétique, seront alors guidés vers l'échantillon.

Il existe différentes types d'interactions possibles entre les électrons et l'échantillon, ce qui peut entraîner la génération de nombreux types d'électrons, de photons ou d'irradiations différents. Dans le cas du SEM, les deux types d'électrons utilisés pour l'imagerie sont la rétrodiffusion et les électrons secondaires.

Les électrons rétrodiffusés appartiennent au faisceau d'électrons primaires et sont réfléchis après les interactions élastiques entre le faisceau et l'échantillon. En revanche, les électrons secondaires proviennent des atomes de l'échantillon, résultat d'interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de régions plus profondes de l'échantillon, tandis que les électrons secondaires proviennent de régions de surface. Par conséquent, les électrons rétrodiffusés montrent une sensibilité élevée aux différences de numéro atomique (ce qui provoque les changements de contraste en présence de métaux lourds) et les électrons secondaires peuvent fournir des informations sur la surface.

La détection des rayons X, qui sont générés à partir de l'interaction électron-matière, est également largement utilisée pour effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon. Chaque matériau produit des rayons X qui ont une énergie spécifique ; il est possible de détecter les énergies des rayons X qui sortent d'un échantillon de composition inconnue et d'identifier tous les différents éléments qu'il contient.

Les types d'électrons mentionnés ci-dessus sont détectés par différents types de détecteurs. Pour la détection des électrons rétrodiffusés, des détecteurs à semi-conducteurs sont placés au-dessus de l'échantillon, concentriquement au faisceau d'électrons, afin de maximiser la collecte. En revanche, pour la détection des électrons secondaires, le détecteur Everhart-Thornley est principalement utilisé. Il se compose d'un scintillateur à l'intérieur d'une cage de Faraday, qui est chargé positivement et attire les électrons secondaires. Le scintillateur est ensuite utilisé pour accélérer les électrons et les convertir en lumière avant d'atteindre un photomultiplicateur pour l'amplification. Le détecteur des électrons secondaires est placé sur le côté de la chambre d'électrons, à un certain angle, afin d'augmenter

l'efficacité de détection des électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont utilisés pour former une image 3D de l'échantillon, qui est affichée sur un moniteur PC.

### *II.1.b. Méthode expérimentale*

Nos échantillons sont découpés en petits morceaux qui seront ensuite collés sur le porte-échantillon avec du ruban adhésif à double face. Une fois l'échantillon collé, il est nécessaire d'ajouter du ruban adhésif métallique sur les bords de l'échantillon dans le but d'éviter une accumulation d'électrons au sein du matériau qui peut être endommagé.

Une fois l'échantillon préparé, il est introduit dans un microscope électronique à balayage à ultra-haute résolution (résolution 1,0 nm/15 Kv) modèle SU8010 HITACHI 3.



**Figure 2.29.** Vue générale : Microscope électronique à balayage à ultra-haute résolution SU8010 HITACHI 3.

## II.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit

L'ICP-AES est une technique d'analyse qualitative et quantitative élémentaire. L'analyse ICP-AES mesure les radiations émises par des atomes excités ou ionisés. Chaque rayonnement émis est spécifique à un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration.

### II.2.a. Principe

Un spectromètre d'émission atomique à plasma induit est composé d'une torche en quartz, par laquelle un gaz passe à travers. Dans le cas de l'ICP-AES, c'est en général de l'argon. Cette torche est enroulée par une bobine dite de travail qui, lorsqu'elle est soumise à un courant, génère un champ magnétique d'une radiofréquence entre 27 et 40 MHz. La génération de plasma est le résultat de la résistance des électrons à se déplacer avec le champ magnétique circulaire généré. La flamme générée par le plasma, peut atteindre des températures de 10 000 K. Elle est capable d'évaporer, atomiser et exciter les métaux.

Les échantillons sont introduits dans un nébuliseur analytique où ils sont transformés en brouillard et mélangés avec le gaz utilisé pour le plasma. Une fois prêt, l'échantillon est introduit à l'intérieur du plasma. L'échantillon entre immédiatement en collision avec les électrons et les ions chargés et est lui-même décomposé en ions chargés. Les différentes molécules excitées retournent à leur état fondamental en libérant des photons de longueurs d'onde différentes. Ces photons sont amplifiés par une série de miroirs puis envoyés vers un détecteur de type « transfert de charges » plus connu par ces sigles en anglais CCD (Charge Coupled Device) qui permet d'analyser de façon simultanée les différentes longueurs d'ondes. Chaque longueur d'ondes étant caractéristique d'un élément, elle permet de faire des analyses très rapides. Il est important de dire que l'intensité du signal obtenu est proportionnelle à la quantité d'éléments analysés. Il est donc possible de tracer des courbes de calibrations pour chaque élément et de déterminer par interpolation la concentration d'un élément par rapport à l'intensité du pic obtenu.

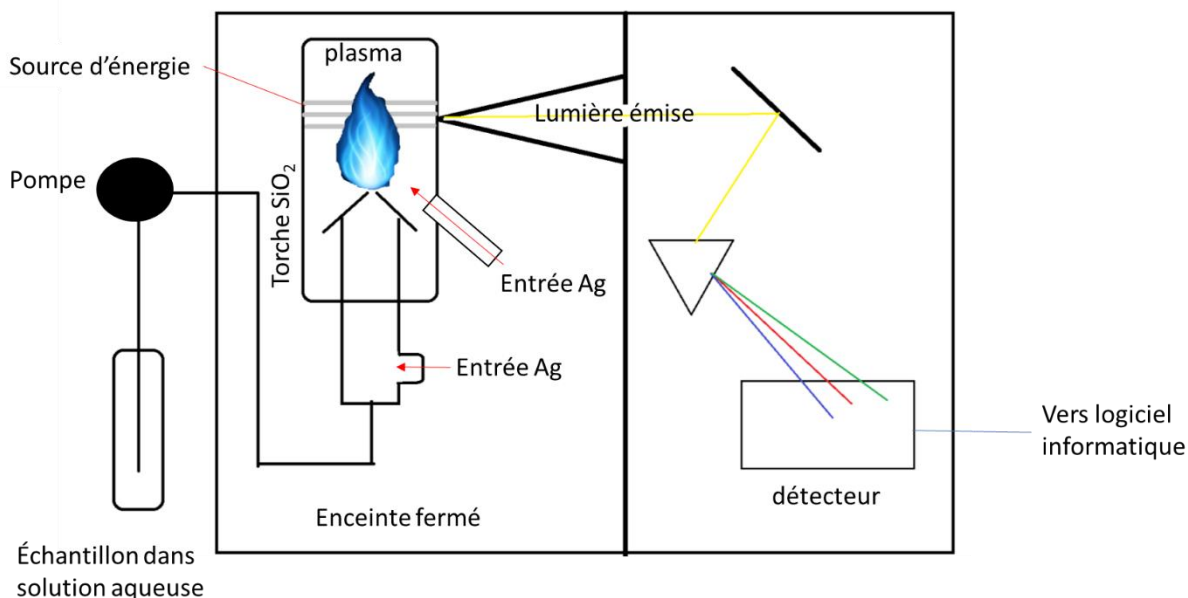


Figure 2.30. Schéma du fonctionnement d'un spectromètre ICP-AES

### II.2.b. Méthode expérimentale :

*-Quantification de Si :* Un morceau d'échantillon est préalablement pesé et dissout dans une solution acide de HF concentrée. Puis l'échantillon est dilué. Il est nécessaire de faire une courbe d'étalonnage de l'ion analysé avant chaque analyse d'échantillon. La solution diluée du matériau dans HF est finalement analysée à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique à plasma induit à visée axiale modèle Variant 720 ES Instrument.

*-Quantification des différents ions métalliques :* Un prélèvement de x mL a été fait à partir des solutions récupérées par le collecteur. Le prélèvement est pesé, puis 50  $\mu$ l d'acide nitrique (69%) sont ajoutés à la solution et finalement de l'eau milliQ est ajoutée jusqu'à compléter 5g. Les dilutions sont faites pour que la solution diluée contienne entre 2 et 5 ppm de métaux. Les solutions sont finalement analysées à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique à plasma induit à visée axiale modèle Variant 720 ES Instrument



**Figure 2.31.** Vue générale d'un spectromètre par torche à plasma modèle Variant 720 ES instrument.

### II.3. Spectrométrie photo électronique X :

La spectrométrie XPS est une technique élémentaire qui permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence des éléments se trouvant à la surface d'un matériau. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est spécifique à chaque élément du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et l'hélium, ce qui permet l'identification de chaque atome du tableau périodique. De plus, la distribution en énergie des électrons de valence permet de remonter à la nature des liaisons chimiques.

#### II.3.a. Principe

Cette méthode d'analyse consiste à irradier un matériau par des rayons X, ce qui entraîne l'éjection d'un photoélectron d'une orbitale donnée. Cet électron est collecté et sélectionné par l'analyseur et comptabilisé par un détecteur. La grandeur physique mesurée est l'énergie cinétique du photoélectron.

La loi de conservation d'énergie s'écrit :

$$h\nu = E_c + E_L$$

Avec  $h\nu$  l'énergie du photon incident,  $E_L$  l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré,  $E_c$  l'énergie cinétique des photoélectrons.

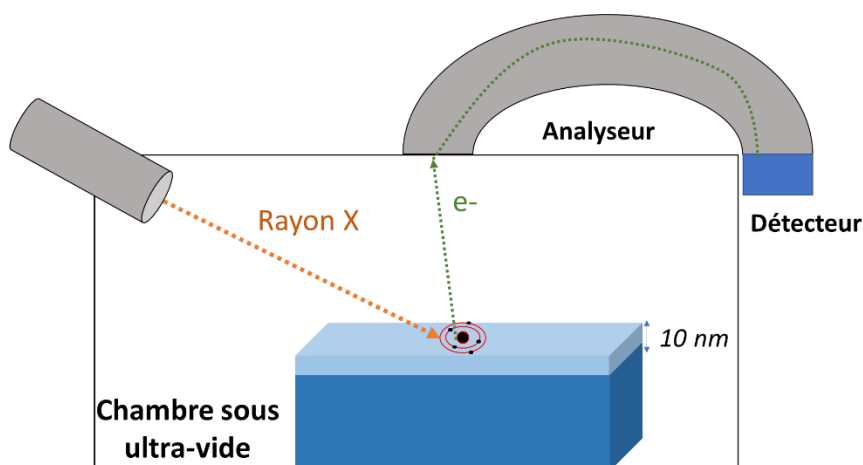


Figure 2.32. Schéma simplifié de l'instrumentation XPS

Les photoélectrons sont émis depuis l'échantillon, l'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée. Il est possible de remonter à l'énergie de liaison par la formule précédemment mentionnée et qui est une donnée caractéristique d'un élément chimique et qui est fonction de l'environnement atomique ou moléculaire de cet élément. Il est possible de tracer le spectre du nombre des photoélectrons émis en fonction de l'énergie de liaison calculée à partir de l'énergie cinétique mesurée. Par conséquent, les pics obtenus correspondent à l'émission des photons incidents selon l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur, cela nous permettra de déterminer la nature de l'atome. Les petits déplacements de ces pics correspondent à la variation d'énergie entre couches de valence et peut apporter des informations sur l'environnement de l'atome (degré d'oxydation par exemple). Afin de mieux observer ces déplacements, une deuxième analyse à haute résolution est faite pour déterminer l'état de liaison lorsque nous utilisons des balayages étroits à une résolution d'énergie plus élevée.

### II.3.b. Méthode expérimentale

Un spectromètre de photoélectrons SES-2002 VG SCIENTA utilisant un rayonnement X monochromatique Al K $\alpha$  (1486,6 eV) et opérant 420W (14 kV, 30 mA) a été utilisé pour nos analyses de surfaces. Les photoélectrons émis ont été collectés à un angle de décollage de 90° depuis la surface de l'échantillon (mousse comprimée) avec détection d'électrons en mode énergie constante de l'analyseur. Les signaux à large spectre de balayage ont été enregistrés avec une énergie de passage de 500 eV. Pour l'obtention des spectres de hautes résolutions (C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub>) l'énergie de passage a été réglée à 100 eV. La surface analysée est approximativement de 24 mm<sup>2</sup> et la pression de la chambre pendant l'analyse était de 10<sup>-9</sup> mbar. Les spectres ont été soumis à une ligne de base de Shirley et l'ajustement des pics a été réalisé avec des composantes Gaussiennes-Laurentienne en utilisant le logiciel casaXPS. La composition de surface exprimée en % atomique a été déterminée à l'aide des aires de pic intégrées de chaque composant et en tenant compte du facteur de transmission du spectromètre, du libre parcours moyen (environ 30 Å) et des facteurs de sensibilité au champ de chaque atome (C<sub>1s</sub> : 1, O<sub>1s</sub> : 2.93, N<sub>1s</sub> : 1.80)

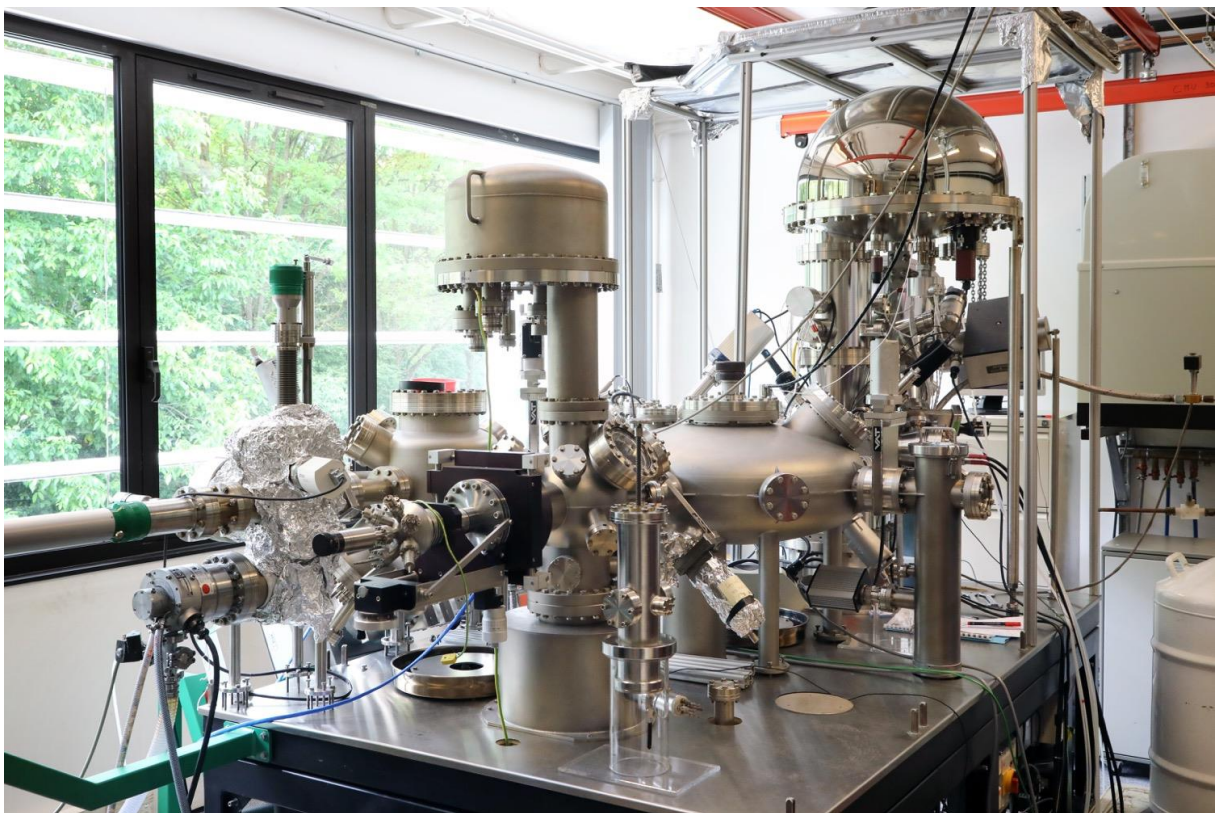


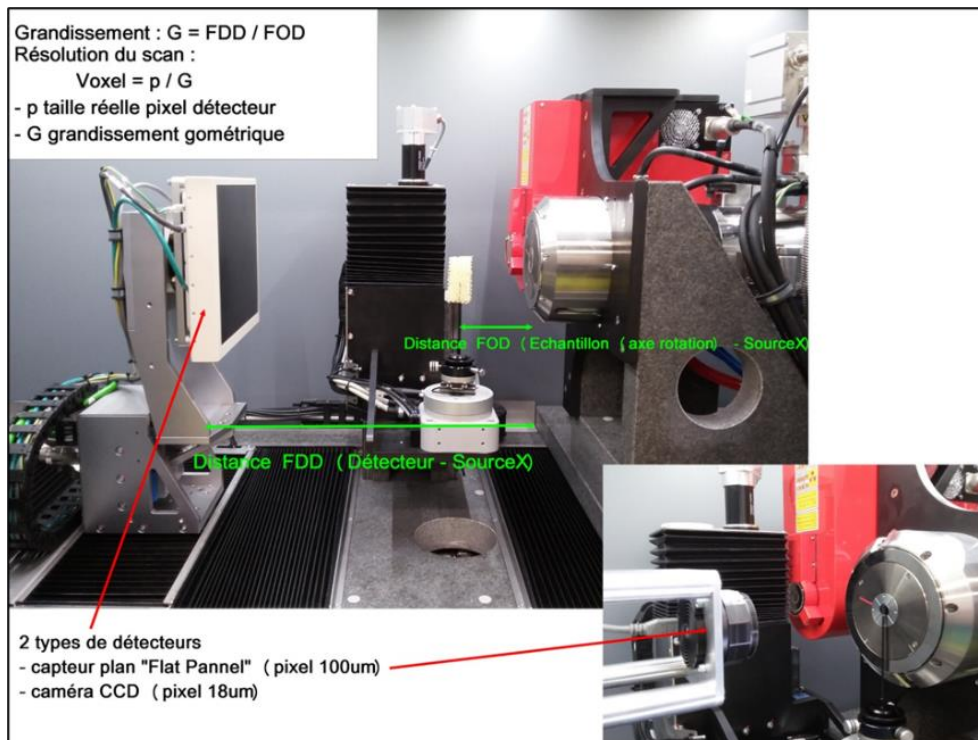
Figure 2.34. Vue générale d'un spectromètre de photoélectrons SES-2002 VG SCIENTA

#### II.4. Tomographie au Rayon X :

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet à trois dimensions. Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, par enregistrement avec des détecteurs du rayonnement transmis après traversée d'un objet.



**Figure 2.35.** Vue générale : (gauche) ordinateur utilisé pour la gestion du tomographe ; (droite) cabine (radio-protection contre les rayonnements ionisants)



**Figure 2.36.** Vue générale de l'intérieur de la cabine

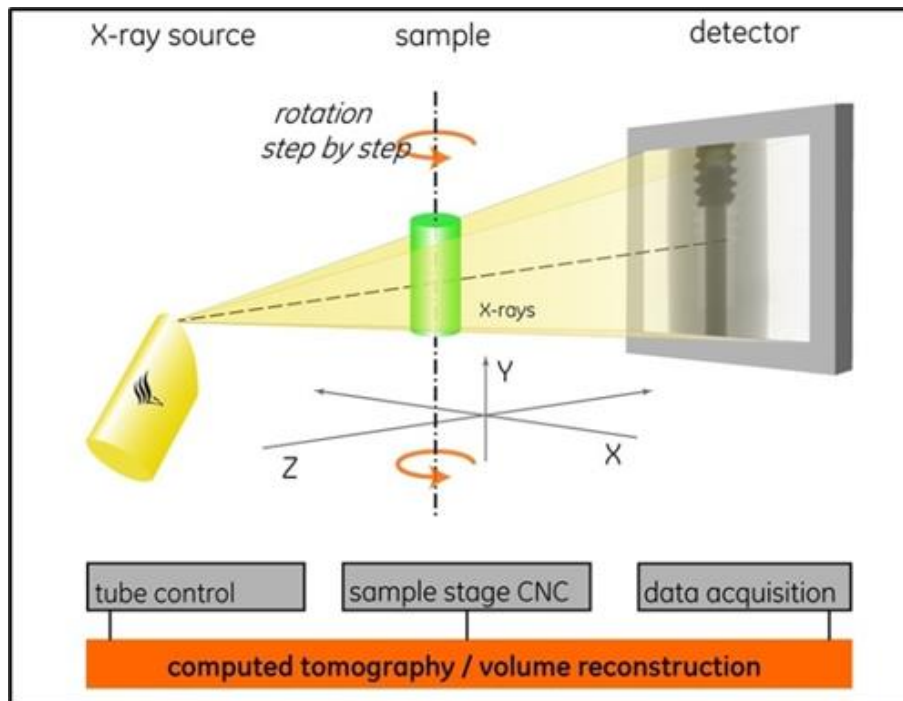


### II.4.a. Principe

La tomographie à rayons X est basée sur la loi de Beer-Lambert qui donne, pour un faisceau d'énergie de photon, le nombre de photon transmis ( $N_t$ ) en fonction du nombre de photon incidents ( $N_i$ ). Le rapport entre les deux dépend du coefficient d'absorption du matériau à analyser ( $\mu_{\text{matériau}}$ ) et du trajet ( $L$ ) parcouru par le faisceau :

$$\frac{N_t}{N_i} = e^{-\int \mu(L) dL}$$

Mais le coefficient d'absorption peut être variable le long du trajet, d'où l'utilisation de  $\mu(L)$ . Et cette différence est à l'origine du contraste détecté en radioscopie. Le détecteur qui se trouve derrière l'échantillon reçoit un nombre de photons dépendant du chemin traversé. L'utilisation des projections de  $\mu$  permet d'obtenir le volume en 3D de l'échantillon par reconstruction d'un moyen algorithmique.



**Figure 2.37.** Schéma représentant l'acquisition de différentes images (x,z) sur y

La tomographie d'absorption de rayons X combine les informations d'un grand nombre de radiographies. Chaque radiographie est réalisée d'un angle différent de l'échantillon par rapport à la source du rayon X et du détecteur.

La taille de l'échantillonnage 3D est donc conditionnée par le système d'imagerie. Le volume élémentaire autour de chaque point reconstruit est appelé « voxel », ce qui correspond au pixel en 3D. Il est donc possible de descendre à des résolutions latérales inférieures au  $\mu\text{m}$ .

### *II.4.b. Méthode expérimentale*

Nos analyses ont été faites à l'aide d'un tomographe à rayon X EasyTom150/160. Au cours de ma thèse nous avons fait différentes analyses en tomographie RX. Il a donc été choisi différentes résolutions en fonction des détails que l'on souhaite observer. Cela conditionne le volume imagé (cylindre de Diamètre= $\sim 2000 \times$ Résol, Hauteur= $\sim 1500 \times$ Résol). La taille maximale de l'échantillon admissible (environ 3 fois le diamètre du volume imagé) doit être également prise en compte.

L'échantillon est collé sur la platine de rotation à l'aide d'une colle thermo fusible puis centré sur l'axe de rotation. Pour nos analyses, et généralement pour les polymères, nous avons choisi des énergies des rayons X entre 70kV et 90kV et l'intensité du faisceau X est choisie en fonction de la résolution.

Les paramètres de résolution et de faisceau de rayons X étant fixés, il est ensuite nécessaire de déterminer les paramètres du scan. Ces paramètres sont le nombre de projections durant le scan (typiquement de 1000 à 2000), la cadence d'images (image/seconde) du détecteur et le nombre d'images acquises par projection (moyennage pour la réduction du bruit). Ces 3 paramètres conditionnent la durée du scan (de 30minutes à 8 heures).

Pour les tomographies de longues durées, à la fin du scan, le tomographe reprend 32 images (répartis sur 360°) de l'échantillon. Ces 32 projections sont comparées aux projections durant le scan (à ces mêmes positions) pour faire une correction de bouger du spot de rayons X durant le scan.

Puis, le scan étant réalisé, le volume est reconstruit par un algorithme de rétro-projection filtrée (logiciel RXSolutions Xact). L'observation et l'analyse de l'échantillon reconstruit est réalisé sur un logiciel dédié VGStudio Max.

## II.5. Spectroscopie UV-VIS

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

### II.5.a. Principe :

Une onde électromagnétique est associée à une énergie portée par des photons dépendant de sa longueur d'onde. Les énergies des ondes électromagnétiques dans la région de longueur d'onde de l'UV-visible sont suffisantes pour exciter les électrons d'une molécule et favoriser leur transition de l'état fondamental à l'état excité. Le principe de ce type de spectroscopie repose sur la capacité des molécules portant des groupes photosensibles, les chromophores, à subir des transitions électroniques. En effet, lorsqu'une molécule contenant des électrons  $\pi$  ou des électrons sans liaison est exposée à la lumière ayant une énergie qui correspond à une éventuelle transition électronique au sein de la molécule, une partie de l'énergie lumineuse (photons) sera absorbée et déclenchera le déplacement de l'électron de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) vers la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Les molécules de type chromophores sont sensibles à des énergies d'excitation spécifiques et donc à des longueurs d'onde spécifiques, différentes des types de transitions peuvent être observés ( $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\sigma^*$ ,  $\sigma-\sigma^*$ ) résultant ainsi dans différents profils d'absorption. Un spectrophotomètre optique enregistre les longueurs d'onde à laquelle l'absorption se produit pour un échantillon donné, ainsi que le degré d'absorption à chaque longueur d'onde, résultant ainsi en un spectre présentant l'évolution de l'absorbance ( $A$ ) en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance obtenue peut être liée à la concentration de l'échantillon par la loi de Beer-Lambert:

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Avec  $I_0$  et  $I$  les intensités des radiations incidentes et transmises respectivement,  $l$  (cm) la longueur de la cuve,  $C$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) la concentration molaire de l'espèce analysée et  $\varepsilon$  ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) le coefficient d'extinction molaire de l'espèce analysée.

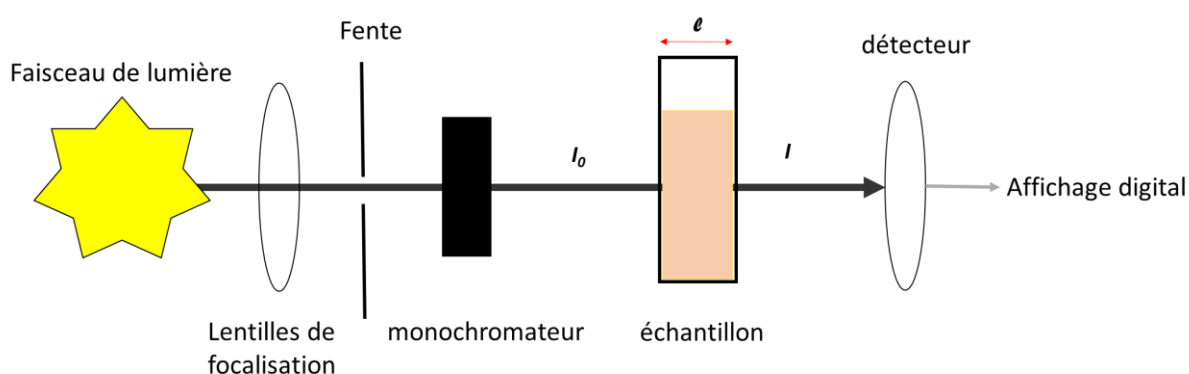


Figure 2.38. Schéma de principe du spectromètre UV-Visible monofaisceau

### II.5.b. Méthode expérimentale :

Pour le suivi cinétique de la formation du para-nitrophénol, nous avons utilisé des plaques Corning de 96 puits de capacité maximale de 250  $\mu$ L et spéciales UV. Les analyses ont été faites à l'aide d'un lecteur de microplaques FLX-Xenius, SAFAS, MONACO à 405 nm.



**Figure 2.39.** (gauche) Photographie d'un lecteur de microplaques FLX Xenius SAFAS MONACO ; (droite) plaque Corning 96 puits spéciale UV.

## II.6. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La RMN est une technique qui permet de déterminer la structure moléculaire d'un échantillon organique. L'échantillon est placé dans un champ magnétique statique intense (voir Figure 2.40). Les molécules de cet échantillon sont soumises à un champ magnétique appliqué qui provoque une perturbation des atomes considérés. L'application de ce champ de radiofréquence choisie est de courte durée, quelques microsecondes. Les noyaux génèrent à leur tour un micro-champ magnétique qui sera capté par une bobine réceptrice. Ces données sont transformées en signal. Ce signal est ensuite transformé en spectre RMN.

### II.6.a. Principe

La résonance magnétique nucléaire est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbés l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules.

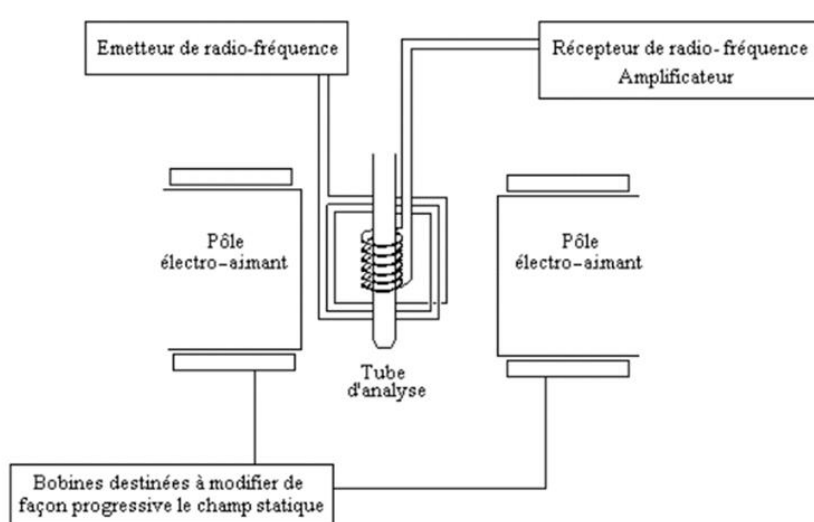


Figure 2.40. (gauche) Schéma représentant le fonctionnement d'un spectromètre RMN; (droite) photographie Brücker Advance III HD 400MHz

### II.6.b. Méthode expérimentale

Les échantillons analysés par RMN du proton ont été dissous dans du  $\text{CDCl}_3$  à 298 K et analysés à l'aide d'un Brücker Advance III HD 400 MHz.

### **II.7. Rhéologie des solides : essai de compression/décompression de déformation plan et module de Young.**

Cette technique permet de déterminer le comportement élastique et de viscosité du matériau. L'échantillon est comprimé entre deux plateaux de compression. Lors de la déformation une contrainte s'applique sur le matériau. Cette contrainte appliquée est suivie en fonction de la déformation, qui nous permettra de déterminer le module de Young qui caractérise l'élasticité du matériau.

#### *II.7.a. Principe*

Lorsqu'un corps est soumis à une force extérieure il subit en général une déformation. Si cette dernière disparaît lorsque la force est supprimée, la déformation subie est qualifiée de réversible. La réversibilité de la déformation est nommée élasticité et on considère que tout matériau connaît une limite de déformation en dessous de laquelle il est élastique. Le comportement idéal d'un matériau élastique est indépendant du temps. En réponse à une contrainte (correspondant au rapport de la force appliquée à une surface donnée) à n'importe quelle vitesse de déformation, le matériau se déforme de façon proportionnelle. Dans le cas d'une elongation uni axiale, contrainte et déformation sont reliées par la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

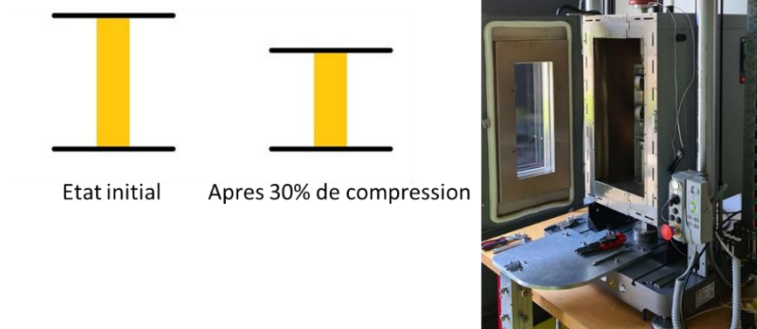
D'où E correspond au module de Young et  $\varepsilon$  l'allongement relatif.

Le Module de Young ou module d'élasticité caractérise la raideur du matériau. A contrainte égale, un matériau à module de Young élevé subira une déformation plus faible qu'un matériau ayant un module d'élasticité petit.

Pour déterminer le module de Young d'un matériau, on réalise un essai de compression ou traction, on enregistre la courbe contrainte = f(déformation). La pente de la courbe dans sa partie linéaire correspond au module d'élasticité en compression du matériau.

### II.7.b. Méthode expérimentale

Les tests de compression/détente ont été faits à l'aide d'un Instron ElectroPuls E3000 avec un capteur de force de sensibilité maximale de 100N. Les échantillons sont placés entre deux plaques. Une reliée au capteur de force et qui sera fixe, et une deuxième qui sert comme plaque de compression qui se déplace par rapport à la déformation du matériau désiré par l'utilisateur. Il est donc nécessaire de bien connaître la section en contact avec les plaques et la hauteur qui correspond à la limite de déformation du matériau (100% de déformation). Les échantillons ont subi une déformation de 30% à 0,2 mm/s avec retour à la position initial du plateau en mouvement. Cela est répété 6 fois pour éliminer l'effet de Mullins et autres effets des premiers chargements.

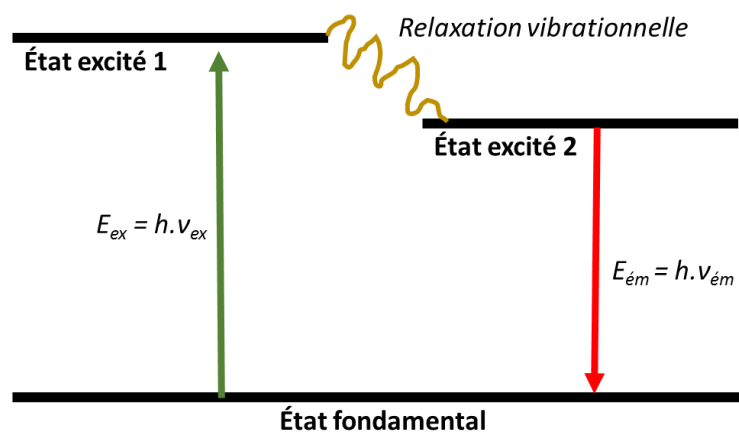


**Figure 2.41.** (gauche) Schéma représentant la compression de la mousse; (droite) photographie Instron ElectroPuls E3000

## II.8. Microscopie confocale à balayage laser :

### II.8.a. Principe

La microscopie confocale à balayage laser repose sur la propriété de fluorescence des molécules. Les molécules dites fluorescentes ont la capacité d'absorber des photons et de les réémettre à une longueur d'onde différente selon le diagramme de Jablonski schématisé dans la figure 2.31. Lorsqu'une molécule fluorescente est soumise à une excitation à une longueur d'onde donnée, cette molécule se trouve dans un état vibrationnel excité. Par relaxation vibrationnelle une partie de l'énergie précédemment absorbée est perdue. Ainsi l'état excité de la molécule est moins élevé que précédemment. Le retour à l'état fondamental est associé alors par une libération d'énergie plus faible que l'énergie utilisée pour l'excitation qui se traduit par l'émission de l'énergie sous une longueur d'onde plus élevée que celle de l'excitation.



**Figure 2.42.** Diagramme de Jablonski : (à gauche) absorption de l'énergie lumineuse de la molécule fluorescente pour être dans un état excité 1 et par relaxation vibrationnelle une perte d'énergie de la molécule se retrouve dans un état excité 2 inférieur au premier (à droite) transition électronique faisant passer la molécule de l'état excité 2 à l'état fondamental

Dans un microscope confocal à balayage laser un faisceau laser est dirigé sur un point précis, qu'on nomme point focal, de l'échantillon à l'aide d'un microscope épi-fluorescent. Lors de cette étape l'échantillon génère une fluorescence en dehors du plan focal. Afin d'éliminer cette fluorescence un diaphragme qui fait office de filtre et appelé « pinhole » est placé en amont du détecteur et laisse passer seulement la fluorescence en provenance du point focal.



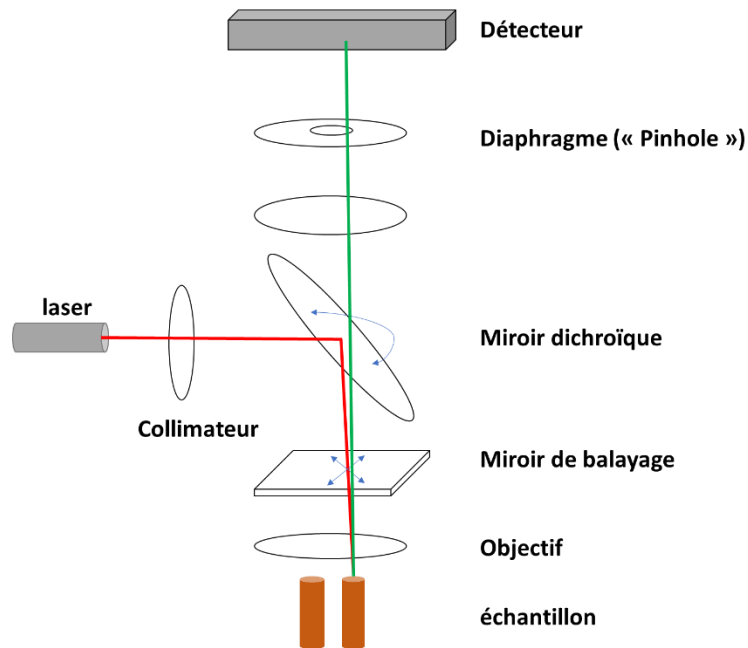


Figure 2.43. Schéma de principe d'un microscope confocale à balayage laser

Le microscope permet de faire un déplacement d'un point focal sur un plan  $(x,y)$  de la surface de l'échantillon et ainsi il est possible d'obtenir une image sur le plan  $(x,y)$ . Ce déplacement du point focal se fait à l'aide de différents miroirs sur le trajet du laser. De plus, il est possible de faire des déplacements sur différents plans selon un axe  $z$  perpendiculaire et vertical par rapport à  $(x,y)$ . Il est possible ainsi d'obtenir des images  $(x,y)$  sur différents plans focaux selon  $z$ . Il est possible de reconstruire des structures en 3D à l'aide de logiciels de traitement d'images.

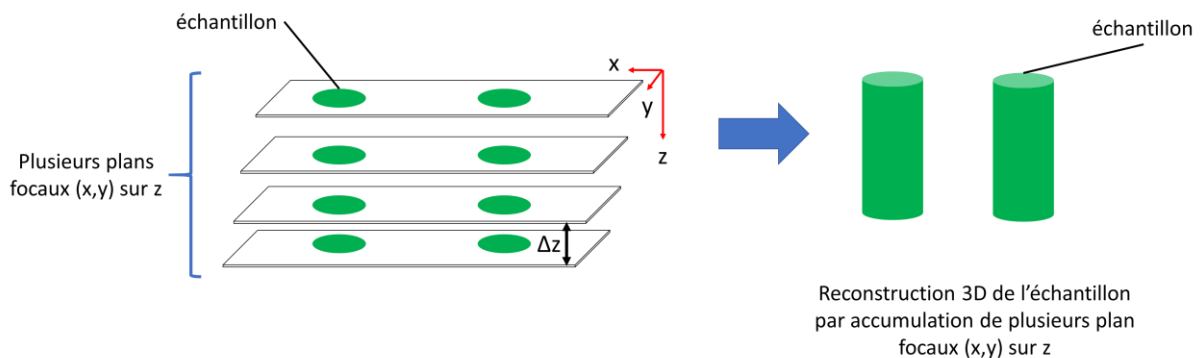


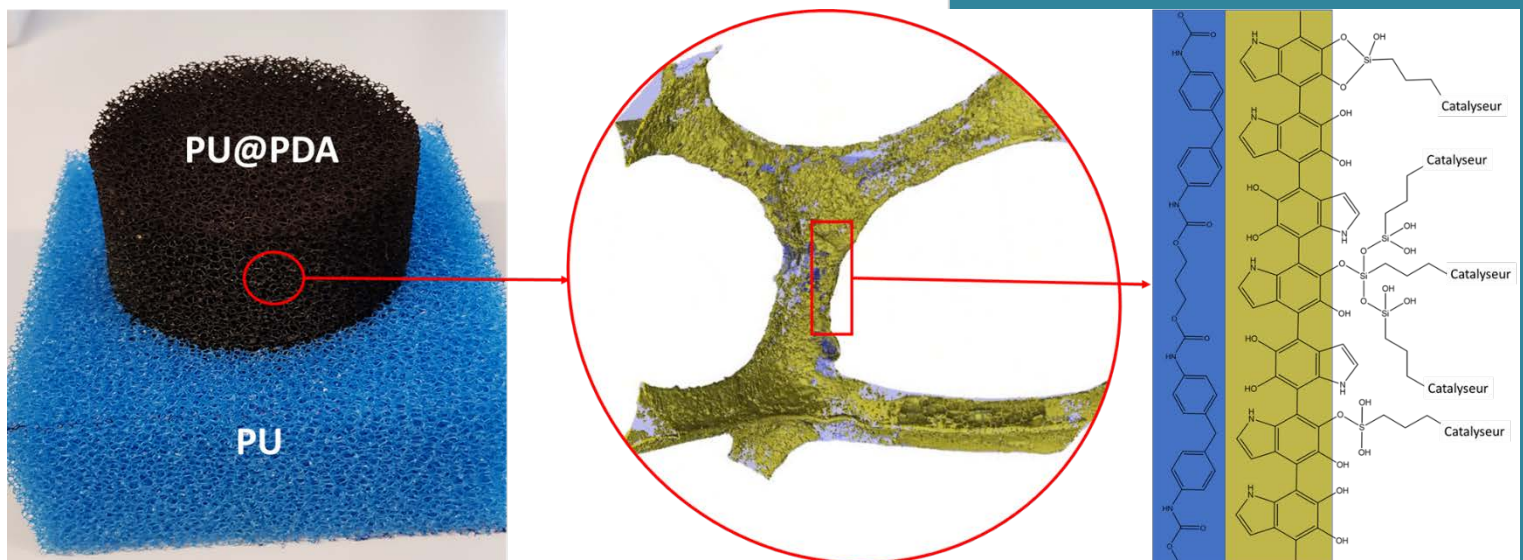
Figure 2.44. Principe de reconstitution d'images en 3D. (gauche) Une image numérique  $(x,y)$  est réalisée à différentes hauteurs en  $z$  avec un pas de déplacement constant  $\Delta z$  et (droite) l'image en 3D est reconstituée par la somme de ces plans

### II.8.b. Méthode expérimentale :

Une fine rondelle de mousse ( $D = 2$  cm et  $h = 0,5$  cm) pulvérisée par le composé Rhodamine-Si est placée entre 2 lamelles de verre ( $60 \times 25$  mm) et aux extrémités des lamelles nous avons ajouté du papier adhésif afin de garder l'échantillon immobile. L'échantillon est analysé à l'aide d'un microscope confocal de chez ZEISS modèle LSM 710. La longueur d'excitation de la Rhodamine utilisé est de 541 nm, et une plage de 566 à 703 nm (572 nm) a été utilisée pour récupérer l'émission ressortant de l'échantillon à l'aide d'un détecteur PMT

# Chapitre 3

## ***Développement d'un procédé de préparation « ultrarapide » de mousses polymères catalytiques par pulvérisation. Applications à la réaction d'acylation des alcools***





## Table des matières

<b>I. Contexte, état de l'art et objectifs du projet présenté dans ce Chapitre 3.....</b>	<b>82</b>
<b><i>I.1. Contexte.....</i></b>	<b>82</b>
<b><i>I.2. Etat de l'art – réduction de la durée de déposition de la PDA.....</i></b>	<b>84</b>
<b><i>I.3. Objectifs du projet et cahier des charges.....</i></b>	<b>85</b>
<b>II. Description du dispositif de pulvérisation et des systèmes modèles.....</b>	<b>86</b>
<b><i>II.1. Le dispositif de pulvérisation .....</i></b>	<b>86</b>
<b><i>II.2. Les mousses polymères modèles utilisées.....</i></b>	<b>87</b>
<b>III. Déposition de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation .....</b>	<b>88</b>
<b><i>III.1. Mise en place de l'échantillon de mousse dans l'enceinte du dispositif de pulvérisation ....</i></b>	<b>88</b>
<b><i>III.2. Premiers essais de dépôt de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation ...</i></b>	<b>90</b>
<b><i>III.2.a. Observation d'une mousse modèle revêtue de PDA par tomographie X et comparaison avec une mousse nue.....</i></b>	<b>90</b>
<b><i>III.2.b. Observation d'une mousse modèle revêtue de PDA par microscopie électronique et comparaison avec une mousse nue.....</i></b>	<b>92</b>
<b><i>III.2.c. Observation d'une mousse modèle revêtue par une forte quantité de PDA par microscopie électronique. Application de la pulvérisation de PDA pour la préparation de mousse à effet retardateur de flamme.....</i></b>	<b>93</b>
<b><i>III.3. Conclusion sur les premiers essais de formation de la PDA à la surface de mousses polymères modèles.....</i></b>	<b>94</b>
<b>IV. Optimisation du dépôt de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation .....</b>	<b>95</b>
<b><i>IV.1. Description du programme de pulvérisation utilisé .....</i></b>	<b>95</b>
<b><i>IV.2. Variation des conditions expérimentales pour permettre le dépôt d'un revêtement intégral de PDA à la surface des mousses modèles .....</i></b>	<b>95</b>
<b><i>IV.2.a. Variation du pH de la solution de DA par la variation du tampon.....</i></b>	<b>96</b>
<b><i>IV.2.b. Variation de la concentration en dopamine (DA).....</i></b>	<b>97</b>
<b><i>IV.2.c. Variation du ratio molaire dopamine/NaIO<sub>4</sub>.....</i></b>	<b>98</b>
<b><i>IV.2.d. Variation du débit des solutions de DA et NaIO<sub>4</sub> pulvérisées.....</i></b>	<b>99</b>
<b><i>IV.2.e. Changement de mousse à taille de pores différents .....</i></b>	<b>99</b>
<b><i>IV.3. Protocole de pulvérisation optimisé permettant l'obtention d'une mousse polymère modèle entièrement recouverte de PDA en un minimum de temps. Comparaison par rapport au protocole par trempage.....</i></b>	<b>101</b>
<b>V. Caractérisation d'une mousse polymère modèle revêtue de PDA par pulvérisation.....</b>	<b>103</b>
<b><i>V.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....</i></b>	<b>103</b>
<b><i>V.2. Caractérisation par tomographie à rayons X.....</i></b>	<b>104</b>
<b><i>V.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....</i></b>	<b>105</b>
<b><i>V.4. Caractérisation mécanique des mousses revêtues de PDA déposée par pulvérisation.....</i></b>	<b>106</b>

<b>VI. Immobilisation d'un catalyseur organique sur un revêtement de PDA déposé par pulvérisation à la surface d'une mousse polymère modèle.....</b>	<b>108</b>
<b>VI. 1. Motivations pour le choix du catalyseur à greffer en surface de la mousse.....</b>	<b>108</b>
VI.1.a. Engagement dans le cadre d'un projet de recherche collaboratif entreprise (PRCE) soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). ....	108
VI.1.b. La DMAP, un organocatalyseur particulièrement versatile mais toxique et non-biodégradable. ....	108
<b>VI.2. Synthèse d'un dérivé de type DMAP « greffable » par pulvérisation à la surface d'une mousse polymère préalablement revêtue de PDA. ....</b>	<b>110</b>
<b>VI.3. Immobilisation d'un dérivé de type DMAP à la surface de PU@PDA par pulvérisation. ....</b>	<b>112</b>
VI.3.a. Caractérisation de la mousse PU@PDA@DMAP .....	113
<b>VII. Utilisation de la mousse PU@PDA@DMAP en catalyse.....</b>	<b>115</b>
<b>VII.1. Evaluation des performances catalytiques de la mousse PU@PDA@DMAP .....</b>	<b>115</b>
VII.1.a. Mode opératoire et conditions réactionnelles. ....	115
VII.1.b. Conversion de l'alcool benzylique en fonction du temps et répétabilité.....	116
VII.1.c. Analyse morphologique et mécanique de la mousse après réactions.....	116
VII.1.d. Conclusion et comparaison avec la mousse PU@PDA@DMAP préparée par trempage.....	118
<b>VIII. Immobilisation d'un biocatalyseur par pulvérisation à la surface des mousses PU@PDA .....</b>	<b>119</b>
<b>VIII. 1. Motivations pour le choix du biocatalyseur à greffer en surface de la mousse.....</b>	<b>119</b>
<b>VIII.2. Différentes méthodes d'immobilisation des enzymes .....</b>	<b>120</b>
<b>VIII.3. La phosphatase alcaline, une enzyme modèle robuste .....</b>	<b>122</b>
VIII.3.a. Réaction modèle utilisée pour caractériser l'activité de la phosphatase alcaline .....	123
<b>VIII. 4. Immobilisation de la PA par pulvérisation à la surface de PU@PDA.....</b>	<b>123</b>
VIII.4.a. Stratégie et Procédé d'immobilisation de la PA par pulvérisation.....	123
VIII.4.b. Caractérisation de la surface de la mousse PU@PDA@PA par MEB.....	124
VIII.4.c. Importance du lavage du matériau enzymatique après fonctionnalisation .....	125
<b>VIII.5. Evaluation des performances catalytiques de la mousse PU@PDA@PA .....</b>	<b>125</b>
VIII.5.a. Cinétique de la réaction modèle.....	125
VIII.5.b. Test de relargage d'enzyme depuis PU@PDA@PA vers le milieu réactionnel.....	126
VIII.5.c. Répétabilité en présence de la mousse PU@PDA@PA.....	127
VIII.5.d. Détermination de la quantité de PA active à la surface d'une mousse modèle de PU@PDA@PA.....	127
VIII.5.e. Stabilité du revêtement lors d'un long stockage.....	128
<b>IX. Conclusion.....</b>	<b>129</b>
<b>X. Bibliographie.....</b>	<b>130</b>

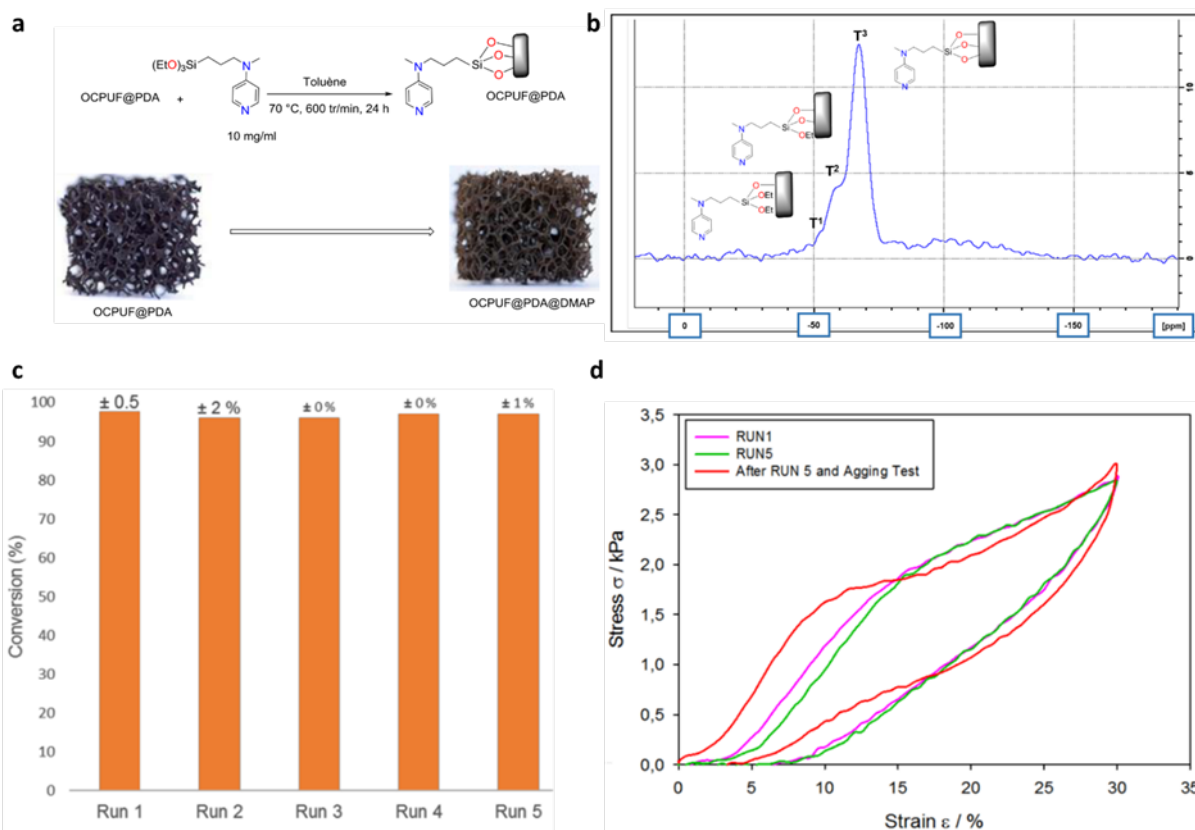


## **I. Contexte, état de l'art et objectifs du projet présenté dans ce Chapitre 3**

### ***I.1. Contexte***

Au cours de mon projet doctoral (2018 - 2021), je me suis également investi dans celui du doctorant Ahmed AIT KHOUYA (2017 - 2020) encadré et co-encadré par les professeurs Vincent RITLENG (UMR 7042) et Loïc JIERRY (UPR 22), respectivement. Cette thèse s'inscrivant dans le cadre d'un projet de recherche collaboratif avec l'entreprise ADISSEO et soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet portait l'acronyme « POLYCATPUF » (2016-2021) et avait pour objectif de démontrer qu'il était possible d'utiliser un revêtement de type polydopamine déposé à la surface de mousses en polyuréthane (PU) pour y greffer des catalyseurs organométalliques et organiques. Le choix de ces catalyseurs étant guidé par la volonté d'illustrer toute la potentialité de ces nouveaux types de supports catalytiques dans plusieurs étapes de la production de l'acétate de rétinol produit actuellement par ADISSEO.

J'ai apporté une contribution significative à ce projet (caractérisation chimique, morphologiques et mécaniques des mousses catalytiques, participation aux réunions d'avancement de ce projet) mais par soucis de clarté, celle-ci ne sera pas décrite dans ce manuscrit. Le Dr. AIT KHOUYA (thèse soutenue le 29 Juin 2020) a montré qu'il était possible de déposer un film de polydopamine à la surface de mousses en polyuréthane par un procédé classique de trempage (Figure 3.1). Ce procédé conduit à l'augmentation massique de 5% de la masse initiale de la mousse. Une des transformations chimiques particulièrement visées concerne l'acétylation d'alcools réalisée en présence de d'anhydride acétique et catalysée par la diméthylaminopyridine (DMAP). Cet organocatalyseur est une poudre pulvérulente corrosive et toxique nécessitant des conditions sécurisées de manipulation ainsi que la nécessité d'un traitement adéquat en fin de réaction. Ainsi un dérivé de DMAP possédant une fonction chimique triéthoxysilane (TES)<sup>1</sup> a été greffé de façon covalente à la surface de la polydopamine, également via un procédé de trempage (noté DMAP-TES sur la Figure 3.1 ci-dessous). La préparation de cette mousse catalytique modifiée par de la DMAP requière donc deux étapes de trempage nécessitant 40 heures de mise en contact d'une mousse polymère dans des solution adéquates. Cependant, cette durée ne prend pas en compte les deux étapes de séchage à 80°C sous atmosphère contrôlée après le premier trempage permettant la déposition de la PDA et le second pour la condensation du dérivé DMAP<sup>2</sup>. Chacune de ces étapes de séchage requière 12 heures, ce qui porte à 64 heures la durée cumulée de préparation des mousses en polyuréthane modifiée en surface par la DMAP. Si on tient compte du temps nécessaire à la mise en place et aux traitements des deux étapes successives, on peut globalement affirmer qu'une semaine est nécessaire pour la préparation de telles matériaux catalytiques à l'échelle d'un laboratoire de recherche.



**Figure 3.1.** (*haut*) Représentation schématique de la préparation de mousses en polyuréthane modifiée par la polydopamine et un dérivé de DMAP ; (*a*) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par la DMAP modifiée par un groupement triéthoxysilane; (*b*) Spectre RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  d'OCPUF@PDA@DMAP ; (*c*) Acétylation (%) d'alcool benzylique catalysée par OCPUF@PDA@DMAP après 24 h de réaction pour les runs 1 à 5 (conversions déterminées par RMN 1H). (*d*) Réponses contrainte/déformation d'une des mousses OCPUF@PDA@DMAP utilisée pour les essais de recyclage après le run 1 (rose), le run 5 (vert) et après le test de vieillissement (rouge)<sup>2</sup>.

Au cours de sa thèse, le Dr. Ahmed AIT KHOUYA a mis en évidence les aspects suivants : (*i*) l'ancrage covalent entre le dérivé DMAP et le revêtement ne conduit pas à un processus de polycondensation de ce catalyseur organique sur lui-même, mais bien à un greffage covalent via la formation d'une, deux ou trois liaisons Si-O avec le revêtement de PDA, comme démontré par RMN du Si (Figure 3.1.A) ; (*ii*) Les mousses ainsi préparées se sont révélées particulièrement performantes pour catalyser la réaction d'acétylation d'un alcool modèle, *i.e.* l'alcool benzylique. Cette transformation est réalisée par trempage de la mousse catalytique dans un réacteur en verre (tube ou ballon), contenant le solvant (hexane et/ou acétone) et l'anhydride acétique. Cette même réaction a été conduite cinq fois successivement avec la même mousse catalytique conduisant à chaque fois à une conversion quasi-quantitative dans les conditions utilisées (Figure 3.1.B) ; (*iii*) les propriétés mécaniques de ces supports catalytiques restent inchangées après au moins cinq cycles de réaction, démontrant ainsi la robustesse chimique des mousses en polyuréthane ; (*iv*) enfin, ces mousses ont été conçues, préparées et adaptées pour s'insérer dans un réacteur pilote d'un litre. Ces matériaux ont permis l'étude de la production de l'acétate de rétinol par ADISSEO. Les premiers résultats ont montré que des performances équivalentes en termes de conversion et de pureté en produit attendu par rapport à la production industrielle utilisant la DMAP non supportée (en condition homogène).

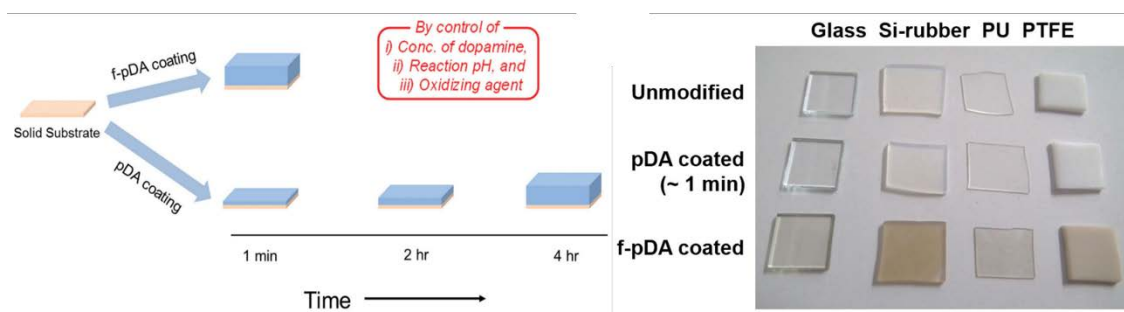


En conclusion, les travaux doctoraux du Dr. AIT KHOUYA démontrent que les mousses polymères peuvent être des supports performants à l'échelle pilote pour catalyser la transformation de composés organiques d'intérêt industriel. L'approche utilisée pour permettre la modification de la mousse polymère peut être qualifiée de convergente car elle n'est pas spécifique du dérivé DMAP. En effet, d'autres catalyseurs organométalliques ou nanoparticulaires peuvent être supportés par des mousses polymères revêtues par de la PDA, comme cela a été démontré au cours de la thèse du Dr. Ahmed AIT KHOUYA ainsi que précédemment par mon laboratoire d'accueil. Cependant, **la durée de préparation de ces mousses catalytiques, i.e. une semaine, est beaucoup trop longue et complexe pour, d'une part, produire ces matériaux à grande échelle, et d'autre part permettre leur commercialisation à des coûts concurrentiels.** Ces deux problèmes trouvent leur origine dans le procédé de dépôt de la PDA et du catalyseur, tous les deux réalisés par trempage. La durée nécessaire à la déposition de la PDA à la surface des matériaux est un inconvénient souvent relevé dans la littérature, et différentes approches pour accélérer sa formation ont été décrits.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés en collaboration étroite avec le Dr. Florence BALLY-LE GALL et le Pr. Christophe SERRA.

## **1.2. Etat de l'art – réduction de la durée de déposition de la PDA**

Dans la littérature sont reportées plusieurs méthodes chimiques permettant l'obtention plus rapide de polydopamine<sup>3 4</sup>, en particulier en utilisant des oxydants plus forts<sup>5 6 7</sup> que le dioxygène dissout dans l'eau<sup>8</sup> (ou interface eau/air<sup>9</sup>) ou le périodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ )<sup>10 11</sup> qui est l'oxydant le plus couramment utilisé pour former de la PDA. Si toutes ces approches se sont révélées potentiellement intéressantes, elles sont toutes mises à profit dans des dispositifs par trempage nécessitant de larges volumes de solution, rendant ainsi caduque leurs applications à l'échelle industrielle. En 2018, le groupe de Haeshin LEE a déposé un film de PDA à la surface de différents matériaux par pulvérisation, permettant ainsi de considérablement réduire la durée nécessaire à la formation du revêtement polyphénolique (Figure 3.2)<sup>10</sup>. En pulvérisant une solution tampon Tris (pH optimal maintenu entre 9 et 10) contenant à la fois de la dopamine (DA, 100 mM) et l'oxydant  $\text{NaIO}_4$  dans un ratio molaire  $\text{DA}/\text{NaIO}_4 = 1/2$ , un film de PDA d'épaisseur identique à celui obtenu par trempage a été ainsi formé, mais 240 fois plus rapidement, soit en quelques minutes. Il a qualifié la rapidité de ce dépôt d'« ultrarapide » (*ultrafast*). D'autre part, des épaisseurs plus élevées de PDA peuvent être obtenues par pulvérisation, atteignant jusqu'à plusieurs micromètres. Enfin, sur la base d'une analyse réalisée par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectrométrie photoélectronique X, (XPS) la nature de la PDA ainsi formée s'est révélée être identique à celle obtenue par trempage. Ce procédé par pulvérisation est aussi universel que celui par trempage puisqu'il semble pouvoir revêtir une vaste gamme de matériaux différents comme illustré sur le verre, le téflon, le PDMS ou le polyuréthane. En plus de permettre une déposition rapide de PDA, ce procédé permet de réduire la quantité de solution de DA et d'oxydant utilisé, ainsi que de contrôler l'épaisseur de PDA formée en jouant sur le pH, la concentration des réactifs (DA et  $\text{NaIO}_4$ ) mais aussi la nature de l'oxydant<sup>10</sup>. Depuis la parution de cet article au début de ma thèse, l'efficacité de ce procédé a également été illustré à travers quelques articles sur d'autres matériaux présentant une surface plane.



**Figure 3.2.** (a) Représentation schématique des avantages du procédé de déposition par pulvérisation (f-pDA, pour *fast polydopamine*) par rapport à celui par trempage : une rapidité d'obtention d'un revêtement de PDA pouvant être très épais et dont le contrôle de l'épaisseur peut être effectué par la concentration en DA, le rapport molaire entre la DA et l'oxydant, la nature de l'oxydant et la pH de la solution ; (b) Comparaison visuelle du dépôt de PDA à la surface d'un échantillon de verre, de PDMS, de polyuréthane et de téflon après 1 minute de trempage dans une solution de DA et  $\text{NaIO}_4$  ou 1 minute de pulvérisation d'un mélange DA et  $\text{NaIO}_4$ <sup>10</sup>.

### 1.3. Objectifs du projet et cahier des charges

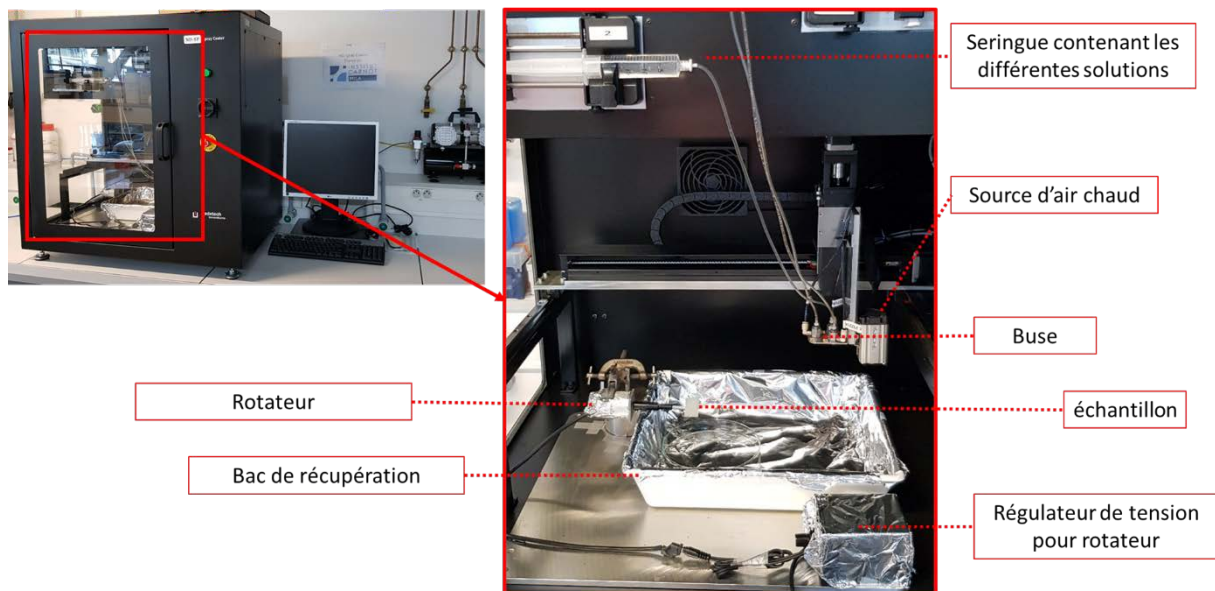
Sur la base des premiers résultats obtenus au cours de la thèse du Dr. Ahmed AIT KHOUYA démontrant la potentialité des mousses polymères catalytiques, et sur celle des travaux du groupe de Haeshin LEE portant sur la déposition « ultrarapide » de PDA par pulvérisation, il a été proposé **de tenter de mettre au point un procédé efficace permettant la déposition de PDA sur la surface d'un matériau non plan, en l'occurrence un matériau polymère poreux** tel que des mousses en polyuréthane ou en en mélamine, à cellules ouvertes. En outre, nous avons souhaité **développer un procédé automatisé de pulvérisation qui permette également d'introduire le catalyseur souhaité, aussi rapidement que le dépôt de PDA**, afin de pouvoir envisager une potentielle production de ce type de matériaux catalytiques à grande échelle. Il a été proposé de préparer ces mousses catalytiques en quelques dizaines de minutes, idéalement moins d'une heure. La déposition du revêtement catalytique sur la surface des mousses sera étudiée par microscopie électronique spectroscopie IR et XPS, tomographie RX, ainsi que sa résistance mécanique et chimique. Pour l'évaluation de ses performances catalytiques, un catalyseur de type DMAP sera greffée à la surface des mousses, et l'acylation de l'alcool benzylique nous servira de réaction modèle. Une comparaison avec une même mousse polymère préparée par trempage sera régulièrement établie. La versatilité de cette méthode de fonctionnalisation de la surface des mousses sera également envisagée pour le support d'enzymes, en l'occurrence de la phosphatase alcaline, que nous utiliserons dans l'hydrolyse du *para*-nitrophénylphosphate en *para*-nitrophénol.

## II. Description du dispositif de pulvérisation et des systèmes modèles

La mise en place d'un procédé de préparation « ultrarapide » de mousses polymères catalytiques nécessite à la fois un dispositif de pulvérisation automatisé ainsi que des mousses polymères modèles pour établir le protocole de modification de surface.

### II.1. Le dispositif de pulvérisation

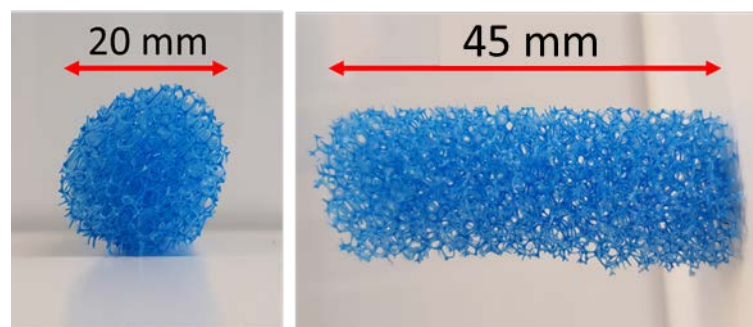
Nous avons tout d'abord réalisé un ensemble d'essais de pulvérisation de dopamine et de solution de  $\text{NaIO}_4$  sur des mousses polymères de dimensions variables en utilisant de simples bouteilles équipées d'un pistolet pulvérisateur et d'une pompe à pression. Ces investigations qui ne sont pas présentées ici ont permis de montrer que cette approche était envisageable sur des matériaux polymères poreux. Nous avons alors fait l'acquisition d'un dispositif de pulvérisation automatisé auprès de la société espagnole NADETECH. Cet instrument est décrit en détail dans le chapitre 2. Cependant, il convient ici de rappeler les principales caractéristiques (avantages et contraintes) de l'instrument : (1) le dispositif est équipé d'un système de séchage qui souffle de l'air à une température maximale de  $40^\circ\text{C}$  ; (2) il n'est pas possible de pulvériser deux solutions en même temps ; (3) les buses ne sont pas orientables, seuls les mouvements des buses sont modulables ; (4) le substrat à revêtir par pulvérisation n'est pas mobile, ce sont les buses qui se déplacent. Ainsi, nous avons équipé notre dispositif d'un moteur permettant de faire tourner nos échantillons de mousse autour d'un axe.



**Figure 3.3.** Photographies du système automatique de pulvérisation model NDSP-Spray Coater de chez Nadetech technologies : (*gauche*) système complet comprenant un compresseur d'air, un ordinateur et l'enceinte de pulvérisation isolé et rattaché à l'extraction ; (*droite*) intérieur de l'enceinte contenant un bac de récupération et un système de rotation

## II.2. Les mousses polymères modèles utilisées

Les mousses polymères que nous avons choisi pour cette étude et qui seront utilisées tout au long de ce chapitre, sont des mousses en polyuréthane à base de polyéther, de référence « POLINAZELL Blue » réticulée et de porosité 30 PPI (*pores per inches*). Celles-ci nous ont été fournies par l'entreprise FOAMPARTNER. A noter que cette porosité de 30 PPI signifie que la mousse modèle choisie comprend 30 pores sur une section d'un cercle de 2,5 cm de diamètre (par définition). Nous avons standardisé les échantillons de mousse sous la forme de cylindres de 45 mm +/- 3 mm de hauteur et 20 mm +/- 2 mm de diamètre. Nous les appellerons « échantillons » ou « mousses » pour le reste de ce chapitre. La découpe en cylindre des mousses est réalisée en utilisant un emporte-pièce adéquat.



**Figure 3.4.** Photographies d'un échantillon de mousse utilisée pour ce projet : il s'agit de mousse en polyuréthane cylindrique de longueur 45 mm et de 20 mm de diamètre.

### III. Déposition de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation

Dans cette partie, nous nous intéressons à la mise en place des conditions de pulvérisation pour permettre la formation d'un revêtement de PDA à la surface de notre mousse modèle en polyuréthane.

#### III.1. Mise en place de l'échantillon de mousse dans l'enceinte du dispositif de pulvérisation

Le fonctionnement du système de pulvérisation présenté dans le chapitre 2 est repris sur la Figure 3.5.

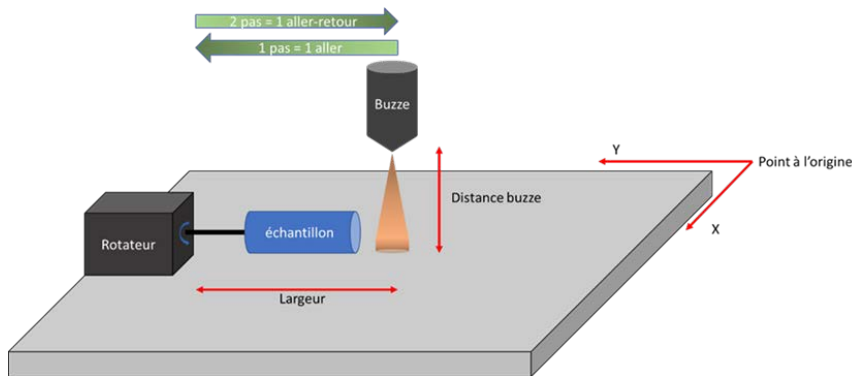
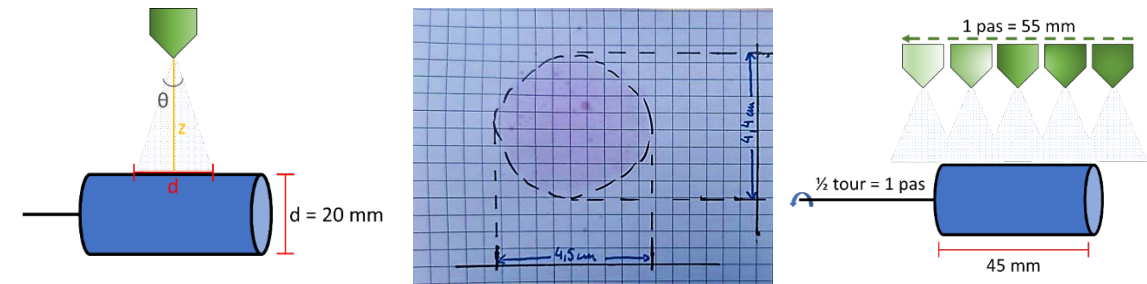


Figure 3.5. Représentation schématique du dispositif automatisé de pulvérisation.

L'échantillon sous forme cylindrique est percé au centre par un axe métallique relié à un moteur qui va faire tourner la mousse. Les buses se situent dans un plan perpendiculaire à celui qui comprend l'axe métallique tournant, et au-dessus de celui-ci. Les buses se déplacent au-dessus de l'échantillon cylindrique qui tourne sur lui-même, pour pulvériser les solutions de DA ou  $\text{NaIO}_4$  le long de l'axe métallique qui maintient la mousse. On définit un « pas » comme étant la distance que parcourt la buse d'un bout à l'autre de la longueur (hauteur) du cylindre. Un aller-retour des buses correspond à 2 pas. Ainsi pour pouvoir commencer l'étude de la formation de PDA à la surface des mousses polymères, il nous faut fixer l'ensemble des paramètres ci-dessous. Pour ce faire, nous avons utilisé une solution aqueuse d'un colorant (phénolphtaléine) qui colore la surface de la mousse afin de visualiser ou et comment la solution se dépose sur la mousse. Les larges pores de la mousse permettent aisément d'apprécier cela par simple observation à l'œil nu.

- La distance entre les buses et l'échantillon de mousse: celle-ci dépend du cône de pulvérisation émis par la buse. La surface pulvérisée correspondant à un cercle dont le diamètre dépend de la distance de la buse avec la surface. Lorsque la buse se situe à 16 cm au-dessus d'une surface plane, la pulvérisation permet de recouvrir la surface d'un cercle de diamètre 4,5 cm (Figure 3.5). Ainsi, un simple calcul de trigonométrie nous permet de déterminer qu'un positionnement des buses à 7,1 cm perpendiculairement au-dessus de l'échantillon permettra de déposer de la solution sur toute la surface de notre échantillon de

mousse cylindrique ayant 2 cm de hauteur. Cependant, on constate également que l'intensité du dépôt est plus importante au centre qu'à la périphérie du cercle. Il sera donc préférable que la buse fasse plusieurs des mouvements de va et vient le long du cylindre de mousse pour assurer un dépôt homogène.



**Figure 3.5.** (gauche) représentation schématique du cône de pulvérisation déposé à la surface d'une mousse cylindrique ; (centre) photographie de la surface d'une feuille de papier située à 16 cm d'une buse projetant verticalement une solution colorée. On observe la formation d'un cercle coloré de 4,4 - 4,5 cm de diamètre ; (droite) représentation schématique du déplacement des buses le long de l'axe de rotation de la mousse cylindrique.

- la vitesse de rotation de l'échantillon : les solutions de DA et de  $\text{NaIO}_4$  doivent pouvoir pénétrer au centre de l'échantillon de mousse sans être expulsée à l'extérieur par la force centrifuge, mais aussi sans créer d'accumulations locales de PDA. A l'aide d'une solution colorée, nous avons évalué cette vitesse de rotation à 30 tours/minute.
- la vitesse de déplacement des buses : en utilisant la vitesse de rotation de l'échantillon de mousse de 30 tours/minute, nous avons testés différentes vitesses de déplacement des buses le long de l'échantillon de mousse et conservés celle de 2 mètres par minute qui permet d'éviter l'accumulation locale de solution dans les mousses.
- le débit de pulvérisation : à nouveau, fixant l'ensemble des trois paramètres ci-dessus, nous avons fait varier le débit et établit que 0,069 mL/s permettait d'éviter l'accumulation de grosse goutte de solution aqueuse au sein des mousses.
- le nombre de pas : le nombre de pas a été établi en fonction du nombre de fois que l'on souhaite que les buses pulvérisent un même point de l'échantillon de mousse. En l'occurrence, nous avons souhaité que la mousse ne soit exposée qu'une seule fois à la solution pulvérisée. En fixant l'ensemble des paramètres décrits ci-dessus, il est nécessaire de faire cinq aller-retour (soit 10 pas) le long de la mousse en rotation pour que la solution pulvérisée semble recouvrir l'intégralité de la surface de la mousse (observation réalisée à l'œil nu).

### ***III.2. Premiers essais de dépôt de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation***

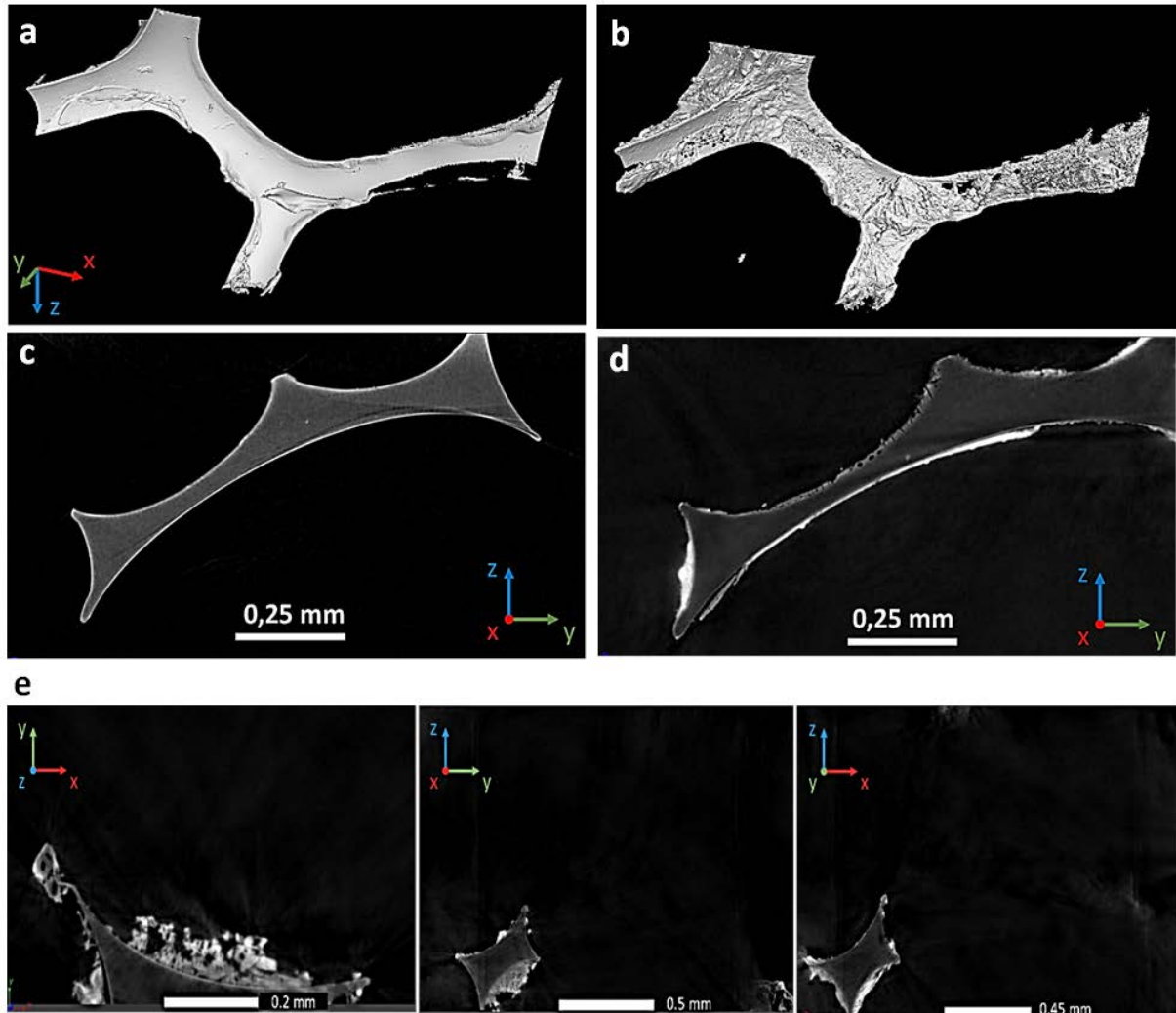
A la différence des travaux pionniers du groupe de Haeshin LEE<sup>10</sup>, nous n'avons pas souhaité pulvériser une solution aqueuse contenant à la fois la DA et le  $\text{NaIO}_4$ , simplement parce que ces deux composés réagissant ensemble spontanément, nous avons craint rencontrer des problèmes de reproductibilité du au « vieillissement » rapide de cette solution. D'autre part, comme notre dispositif de pulvérisation automatisé ne nous permet pas de pulvériser deux solutions simultanément, nous avons alternés la pulvérisation d'une solution de dopamine (40 mM) d'abord puis d'une solution de  $\text{NaIO}_4$  (80 mM), toutes les deux préparées dans un tampon Tris-HCl (200 mM, pH 8,5). Enfin d'accélérer la formation de la PDA à la surface des mousses, nous avons introduit une étape de séchage suivant celle de la pulvérisation de  $\text{NaIO}_4$ . Ce séchage est également automatisé et consiste en la projection d'air chauffé à 40°C à un débit de 0,22 mL/s pendant 40 s. L'utilisation de ce séchage permet également d'éviter l'accumulation de grosses gouttelettes de solutions réactives (DA et  $\text{NaIO}_4$ ) pouvant conduire à la formation d'agrégats macroscopique de PDA au sein de la mousse.

En suivant ce protocole, notre mousse modèle totalement bleu adopte une couleur noire caractéristique de la PDA. L'augmentation de la masse de la mousse est de 17 %. L'observation de cette coloration noire va nous être très utile pour étudier l'effet de la variation des différents paramètres de pulvérisation comme nous le verrons dans la partie IV de ce chapitre. Puisque l'augmentation de masse est importante par rapport à un dépôt de PDA par trempage (5 %), nous suspectons une épaisseur plus importante en surface. Une observation de la mousse par tomographie X et par microscopie électronique à balayage est réalisée.

#### ***III.2.a. Observation d'une mousse modèle revêtue de PDA par tomographie X et comparaison avec une mousse nue***

L'utilisation de la tomographie X nous paraît un choix judicieux car elle doit nous permettre d'observer s'il y a une variation de l'épaisseur de la PDA en surface en fonction de la position de l'arête de la mousse : arête en périphérie de la mousse et donc davantage exposée à la pulvérisation ou arête au centre de la mousse et donc moins exposé. D'autre part, cet outil d'analyse nous permet de regarder un même endroit de la mousse avant et après la pulvérisation selon le protocole décrit précédemment. La résolution obtenue est de 0,8  $\mu\text{m}$ , cela signifie que si la PDA a une épaisseur plus petite que 0,8  $\mu\text{m}$ , il ne sera pas possible de la voir. Il est possible d'observer des plans en coupe ou de reconstruire l'image à partir de plusieurs coupes. Ces analyses ont été réalisées par Damien FAVIER, ingénieur d'étude de la plateforme de microscopie de l'ICS.

La comparaison entre une reconstruction d'images de la mousse avant et après déposition de PDA est donnée sur les Figures 3.6.a. et b. ci-dessous.



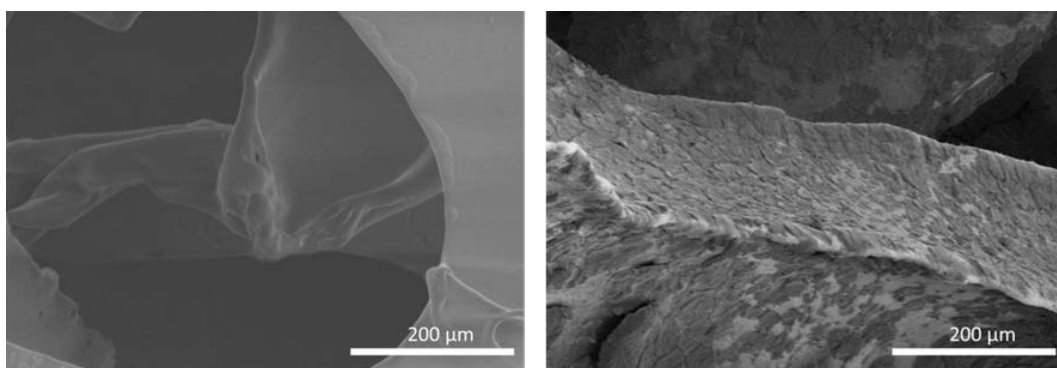
**Figure 3.6.** (a) Reconstruction d'image réalisée par tomographie X d'une mousse modèle avant déposition de PDA par pulvérisation ; (b) Reconstruction d'image réalisée par tomographie X d'une mousse modèle après déposition de PDA par pulvérisation ; (c) plan de coupe d'une mousse modèle observée par tomographie avant la déposition de PDA ; (d) plan de coupe d'une mousse modèle observée par tomographie après la déposition de PDA. Une même mousse est utilisée pour réaliser ces deux images, et la même zone spatiale est observée entre avant (a ou c) et après (b ou d respectivement) la déposition de PDA par pulvérisation ; (e) Vues en coupe de trois arêtes distinctes d'une mousse revêtue de PDA montrant la répartition inhomogène de PDA sur les différentes faces de l'arête considérée.



La mousse modèle présente une surface globalement lisse avec quelques dépôts supplémentaires de polyuréthane pouvant provenir de l'étape de perforation des cellules lors de la préparation de ces mousses (Figure 3.6.a), une fine membrane résiduelle pouvant alors se déposer en surface des arêtes et s'y solidariser. Après déposition de la PDA sur le même échantillon de mousse visualisé au même endroit que précédemment (Figure 3.6.b), on observe un revêtement rugueux de PDA. Celui-ci n'est pas homogène en épaisseur car certaines zones de la surface des arêtes semblent non revêtues. Cela peut provenir du fait qu'à ces endroits, l'épaisseur de la PDA est inférieure à  $0,8 \mu\text{m}$ . La PDA semble se former un peu partout sur ses arêtes, à la fois au centre ou sur les bords sans privilégier certaines zones plus que d'autres. Une observation en coupe est réalisée sur un autre endroit de la mousse avant et après la déposition de PDA. Cet endroit n'est pas choisi au hasard. Il montre un échantillon de mousse (Figures 3.6.c et d) où la pulvérisation provient de haut en bas. Sur les deux Figures 3.6.c et d. il convient de mentionner ici que l'auréole blanche qui parfois dessine le contour de l'arête est due à la réflexion des rayons X aux bordures du matériau, que celui-ci soit revêtu ou non. C'est donc un artefact. La Figure 3.6.c montre une surface de la mousse parfaitement lisse à l'échelle considérée. Lorsque la même mousse est revêtue de PDA (Figure 3.6.d), il semble que les deux faces de l'arête étudiée, celle exposée à la pulvérisation (en haut) et l'autre sont revêtues de PDA. Cependant, il semble que celle d'en haut présente une épaisseur plus importante de  $1,5 \mu\text{m}$  alors que celle d'en bas est de  $1,2 \mu\text{m}$ . D'autre part, le revêtement d'en haut semble beaucoup plus rugueux et même craquelé. De façon générale, nous observons que sur différents plans en coupe de la mousse revêtue de PDA, le revêtement polyphénolique est déposé de façon inhomogène sur les différentes faces des arêtes : l'épaisseur est toujours plus épaisse lorsque la face de l'arête est exposée à la pulvérisation.

### III.2.b. Observation d'une mousse modèle revêtue de PDA par microscopie électronique et comparaison avec une mousse nue.

A cause de la basse résolution de la tomographie X, nous avons également observé la mousse modèle modifiée en surface par la PDA par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la microstructure du revêtement. Une comparaison entre une image de mousse nue et une revêtue de PDA est donnée sur la Figure 3.7 ci-dessous.



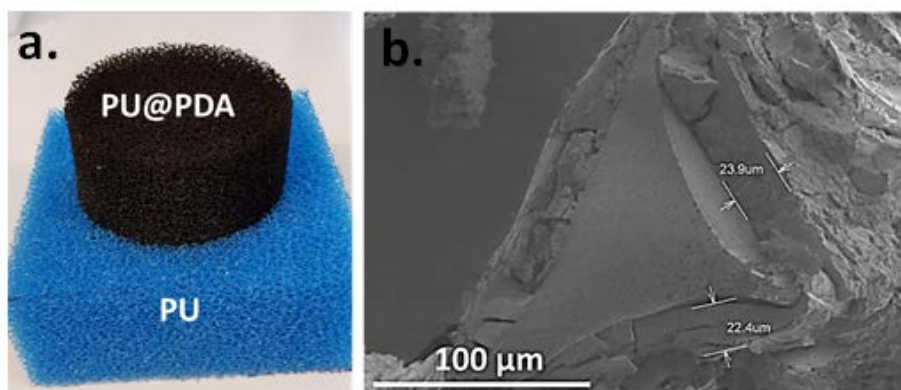
**Figure 3.7.** (*gauche*) Image MEB d'une arête de mousse modèle avant la déposition de PDA ; (*droite*) Image MEB d'une arête de mousse modèle après la déposition de PDA. A noter que les arêtes montrées à *gauche* et à *droite* correspondent à une même mousse avant et après revêtement, mais il ne s'agit pas des mêmes arêtes.

Sur la mousse nue, on observe les mêmes « coulures » de polymères sur les bords des arêtes, comme observés par tomographie X. La surface semble très peu rugueuse à l'échelle observée. Une fois le dépôt de PDA réalisé par pulvérisation. Un dépôt rugueux sous la forme d'agrégats est présent sur toutes les faces des arêtes comme observés sur la Figure 3.7. de *droite*. Cette morphologie rugueuse est caractéristique de la PDA et a déjà été observé à la surface de mousses polymères lors d'un dépôt de PDA par trempage. Il apparaît cependant plus épais, ce qui est cohérent avec le fait que davantage de masse a été ici déposé par pulvérisation (+17%) que par trempage (+5%).

*III.2.c. Observation d'une mousse modèle revêtue par une forte quantité de PDA par microscopie électronique. Application de la pulvérisation de PDA pour la préparation de mousse à effet retardateur de flamme.*

Ce protocole expérimental de pulvérisation permet d'obtenir une mousse revêtue de davantage de masse de PDA que par trempage, comme mis en évidence par LEE et *al.*<sup>10</sup> dans leurs travaux pionniers. Il a récemment été montré que la PDA possédait un effet retardateur de flamme : lorsqu'elle est déposée à la surface de mousse en polyuréthane (PU), il permet de considérablement ralentir le moment où la mousse polymère va s'enflammer. Ceci est particulièrement intéressant car les mousses en PU produisent du cyanure d'hydrogène lors de leur combustion, ce qui peut être au moins aussi dangereux que l'inflammation elle-même. Pour retarder l'inflammation, CHO et *al.* ont montré qu'il fallait déposer une masse importante de PDA à la surface de la mousse polymère pour observer cet effet : une augmentation de masse de 10,5 % minimum. Ce dépôt a été réalisé par trempages de plusieurs jours dans une solution de DA dans une solution tampon tris (10 mM) à pH = 8,5<sup>12 13</sup>.

Pour montrer l'intérêt potentiel d'une déposition de PDA par pulvérisation, nous avons réalisé une pulvérisation de DA et NaIO<sub>4</sub> de façon à obtenir une augmentation de masse de la mousse de 70%. Ceci a été possible grâce à la répétition du cycle de pulvérisation alterné de dopamine, oxydant et d'air chaud 32 fois. La préparation automatisée de cette mousse est réalisée en 53 min. La mousse ainsi obtenue est totalement noire en comparaison de la mousse nue initiale qui est bleue (Figure 3.8.a.). Une coupe d'une arête à pu être observé par MEB est montre un revêtement quasi-homogène autour d'une arête ayant une épaisseur de 22-24 μm.



**Figure 3.8.** (gauche) Photographie d'un échantillon de mousse en polyuréthane bleue (notée PU) utilisée pour découper nos échantillons modèles de forme cylindrique. La mousse noire de forme cylindrique a été découpée dans la mousse bleue et revêtue selon le protocole ; (droite) Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une coupe d'arête de mousse revêtue par de la PDA.

Des premiers essais d'inflammation à l'aide d'un chalumeau ont permis de se rendre compte que la PDA avait bel et bien un effet retardateur de flamme. Ces travaux sortant de l'objectif de cette thèse, nous n'avons pas poursuivi en ce sens et l'ensemble des résultats obtenus ne sera pas décrit ici. On peut néanmoins conclure que cette technologie de dépôt de PDA par pulvérisation peut permettre de préparer des mousses polymères possédant des propriétés retardatrices de flamme, de façon plus simple et plus rapide que le procédé décrit dans la littérature.

### **III.3. Conclusion sur les premiers essais de formation de la PDA à la surface de mousses polymères modèles.**

Ces premiers essais de dépôt de PDA par pulvérisation à la surface d'une mousse polymère à cellules ouvertes démontrent la potentialité d'utilisation de ce procédé pour permettre le dépôt d'un revêtement résistant apparemment sur toute la surface de la mousse modèle utilisée. Cependant, en coupant la mousse cylindrique en deux dans le sens de la hauteur, on a observé que cette dernière n'était pas totalement « noire » en son centre. Ce procédé tel qu'utilisé n'est donc pas encore optimal. Néanmoins, il s'agit d'un procédé beaucoup plus simple et plus rapide en comparaison de celui par trempage.

Comme décrit précédemment, il a été observé que des agrégats de PDA pouvaient se former dans certaines conditions, conduisant à une augmentation substantielle de la masse de la mousse et donc de l'épaisseur de la PDA. Le contrôle de la masse (et donc indirectement de l'épaisseur) est important pour mon projet doctoral : si celle-ci est trop grande, un phénomène de délamination de la PDA est observé. Si le revêtement de PDA est modifié par un catalyseur, nous risquerions alors de perdre du catalyseur (qui partirait avec les agrégats de PDA) et donc de rencontrer des problèmes de répétabilité avec une même mousse catalytique.

## **IV. Optimisation du dépôt de PDA à la surface d'une mousse polymère par pulvérisation**

Puisqu'il semble possible de déposer la PDA par pulvérisation sur la surface d'une mousse polymère à cellule ouverte, l'objectif de la partie IV est de définir les conditions expérimentales qui conduisent à un revêtement de PDA qui soit (1) présent intégralement à la surface de la mousse, un aspect important qui doit nous permettre d'y ancrer un maximum de catalyseurs, et (2) qui ne se délamine pas, ce qui implique donc une faible épaisseur en PDA. Concernant ce dernier point, aucune délamination de PDA a été observé après un dépôt réalisé par trempage. Ce procédé conduit à une augmentation en masse d'environ 5%. Nous allons donc viser cette valeur, par pulvérisation. Bien entendu, nous nous efforcerons toujours de minimiser le temps nécessaire pour l'obtention d'un revêtement de PDA en respectant le cahier des charges impliquant les points (1) et (2).

### ***IV.1. Description du programme de pulvérisation utilisé***

Dans la partie III précédente, une mousse modèle a été revêtue de PDA par la pulvérisation alternée d'une solution de dopamine et de  $\text{NaIO}_4$  selon le procédé entièrement automatisé décrit. Malgré une augmentation de la masse initiale de la mousse de +10%, celle-ci n'était pas entièrement revêtue par la PDA en son centre. Notre démarche va être d'appliquer le procédé comme décrit précédemment, soit 10 pas, mais en faisant varier plusieurs paramètres :

- le débit de pulvérisation,
- le pH *via* la nature du tampon utilisé,
- la concentration en dopamine,
- le ratio molaire dopamine/ $\text{NaIO}_4$ .

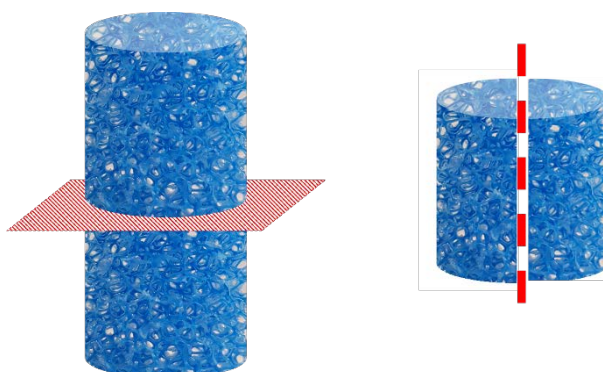
Nous nous intéresserons également à l'impact du diamètre des pores d'une mousse avec un programme de pulvérisation donné. Cet aspect sera également évalué.

D'autre part, une étape supplémentaire est ajoutée au procédé de pulvérisation : il s'agit d'une étape de rinçage des mousses après le cycle des 10 pas. Ce rinçage consiste en la pulvérisation de solution Tris-HCl à pH 8,5 et à un débit de 0,33 mL/min pendant une durée de 40 secondes, puis une projection d'air chaud à 0,22 ml/min pendant 80 secondes. Il est effectué pendant que l'échantillon cylindrique modèle est en rotation dans les mêmes conditions que lors du dépôt de PDA. L'objectif de ce rinçage abondant est de retirer d'éventuels agrégats de PDA formés au sein de la mousse.

### ***IV.2. Variation des conditions expérimentales pour permettre le dépôt d'un revêtement intégral de PDA à la surface des mousses modèles***

Afin d'évaluer rapidement l'influence de la variation de paramètres sur le dépôt de PDA à la surface des mousses, nous allons suivre systématiquement (i) l'évolution en masse mais aussi découper les mousses cylindriques revêtues dans le sens de la largeur et celui de la hauteur comme indiqué sur la Figure 3.9 pour (ii) observer si le dépôt caractéristique de couleur noire de la PDA est présent au centre de la mousse. Concernant l'évaluation de l'augmentation de masse des mousses,

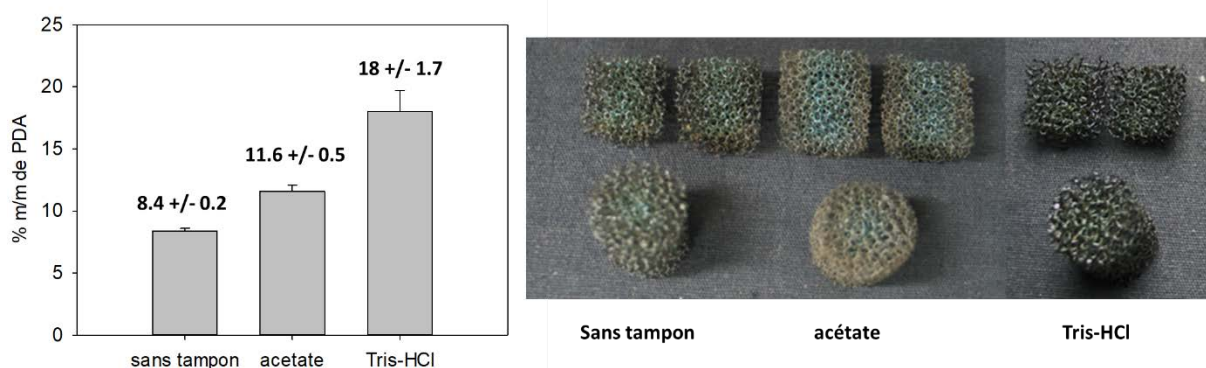
les dépôts de PDA ont été réalisés au minimum sur trois échantillons de mousses modèles différentes.



**Figure 3.9.** Représentation schématique de la découpe des mousses après dépôt de PDA, dans le sens de la largeur et de la hauteur pour observer sur le revêtement s'est formé également au centre de la mousse.

#### IV.2.a. Variation du pH de la solution de DA par la variation du tampon.

La PDA peut être formé à différents pH. Dans la littérature, nous trouvons principalement deux tampons utilisés : le Tris-HCl qui permet de préparer une solution tamponnée à pH 8,5. Ce pH est celui préconisé par MESSERSMITH et *al.* dans son travail pionnier<sup>14 15</sup>. Le Tampon acétate est généralement utilisé lorsque  $\text{NaIO}_4$  est introduit comme oxydant<sup>4</sup>. Le pH de ce tampon est de 4,5. Comme un des objectifs de ce projet est d'établir un protocole qui puisse être transférable vers l'industrie, donc à moindre cout, nous avons également utilisé de l'eau osmosée, non tamponnée, dont le pH est de 6,5. A noter qu'à la fois la solution de dopamine et celle de  $\text{NaIO}_4$  seront préparées avec le tampon choisis. La solution utilisée pour le rinçage final sera également la solution du tampon et donc du pH choisis pour la déposition de PDA par pulvérisation. Les masses obtenues et les photos des mousses après découpe sont présentées dans la Figure 3.10.

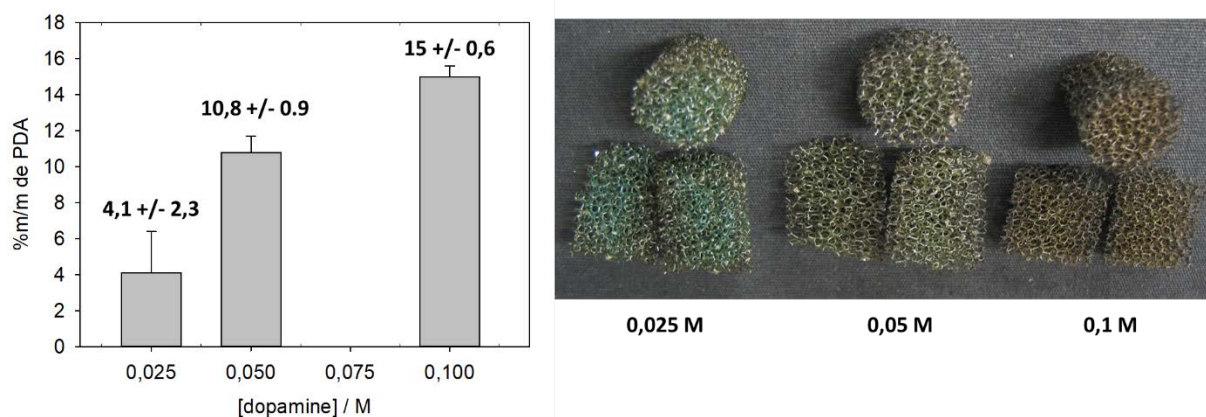


**Figure 3.10.** (gauche) Histogramme représentant l'augmentation de la masse des mousses polymères après déposition de PDA ; (droite) Photographies des mousses modèles revêtues de PDA par pulvérisation en fonction du tampon utilisé.

Il faut mentionner ici qu'à la différence des autres paramètres qui seront variés dans la suite de l'étude, l'augmentation de la masse de la mousse a été déterminée à partir d'échantillon de mousses sans l'étape de rinçage évoquée précédemment. Lorsque l'on passe de solutions non tamponnées (pH 6,5), aux solutions à pH 4,5 (tampon acétate) puis à pH 8,5 (tampon Tris-HCl), on observe une augmentation de la masse de la mousse de +8 % ( $\pm 1$ ), +11 % ( $\pm 1$ ) à +17 % ( $\pm 2$ ), respectivement. Les deux solutions les plus acides conduisent à l'obtention d'une mousse de couleur brune alors que la solution tamponnée la plus basique conduit à une mousse d'aspect noir brillant. La découpe des mousses montre que le centre des mousses n'est pas totalement revêtu par la PDA dans les trois cas.

#### IV.2.b. Variation de la concentration en dopamine (DA).

Dans les conditions initiales de pulvérisation établies, nous avons proposé d'utiliser une concentration en DA de 0,1 M. Augmenter la concentration en DA pourrait certainement permettre de revêtir totalement la mousse, en particulier au centre du matériau, mais avec le risque d'accroître également la masse, et donc l'épaisseur du revêtement de PDA. De plus on augmenterait également de cette façon le coût de production d'une mousse fonctionnalisée. Ainsi à travers la variation de la concentration en DA pulvérisée, nous avons souhaité répondre aux deux questions suivantes : (i) est-ce que la concentration impacte véritablement la masse de PDA déposée ? si non, pourrait-il être envisageable de diminuer la concentration en DA. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.11 ci-dessous.



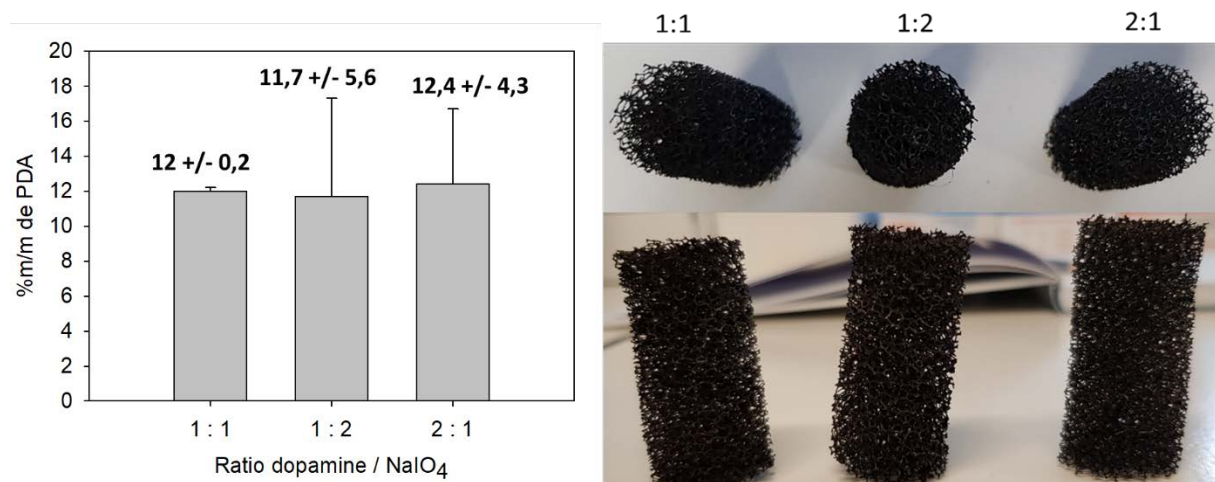
**Figure 3.11.** (gauche) Histogramme représentant l'augmentation de la masse des mousses polymères en fonction de la concentration en DA pulvérisée ; (droite) Photographies des mousses modèles revêtues de PDA par pulvérisation en fonction des trois concentrations suivantes utilisées

L'augmentation de la concentration en DA de 25 mM, 50 mM et 100 mM conduit à une augmentation de la masse déposée de PDA allant de +4 % ( $\pm 2$ ) %, +11% ( $\pm 0.5$ ) à +15% ( $\pm 1$ ) respectivement. Comme attendu, dans ces conditions, le centre des mousses cylindriques n'est pas totalement revêtu de PDA.

#### IV.2.c. Variation du ratio molaire dopamine/ $\text{NaIO}_4$ .

Dans cette sous partie, nous avons voulu mettre en évidence l'importance du ratio dopamine/oxydant pour la formation de la PDA. D'après les résultats obtenus, nous avons observé une faible différence de masse déposer entre les ratios. En revanche, l'écart type des ratio 1/2 et 2/1 sont très important. Cela peut être dû à la robustesse du revêtement car avec ces ratios là on observe des petites particules se décoller du matériau.

Comme on l'observe dans l'image ci-dessous, il est compliqué de voir une différence, cependant, on peut dire qu'il y a un revêtement total et homogène sur la mousse.

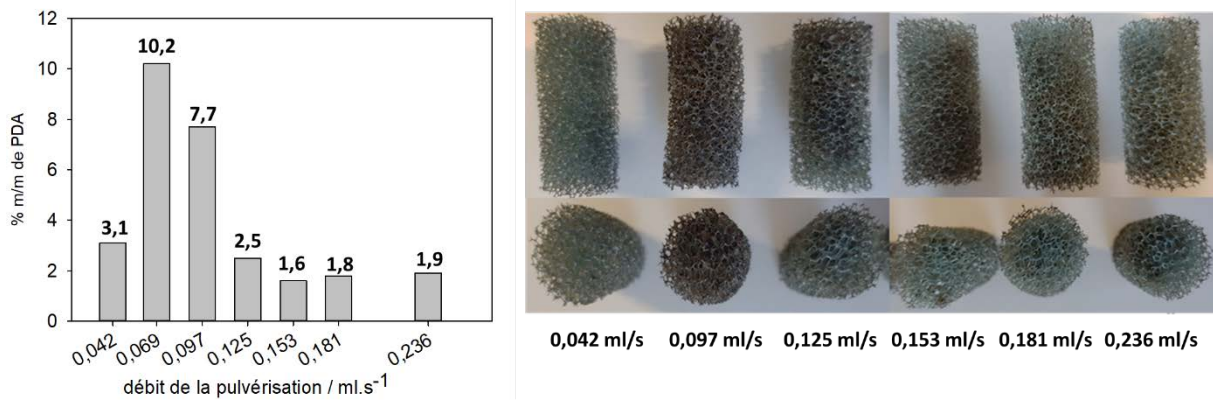


**Figure 3.12.** (gauche) Histogramme représentant l'augmentation de la masse des mousses polymères en fonction Du ratio DA /  $\text{NaIO}_4$  ; (droite) Photographies des mousses modèles revêtues de PDA par pulvérisation en fonction des trois ratio différents

#### IV.2.d. Variation du débit des solutions de DA et $\text{NaIO}_4$ pulvérisées.

D'après les résultats préliminaires, nous avons constaté qu'il est nécessaire d'imposer la majorité des paramètres du pulvérisateur automatique pour permettre de recouvrir la majeure surface possible avec une bonne mouillabilité. Afin d'améliorer le procédé, nous avons étudié l'influence du débit de pulvérisation sur la déposition de PDA.

Il s'avère qu'il existe un débit optimum avec laquelle la mousse peut être revêtue de façon homogène en déposant un maximum de PDA. Ce débit est de 0,069 ml/s.

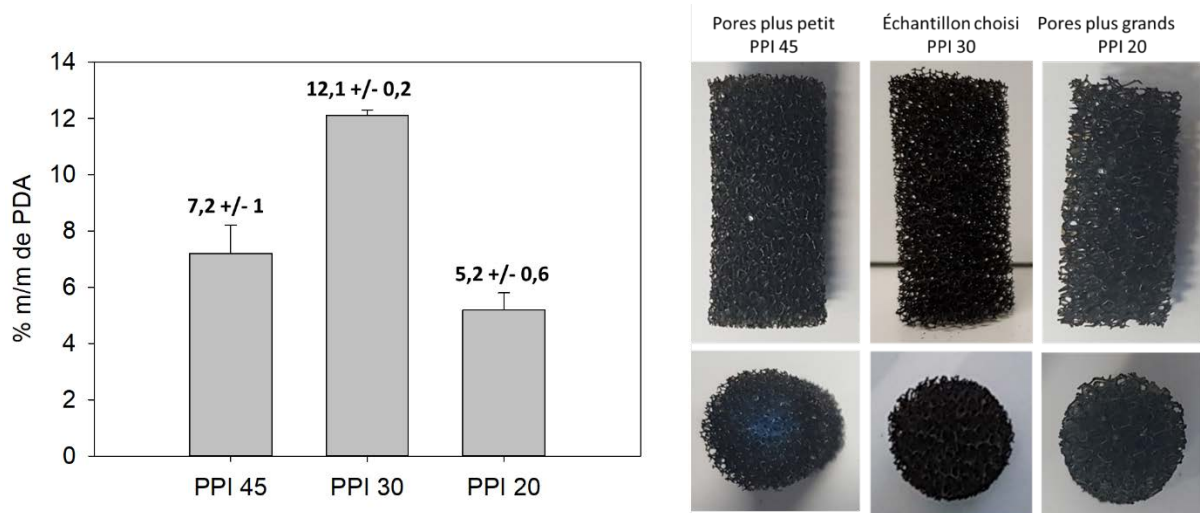


**Figure 3.13.** (gauche) Histogramme représentant l'augmentation de la masse des mousses polymères en fonction du débit de la pulvérisation des réactifs ; (droite) Photographies des mousses modèles revêtues de PDA par pulvérisation en fonction des débits volumiques utilisés

#### IV.2.e. Changement de mousse à taille de pores différents

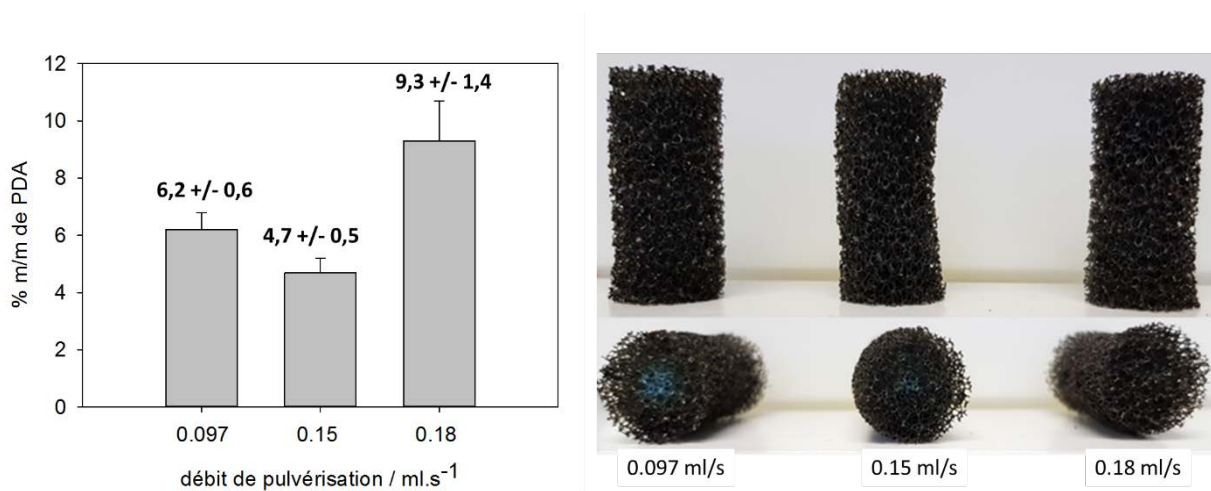
Dans cette étude, nous avons voulu montrer la versatilité du procédé sur différentes types de mousses à pores ouverts. Il a été montré selon les résultats ci-dessous, que la pénétration des gouttelettes de solution dépend de la facilité de pénétration dans le matériau. Car plus la taille du pore de la mousse est faible plus est difficile à revêtir le cœur de la mousse. Contrairement aux petits pores. Les grands pores sont facilement revêtus. Il est important de mettre en avant que plus les pores sont grands plus la surface du matériau est petit et que la masse déposée dans les mousses à pores plus grand peut être moins importante.





**Figure 3.15.** (gauche) Histogramme représentant l'augmentation de la masse des mousses polymères en fonction du nombre de pores par pouce ; (droite) Photographies des mousses modèles revêtues de PDA par pulvérisation en fonction de la taille de pores

Nous avons pu démontrer que le seul paramètre nécessaire à modifier pour revêtir d'autres types d'échantillon est le débit. Car comme on peut l'observer dans les images ci-dessous, plus on augmente le débit plus la mousse est revêtue de façon homogène.



**Figure 3.16.** (gauche) Histogramme représentant l'augmentation de la masse des mousses polymères en fonction du débit de la pulvérisation des réactifs sur des mousses à 45 pores/pouce ; (droite) Photographies des mousses modèles revêtues de PDA par pulvérisation en fonction des débits volumiques utilisés

Précédemment nous avons montré une démarche pour l'optimisation du procédé de pulvérisation et nous avons démontré l'importance du tampon Tris-HCl pour la construction du revêtement de PDA. De même, nous avons démontré que la concentration de dopamine utilisé par Hong *et al.* est la concentration la plus intéressante pour former un film de façon rapide. Nous avons de même montrer que le ratio entre la dopamine et l'oxydant n'est pas très important pour revêtir des échantillons non plans. Et finalement, on a montré que le débit est le paramètre le plus important pour revêtir de mousse à cellules ouvertes. Dans la suite des travaux nous nous intéresserons à la caractérisation du revêtement sur les mousses de polyuréthanes à cellules ouvertes.

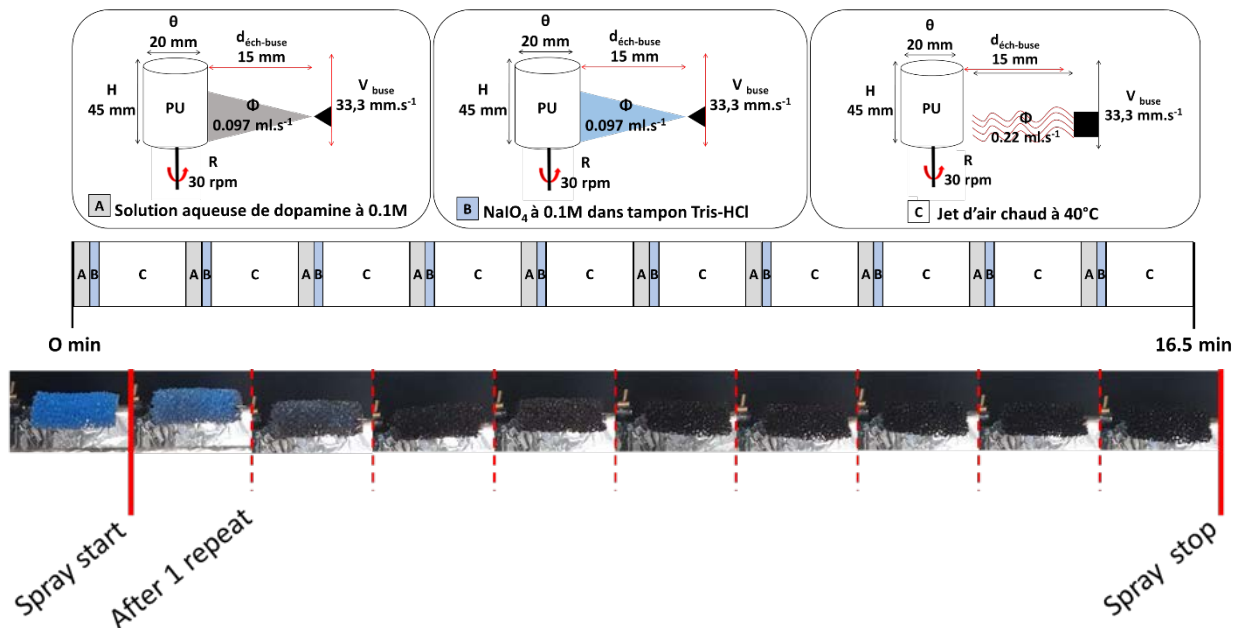
### ***IV.3. Protocole de pulvérisation optimisé permettant l'obtention d'une mousse polymère modèle entièrement recouverte de PDA en un minimum de temps. Comparaison par rapport au protocole par trempage***

L'objectif de ce premier chapitre est d'établir les paramètres physico-chimiques et ceux relatifs au dispositif de pulvérisation pour permettre l'obtention d'une mousse polymère catalytique plus rapidement que par un protocole utilisant le trempage des mousses. Sur la base de travaux antérieurs de mon laboratoire d'accueil, cet objectif passe par le dépôt au préalable de PDA. Dans la partie précédente de ce chapitre, nous avons établi les conditions optimales précédentes à partir d'une mousse polymère modèle et en utilisant notre dispositif de pulvérisation :

- Solution tampon utilisée : Tris-HCl, pH 8,5
- Concentration des réactifs : [DA] = 40 mM, [NaIO<sub>4</sub>] = 40 mM
- Débit des solutions de réactifs pulvérisées : 0,097 mL/s

Une séquence de pulvérisation alternée de DA et de NaIO<sub>4</sub> (étapes A et B) suivie d'une étape de séchage (étape C) est répétée successivement 10 fois dans les conditions résumées sur la Figure 3.16. L'application de ce protocole permet de visualiser le dépôt progressif de la PDA à la surface de la mousse grâce à la coloration noire brillant caractéristique du revêtement. Celle-ci est entièrement revêtue en 16,5 minutes par 10% de PDA. Le processus consiste à pulvériser de façon alternée une solution aqueuse de dopamine à 0,1 M (débit = 0,097 ml/s ; durée = 14 s) et d'une solution de métaperiodate de sodium à 0,1 M dans un tampon tris-HCl à pH = 8.5 (débit = 0,097 ml/s ; durée = 7 s) et d'une étape de séchage à air chaud (40°C ; débit = 0,22 ml/s, durée = 79 s). Par comparaison avec le protocole de déposition par trempage utilisé précédemment pour une même mousse modèle, celle-ci se trouve revêtue entièrement en 12 heures par 5% de PDA. Le protocole par pulvérisation permet également d'utiliser un volume total de réactifs, et donc une masse totale de ces derniers, moindre par pulvérisation pour une mousse modèle (44 mL contre 125 mL / 1.3 mmol contre 2.6 mmol de dopamine). Il convient de mentionner ici que par trempage ou par pulvérisation, la mousse revêtue de PDA doit être lavée par de l'eau. Dans le cas de notre protocole par pulvérisation, cette étape a été automatisée et se trouve à la fin de la répétition des dix alternances de DA et NaIO<sub>4</sub>. Comme précisé précédemment, elle consiste en une pulvérisation de solution

tampon Tris-HCl à pH = 8.5 (débit = 0,33 mL/s ; durée 40 s) et une étape de séchage à air chaud (0,22 mL/s ; durée 80 s).



**Figure 3.16.** (haut) Représentation schématique de la séquence de pulvérisation alternée de DA et de  $\text{NaIO}_4$  (étapes A et B respectivement) suivie à chaque fois par une étape de séchage (étape C); (droite) Succession de photographies d'une mousses modèle revêtue progressivement de PDA par pulvérisation au cours du l'avancée du protocole établi.

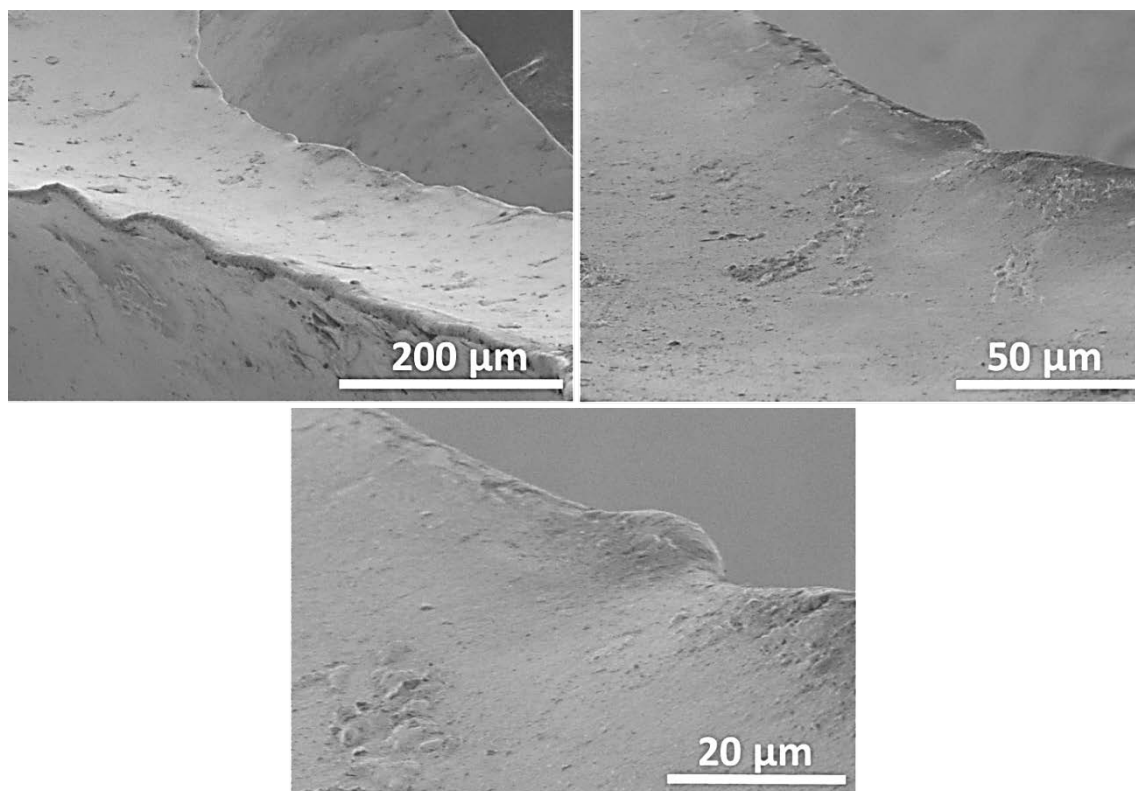
Ce protocole de pulvérisation est celui qui sera donc utilisé pour déposer la PDA avant la déposition du catalyseur effectuée par pulvérisation automatisée également (voir partie VI. suivante).

## **V. Caractérisation d'une mousse polymère modèle revêtue de PDA par pulvérisation.**

Comme lors des essais préliminaires de déposition de la PDA par pulvérisation, nous avons caractérisé la mousse entièrement revêtue de PDA via le protocole décrit précédemment. Nous avons réalisé une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par tomographie X pour observer la morphologie du revêtement et sa distribution au sein de la mousse. L'analyse par spectroscopie par infrarouge doit nous permettre d'identifier les fonctions chimiques caractéristiques de la PDA. Enfin une analyse des propriétés mécaniques des mousses après déposition de PDA est également réalisée via des cycles de compression-détente des matériaux modifiés.

### ***V.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.***

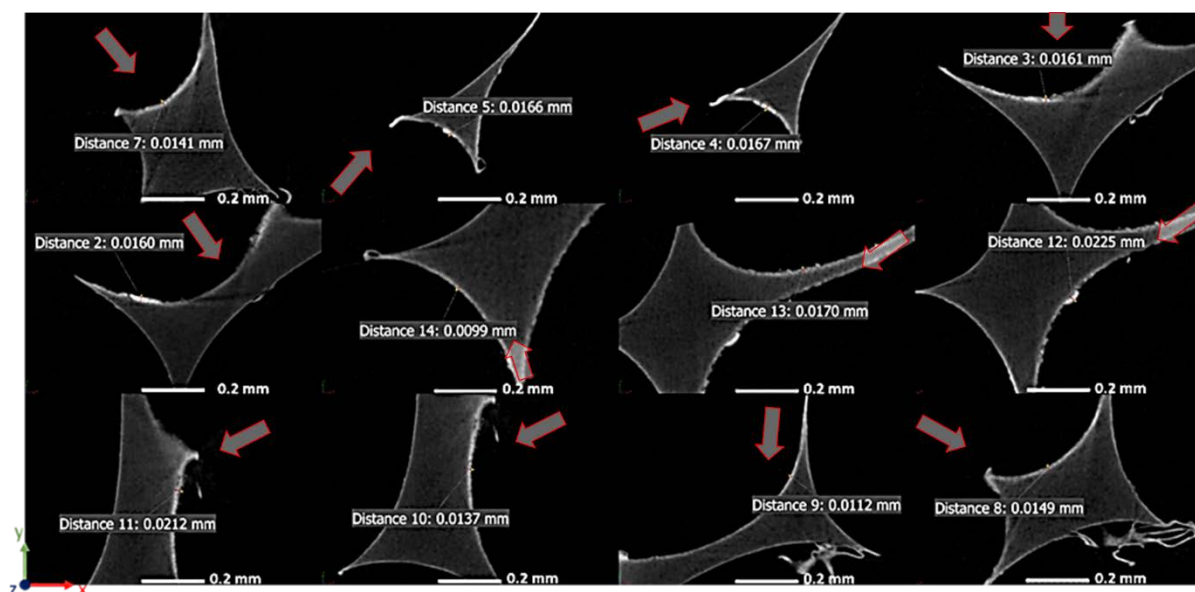
Les mousses ont été découpées en petits morceaux pour permettre l'analyse par MEB sur les parties extérieures les plus exposées à la pulvérisation mais aussi les parties de la mousse au centre, et donc moins exposées. La variation de coloration de noire de la PDA étant la même entre un morceau de mousse provenant de l'extérieur ou de l'intérieur, il n'est pas surprenant de constater aucune différence morphologique du revêtement de PDA à l'échelle microscopique entre ces deux morceaux de mousse. Nous observons un film de PDA relativement rugueux, caractéristique d'un dépôt de PDA observé par trempage sur des substrats plans est visualisé (Figure 3.17). Une visualisation en coupe d'une arête a été tenté mais n'a pas permis de mesurer l'épaisseur de ce film car cette dernière est probablement trop fine



**Figure 3.17.** Images obtenues par microscopie électronique de la surface d'échantillon de mousses revêtues de PDA déposée par pulvérisation.

## ***V.2. Caractérisation par tomographie à rayons X.***

La tomographie à rayons X permet d'observer le revêtement de PDA déposé sans avoir à découper la mousse modèle. Cela permet aisément de distinguer les arêtes des mousses situés au bord de celles situés au centre du matériau poreux. De plus, sur une même arête, il est possible d'observer comment le film de PDA est réparti en fonction de l'exposition de la surface de l'arête face à la solution de réactifs pulvérisés ou opposé. Pour pouvoir interpréter les images obtenues, il est rappelé ici que ces analyses ne permettent pas de distinguer un revêtement d'épaisseur inférieure à  $0.8 \mu\text{m}$ . La Figure 3.18 montre une sélection d'images de plusieurs arêtes de la mousse située à l'extérieur et au centre de la mousse. Une flèche rouge indique l'orientation de la solution de réactifs pulvérisés par rapport à l'arête considérée. On observe une épaisseur plus importante de PDA sur les faces des arêtes situées face aux solutions pulvérisées de réactifs. Cette épaisseur est de  $18 \mu\text{m}$  que l'arête se trouve au centre ou en périphérie de la mousse. Les faces les moins présentes une épaisseur en PDA de  $11 \mu\text{m}$ . Dans certains cas, l'épaisseur est trop faible pour pouvoir raisonnablement être mesurée. On observe également que sur une même face d'une arête, l'épaisseur peut varier d'un endroit à un autre. Cela peut être dû au fait que les surfaces de ces arêtes ne sont pas planes. Il y a des « vallées » où la PDA peut s'y accumuler pour conduire à des épaisseurs importantes. Une rugosité d'échelle microscopique est observée avec la présence d'agrégats locaux de PDA.



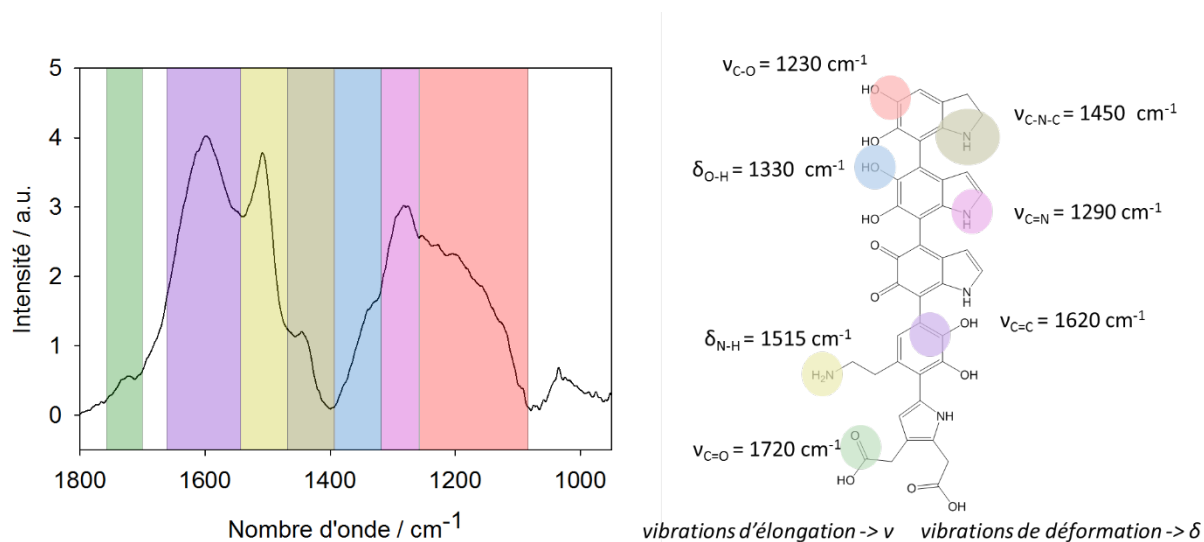
Edge	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Thickness / $\mu\text{m}$	14.1	16.6	16.7	16.1	16	9.9	17	22.5	21.2	13.7	11.2	14.9

**Figure 3.18.** Sélection d'images obtenues par tomographie aux rayons X de la surface d'échantillon de mousses revêtues de PDA déposée par pulvérisation. Les images de gauche concernent des arêtes de la mousse situées sur les parties externes de la mousse alors que les images de droite concernent des arêtes situées au centre de la mousse. La flèche rouge indique l'orientation de la pulvérisation par rapport à l'arête considérée. Un tableau récapitule les épaisseurs de PDA supérieure à  $0.8 \mu\text{m}$  mesurées sur les différentes arêtes de mousses sélectionnées

### V.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La nature chimique du revêtement ainsi déposé en surface des mousses polymères par pulvérisation n'a pas encore été vérifiée. En particulier, est-ce que le dépôt de matière déposé en surface est bien de la PDA ? Celle-ci est-elle identique ou différente de la PDA déposé par trempage ? Pour répondre à ces questions, nous avons réalisés l'analyse de la surface de nos polymères revêtues de PDA par spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée. Cette analyse a été réalisée en collaboration avec le Dr. Florence BALLY – LE GALL de l'IS2M. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 3.19 à partir d'une mousse fonctionnalisée. Des bandes de vibration caractéristiques de la PDA sont observés : une bande à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux elongations de la liaison aromatique  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , à  $1515 \text{ cm}^{-1}$  concordant avec la déformation de la liaison amine  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , plusieurs bandes correspondantes aux vibrations d'elongation  $\nu(\text{C}-\text{N})$  à  $1450 \text{ cm}^{-1}$  et aux vibrations de déformation des catéchols  $\delta(\text{OH})$  vers  $1330 \text{ cm}^{-1}$  et à l'elongation  $\nu(\text{C}-\text{O})$  vers  $1230 \text{ cm}^{-1}$ . Toutes ces bandes sont identiques à celles observées dans le cas de films minces de PDA formés par trempage sur des substrats d'or par PM-IRRAS et observées par NAZI et *al.* Il est également observé une bande de faible intensité localisée à  $1720 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à la liaison  $\text{C}=\text{O}$  de groupement carboxylique. La

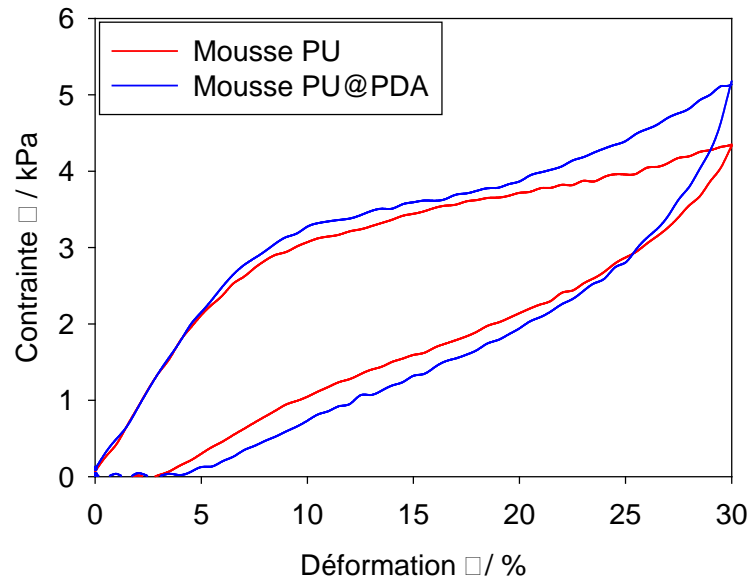
présence de cette bande est symptomatique d'un état dit « super oxydé » de la PDA due à l'utilisation de l'oxydant  $\text{NaIO}_4$  qui clive les groupements quinones en fonctions acides carboxyliques<sup>16</sup>.



**Figure 3.19.** (gauche) Spectre infrarouge obtenue par FTIR-ATR réalisé sur un échantillon de mousse polymère revêtue de PDA déposée par pulvérisation. Chaque couleur indique la localisation d'une bande caractéristique de la PDA. (droite) représentation de la polydopamine avec les valeurs de bandes caractéristique de différents groupements.

#### V.4. Caractérisation mécanique des mousses revêtues de PDA déposée par pulvérisation.

Le caractère élastique des mousses polymères représente un des aspects intéressants qui motive l'utilisation de ce type de matériau comme support de catalyseurs. Il nous faut donc nous assurer que le revêtement de PDA déposée par pulvérisation, qui est plus épais et plus important en termes d'augmentation de la masse totale de la mousse que celui déposée par trempage, permet de conserver les propriétés élastiques du matériau. Pour ce faire, une mousse modèle revêtue a subi des cycles de compression-détente : le matériau est comprimé jusqu'à 30% en moins de la hauteur totale du cylindre et la pression générée est ainsi mesurée à l'aide d'un dispositif mécanique adapté (Instron E3000 ElectroPuls avec un capteur de max 100 N). La Figure 3.20 présente l'évolution de la pression générée par la mousse (en kPa) en fonction du taux de compression appliquée (jusqu'à 30%).



**Figure 3.20.** Représentation graphique d'un cycle de compression-détente caractéristique appliqué à une mousse polymère modèle nue (courbe rouge) et de la même mousse polymère revêtue d'un de PDA déposé par pulvérisation dans les conditions optimisées décrites précédemment dans ce chapitre (courbe bleue).

Le comportement mécanique de la mousse nue et de celle revêtue de PDA semble identique que chacune des courbes présentées sur la Figure 3.20 sont quasiment superposables. La pente à l'origine permet de calculer la valeur du module d'Young de chacune des deux matériaux qui se trouve identique et de 5 kPa. Ainsi le revêtement de PDA déposé par pulvérisation n'affecte pas, ou très peu les propriétés mécaniques de la mousse modèle.

Dans la partie IV suivant de ce chapitre, le catalyseur sera introduit par pulvérisation sur les mousses modèles préparées en suivant le protocole optimisé décrit dans cette partie V.



## **VI. Immobilisation d'un catalyseur organique sur un revêtement de PDA déposé par pulvérisation à la surface d'une mousse polymère modèle.**

### ***VI. 1. Motivations pour le choix du catalyseur à greffer en surface de la mousse***

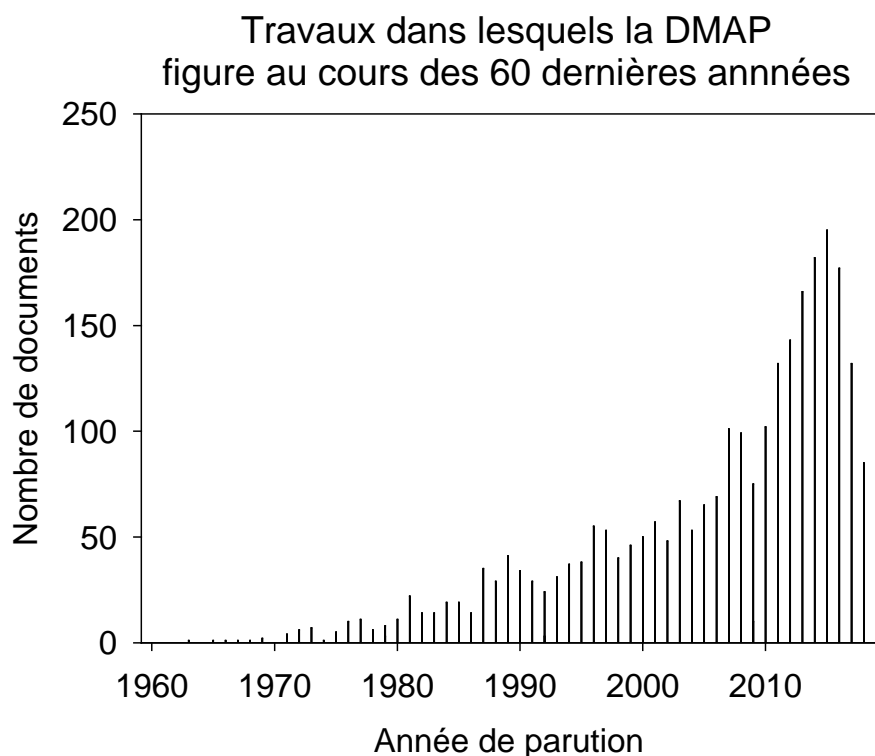
Le catalyseur modèle pour cette étude est un dérivé de la diméthylaminopyridine (DMAP)<sup>17</sup><sup>18</sup>. Le choix pour cet organocatalyseur modèle est principalement motivé par les deux raisons décrites ci-dessous.

#### ***VI.1.a. Engagement dans le cadre d'un projet de recherche collaboratif entreprise (PRCE) soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).***

Mon laboratoire d'accueil est porteur d'un PRCE soutenu par l'ANR dont l'acronyme est POLYCATPUF (2016 – 2021). Ce projet vise à promouvoir les mousses catalytiques, en particulier pour la synthèse de la Vitamine A, un composé synthétisé par l'entreprise ADISSEO, partenaire de ce projet. Dans le cadre de travaux auxquels j'ai participé et qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit, nous avons montrés en 2019 qu'il était possible de déposer un dérivé de type DMAP à la surface de mousses polymères et que ces matériaux pouvaient catalyser la réaction d'acylation des alcools<sup>2</sup>. Ces transformations ont été conduites en réacteurs discontinus et à partir de mousses catalytiques préparées à l'aide d'un procédé par trempage. Disposer de mousses catalytiques performantes pouvant être implantés à l'échelle industrielle nécessite de pouvoir produire ces matériaux, ce qui dont tout son sens à mon projet doctoral.

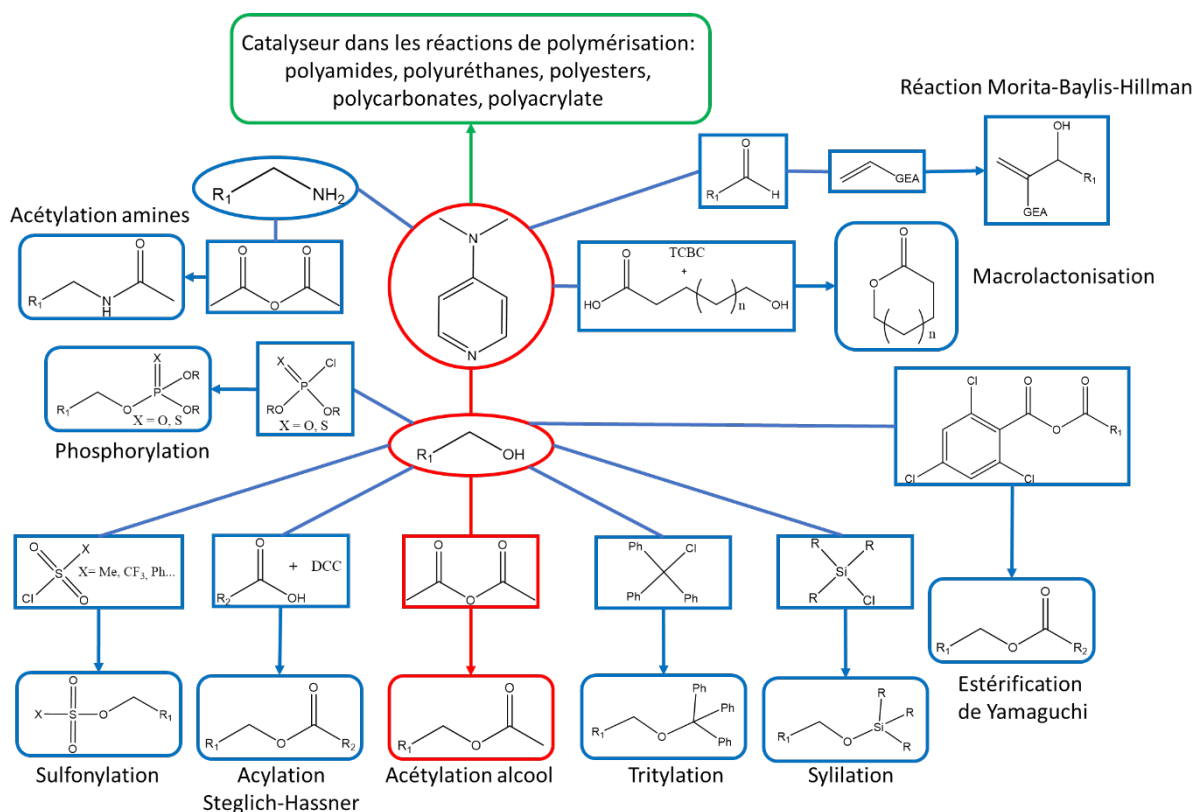
#### ***VI.1.b. La DMAP, un organocatalyseur particulièrement versatile mais toxique et non-biodégradable.***

A cause de sa forte nucléophilicité, la DMAP est un catalyseur organique très utilisée à la fois à l'échelle du laboratoire universitaire qu'à celle industrielle. Son implication dans la synthèse de la Vitamine A produite par ADISSEO, évoqué ci-dessus, en est un premier exemple. Selon l'agence européenne de produits chimiques (European Chemicals Agency : ECHA), la DMAP est à la fois produite et importé dans l'espace économique européen à hauteur de 100 à 1000 tonnes par an<sup>19</sup>. Cet organocatalyseur est utilisée dans la synthèse de nombreux composés pour le marché pharmaceutique, agrochimique, des fragrances, des épices, et de la cosmétique.



**Figure 3.21.** Histogramme représentant le nombre de documents (publications et brevets) traitant de l'utilisation de la DMAP et parus au cours de la période 1960 – 2020 (lens.org).

Au cours des 60 dernières années (période 1960 – 2020), on observe également une augmentation de l'intérêt pour la DMAP, comme l'illustre la Figure 3.21. à travers le nombre de documents scientifiques utilisant la DMAP et parus chaque année. Plus particulièrement, on notera que plus de 1700 de ces documents sont des brevets. L'origine de cet engouement réside dans le fait que la DMAP est un catalyseur exceptionnel pour une multitude de réactions de substitution électrophile. Cela s'explique par la très forte nucléophilie de l'atome d'azote impliqué dans le noyau pyridine. A titre d'exemple, dans le cas des réactions d'acylation, la DMAP permet d'augmenter la cinétique de réaction d'un facteur 1000. D'autres réactions peuvent être accélérées en présence de DMAP comme des réactions de formylation, carbamoylation, benzylation, tritylation, silylation, estérification, phosphorylation, polymérisation d'amides, d'esters, d'uréthanes (Figure 3.22)<sup>20 21 22 23</sup>.



**Figure 3.22.** Représentation schématique des transformations chimiques pouvant être catalysées en présence de DMAP.

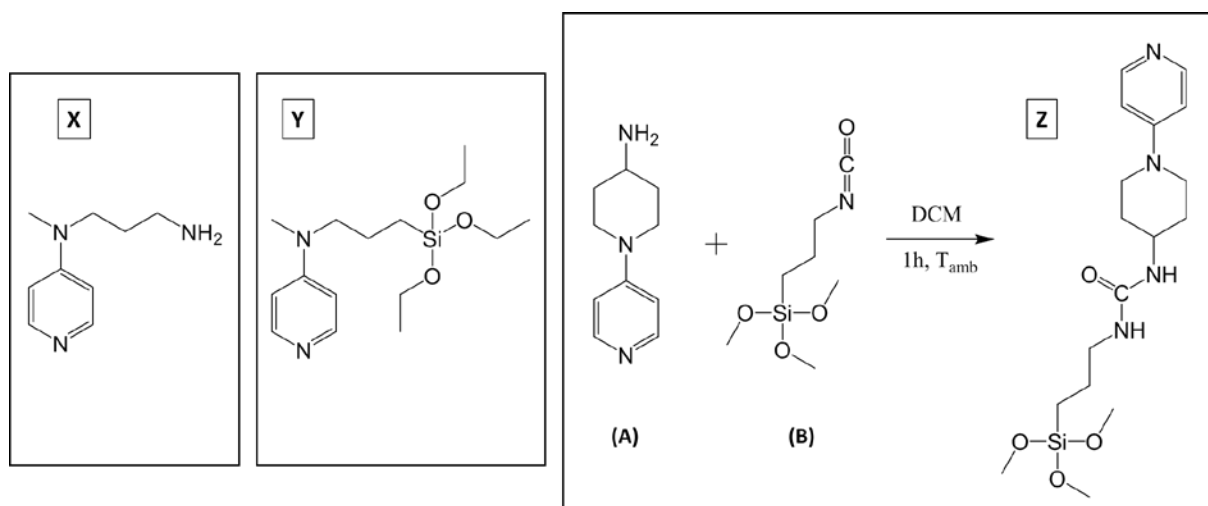
La forte réactivité de la DMAP engendre également une certaine dangerosité dans l'utilisation de ce composé organique considéré comme toxique et irritant (H301, H310, H315, H319). En prenant en compte le caractère pulvérulent du solide blanc qu'est la DMAP, sa manipulation à grande échelle pour présenter des risques pour la santé des manipulateurs. D'autre part, la DMAP est un composé qui n'est pas biodégradable et persiste donc une fois relâché dans l'environnement<sup>19</sup>.

Ainsi, à la fois pour des raisons économiques, écologiques et de sécurité, la possibilité de supporter la DMAP apparaît comme un choix intéressant. A l'heure actuelle, on recense de nombreux travaux principalement menés par le groupe du Pr. LEY (Cambridge, UK) concernant le greffage de dérivés de DMAP à la surface de billes de polymère pour des applications en réacteurs discontinus<sup>24</sup>.

## **VI.2. Synthèse d'un dérivé de type DMAP « greffable » par pulvérisation à la surface d'une mousse polymère préalablement revêtue de PDA.**

Dans la suite de ce manuscrit, la mousse polymère modèle (en polyuréthane) revêtue de PDA *via* le procédé de pulvérisation décrit précédemment dans ce chapitre sera appelée PU@PDA. Pour pouvoir greffer la DMAP en surface de la PDA, il est nécessaire de disposer d'un dérivé possédant une structure proche de celle de la DMAP mais également d'une fonction chimique permettant une réaction de greffage. Par le passé, mon laboratoire a tenté d'utiliser un dérivé de type DMAP

présentant un groupement amine primaire : il s'agit du composé **X** de la Figure 3.23. En effet, il est décrit dans la littérature que la PDA peut être modifiée de façon covalente par des dérivés aminés grâce à la formation de groupements imines ou par addition de Michael<sup>25 26</sup>. Malheureusement, il se trouve que dans ces conditions, le catalyseur de type DMAP semble se désorber de la PDA au cours de la succession de cycles catalytiques. Ainsi, dans les travaux de Ait-Khouya *et al.*<sup>2</sup>, il a été fait le choix d'utiliser des dérivés de type DMAP présentant un groupement trialcoxysilane, comme le composé **Y**<sup>1</sup>. Ce dernier peut alors réagir par réaction de condensation avec les OH phénoliques de la PDA (ou les fonctions amines résiduelles libres). Les nouvelles liaisons siloxanes formés sont robustes et irréversibles. Une étude par RMN du solide a montré que ces catalyseurs n'ont pas polymérisés en surface pour former un revêtement de type polysiloxane, mais sont greffés sur la PDA via une, deux ou trois liaisons siloxanes. Ce catalyseur **Y** aurait pu être envisagé pour être greffé par pulvérisation sur la PDA mais nous avons choisi d'utiliser un autre dérivé **Z**, légèrement différent de la structure chimique de **Y**, mais présentant un groupement triméthoxysilane. En effet, le composé **Y** est réalisé en deux étapes, sous atmosphère inerte, avec un rendement global de 61,3 %. Il requière une étape de purification par chromatographie dans des conditions très basiques (5 % de triéthylamine) et la durée totale d'obtention de ce catalyseur est de 3 jours. Ainsi nous nous sommes fixés comme objectif de préparer un dérivé de type DMAP qui puisse être greffé à la surface de la PDA et qui soit de préparation simple, rapide et peu onéreuse.



**Figure 3.23.** Dérivés de type DMAP **X**, **Y** et **Z** pouvant être greffés à la surface de la PDA ; (droite) Synthèse du dérivé de type DMAP **Z** en une étape.

Ainsi, nous avons préparé le composé **Z** en une seule étape grâce à une réaction d'addition entre le groupement amine primaire du 1-(pyridin-4-yl)piperidin-4-amine (**A**) et l'isocyanate du dérivé (3-isocyanatopropyl)triméthoxysilane (**B**). (**A**) et (**B**) sont tous les deux commercialement disponibles (5 g de (**A**) est vendu 209€ chez TCI Chemicals; 25 g de (**B**) est vendu 25,90€ par abcr). Cette réaction est réalisée en une seule étape et en 20 minutes à température ambiante. L'utilisation d'un équivalent de (**A**) et (**B**), permet d'isoler **Z** par simple évaporation du solvant, ne nécessitant pas d'étapes de purifications ultérieures. Ce composé n'est pas décrit dans la littérature et nous l'avons caractérisé par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et par spectrométrie de masse. Ces analyses confirment la structure de **Z**. On notera que le composé **Z** sera noté Si-DMAP. Le protocole de préparation ainsi que la caractérisation est donnée dans le Chapitre 2.

### VI.3. Immobilisation d'un dérivé de type DMAP à la surface de PU@PDA par pulvérisation.

L'objectif de ce premier chapitre est d'établir une voie de préparation de mousses polymères catalytiques par pulvérisation. La déposition de PDA a été décrite précédemment dans ce chapitre. Pour immobiliser le l'organocatalyseur Si-DMAP par pulvérisation, il nous faut établir un protocole de pulvérisation. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés de nos travaux sur la PDA et testé les conditions de pulvérisation résumées sur la Figure 3.24. sur une mousse PU@PDA. Le dérivé Si-DMAP (**Z**) étant une huile visqueuse, il a été fait le choix de le dilué dans l'éthanol à hauteur de 10 mg/mL et d'utiliser cette solution par pulvérisation. Le protocole est assez simple : il consiste en une alternance entre la pulvérisation de la solution éthanolique de Si-DMAP et un séchage à 40°C. Ces deux étapes étant entièrement automatisées et sont répétées 8 fois successivement, ce qui conduit à une durée totale de 44 minutes. A cela s'ajoute 10 minutes de séchage supplémentaire dans une étuve à 80°C, pendant de rincer abondamment la mousse avec du cyclohexane puis de sécher la mousse sous vide pendant 10 minutes. Cette mousse est noté PU@PDA@DMAP.

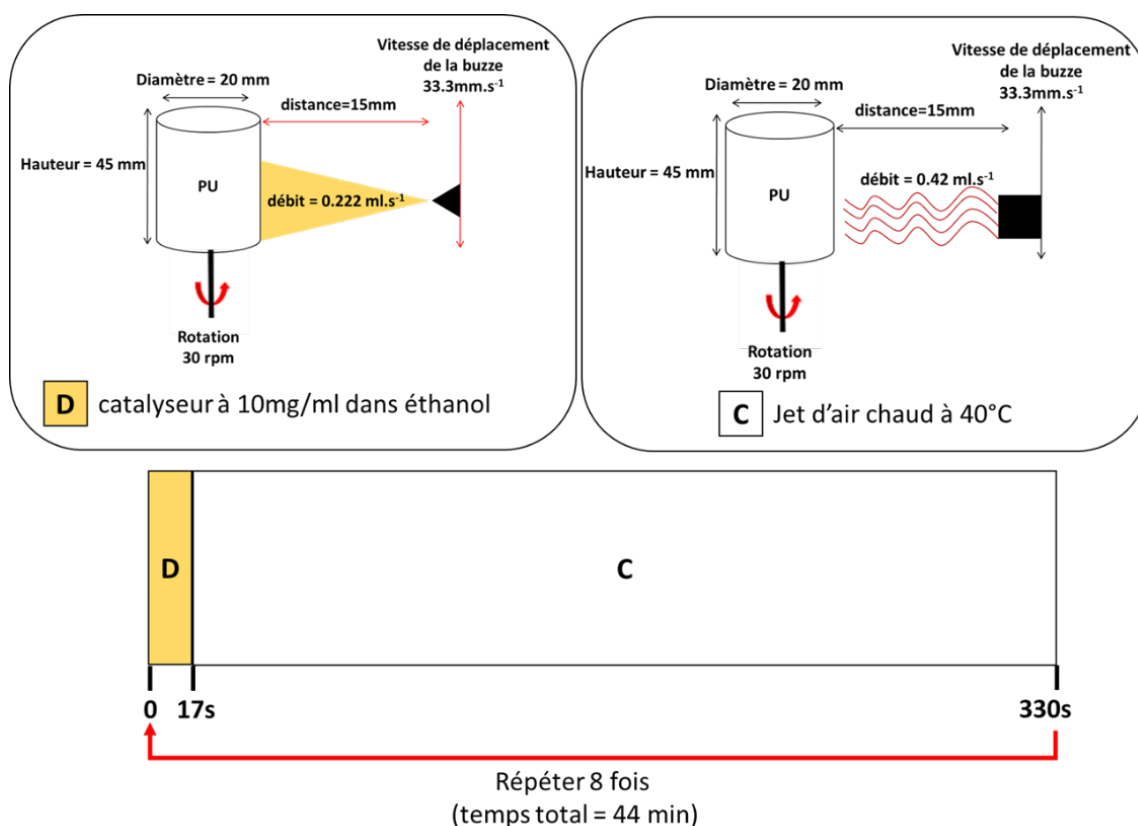


Figure 3.24. Protocole de déposition du dérivé Si-DMAP (**Z**) à la surface d'une mousse PU@PDA.

Avant d'évaluer les propriétés catalytiques de la mousse PU@PDA@DMAP, une analyse chimique et microscopique de la mousse catalytique a été réalisée.

VI.3.a. Caractérisation de la mousse PU@PDA@DMAP

• Analyse chimique par ICP-AES et par spectroscopie infrarouge

L'analyse chimique de la mousse PU@PDA@DMAP a été réalisée par spectroscopie infrarouge de surface et par analyse atomique effectuée par ICP-AES.

L'analyse atomique doit nous permettre de mettre en évidence la présence de d'atomes de silicium provenant exclusivement du greffage de l'organocatalyseur. En effet, une analyse atomique d'un échantillon de mousse de PU nue a montré l'absence d'atomes de silicium. De plus, le nombre d'atome de silicium permet de remonter directement à la quantité de catalyseur effectivement présent sur la mousse. Pour pouvoir être analysé par ICP-AES, des échantillons de PU@PDA@DMAP été préalablement dissouts dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF), puis dilué pour être analysé par ICP-AES. Ainsi, une masse de  $5,7 \pm 0,4$  g d'atomes de silicium dans un kilogramme de mousse a été déterminé, ce qui revient à une quantité d'environ 25 mg de dérivé DMAP par mousse modèle utilisée.

Un spectre infrarouge de la surface de la mousse PU@PDA@DMAP est présenté sur la Figure 3.25. On y distingue les bandes de vibration caractéristiques des groupements chimiques de la PDA formée en présence de  $\text{NaO}_4$ , comme déjà observées sur PU@PDA (Figure 3.19). On notera la présence de nouvelles bandes, en particulier une bande de forte intensité à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la bande d'élongation asymétrique des motifs siloxanes de type -Si-O-Si- possédant un degré élevé de réticulation. On relève également une bande l'élongation asymétrique à  $1029 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux motifs siloxanes de type -Si-O-Si- linéaires ou présentant un faible degré de réticulation. La bande d'élongation à  $1077 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au motif Si-O-C, en accord avec le couplage entre le dérivé triméthoxysilane-DMAP et la PDA. Une bande large à  $998 \text{ cm}^{-1}$  est symptomatique des bandes d'élongations des liaisons Si-OH<sup>27</sup>.

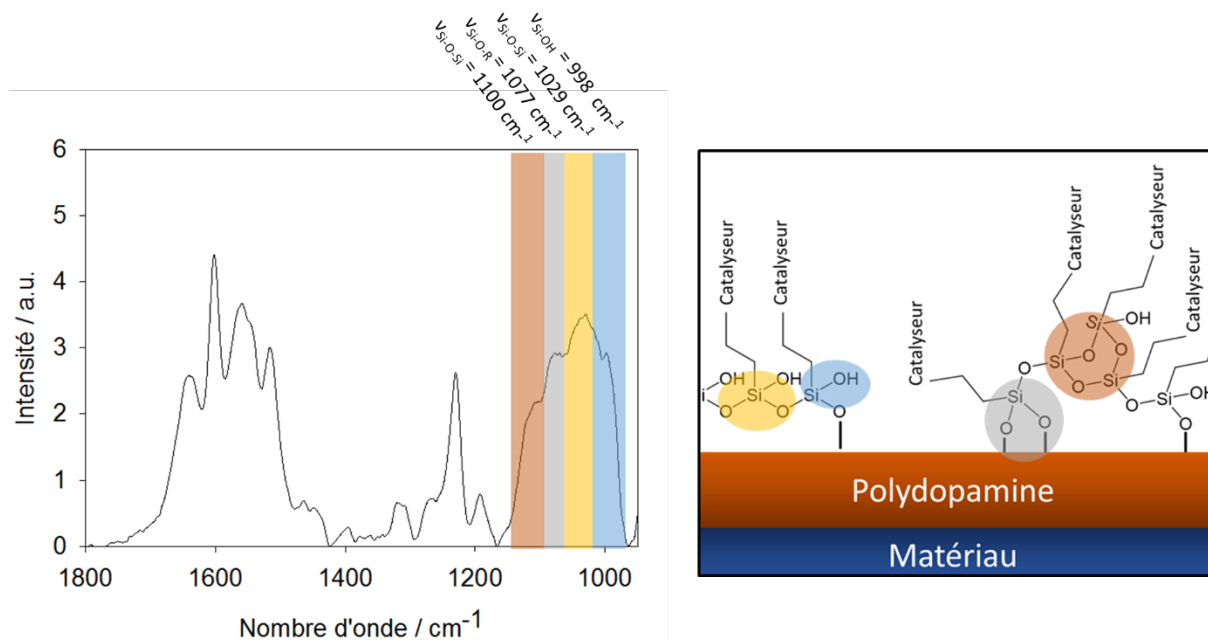
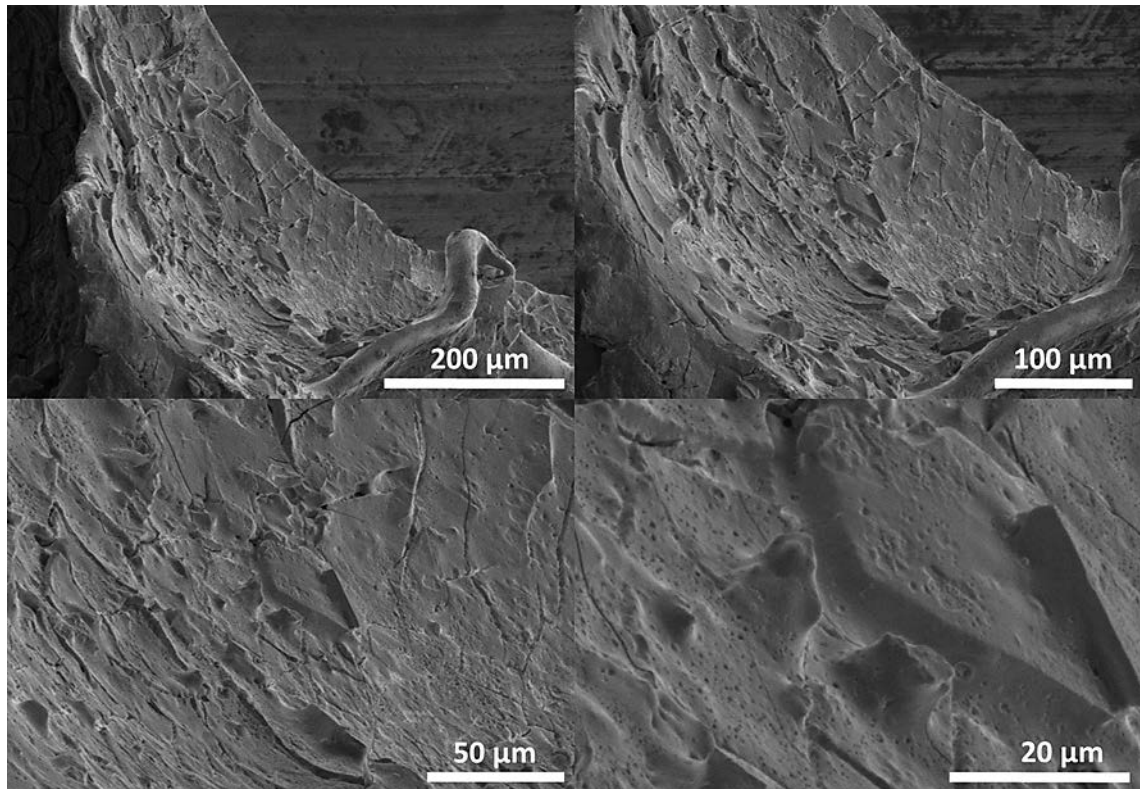


Figure 3.25. (gauche) Spectre IR en mode réflectance totale atténuée de la surface de PU@PDA@DMAP ; (droite) schéma représentant les différentes façons de greffage du catalyseur à la surface de la mousse PU@PDA.

- Analyse morphologique de la surface de PU@PDA@DMAP par microscopie électronique à balayage.

La surface de la mousse PU@PDA@DMAP apparaît particulièrement rugueuse, plus rugueuse que la surface de la mousse nue ou celle de PU@PDA (voir Figure 3.7). On observe également beaucoup de craquelures pouvant laisser supposer que l'introduction de l'organocatalyseur, ou plus précisément la réaction de condensation du groupement triméthoxysilane a rigidifié le revêtement sur la mousse.



**Figure 3.26.** Images à différents grossissements de la surface de la mousse PU@PDA@DMAP prise par microscopie électronique à balayage.

## VII. Utilisation de la mousse PU@PDA@DMAP en catalyse.

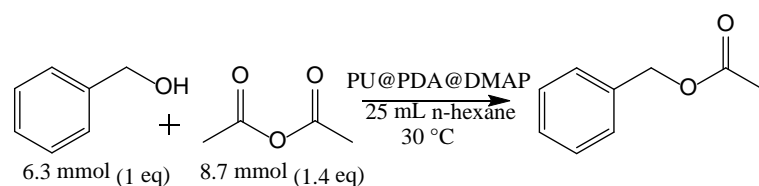
Pour mettre en évidence l'activité catalytique de la mousse PU@PDA@DMAP préparée par pulvérisation, nous avons choisi une réaction modèle qui est l'acétylation de l'alcool benzylique en éthanoate de benzyle (Figure 3.27). Ainsi, ce choix va nous permettre de comparer les performances de cette mousse par rapport à celle préparée par trempage et dont les résultats ont été publiés en 2019<sup>2</sup>.

### VII.1. Evaluation des performances catalytiques de la mousse PU@PDA@DMAP

Les performances de la mousse catalytique PU@PDA@DMAP seront établies sur une transformation chimique modèle. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux points suivants : (i) le catalyseur organique reste-t-il immobilisés à la surface de la mousse ? (ii) est-ce que la mousse se désactive au cours de différents essais successifs ? (iii) est-ce que le revêtement catalytique et l'architecture du matériau poreux sont affectés par la répétition de cycles catalytiques ?

#### VII.1.a. Mode opératoire et conditions réactionnelles.

Les essais catalytiques sont réalisés en conditions dites en « batch » : les mousses sont trempées dans le milieu réactionnel contenant l'alcool benzylique et 1,4 équivalent d'anhydride acétique dans de l'hexane, à 30°C. Le contenant utilisé pour suivre cette réaction est un tube de Schlenk en verre dans lequel la mousse est très légèrement comprimée pour être maintenue entre les parois du tube (Figure 3.27). Au fond de ce dernier se trouve un barreau dont la vitesse de rotation est fixée à 500 rotations par minute (rpm).



**Figure 3.27.** (gauche) Réaction modèle étudiée pour évaluer les performances de la mousse PU@PDA@DMAP ; (droite) Photographie du montage réactionnel en « batch ».



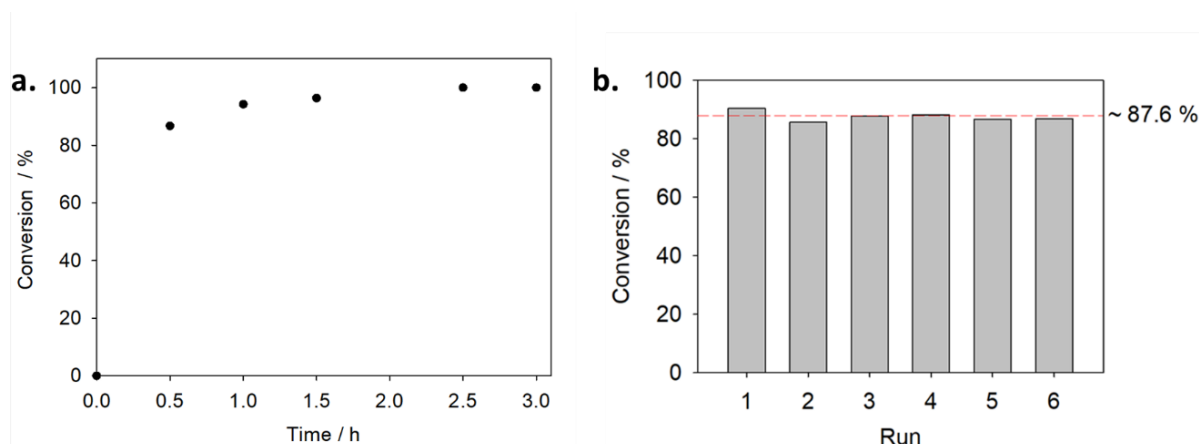
### VII.1.b. Conversion de l'alcool benzylique en fonction du temps et répétabilité.

Dans ce test, nous avons déterminé la constante catalytique également appelé *TurnOver Number* (TON) et la fréquence catalytique, appelé aussi *TurnOver Frequency* (TOF) résultant de la cinétique de l'acylation de l'alcool benzylique en utilisant PU@PDA@DMAP (Figure 3.28). Ces différentes constantes sont calculées selon les formules ci-dessous :

$$TON = \frac{n \text{ produit}}{n \text{ catalyseur}}$$

$$TOF = \frac{TON}{t}$$

Comme nous pouvons l'observer dans la Figure 3.28, la réaction d'acétylation de 6,3 mmol d'alcool benzylique est totale au bout de 3 heures avec 25 mg ( $6,5 \times 10^{-5}$  mol) de catalyseur immobilisé dans une mousse. Cela représente un TON de 100 soit un TOF de  $33 \text{ h}^{-1}$ .

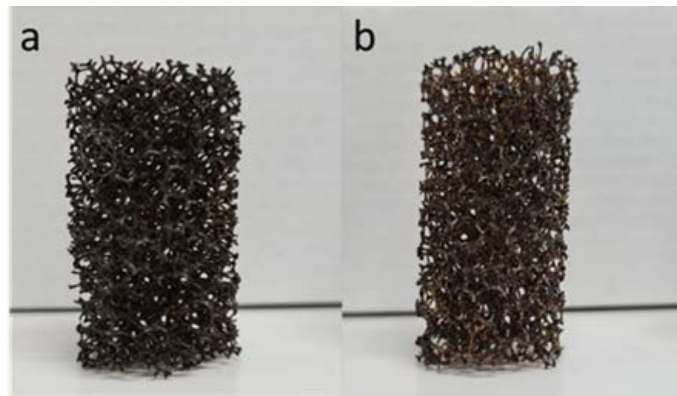


**Figure 3.28.** (gauche) Cinétique de l'acétylation de l'alcool benzylique par la mousse PU@PDA@DMAP ; (droite) Conversion de plusieurs utilisations de la même mousse fonctionnalisée après 20 min de contact avec le milieu réactionnel.

La même mousse a été utilisée plusieurs fois dans le but de démontrer la stabilité du catalyseur au fil du temps et au fil des utilisations. Il s'est avéré que même après six utilisations la mousse garde la même activité catalytique ainsi que la même masse.

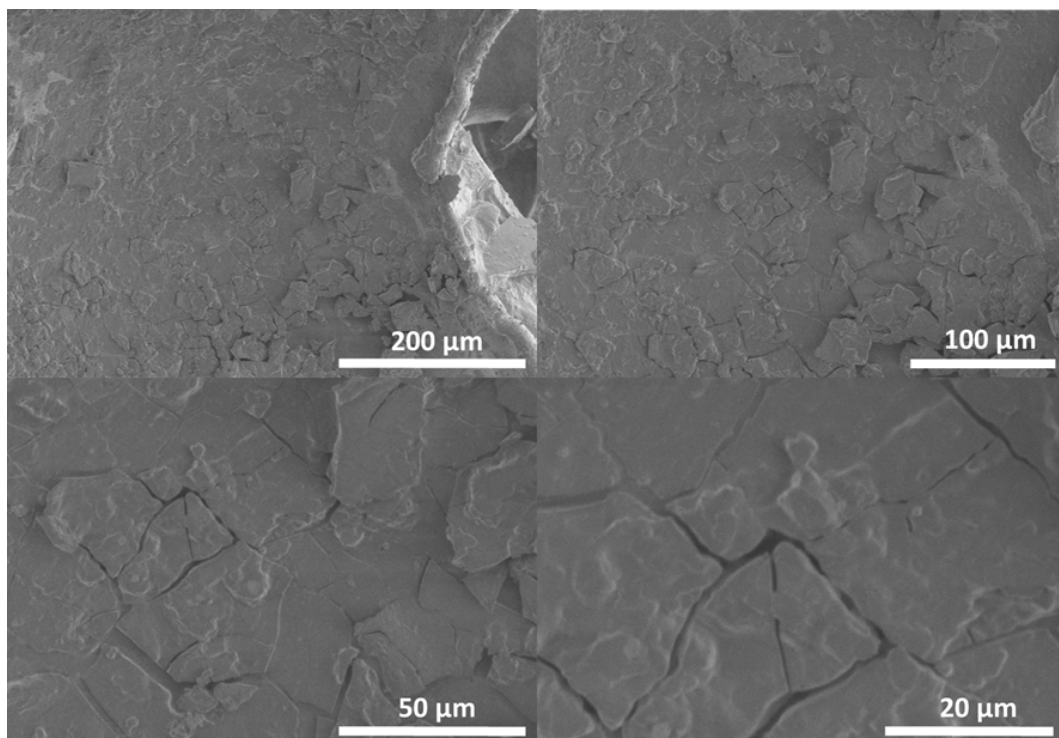
### VII.1.c. Analyse morphologique et mécanique de la mousse après réactions.

Le changement de couleur de la mousse PU@PDA@DMAP après six essais pourrait porter à confusion car celle-ci s'est éclaircie pour passer d'une couleur noire initiale à une couleur marron (Figure 3.29) : on pourrait donc imaginer que de la PDA s'est délitée de la surface de la mousse, et donc que une partie de l'entité catalytique a été perdue.



**Figure 3.29.** **a** Mousse PU@PDA@DMAP avant utilisation ; **b** mousse PU@PDA@DMAP après six utilisations.

Une analyse par MEB de la mousse PU@PDA@DMAP après six utilisations montre un revêtement rugueux présentant exactement le même aspect avant utilisation (Figure 3.30). Ainsi, ce changement de coloration pourrait être dû à un changement de structure de la PDA à la surface de la mousse.



**Figure 3.30.** Images à différents grossissements de la surface de la mousse PU@PDA@DMAP après six utilisations prise par microscopie électronique à balayage.

Lors de la déformation des mousses polymères par des cycles de compression-détente, la principale déformation observée à l'échelle macroscopique est le fléchissement de leurs arêtes. La

mousse ayant subi les six essais mécaniques semblent un peu plus « mou » que la mousse PU@PDA@DMAP initialement préparée (Figure 3.31)<sup>2</sup>.

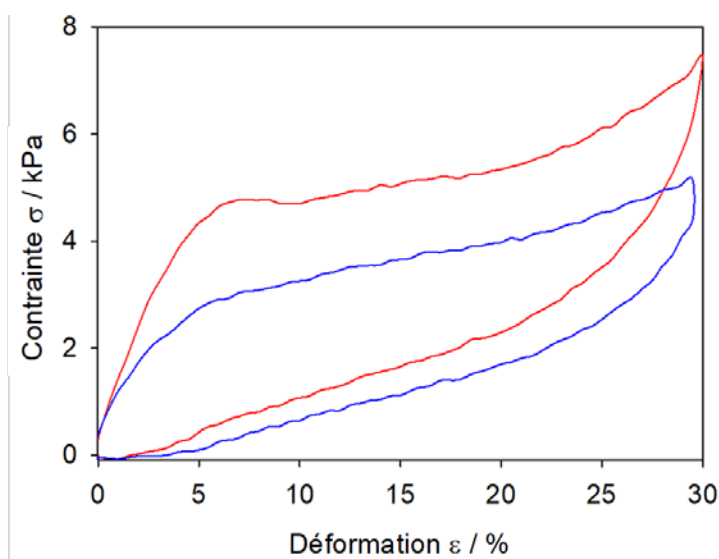


Figure 3.31. Réponse contrainte/déformation PU@PDA@DMAP (rouge) et PU@PDA@DMAP après 6 utilisations (bleu).

#### VII.1.d. Conclusion et comparaison avec la mousse PU@PDA@DMAP préparée par trempage.

En conclusion des résultats précédemment présentés, nous avons démontré l'immobilisation d'un catalyseur organique sur un revêtement de PDA de façon covalente. Il a été prouvé que ce revêtement catalytique est résistant au milieu réactionnel et que le matériau peut être réutilisé plusieurs fois sans relargage du catalyseur. Finalement, on a observé un vieillissement du matériau.

L'étude publiée en 2019 a illustré la possibilité de préparer des mousses catalytique avec un dérivé de type DMAP par une méthode de trempage en 90 h (déposition du revêtement de PDA + synthèse du catalyseur alcoxysilane + greffage du catalyseur sur PU@PDA). Ce type de matériau catalytique a montré la possibilité d'acétyler l'alcool benzylique avec une conversion de 97 % en 19 h (TOF = 9 h<sup>-1</sup>). Dans ce manuscrit nous avons présenté une nouvelle méthode de préparation de mousses polymères catalytique via la pulvérisation en un temps de 4 h, soit 23 fois plus rapide que la méthode par trempage. De même, il a été exposé les performances catalytiques des mousses préparées par pulvérisation montrant une acétylation total de l'alcool benzylique en 3 h (TOF = 33 h<sup>-1</sup>). On peut conclure que la méthode décrite dans ce manuscrit pour la fonctionnalisation de mousses polymères est ultra rapide par rapport à la méthode de trempage tout en gardant des performances catalytiques semblables.

Cette stratégie d'immobilisation utilisant des dérivés alcoxysilanes semble relativement convergente pour permettre le greffage d'un peu tous les types de catalyseurs présentant ce groupement chimique. Ainsi dans la prochaine partie de ce chapitre, nous allons explorer la possibilité de modifier la surface des mousses par l'introduction d'enzyme en s'appuyant sur cette chimie de greffage, et toujours par pulvérisation.

## **VIII. Immobilisation d'un biocatalyseur par pulvérisation à la surface des mousses PU@PDA**

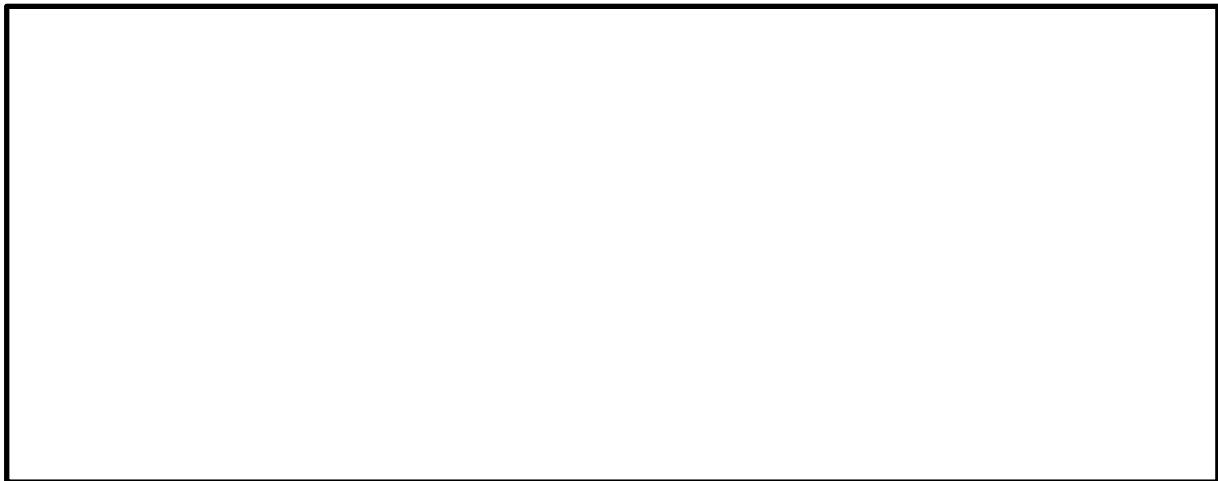
### ***VIII. 1. Motivations pour le choix du biocatalyseur à greffer en surface de la mousse***

Un biocatalyseur est une protéine d'origine naturel qui permet la transformation de molécules nécessaire au bon fonctionnement de cellules. Ils sont performants généralement dans l'eau à des températures proches de l'ambiante avec une stéréosélectivité. Les enzymes sont classées selon le type de réaction qu'elles permettent. Il existe six grandes d'enzymes : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les lyases, les isomérases et les ligases. Quasiment toutes sont d'intérêt industriel pour des marchés concernant la chimie fine, l'agroalimentaire, le cosmétique ou le pharmaceutique. A titre d'exemple, la Figure 3.32 illustre le taux de croissance des composés produits par biocatalyse dans l'industrie agroalimentaire<sup>28 29 30</sup>.



**Figure 3.32.** Evolution des parts de marché des produits formés par biocatalyse dans le domaine de l'agroalimentaire<sup>31</sup>.

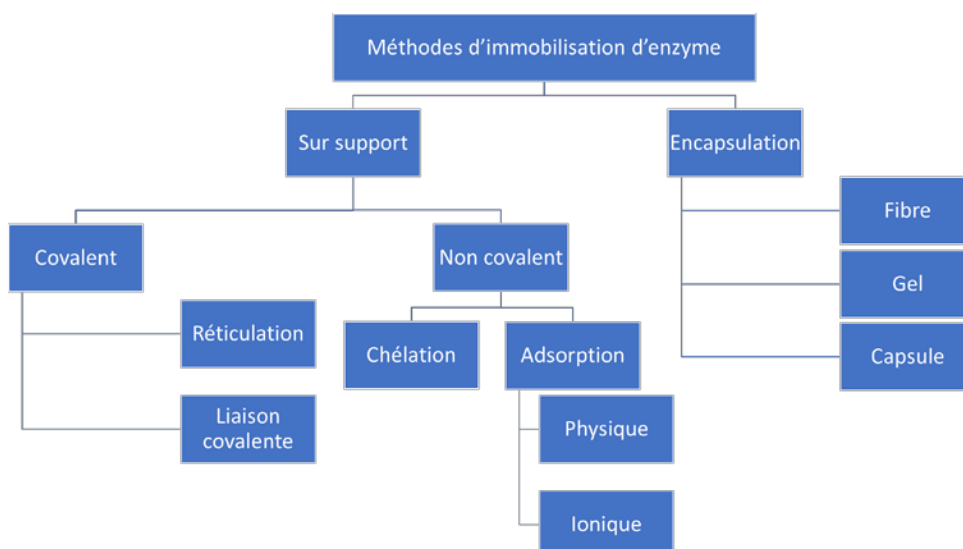
L'utilisation d'enzymes dans des procédés de production présente au moins deux contraintes : (1) tout d'abord, ces catalyseurs sont onéreux car leur production est longue et complexe (Figure 3.33) ; (2) D'autre part, il est difficile de les retirer des produits formés et de les réutiliser. Ainsi, supporter les enzymes est très rapidement apparu comme une alternative d'intérêt.



**Figure 3.33.** Schéma représentant la préparation d'enzyme pour l'industrie et la production de l'industrie à l'aide d'enzymes<sup>31</sup>

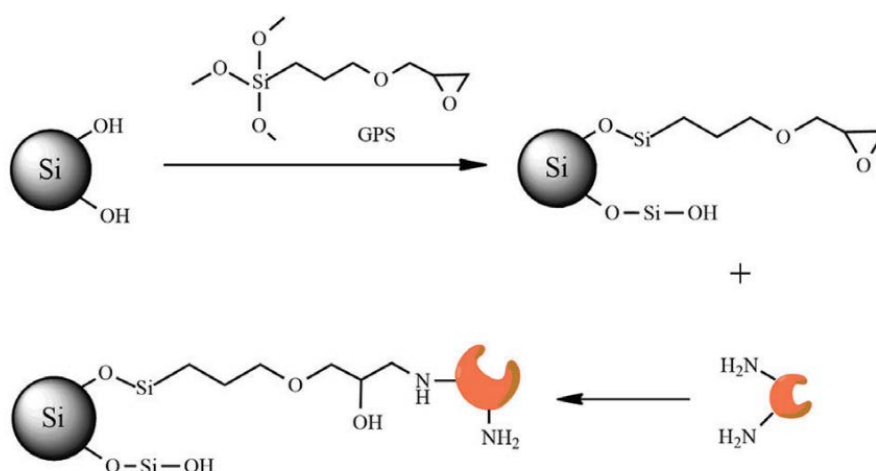
### ***VIII.2. Différentes méthodes d'immobilisation des enzymes***

Différentes méthodes d'immobilisation d'enzymes ont été établies. On distingue les méthodes où les enzymes sont déposées en surface (dites enzymes « supportées »)<sup>32 33</sup> des méthodes où l'enzyme est emprisonnée dans un réseau tridimensionnel (dites enzymes « encapsulées »)<sup>34 35 36</sup> (Figure 3.34). L'encapsulation ou le piégeage d'enzymes permet de protéger la conformation des enzymes et donc de préserver leur activité catalytique mais en diminuant le transfert de masse du substrat vers l'enzyme encapsulée. L'adsorption d'enzymes sur des polyélectrolytes est une méthode simple à mettre en œuvre mais très dépendante des conditions d'adsorption (pH, température, force ionique, solvant) l'adsorption et la désorption des enzymes est très dépendante des conditions physico-chimiques expérimentales (pH, température, force ionique, utilisation de co-solvant organique). Cela conduit à de fréquent problème de relargage des enzymes de leur support. Le greffage covalent d'enzymes sur la surface désirée est souvent la stratégie privilégiée parce qu'elle permet d'éviter ces problèmes de désorption des enzymes et donc de la perte d'activité du matériau catalytique. L'inconvénient est que l'enzyme ainsi liée à la surface subit une tension qui à terme conduit à sa dénaturation et donc à la perte de ces propriétés catalytiques.



**Figure 3.34.** Différentes méthodes d'immobilisation des enzymes par encapsulation ou en surface.

Nous avons souhaité immobiliser de façon covalente une enzyme modèle sur la mousse PU@PDA. Sur la base de nos précédents travaux ayant montrés la potentialité de la réaction de condensation de dérivés trialcoxysilane à la surface de la PDA, on a souhaité utiliser la même approche. Nous avons utilisé deux agents de réticulation hétérobifonctionnel de type triméthoxysilane : le glycidylpropyltriméthoxysilane (GPTMS) et l'isocyanatepropyltriméthoxysilane (IPTMS). Ces deux composés présentent un groupement triméthoxysilane dont nous avons vu qu'ils permettaient le greffage covalent sur la PDA, et un groupement époxyde ou isocyanate pour pouvoir réagir avec des fonctions nucléophiles via l'utilisation de groupements amines ou thiols d'acides aminés présents sur la protéine, lysines et cystéines respectivement (Figure 3.35).



**Figure 3.35.** Exemple illustrant l'immobilisation d'enzymes via un agent réticulant hétérobifonctionnel, en l'occurrence le GPTMS à la surface de particules de silice<sup>37</sup>. Sur ce schéma n'est représenté qu'une seule liaison siloxane entre le GPTMS et la particule, par soucis de simplification et donc de clarté.

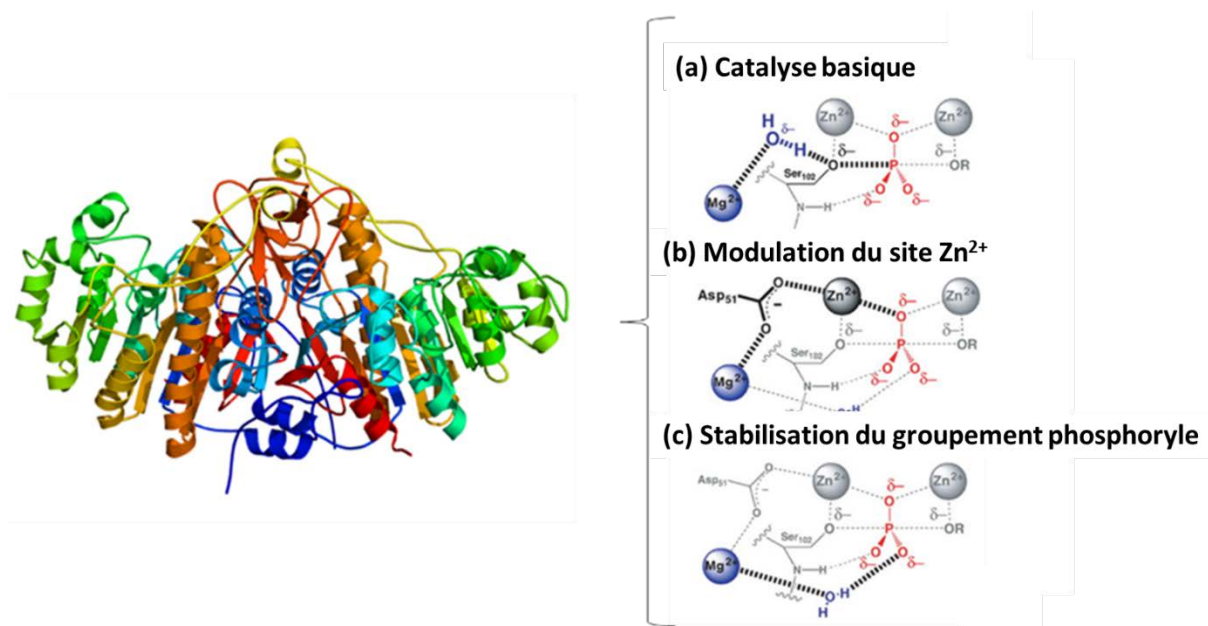
A la fois le GPTMS et l'IPTMS ont été utilisés dans ce projet mais le GPTMS ayant conduit aux résultats les plus intéressants, il sera le seul agent réticulant considéré dans la suite de ce chapitre.

### VIII.3. La phosphatase alcaline, une enzyme modèle robuste

Pour démontrer la possibilité de préparation de façon simple et rapide des mousses enzymatiques, nous avons utilisés la phosphatase alcaline (PA) comme enzyme modèle. Cette enzyme, commercialement disponible en grande quantité est robuste également particulièrement robuste. Cette enzyme est présente dans plusieurs tissus de l'organisme. On la trouve dans le foie, sur les bords des cellules qui se rejoignent pour former des canaux biliaires, de minuscules tubes qui drainent la bile du foie vers les intestins, où elle est nécessaire pour aider à digérer les graisses dans l'alimentation. L'ALP dans l'os est produite par des cellules spéciales appelées ostéoblastes qui sont impliquées dans la formation de l'os<sup>38</sup>.

La PA clive une liaison phosphoester libérant un groupe hydroxyle et un phosphate<sup>39</sup>. Elle a une faible spécificité de substrat, elle est donc capable de cliver des esters de phosphate de nombreuses molécules, telles que des nucléotides et des protéines. Ce processus est appelé déphosphorylation.

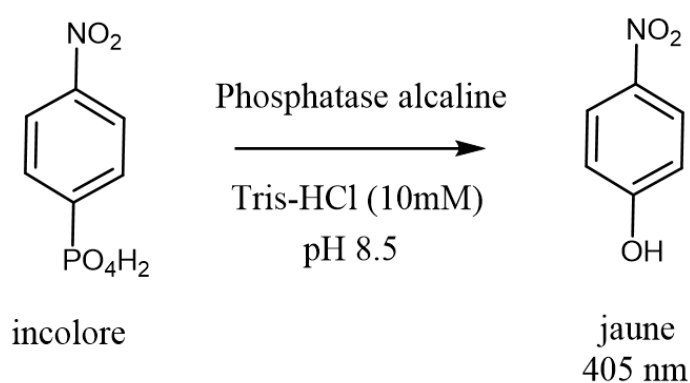
Comme le suggère son nom, l'activité catalytique de la PA est optimale entre pH 7 et 11, en-delà et au delà l'enzyme perd sa structure tridimensionnelle de façon irréversible, la rendant inactive. Cette déformation est nommée dénaturation. La phosphatase alcaline est considérée comme une enzyme robuste car la dénaturation de l'enzyme se produit à des pH extrêmes et à une température dépassant 50°C. D'après la littérature, les conditions optimales d'utilisation de la PA en solution sont dans une solution tampon tris-HCl à pH 8.5-9 et à 35°C. La PA est une structure dimérique qui contient deux sites actifs. Ces sites contiennent deux atomes de zinc  $Zn^{2+}$  (Figure 3.36). La réaction d'hydrolyse des esters de phosphate requière également la présence d'un cofacteur qui est l'ion magnésium  $Mg^{2+}$ <sup>40</sup>.



**Figure 3.36.** (gauche) Représentation tridimensionnelle de la PA ; (droite) Poche catalytique de la PA contenant deux atomes de  $Zn^{2+}$  et un cofacteur  $Mg^{2+}$ <sup>40</sup>.

### VIII.3.a. Réaction modèle utilisée pour caractériser l'activité de la phosphatase alcaline

Nous avons choisi la déphosphorylation du *para*-nitrophénylphosphate (*p*-NPP) *para*-nitrophénol (*p*-NP) comme réaction modèle permettant de caractériser l'activité enzymatique de la PA (Figure 3.37). Le *p*-NP est un composé qui absorbe à 405 nm, ce qui induit une légère coloration jaune de la solution. Ainsi l'activité enzymatique de la PA peut être suivi par la mesure de l'absorbance à 405 nm au cours du temps<sup>40</sup>.



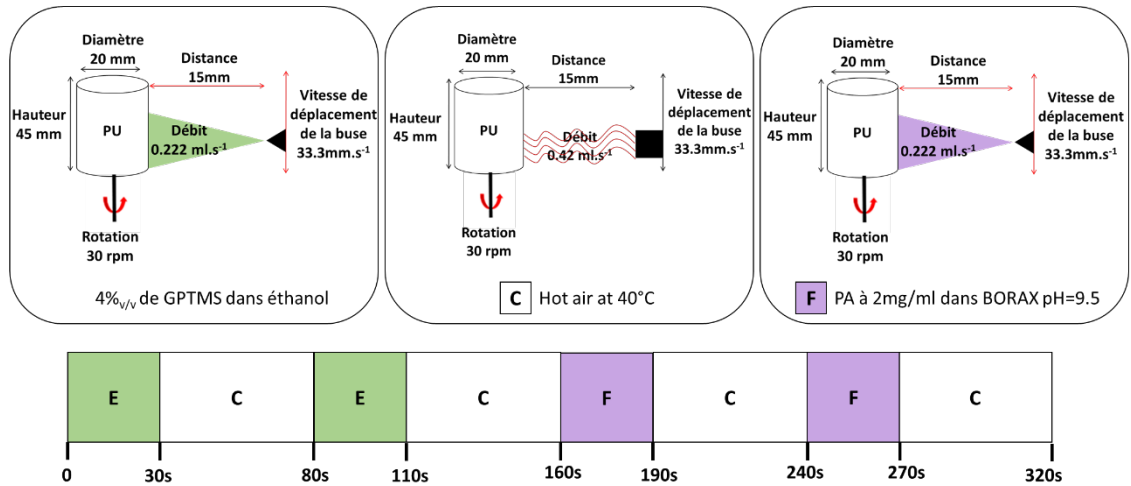
**Figure 3.37.** Réaction modèle de transformation du *p*-NPP en *p*-NP afin d'évaluer les performances de la PA supportée sur les mousses PU@PDA<sup>40</sup>.

## VIII. 4. Immobilisation de la PA par pulvérisation à la surface de PU@PDA

### VIII.4.a. Stratégie et Procédé d'immobilisation de la PA par pulvérisation

Dans le but de concevoir de façon « ultrarapide » des mousses biocatalytiques, notre stratégie est très simple : elle consiste en la préparation de la mousse PU@PDA par pulvérisation comme décrit précédemment dans ce chapitre, suivie par la pulvérisation de l'agent de couplage GPTMS puis de la PA. Le procédé de pulvérisation optimisé établi est le suivant (Figure 3.38) : deux périodes de pulvérisation du GPTMS en solution dans l'éthanol (4% v/v) séparées à chaque fois par une étape de séchage à chaud, puis deux étapes de pulvérisation de la PA. L'ensemble du procédé automatisé pour obtenir le revêtement de PA sur une mousse modèle PU@PDA dure 5 minutes. La mousse obtenue est appelée PU@PDA@PA.

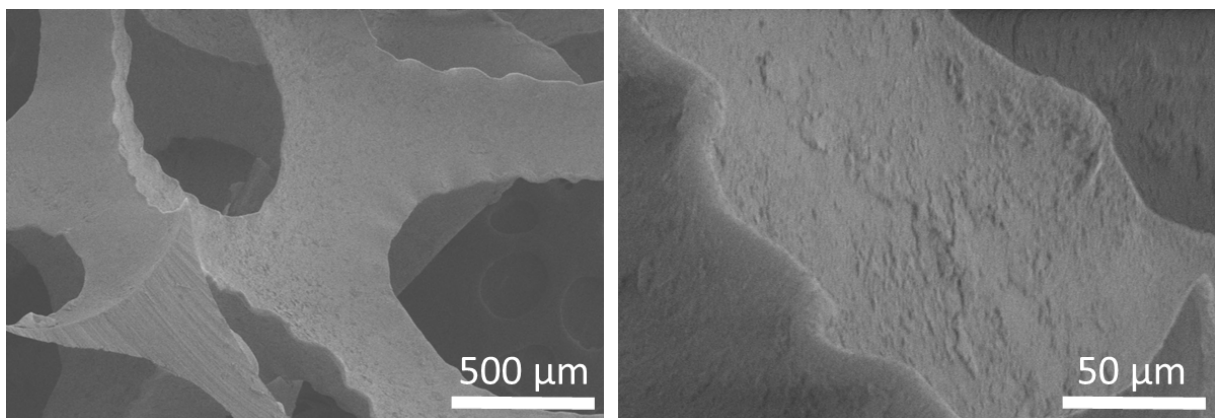




**Figure 3.38.** Représentation schématique de la séquence de pulvérisation établie et optimisée de GPTMS suivi de la PA pour conduire à la préparation de la mousse modèle PU@PDA@PA.

#### VIII.4.b. Caractérisation de la surface de la mousse PU@PDA@PA par MEB

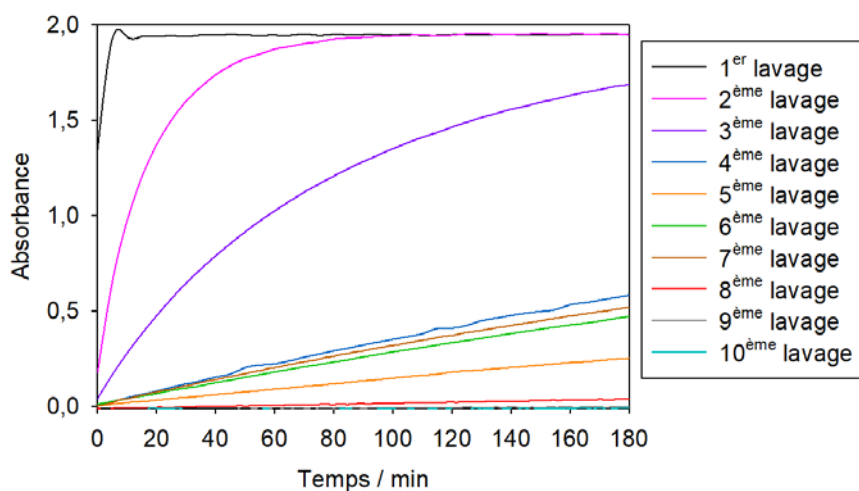
La mousse PU@PDA@PA a été observée par MEB (Figure 3.39). La surface est rugueuse due à la PDA toujours aisément identifiable à fort grossissement<sup>41</sup>. Aucune différence morphologique à cette échelle n'est observée entre la mousse PU@PDA et la mousse PU@PDA@PA. Cela n'est pas forcément surprenant dans la mesure où nous effectuons une fonctionnalisation d'un revêtement déjà présent à l'échelle presque moléculaire et non le dépôt d'un second revêtement d'épaisseur microscopique sur un premier. On notera également la présence des espèces de vaguelettes en bordure des arêtes de la mousse comme précédemment observée lorsque les mousses polymères sont mis en contact avec des solvants organiques puis séchées.



**Figure 3.39.** Images à différents grossissements de la surface de la mousse PU@PDA@PA prises par microscopie électronique à balayage.

#### VIII.4.c. Importance du lavage du matériau enzymatique après fonctionnalisation

Notre stratégie est de lier de façon covalente la PA à la surface de la PDA sur les mousses PU@PDA. Cependant, comme cela a été démontré dans la littérature les enzymes peuvent s'adsorber sur la PDA<sup>34</sup>. Il convient donc de retirer la proportion de PA adsorbée de celle liée de façon covalente. Pour cela nous avons introduit une étape de lavage une fois la mousse PU@PDA@PA préparée comme décrit précédemment en VIII.4.a. Ce lavage consiste en un simple trempage d'une mousse modèle de PU@PDA@PA dans 20 mL d'eau à pH 8,5 (tampon Tris-HCl). Cette mousse est agitée de façon orbitale pendant 10 minutes à température ambiante. C'est ce que nous avons appelé un « lavage ». Une fois la mousse PU@PDA@PA retirée de ces eaux de lavages, nous y avons introduits du p-NPP et suivi la formation de p-NP au cours du temps par spectrophotométrie (Figure 3.40). La mousse lavée a été trempée dans une solution fraîche d'eau à pH 8,5 et l'opération ainsi répétée dix fois. Au moins 8 lavages semblent nécessaires pour pouvoir retirer toutes les PA adsorbées à la surface de la mousse PU@PDA@PA. Nous avons conservé ce procédé de lavage au cours de mon projet doctoral.

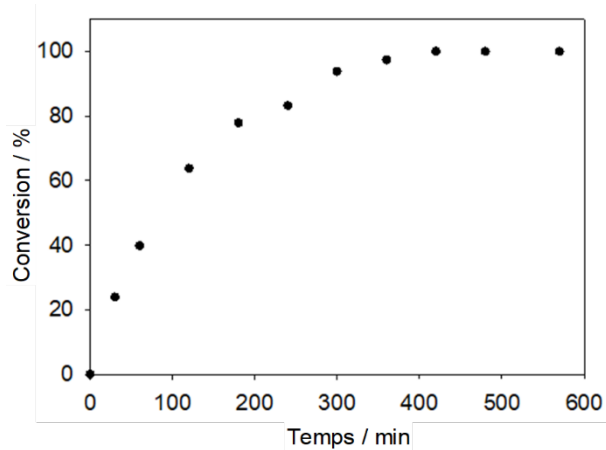


**Figure 3.40.** Evolution de l'absorbance mesurée à 405 nm dans différentes solutions de lavage obtenues par trempage de la mousse PU@PDA@PA, et après addition de p-NPP.

### VIII.5. Evaluation des performances catalytiques de la mousse PU@PDA@PA

#### VIII.5.a Cinétique de la réaction modèle

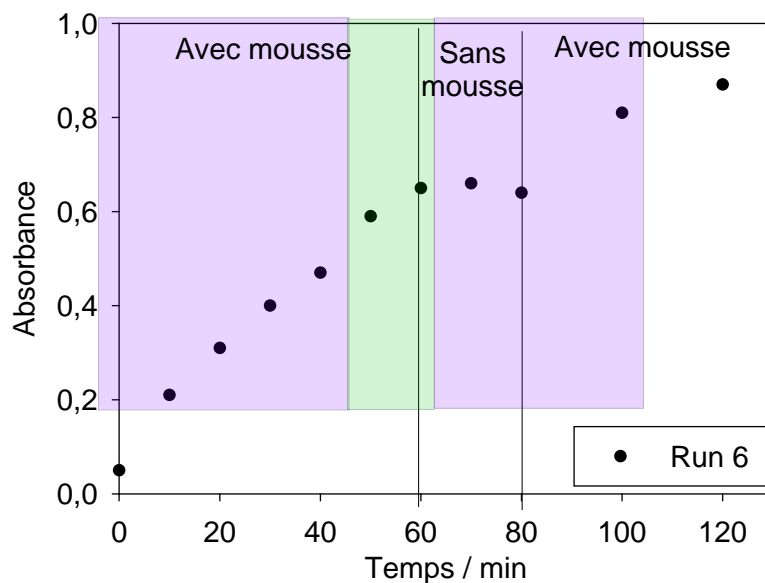
Les performances catalytiques de la mousse PU@PDA@PA obtenue et lavée ont été évaluées par trempage de cette dernière dans 25 mL d'une solution de p-NPP tamponnée à 8,5 (Tris-HCl, 10 mM), en présence de MgCl<sub>2</sub> (1 mM) et sous agitation orbitale dans un bain marie à 30°C. L'évolution de la formation du p-NP a été suivi au cours du temps par spectrophotométrie à 405 nm (Figure 3.41). La conversion totale est observée en quasiment 400 minutes.



**Figure 3.41.** Cinétique de la réaction de déphosphorylation du *p*-NPP en présence d'une mousse modèle de PU@PDA@PA sous agitation orbitale à 30°C. Le suivi de la conversion en *p*-NP est réalisé par mesure de l'absorbance à 405 nm.

### VIII.5.b. Test de relargage d'enzyme depuis PU@PDA@PA vers le milieu réactionnel

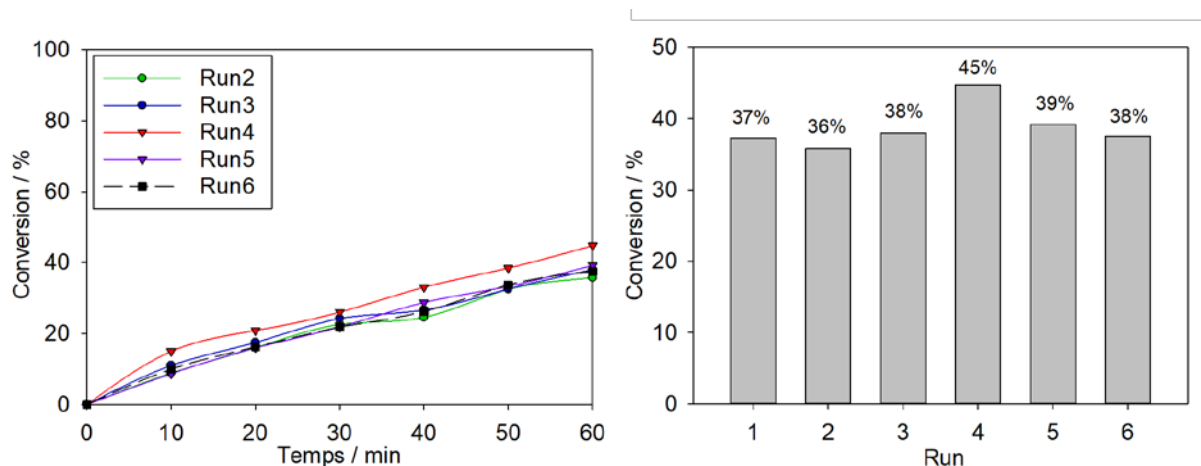
Pour nous assurer que le matériau enzymatiquement actif conçu ne libère pas de PA au cours de la réaction modèle suivie, nous avons retiré la mousse PU@PDA@PA après 60 minutes (Figure 3.42). L'absorbance s'arrête alors de croître. Lorsque la mousse est réintroduite dans le milieu réactionnel, l'absorbance augmente à nouveau de façon quasi-linéaire. Nous concluons de cette expérience que nous n'avons pas de relargage de PA de la mousse PU@PDA@PA vers le milieu réactionnel. Comme la mousse reste active d'un point de catalytique, on peut donc considérer que toutes les enzymes présentes sont liées de façon covalente (ou alors vraiment fortement à la surface).



**Figure 3.42.** Evolution de l'absorbance mesurée à 405 nm en présence de *p*-NPP et d'une mousse modèle de PU@PDA@PA au cours du temps. Au bout de 60 minutes, la mousse catalytique est retirée du milieu réactionnel et ré-introduite à 80 minute.

### VIII.5.c. Répétabilité en présence de la mousse PU@PDA@PA

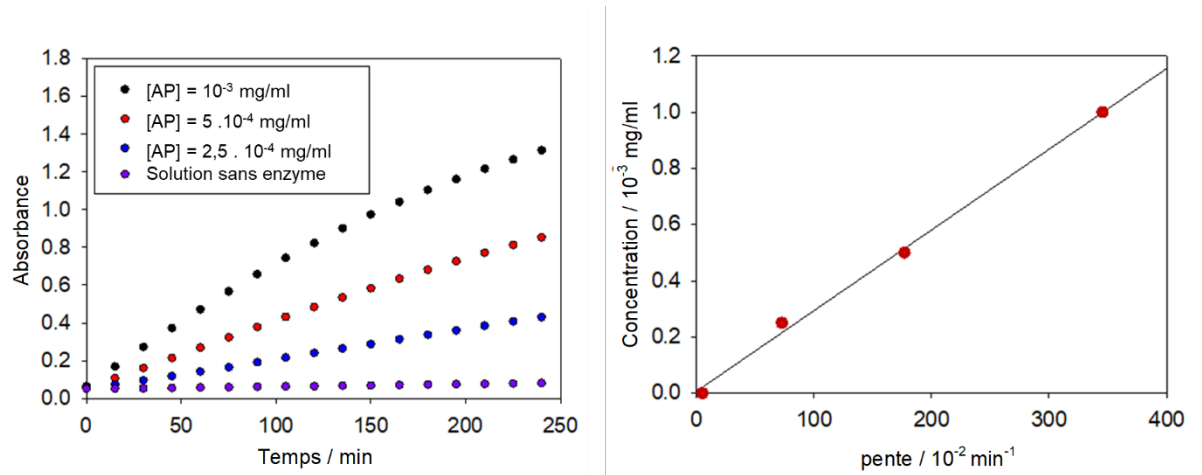
Une même mousse de PU@PDA@PA a été réutilisée six fois successivement pour réaliser la même réaction modèle de déphosphorylation du *p*-NPP en *p*-NP (Figure 3.43). Le suivi par spectrophotométrie a été réalisé pendant 60 minutes dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Ces expériences ont été menées dans le but d'évaluer le caractère répétable de cette transformation à partir d'un même matériau catalytique, et ainsi apprécié sa stabilité au cours des différents essais. Les pentes des six essais sont quasi-superposables et la conversion en *p*-NP d'environ 40% au bout de 60 minutes est conservée à chaque fois.



**Figure 3.43.** (gauche) Evolution de la conversion en *p*-NP au cours du temps en présence d'une mousse PU@PDA@PA, répété six fois (« Run » 2 à 6) successivement avec la même mousse catalytique; (droite) Conversion observée en *p*-NP au bout de 60 minutes pour chacun des six essais (« run ») menés avec une même mousse de PU@PDA@PA.

### VIII.5.d. Détermination de la quantité de PA active à la surface d'une mousse modèle de PU@PDA@PA

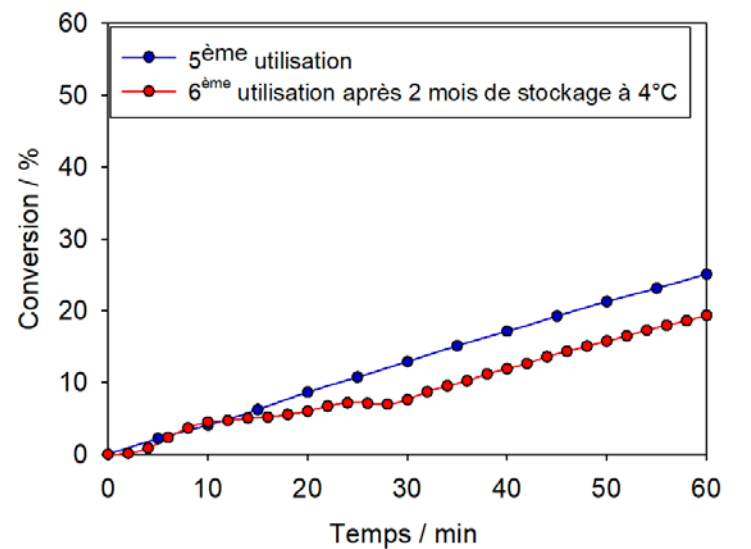
Il est très difficile d'estimer la quantité d'enzymes présente à la surface d'un matériau et encore plus difficile d'estimer la proportion de celle-ci qui est active, de celle qui est inactive. Nous avons alors décidé d'estimer l'activité enzymatique de notre mousse PU@PDA@PA en comparaison de l'activité équivalente d'enzymes libres en solution. Ainsi, nous avons établi des courbes étalons d'activité catalytiques en fonction de la quantité d'enzymes introduite. La transformation de *p*-NPP en *p*-NP a été utilisée pour établir une évolution des pentes à aux instants initiaux en fonction de la concentration en PA (Figure 3.44). Ces travaux nous permettent d'estimer un équivalent de  $10^{-4}$  mg/mL de PA par mousse modèle de PU@PDA@PA.



**Figure 3.44.** (gauche) Cinétique de la réaction de déphosphorylation du *p*-NPP en présence de PA en solution à différentes concentrations ; (droite) Courbe d'étalonnage de la concentration de PA en fonction de la pente de la cinétique de la réaction à l'origine.

#### VIII.5.e. Stabilité du revêtement lors d'un long stockage

Après le 6<sup>ème</sup> essai réalisé au cours des tests de répétabilité, cette mousse de PU@PDA@PA a été laissée à 4°C dans une solution aqueuse à pH 8.5 (Tris-HCl) pendant deux mois. Au bout de cette période, la mousse est réintroduite dans une solution de *p*-NPP, des conditions identiques à celle utilisée pour les tests de répétabilité (Figure 3.45). On observe que la mousse est toujours active mais moins qu'avant la période de conservation à 4°C : en effet, alors qu'une conversion de 40% environ en *p*-NP était observée au 6<sup>ème</sup> essai, seulement 25% est cette fois obtenue. Une désactivation du matériau s'opère donc sur des durées de quelques semaines.



**Figure 3.45.** (gauche) Solution tampon utilisée pour le stockage d'une mousse PU@PDA@AP après 2 mois de stockage à 4°C ; (droite) Cinétique de la réaction de déphosphorylation du *p*-NPP en présence de la même mousse après 6 utilisations (bleu) et après 2 mois de stockage (rouge)

## **IX. Conclusion**

Ce chapitre 3 décrit le développement d'une méthode *ultrarapide* de déposition d'un revêtement de PDA sur une mousse polymère à cellule ouvert, via un procédé par pulvérisation. En comparaison avec une méthode par trempage, la pulvérisation présente de nombreux avantages : en plus d'une durée de préparation raccourcie (1 jour contre 1 heure), elle permet une déposition en masse de PDA plus importante et donc une épaisseur de PDA résultante plus grande (centaine de nanomètres contre quelques micromètres) et une diminution de la quantité de dopamine utilisée (1,3 mmol contre 0,9 mmol, dans le cas d'une mousse modèle). Il s'agit de la première déposition de PDA par pulvérisation sur un matériau poreux. La mise place et l'optimisation d'un procédé automatisé est une première étape vers une éventuelle production à une échelle industrielle de ces matériaux.

La poursuite de ces investigations a permis d'y inclure facilement la déposition d'un organocatalyseur ou d'un biocatalyseur, également par pulvérisation. A nouveau, l'utilisation d'un dispositif automatisé et optimisé permet de disposer de ces matériaux catalytiques en quelques heures. Ces catalyseurs ont été greffés de manière robuste et les mousses catalytiques obtenues se sont révélées relativement stables, chimiquement et mécaniquement, pour être réutilisées plusieurs fois, sans relargage de l'entité catalytique ni inactivation dans ces transformations chimiques en « batch ».

Cependant, il convient de noter que dans le cas du greffage de l'organocatalyseur de type DMAP à la surface des mousses PU@PDA, nous avons parfois observé une délamination du revêtement de PDA qui par endroit semble relativement épais. Parce que notre objectif est de concevoir des mousses catalytiques implémentables comme garnissage dans des réactions en flux continu, nous avons décidé de modifier les mousses polymères à cellules ouvertes en utilisant une autre approche. Ce travail fait l'objet du chapitre 4 suivant.

## X. Bibliographie

- (1) Chen, H. T.; Huh, S.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Lin, V. S. Y. Dialkylaminopyridine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere as an Efficient and Highly Stable Heterogeneous Nucleophilic Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (38), 13305–13311. <https://doi.org/10.1021/ja0524898>.
- (2) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.
- (3) Chen, C. T.; Buehler, M. J. Polydopamine and Eumelanin Models in Various Oxidation States. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (44), 28135–28143. <https://doi.org/10.1039/c8cp05037f>.
- (4) Ponzio, F.; Barthès, J.; Bour, J.; Michel, M.; Bertani, P.; Hemmerlé, J.; D'Ischia, M.; Ball, V. Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (13), 4697–4705. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01587>.
- (5) Gao, Z. F.; Wang, X. Y.; Gao, J. B.; Xia, F. Rapid Preparation of Polydopamine Coating as a Multifunctional Hair Dye. *RSC Adv.* **2019**, *9* (35), 20492–20496. <https://doi.org/10.1039/c9ra03177d>.
- (6) Wei, Q.; Zhang, F.; Li, J.; Li, B.; Zhao, C. Oxidant-Induced Dopamine Polymerization for Multifunctional Coatings. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (9), 1430–1433. <https://doi.org/10.1039/c0py00215a>.
- (7) Zhang, C.; Ou, Y.; Lei, W. X.; Wan, L. S.; Ji, J.; Xu, Z. K. CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (9), 3054–3057. <https://doi.org/10.1002/anie.201510724>.
- (8) Zangmeister, R. A.; Morris, T. A.; Tarlov, M. J. Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine. *Langmuir* **2013**, *29* (27), 8619–8628. <https://doi.org/10.1021/la400587j>.
- (9) Ponzio, F.; Payamyar, P.; Schneider, A.; Winterhalter, M.; Bour, J.; Addiego, F.; Krafft, M. P.; Hemmerle, J.; Ball, V. Polydopamine Films from the Forgotten Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (19), 3436–3440. <https://doi.org/10.1021/jz501842r>.
- (10) Hong, S. H.; Hong, S.; Ryou, M. H.; Choi, J. W.; Kang, S. M.; Lee, H. Sprayable Ultrafast Polydopamine Surface Modifications. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3* (11), 1–6. <https://doi.org/10.1002/admi.201500857>.
- (11) El Yakhlifi, S.; Ihiawakrim, D.; Ersen, O.; Ball, V. Enzymatically Active Polydopamine @ Alkaline Phosphatase Nanoparticles Produced by NaIO<sub>4</sub> Oxidation of Dopamine. *Biomimetics* **2018**, *3* (4), 36. <https://doi.org/10.3390/biomimetics3040036>.
- (12) Cho, J. hee; Vasagar, V.; Shanmuganathan, K.; Jones, A. R.; Nazarenko, S.; Ellison, C. J. Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6784–6790.
- (13) Zhang, L.; Li, Z.; Wang, D. Y. Polydopamine-Assisted Strategies for Preparation of Fire-Safe Polymeric Materials: A Review. *Eur. Polym. J.* **2020**, *138* (September), 109973. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109973>.

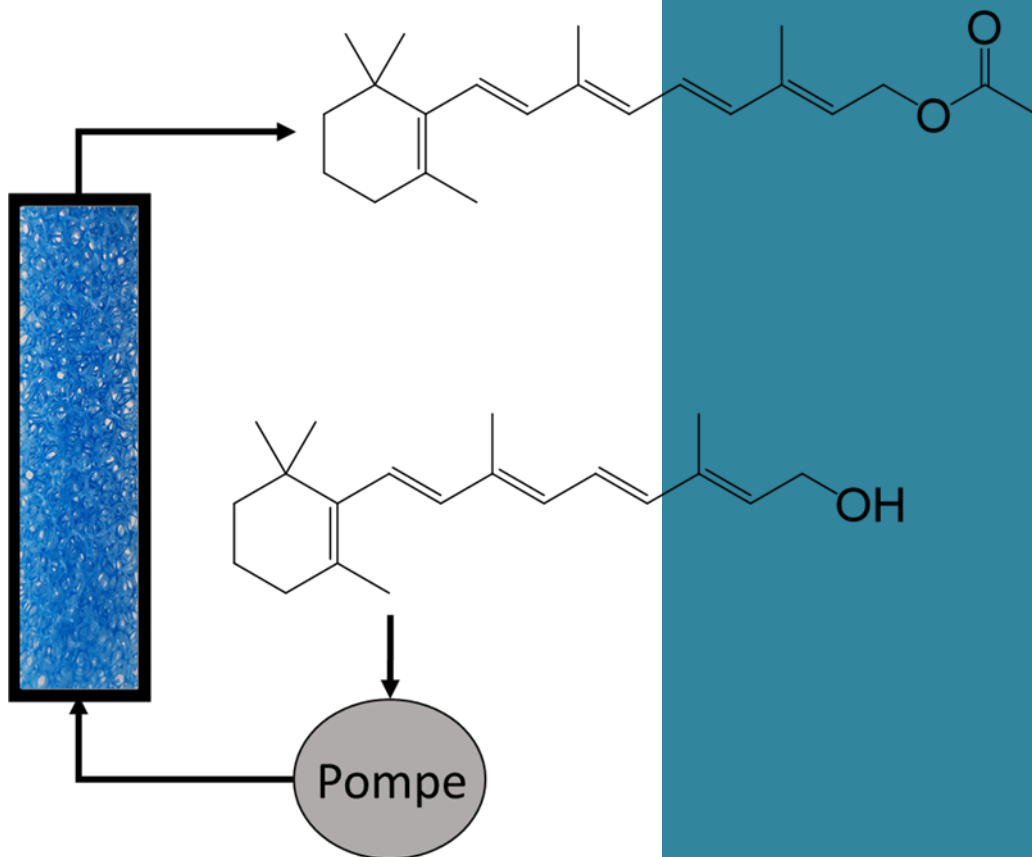
- (14) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Polydopamine Coating. **2008**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.Mussel-Inspired.
- (15) Lee, H.; Scherer, N. F.; Messersmith, P. B. Single-Molecule Mechanics of Mussel Adhesion. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (35), 12999–13003. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605552103>.
- (16) Nazi, N.; Humblot, V.; Debiemme-Chouvy, C. A New Antibacterial N-Halamine Coating Based on Polydopamine. *Langmuir* **2020**, *36* (37), 11005–11014. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01856>.
- (17) Singh, S.; Das, G.; Singh, O. V.; Han, H. Development of More Potent 4-Dimethylaminopyridine Analogues. *Org. Lett.* **2007**, *9* (3), 401–404. <https://doi.org/10.1021/ol062712l>.
- (18) Singh, S.; Das, G.; Singh, O. V.; Han, H. Conformationally Restricted 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) Analogs: Synthesis and Evaluation of Catalytic Effectiveness. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (11), 1983–1986. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.01.066>.
- (19) REACH. Substance Infocard: DMAP. *echa.europa.eu* **2020**, 1–5.
- (20) Roy, S.; Dutta, M. M.; Sarma, M. J.; Phukan, P. Accelerating Effect of DMAP on CuI Catalyzed Buchwald-Hartwig C-N Coupling: Mechanistic Insight to the Reaction Pathway. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (45), 13094–13098. <https://doi.org/10.1002/slct.201903896>.
- (21) Smith, D. T.; Shi, R.; Borgens, R. B.; McBride, J. M.; Jackson, K.; Byrn, S. R. Development of Novel 4-Aminopyridine Derivatives as Potential Treatments for Neurological Injury and Disease. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40* (9), 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.04.017>.
- (22) Scriven, B. E. F. V. 4-Dialkyl Laminopyridines : Super Ac Ylation and Alkylation Catalysts CITADO : QUALI. *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 129–161.
- (23) Grondal, C. Spotlight 68. *Synlett* **2003**, *10*, 1568–1569.
- (24) Battilocchio, C.; Deadman, B. J.; Nikbin, N.; Kitching, M. O.; Baxendale, I. R.; Ley, S. V. A Machine-Assisted Flow Synthesis of SR48692: A Probe for the Investigation of Neurotensin Receptor-1. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (24), 7917–7930. <https://doi.org/10.1002/chem.201300696>.
- (25) Liu, C. Y.; Huang, C. J. Functionalization of Polydopamine via the Aza-Michael Reaction for Antimicrobial Interfaces. *Langmuir* **2016**, *32* (19), 5019–5028. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00990>.
- (26) Zheng, A.; Zhang, X.; Huang, Y.; Cai, Z.; Liu, X.; Liu, J. Polydopamine-Assisted Versatile Modification of a Nucleic Acid Probe for Intracellular MicroRNA Imaging and Enhanced Photothermal Therapy. *RSC Adv.* **2018**, *8* (13), 6781–6788. <https://doi.org/10.1039/c8ra00261d>.
- (27) Launer, P. J.; Arkles, B. Infrared Analysis of Orgaosilicon Compounds. *Silicon Compd. Silanes Silicones (3rd Ed.* **2013**, 175–178.
- (28) Wolfgang Aele. *Enzymes in Industry: Production and Applications Third Edition*; 2007.
- (29) Homaei, A. Enzyme Immobilization and Its Application in the Food Industry. *Adv. Food Biotechnol.* **2015**, 145–164. <https://doi.org/10.1002/9781118864463.ch09>.



- (30) Dwevedi, A. Enzyme Immobilization: Advances in Industry, Agriculture, Medicine, and the Environment. *Enzym. Immobil. Adv. Ind. Agric. Med. Environ.* **2016**, 1–132. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41418-8>.
- (31) Siben, C. Réalités Industrielles - Mai 2020 - L'agroalimentaire. *Ann. des Mines* **2020**, 88–92.
- (32) Cui, C.; Li, L.; Li, M. Improvement of Lipase Activity by Synergistic Immobilization on Polyurethane and Its Application for Large-Scale Synthesizing Vitamin A Palmitate. *Prep. Biochem. Biotechnol.* **2019**, 49 (5), 485–492. <https://doi.org/10.1080/10826068.2019.1587625>.
- (33) Cui, C.; Tao, Y.; Li, L.; Chen, B.; Tan, T. Improving the Activity and Stability of *Yarrowia Lipolytica* Lipase Lip2 by Immobilization on Polyethyleneimine-Coated Polyurethane Foam. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2013**, 91, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.03.001>.
- (34) Nicoletti, G.; Cipolatti, E. P.; Valério, A.; Carbonera, N. T. G.; Soares, N. S.; Theilacker, E.; Ninow, J. L.; de Oliveira, D. Evaluation of Different Methods for Immobilization of *Candida Antarctica* Lipase B (CalB Lipase) in Polyurethane Foam and Its Application in the Production of Geranyl Propionate. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2015**, 38 (9). <https://doi.org/10.1007/s00449-015-1415-6>.
- (35) Facin, B. R.; Valério, A.; Bresolin, D.; Centenaro, G.; de Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Improving Reuse Cycles of *Thermomyces Lanuginosus* Lipase (NS-40116) by Immobilization in Flexible Polyurethane. *Biocatal. Biotransformation* **2018**, 36 (5), 372–380. <https://doi.org/10.1080/10242422.2018.1458842>.
- (36) Hu, Z.; Korus, R. a; Stormo, K. E. Characterization of Immobilized Enzymes in Polyurethane Foams in a Dynamic Bed Reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, 39, 289–295.
- (37) Wu, Y.; Chen, C.; Liu, S. Enzyme-Functionalized Silica Nanoparticles as Sensitive Labels in Biosensing. *Anal. Chem.* **2009**, 81 (4), 1600–1607. <https://doi.org/10.1021/ac802345z>.
- (38) Sharma, U.; Pal, D.; Prasad, R. Alkaline Phosphatase: An Overview. *Indian J. Clin. Biochem.* **2014**, 29 (3), 269–278. <https://doi.org/10.1007/s12291-013-0408-y>.
- (39) Coleman, J. E. Structure and Mechanism of Alkaline Phosphatase. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1992**, 21, 441–483. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.21.060192.002301>.
- (40) Zalatan, J. G.; Fenn, T. D.; Herschlag, D. Comparative Enzymology in the Alkaline Phosphatase Superfamily to Determine the Catalytic Role of an Active-Site Metal Ion. *J. Mol. Biol.* **2008**, 384 (5), 1174–1189. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2008.09.059>.
- (41) Pardieu, E.; Chau, N. T. T.; Dintzer, T.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (25), 4691–4693. <https://doi.org/10.1039/c6cc00847j>.

# Chapitre 4

## *Préparation de mousses fonctionnelles catalytiques pour le développement des applications en flux continu*





## Table des matières

<b>I. Contexte, objectifs et état de l'art du projet présenté dans ce Chapitre 4</b> .....	<b>137</b>
<b>I.1. Contexte</b> .....	<b>137</b>
<b>I.2. Objectifs</b> .....	<b>137</b>
<b>I.3. Etat de l'art</b> .....	<b>138</b>
<b>II. Immobilisation d'un catalyseur par silanisation de la surface</b> .....	<b>141</b>
<b>II.1. Catalyseur de type DMAP utilisé, mousse modèle et procédé de silanisation par pulvérisation.</b> ....	<b>141</b>
II.1.a. Catalyseur Si-DMAP et transformation chimique étudiée.....	141
II.1.b. Mousses modèles étudiées.....	141
II.1.c. Procédé de silanisation par pulvérisation.....	142
<b>II.2. Caractérisation des mousses PU@DMAP</b> .....	<b>143</b>
II.2.a. Evaluation de l'état de surface des mousses de PU@DMAP par microscopie électronique à balayage. ....	143
II.2.b. Analyse de la surface des mousses PU@DMAP par spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	144
II.2.c. Caractérisation confocale par pulvérisation d'un composé fluorescent avec un groupement triéthoxysilane .....	145
II.2.d. Quantification du catalyseur présent par ICP-AES .....	147
<b>III. Evaluation de l'activité catalytique de la mousse PU@DMAP dans un réacteur discontinu</b> ....	<b>148</b>
<b>III.1. Acétylation de l'alcool benzylique</b> .....	<b>148</b>
<b>III.2. Recyclabilité et stabilité des mousses fonctionnalisées PU@DMAP</b> .....	<b>149</b>
<b>III.3. Evolution des propriétés mécaniques de la mousse fonctionnalisée PU@DMAP</b> .....	<b>150</b>
<b>III.4. Synthèse de molécule d'intérêt : l'acide acétylsalicylique</b> .....	<b>151</b>
<b>IV. Utilisation de la mousse fonctionnalisée PU@DMAP dans un réacteur tubulaire à écoulement piston</b> .....	<b>152</b>
<b>IV.1. Présentation du réacteur à écoulement piston garni de mousses PU@DMAP</b> .....	<b>156</b>
<b>IV.2. Calcul du temps de résidence</b> .....	<b>157</b>
<b>IV.3. Régime permanent</b> .....	<b>157</b>
<b>IV.4. Compétition entre régime physique et régime chimique</b> .....	<b>158</b>
<b>IV.5. Caractérisation de la surface après plusieurs utilisations en flux continu</b> .....	<b>161</b>
<b>IV.6. Comportement mécanique de la mousse polymère après plusieurs utilisations</b> .....	<b>162</b>
<b>IV.7. Augmentation quantitative d'entités catalytiques par ajout en série de plusieurs réacteurs tubulaires</b> .....	<b>163</b>

<b>IV.8. Augmentation quantitative du catalyseur par ajout de plusieurs mousses polymères PU@DMAP comprimées dans un même réacteur tubulaire .....</b>	<b>165</b>
IV.8.a. Effet de flambement du matériau lors de la compression de la mousse <sup>20</sup> .....	165
IV.8.b. Reconstruction 3D de la mousse et simulation du flux traversant la mousse dans le réacteur tubulaire <sup>22 23</sup> .....	167
<b>IV.9 Utilisation des mousses polymères catalytiques pour l'acétylation du rétinol.....</b>	<b>171</b>
<b>IV.10 Bilan concernant l'utilisation des mousses polymères catalytiques PU@DMAP comme garnissage de réacteurs à écoulement piston. ....</b>	<b>172</b>
<b>V. Immobilisation d'un catalyseur bio-organique à la surface de mousses polymères pour des applications en flux .....</b>	<b>173</b>
V.1. Immobilisation de l'alkaline phosphatase sur une mousse de mélamine par trempage.....	173
V.2. Caractérisation de la surface de me@PA par microscopie électronique à balayage .....	175
V.3. Investigations des mousses me@PA dans un dispositif en flux recyclé .....	175
V.3.a. Performance des mousses me@PA garnissant un réacteur tubulaire fonctionnant en flux recyclé, et répétabilité. ....	176
V.3.b. Influence de l'augmentation du nombre de mousse me@PA dans le réacteur tubulaire et répétabilité .....	177
V.3.c. Régime physique vs régime chimique.....	179
<b>VI] Conclusion .....</b>	<b>180</b>
<b>VII. Bibliographie.....</b>	<b>181</b>

## **I. Contexte, objectifs et état de l'art du projet présenté dans ce Chapitre 4**

### ***I.1. Contexte***

Le Chapitre 3 précédent avait pour but d'établir une préparation de mousses polymères catalytiques, qui soit simple et rapide, pour pourrait être envisagée à grande échelle. Ainsi, *via* le dépôt de PDA en surface de mousses en polyuréthane qui offre des fonctions chimiques réactives (amines et catéchols) en nombre important, nous avons montré qu'il était possible d'y immobiliser des entités catalytiques organiques ou bio-organiques. Cependant, le procédé de pulvérisation utilisé conduit à une répartition inhomogène de la PDA présentant des épaisseurs variées pouvant atteindre l'ordre du micron sur les arêtes exposées face aux buses de pulvérisation. Nous suspectons que ces épaisseurs importantes de PDA soient à l'origine de la légère délamination du revêtement catalytique (PDA et catalyseur) parfois observée au cours de multiples cycles catalytiques où les mousses sont employées.

Pour pouvoir disposer de mousses catalytiques implémentées comme garnissage de réacteurs chimiques en mode continu, il convient de disposer de mousses catalytiques dont le revêtement résiste aux forces de frictions imposées par le passage d'un fluide potentiellement visqueux. Nous avons donc décidé d'utiliser une autre méthode de modification de la surface de mousses polymères pouvant offrir potentiellement une tenue plus forte du revêtement à la surface des mousses : il s'agit de la silanisation. Dans mon groupe d'accueil, cette méthode avait déjà été testée avant le début de mon doctorat sur des mousses en polyuréthane. Il avait été observé très peu de groupements silane introduits en phase vapeur. Pour permettre davantage de greffage de composés d'intérêt par silanisation, les mousses avaient été préalablement traitées chimiquement (bain acide et/ou oxydant) et physiquement (plasma oxygène ou UV-Ozone) avant l'étape de silanisation. Dans les deux cas, des mousses silanisées mais cassantes ont été obtenues.

### ***I.2. Objectifs***

Pour pouvoir utiliser la silanisation comme procédé de dépôt d'un revêtement robuste de catalyseurs, nous proposons d'employer des conditions qui permettent la polycondensation de motifs trialkoxysilane, sans passer par une étape préalable « d'activation » chimique ou physique de la surface de la mousse. Nous allons donc développer une méthode de fonctionnalisation de la surface de mousses polymères à cellules ouvertes par silanisation. Ainsi, même si peu de fonctions chimiques disponibles et réactifs sont présentes à la surface des mousses en polyuréthane pour y greffer des composés de type trialkoxysilane, la polymérisation de ces entités entre-elles devrait permettre d'accroître le nombre de catalyseurs en surface tout en préservant les propriétés mécaniques (viscoélastiques) de la mousse polymère.

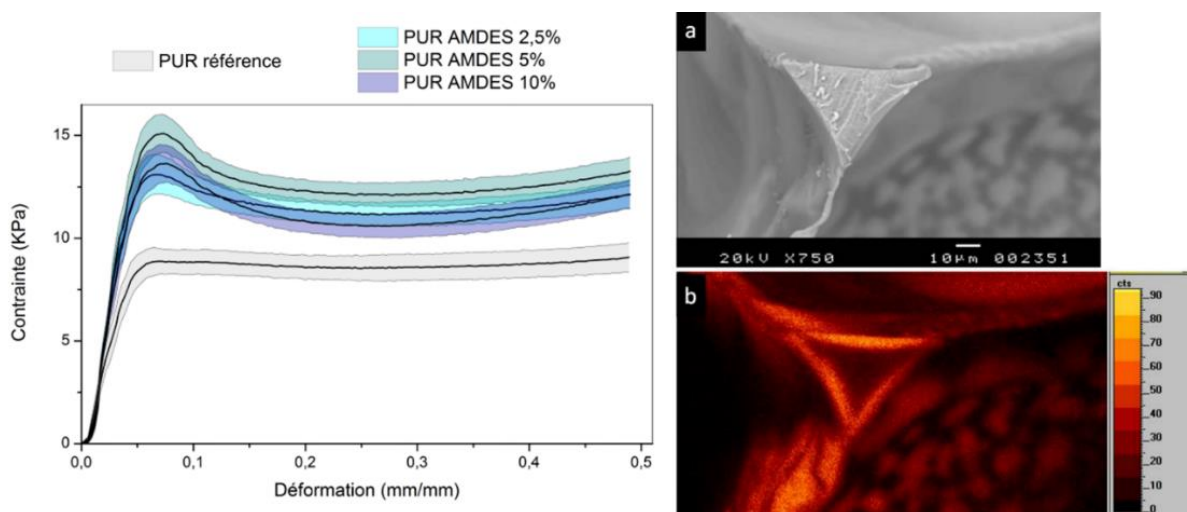
Dans un premier temps, nous avons étudié le greffage covalent du même dérivé triéthoxysilane portant un groupement de type DMAP que celui décrit dans le Chapitre 3. Nous présenterons le procédé de pulvérisation ainsi que la caractérisation des mousses fonctionnalisées obtenues. Puis nous avons évalué l'activité catalytique de ce matériau dans des réacteurs à écoulement piston en illustrant ce procédé pour l'acylation de l'alcool benzylique, du rétinol et de l'acide salicylique. Le greffage d'enzymes et l'activité catalytique résultante a également été envisagé et sera décrit en fin de chapitre.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec le Dr. Florence BALLY-LE GALL (IS2M) et le Pr. Christophe SERRA (ICS).

### 1.3. Etat de l'art

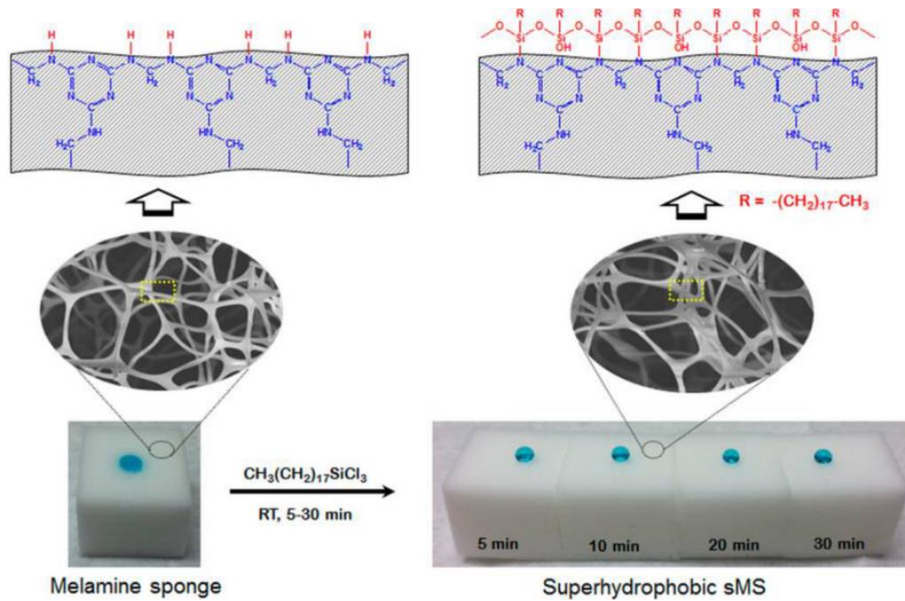
#### 1.3.1. La silanisation de mousses de polymères

La silanisation est un traitement souvent appliqué aux mousses polymères pour accroître leur résistance aux contraintes mécaniques<sup>1</sup>. Lors de ces traitements par trempage dans des bains de solvants organiques, les dérivés de types silanes pénètrent au sein du polyuréthane, polymérisent et réticulent les chaînes polyuréthane entre elles. C'est le cas de l'aminopropylméthyl-diéthoxysilane (AMDES), fréquemment utilisé dans l'industrie (Figure 4.1)<sup>2</sup>.



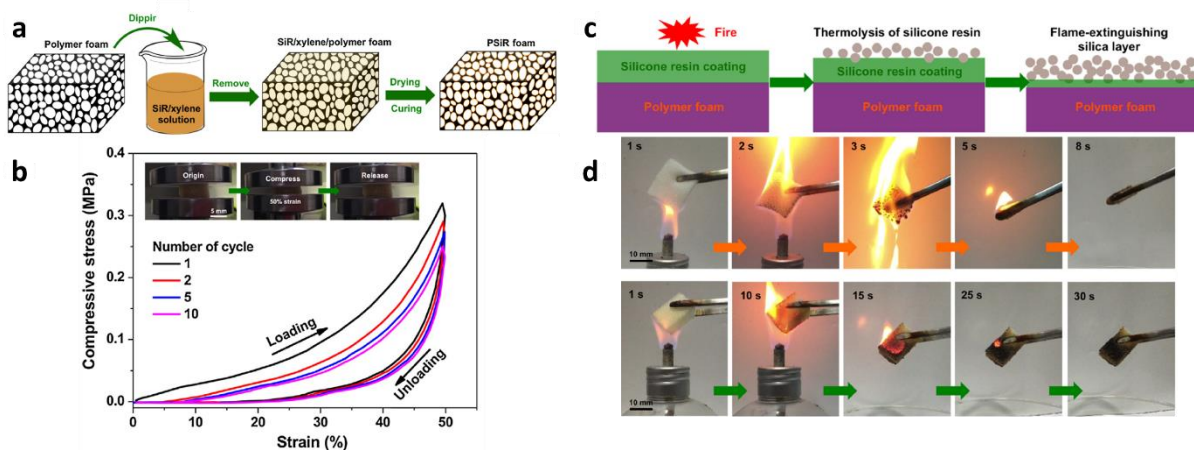
**Figure 4.1.** (gauche) Exemple de mesure de la contrainte en fonction de la déformation imposée à des mousses en polyuréthane traitées par des solutions de concentration différentes en AMDES ; (droite) (a) imagerie par microscopie électronique à balayage d'une coupe d'arête de mousse en polyuréthane modifiée par AMDES et (b) avec détecteur RX permettant d'identifier la localisation préférentielle d'atomes de silice (plus la couleur est rouge, plus la densité en atomes de silice est importante)<sup>2</sup>.

La silanisation de mousses polymères permet également de modifier l'état d'hydrophilie/hydrophobie de leurs surfaces. Ainsi des traitements par voie humide à l'aide de dérivés tels que l'octadécyltrichlorosilane permet de préparer des mousses polymères superhydrophobes, en particulier de à partir de mousses en mélamine (Figure 4.2).



**Figure 4.2.** Modification de la surface de mousses en mélamine par l'octadécyltrichlorosilane : (*gauche*) mousse « nue » de référence (*droite*) après silanisation. Le caractère hydrophobe des mousses est illustré par le dépôt d'une goutte d'eau colorée en bleu<sup>3</sup>.

Selon WU *et al.*, la silanisation de mousses polymères revêtues avec le dérivé de type trichlorosilane adéquat permet de conférer des propriétés retardateur de flamme. En effet, lors de la combustion du matériau, la formation d'une couche d'oxyde de silicium en surface limite les échanges de gaz, en particulier d'oxygène, ce qui ralentirait la combustion (Figure 4.3). Il convient également de noter que les mêmes auteurs ont également montré que le protocole utilisé pour la silanisation n'affectait quasiment pas les propriétés mécaniques des mousses silanisées<sup>4</sup>.



**Figure 4.3.** (a) Représentation schématique d'un procédé de silanisation de mousses polymères par trempage pour leur conférer des propriétés superhydrophobes et retardant de flamme ; (b) Comportement mécanique de la mousse après dépôt d'un revêtement de type polysiloxane par compressions consécutifs (10 compressions) à 50% ; (c) schéma représentant le phénomène de protection du matériau lors du test de flamme ; (d) Photographies du « test de flamme » avec une mousse nue (en haut) et une mousse revêtue d'un film de type polysiloxane (en bas)<sup>4</sup>.



### 1.3.2. L'utilisation de mousses polymères catalytiques dans des réacteurs discontinus

Comme présenté au chapitre 1, il existe très peu de travaux décrivant l'utilisation de mousses polymères catalytiques utilisées dans des procédés en flux continu. On rappellera aussi les travaux de :

- HU *et al.* dans lesquels ils ont démontré avec succès l'immobilisation de la  $\beta$ -D-Galactosidase par la méthode dite « en masse » ou de copolymérisation *in situ*. Et à l'utilisation de ce matériau catalytique de façon satisfaisante pour l'hydrolyse du orthonitrophenyl- $\beta$ -galactosidase dans un réacteur à lit dynamique<sup>5</sup>.
- WANG *et al.* quant à eux ont immobilisé des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur des mousses de polyuréthane par une méthode de déposition en phase liquide assistée par micro-ondes. L'activité catalytique de ce matériau a été testé dans une réacteur photo-catalytique à lit circulant à l'horizontal pour la dégradation du Bisphénol A<sup>6</sup>.
- Finalement MULLER *et al.* ont utilisé une mousse de polyuréthane commerciale Tricast 5 de chez Goodfellow pour la propoxylation d'amines grasses<sup>7</sup>.

## **II. Immobilisation d'un catalyseur par silanisation de la surface**

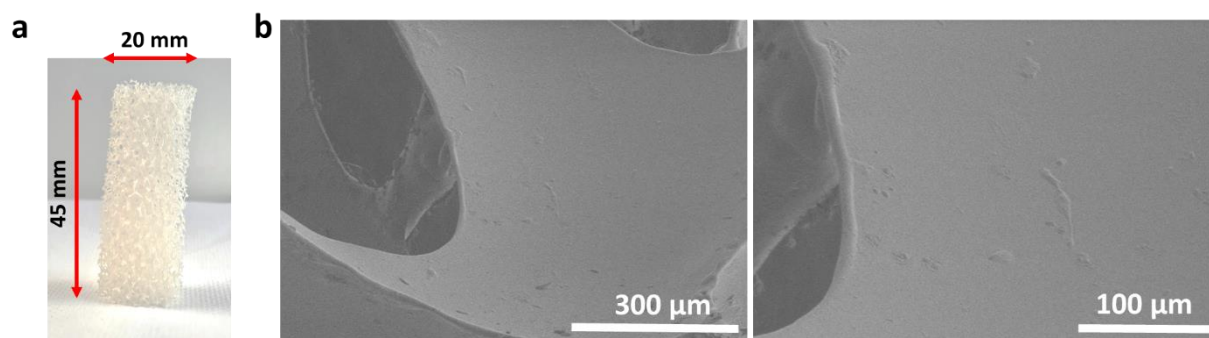
### ***II.1. Catalyseur de type DMAP utilisé, mousse modèle et procédé de silanisation par pulvérisation.***

#### ***II.1.a. Catalyseur Si-DMAP et transformation chimique étudiée.***

L'organocatalyseur utilisé dans ce chapitre est le même que celui utilisé précédemment. Il s'agit du triéthoxysilane Si-DMAP (Figure 4.5.a). Ce composé greffé à la surface des mousses polymères sera évalué dans des réactions d'acylation. L'alcool benzylique sera notre substrat modèle avant d'évaluer la possibilité de préparer l'acétate de benzyle mais aussi des composés d'intérêts comme l'acétate de rétinol ou l'acide acétylsalicylique.

#### ***II.1.b. Mousses modèles étudiées***

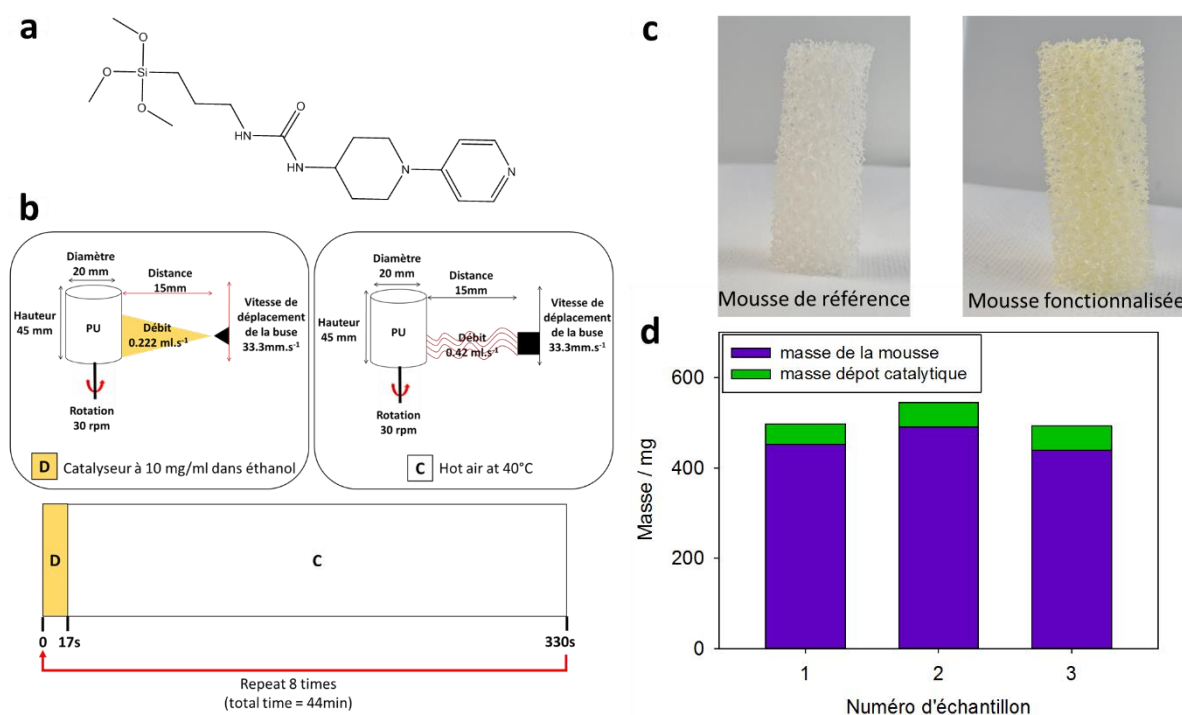
Les mousses modèles qui vont être utilisées dans ce chapitre sont des mousses en polyuréthane modèle TCL40100 de chez FoamPartner d'une porosité de 30 pores par pouce (comme dans le chapitre 3). Les échantillons sont des mousses cylindriques de hauteur 4,5 cm et de diamètre de 2 cm et dont la surface est particulièrement peu rugueuse (Figure 4.4b).



**Figure 4.4.** (a) photographie de la mousse de polyuréthane en de référence TCL40100 fournit par FoamPartner et ces dimensions ; (b) Images d'une mousse TCL40100 à différents grossissements obtenus par microscopie électronique à balayage.

### II.1.c. Procédé de silanisation par pulvérisation

Le dispositif de pulvérisation automatisé des mousses modèles est le même que celui décrit au Chapitre 3. Comme pour le chapitre précédent, une démarche de recherche de conditions de silanisation par pulvérisation a été utilisée. Ici, nous ne présenterons que les conditions optimisées établies et ayant permis l'obtention du dépôt d'un revêtement catalytique. Le dérivé Si-DMAP est dissout dans l'éthanol à hauteur de 10 mg/mL puis pulvérisé pendant 17 secondes dans les conditions décrites sur la Figure 4.5.b. Puis une étape de séchage à 40°C est effectuée pendant 313 secondes. Ces deux étapes sont répétées successivement huit fois. Ainsi, une mousse modèle catalytique PU@DMAP est préparée en 44 minutes avant d'être lavée sous forte agitation pendant 5 minutes dans une solution d'acétone (solvant utilisé pour la réaction modèle qui sera présentée partie III.1) à température ambiante et enfin séchée sous vide. De cette façon, la mousse modèle initialement blanche adopte une coloration jaune certainement due à des traces d'oxydation des atomes d'azote<sup>8</sup> de l'organocatalyseur (Figure 4.5.c.). Le procédé est reproductible car lorsque trois mousses modèles différentes subissent le même traitement, une augmentation en masse quasi équivalente de 9 % (environ 50 mg) est observée (Figure 4.5.d.).



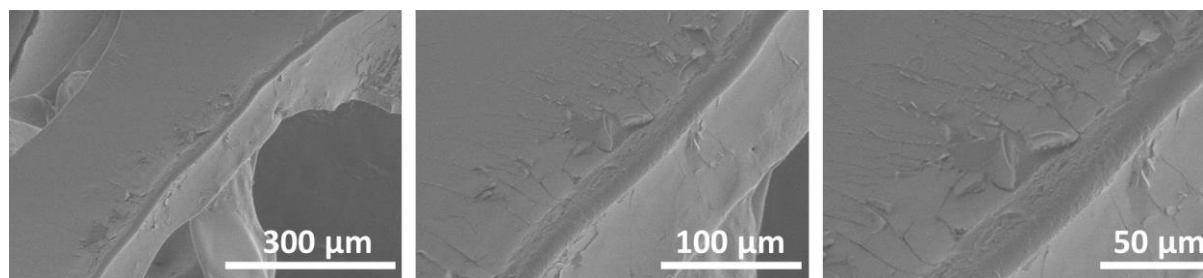
**Figure 4.5.** (a) Structure moléculaire de l'organocatalyseur Si-DMAP ; (b) Procédé de pulvérisation optimisé pour l'immobilisation de Si-DMAP conduisant à l'obtention de PU@DMAP ; (c) photographie des mousses en polyuréthane avant (*gauche*) et après (*droite*) avoir subi le procédé de pulvérisation ; (d) histogramme représentant le gain de masse de trois échantillons de mousses modèles après pulvérisation

## II.2. Caractérisation des mousses PU@DMAP

La caractérisation des mousses PU@DMAP va être réalisée à plusieurs niveaux : tout d'abord, une caractérisation de la présence de l'organocatalyseur et sa quantification sera réalisée par XPS et ICP-AES respectivement. Puis une caractérisation de l'état de surface de la mousse après déposition par pulvérisation sera effectuée par microscopie électronique. Cette caractérisation permettra d'évaluer l'impact de la réaction de silanisation sur la surface des mousses en polyuréthane. Les mousses de PU@DMAP sont préparées par la pulvérisation d'une solution éthanolique de SI-DMAP. Ce solvant organique peut pénétrer au sein de la mousse, ce qui signifie que la silanisation de l'organocatalyseur peut également avoir lieu au sein de la mousse. Une étude par microscopie confocale à fluorescence va nous permettre de rendre compte de cela. Enfin, une analyse des propriétés mécaniques de la mousse sera également réalisée, pour évaluer l'effet de ce traitement par pulvérisation par rapport à une mousse n'ayant subi aucun traitement. Par soucis de cohérence avec la suite de ce chapitre, cette caractérisation mécanique sera présentée en III.3.

### II.2.a. Evaluation de l'état de surface des mousses de PU@DMAP par microscopie électronique à balayage.

Des images caractéristiques de la surface des mousses PU@PDA sont montrées en Figure 4.6. En comparaison avec une mousse en polyuréthane n'ayant subi aucun traitement (Figure 4.4) nous observons la présence d'une fine couche d'environ 1-2  $\mu\text{m}$  uniformément répartie sur la surface des arêtes de la mousse. C'est grâce à la présence de quelques « écaillements » par endroits, qu'il est possible de mettre en évidence la présence du revêtement. En effet, sur la très grande majorité de la surface observée, cette espèce « d'écaillement » n'est pas visible. Celui-ci est en accord avec un processus de polycondensation du dérivé Si-DMAP qui aurait ainsi polymérisé avec lui-même pour former un film de nature polysiloxane. Presque équivalent à un film de silice, ce revêtement est alors très cassant, ce qui expliquerait les craquelures et écaillements ainsi observés en surface de façon néanmoins sporadique.



**Figure 4.6.** Images d'une mousse de PU@DMAP obtenues à différents grossissements par microscopie électronique à balayage, montrant la présence rare d'un écaillage du revêtement.

II.2.b. Analyse de la surface des mousses PU@DMAP par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Cette technique d'analyse doit nous permettre de mettre en évidence la présence du catalyseur en surface des mousses en polyuréthane. Tout d'abord, une analyse de la mousse « nue » a été réalisée (Figure 4.7). Elle met en évidence la présence d'atomes de silicium (Si<sub>2p</sub>, 101.93 eV) et d'atomes d'étain (Sn<sub>3d5/2</sub>, 486.27 eV). Les premiers résultent certainement de l'ajout de particules de silice jouant le rôle de charge dans le matériau. Les seconds s'expliquent par l'utilisation de catalyseurs organométalliques à base d'étain pour polymériser le polyuréthane.

Deux solutions éthanoliques de Si-DMAP ont été utilisées dans les mêmes conditions de pulvérisation, qui sont celles décrites I.1.c. : 3 et 10 mg/mL. En s'intéressant à la détection du pic permettant d'identifier la présence des atomes d'étain, on se rend compte que ce pic disparaît totalement dans le cas de la concentration en Si-DMAP la plus concentrée. On peut ainsi supposer que cette concentration conduit à l'obtention d'un revêtement plus épais, en l'occurrence plus épais que 10 nm, qui est la distance de pénétration de cette technique d'analyse. On peut également supposer que dans ces conditions de pulvérisation, la présence des atomes de silicium détectés correspond également aux atomes provenant du revêtement de type polysiloxane et non des charges présentes dans la mousse. Pour évaluer la présence du catalyseur présent en surface des mousses PU@DMAP, nous nous sommes intéressés au rapport d'atomes entre l'azote et le silicium N/Si. Celui-ci augmente entre la mousse nue et celle modifiée obtenue en y pulvérisant une solution éthanolique en Si-DMAP, pour atteindre 1.51 dans le cas de la solution à 10 mg/mL. Ces analyses confirment la présence du catalyseur organique en surface des mousses en polyuréthane ayant subies le traitement.

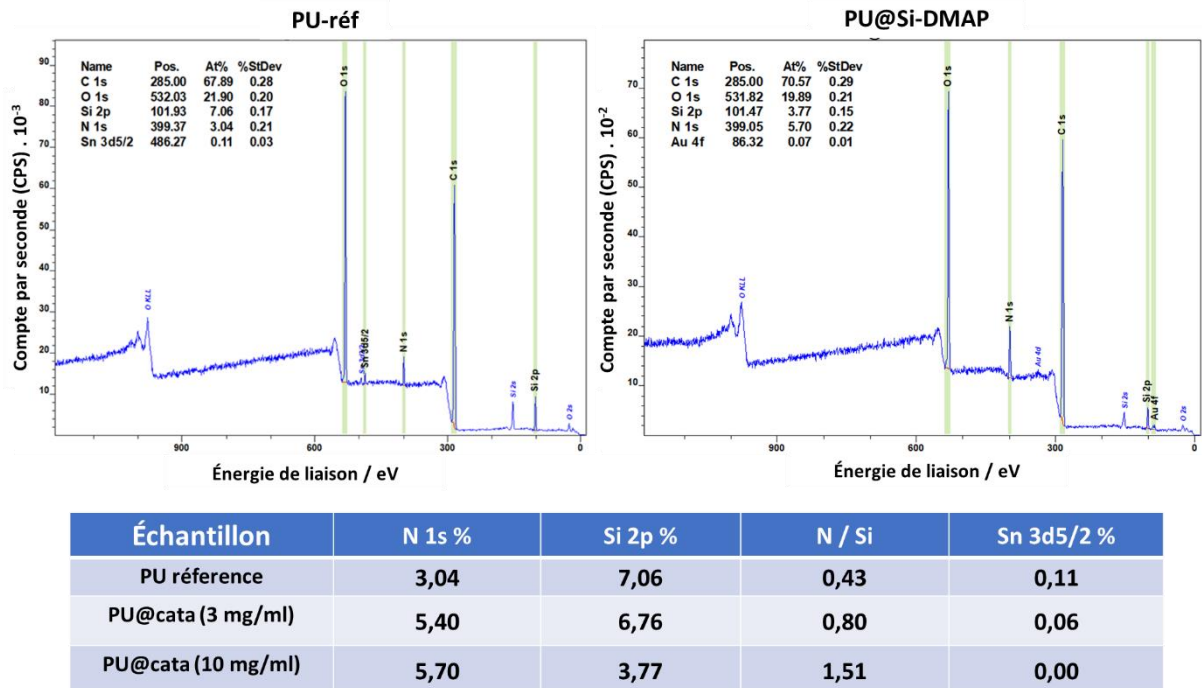
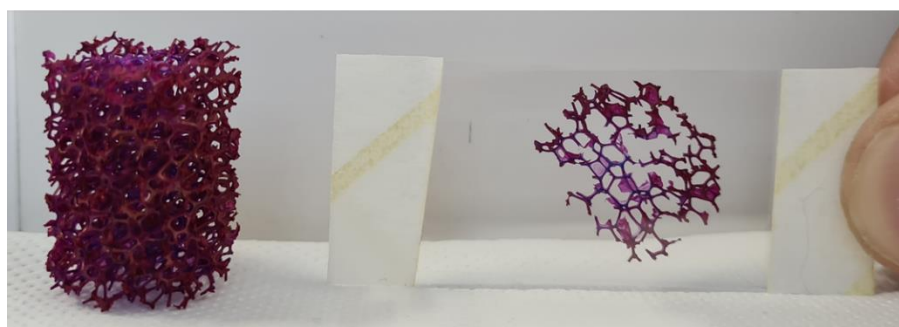
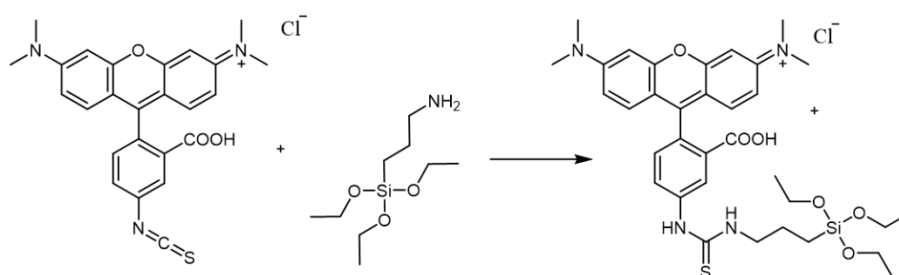


Figure 4.7. Analyse par XPS à large balayage d'énergie de la mousse de référence nue (gauche) et de la mousse PU@DMAP (droite) obtenue par l'utilisation d'une solution éthanolique à 10 mg/mL en Si-DMAP. En dessous se trouve le tableau récapitulatif des proportions d'atomes présents et des rapports entre eux.

### II.2.c. Caractérisation confocale par pulvérisation d'un composé fluorescent avec un groupement triéthoxysilane

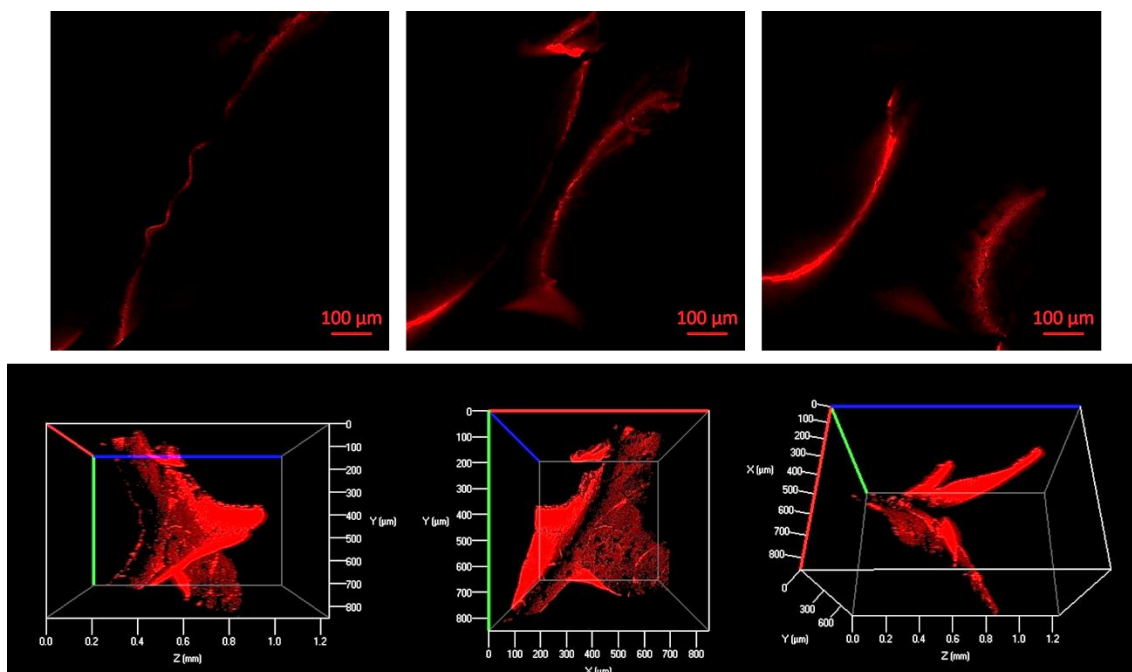
Dans les travaux de Eleonora PELLIZZI de 2012, il a été démontré par microscopie électronique équipée d'un diffractomètre à rayons X (MEB-EDX) que la silanisation par trempage de mousses en polyuréthane a lieu également au sein de la mousse car en fonction du solvant utilisé, celui-ci fait gonfler le réseau polymère de la mousse, ce qui permet la diffusion du dérivé silane en son sein<sup>2</sup>. Nous avons souhaité savoir si cela était également le cas au cours de notre procédé de silanisation par pulvérisation d'une solution éthanolique de Si-DMAP. Cette information est importante car les réactions catalytiques étudiées ultérieurement ont lieu dans des solvants organiques qui feront certainement gonfler la mousse. Cela signifie que non seulement les catalyseurs en surface pourront permettre les transformations chimiques souhaitées mais également ceux présents au sein de la mousse.

Pour ce faire, nous avons préparé un dérivé triéthoxysilane présentant un groupement fluorescent, en l'occurrence la rhodamine B, que l'on nomme Si-Rho. Lorsque ce dernier est excité à 541 nm, il émet à 572 nm (rouge)<sup>10</sup>. En remplaçant notre organocatalyseur Si-DMAP par le dérivé Si-Rho dans le procédé de pulvérisation établi, nous souhaitons localiser le processus de silanisation en utilisant la microscopie confocale à fluorescence. Dans un premier temps, nous avons préparé en une étape le dérivé Si-Rho à partir de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) en présence d'un équivalent de rhodamine isothiocyanate (Figure 4.8)<sup>11</sup>. La réaction d'addition entre les deux composés est totale en 1h et ne conduit à aucun produit secondaire, ce qui permet d'isoler le dérivé Si-Rho sans purification ultérieure. La préparation de Si-Rho est détaillée dans le Chapitre 2.



**Figure 4.8.** (haut) Synthèse du dérivé Si-Rho en une étape à partir de l'APTES et de la rhodamine isothiocyanate<sup>11</sup>; (bas) Photographie de la mousse PU@Rhod après pulvérisation.

Après traitement d'une mousse modèle par Si-Rho, on isole une mousse PU@Rho de couleur rouge-rose, caractéristique de la couleur de la rhodamine (Figure 4.8). Par microscopie confocale à fluorescence, nous avons observé différents plans en coupe présentant des sections d'arêtes de la mousse PU@Rho (Figure 4.9) lorsque celles-ci sont excitées à  $541 \text{ nm}^{10}$ . Comme attendu, ces images montrent la présence d'une émission de fluorescence à la surface des arêtes, ce qui témoigne de la présence d'un revêtement de type polysiloxane. On observe que la distribution de la fluorescence en surface ne semble pas homogène. On observe également que cette fluorescence est présente jusqu'à environ  $30 \mu\text{m}$  de profondeur dans la mousse, laissant supposer que les dérivés de type triéthoxysilane peuvent également réagir au sein des mousses en polyuréthane lorsqu'ils sont pulvérisés selon le procédé ici employé.



**Figure 4.9.** Images caractéristiques des mousses PU@Rho observées par microscopie confocale à fluorescence. (*haut*) Images en coupe des arêtes ; (*bas*) reconstruction 3D des arêtes permettant de visualiser la répartition non homogène du dérivé silane Si-Rho sur la surface de la mousse.

#### *II.2.d. Quantification du catalyseur présent par ICP-AES*

L'analyse de la quantité de silicium présent sur une mousse modèle fonctionnalisée PU@DMAP permet de remonter à la quantité de catalyseur de type DMAP. Pour cela, il a été nécessaire d'analyser également la quantité de silice présent dans une mousse modèle nue, et de la soustraire à la quantité mesurée pour les mousses PU@DMAP<sup>12 13 14</sup>. Une quantité de catalyseur équivalente à 5,0 g/kg de mousse a été mesurée, soit 0,5 % en masse de catalyseur par rapport à la masse de la mousse. A noter que cette quantité est légèrement inférieure à celle obtenue lors du dosage de catalyseur par la même technique analytique sur une mousse modèle de PU@PDA@DMAP, à savoir 5,7 g/kg de mousse.

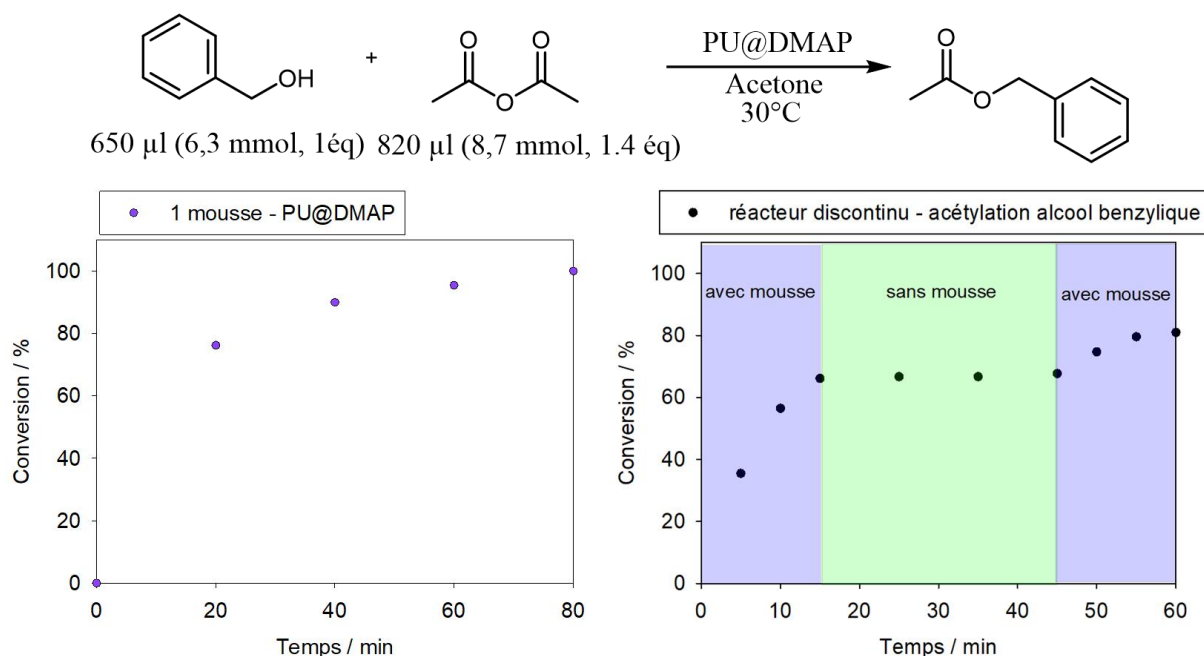


### III. Evaluation de l'activité catalytique de la mousse PU@DMAP dans un réacteur discontinu

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la possibilité d'utiliser les mousses PU@DMAP dans des réacteurs continus. Cependant avant d'envisager l'utilisation de ce type de réacteur, un essai au préalable dans un réacteur discontinu nous permet de nous assurer de l'activité de ces mousses. Pour ce faire, nous avons utilisé la même réaction modèle qu'au Chapitre 3 précédent, à savoir l'acylation de l'alcool benzylique. Nous évaluerons également la possibilité de préparer de cette façon l'acide acétylsalicylique via l'acylation de l'acide salicylique.

#### III.1. Acétylation de l'alcool benzylique

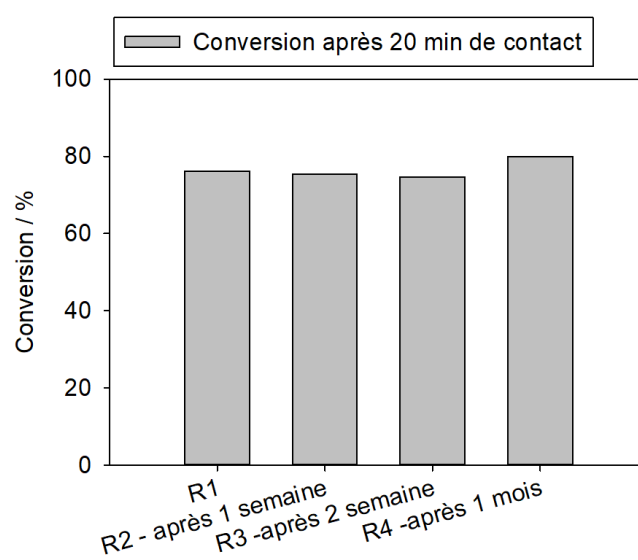
Comme dans le chapitre 3, nous avons plongé une mousse modèle fonctionnalisée de PU@DMAP dans une solution d'alcool benzylique et d'anhydride acétique dans l'acétone à 30°C. Le suivi de la réaction est réalisé par le prélèvement d'aliqots dont la composition est analysée par RMN  $^1\text{H}$ . Le suivi de la conversion en acétate de benzyle est donné en Figure 4.10. Il s'avère que la conversion est totale après 100 minutes, ce qui correspond à un TON de 70 soit un TOF de  $41 \text{ h}^{-1}$  qui est une valeur légèrement supérieure à la mousse PU@PDA@DMAP du chapitre 3. Lorsque la mousse PU@DMAP est retirée du réacteur, la transformation de l'alcool benzylique est stoppée, et reprend lorsque la mousse est réintroduite. Ainsi, nous démontrons que le catalyseur organique n'est pas libéré dans le milieu réactionnel au cours de la réaction.



**Figure 4.10.** (haut) Réaction modèle utilisée pour tester la capacité catalytique de PU@DMAP; (gauche) cinétique de l'acétylation de l'alcool benzylique en présence de PU@DMAP; (droite) cinétique de la réaction d'acétylation en présence et en absence de PU@DMAP.

### III.2. Recyclabilité et stabilité des mousses fonctionnalisées PU@DMAP

L'absence de relargage du catalyseur organique nous laisse espérer pouvoir recycler la mousse PU@DMAP et répéter plusieurs cycles catalytiques. La présence de nombreux azotes dans le catalyseur, en particulier l'azote pyridinique, fait craindre une potentielle désactivation au cours du temps, due à l'oxydation en présence de l'oxygène de l'air. Nous avons tenté d'évaluer la sensibilité du revêtement catalytique au cours du temps lorsqu'il est stocké à température ambiante et à l'air. Ces essais ont été réalisés via l'acylation de l'alcool benzylique et les résultats sont reportés dans la Figure 4.11. Même si les conversions ont été mené jusqu'à 100%, ne sont mentionnés que les conversions mesurées au bout de 20 minutes.

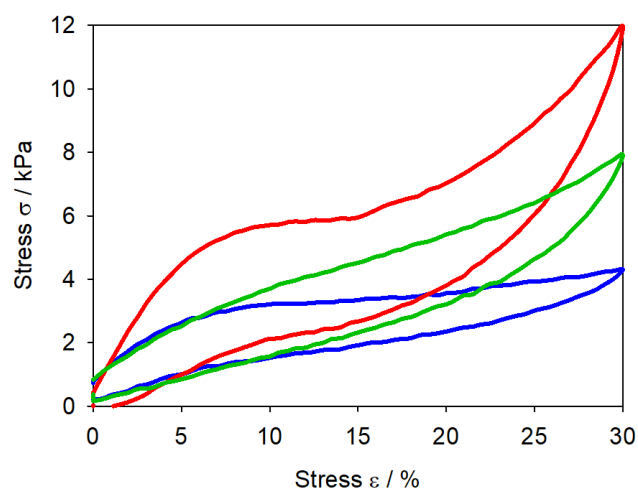


**Figure 4.11.** Conversion en acétate de benzyle au bout de 20 minutes de réaction en présence d'une mousse modèle fonctionnalisée PU@DMAP. La même mousse a été utilisée à t=0, 1 semaine, 2 semaines et 1 mois après sa préparation. Les conversions ont été déterminées par analyse RMN <sup>1</sup>H.

Nous avons observé un maintien de la capacité catalytique de la mousse PU@DMAP pour au moins quatre essais identiques menés sur une échelle de temps de 1 mois. Dans ces conditions, il semble que le stockage des mousses PU@DMAP à l'air libre, à température ambiante et à sec n'affecte pas ses performances.

### III.3. Evolution des propriétés mécaniques de la mousse fonctionnalisée PU@DMAP

Les propriétés mécaniques des mousses fonctionnalisées PU@DMAP ont été étudiées en appliquant des cycles de compression-détente au matériau, tels que décrits dans le chapitre 3 précédent. La Figure 4.12 ci-dessous présente les résultats obtenus. Une fois le revêtement de type polysiloxane à base de Si-DMAP déposé, la mousse PU@DMAP semble plus rigide que la mousse nue. Son utilisation dans six utilisations successives pour l'acylation de l'alcool benzylique (Figure 4.10) semble conduire à une mousse plus molle, se rapprochant des propriétés visco-élastique de la mousse nue.

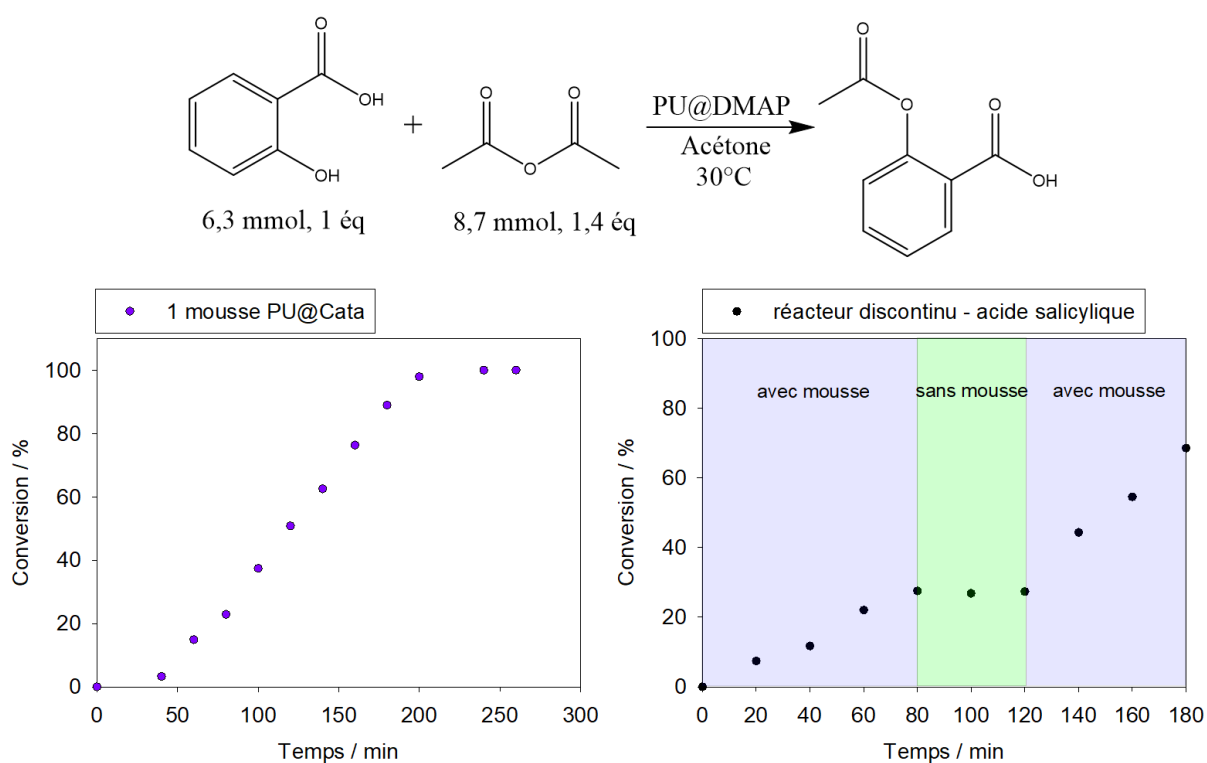


**Figure 4.12.** Réponse contrainte/déformation d'une mousse de PU (bleu), de PU@DMAP (rouge) et de PU@DMAP après 6 utilisations (vert).

Comme dans le cas de la mousse fonctionnalisée par la PDA et le dérivé DMAP, nous avons pu démontrer qu'il est possible d'immobiliser un catalyseur comportant un groupement triéthoxysilane à la surface d'une mousse en polyuréthane de façon simple et rapide, par pulvérisation. Ce catalyseur est immobilisé de façon robuste car même après plusieurs utilisations et un stockage du matériau à l'air libre, celui-ci conserve ses propriétés catalytiques. D'autre part, la non-utilisation de la PDA pour préparer des mousses catalytiques représente un gain de temps et un gain économique.

### III.4. Synthèse de molécule d'intérêt : l'acide acétylsalicylique

Nous avons voulu démontrer la possibilité d'utiliser la mousse catalytique PU@DMAP avec un substrat différent de l'alcool benzylique afin de mettre évidence sa versatilité. Nous avons alors mis en contact la mousse PU@DMAP avec une solution d'acide salicylique et anhydride acétique dans l'acétone à 30°C, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'acétylation de l'alcool benzylique (Figure 4.13), à savoir en conditions discontinues (dites « en batch »). Nous observons une conversion linéaire au cours du temps qui est totale au bout de 200 minutes (TOF = 21 h<sup>-1</sup>). Le retrait de la mousse au cours de la réaction conduit à un arrêt de l'évolution de la conversion, ce qui signifie que l'organocatalyseur de type DMAP ancré à la surface de la mousse PU@DMAP n'est pas relargué dans le milieu réactionnel. La ré-introduction de la mousse dans le réacteur induit la reprise de la réaction d'acétylation de l'acide salicylique.



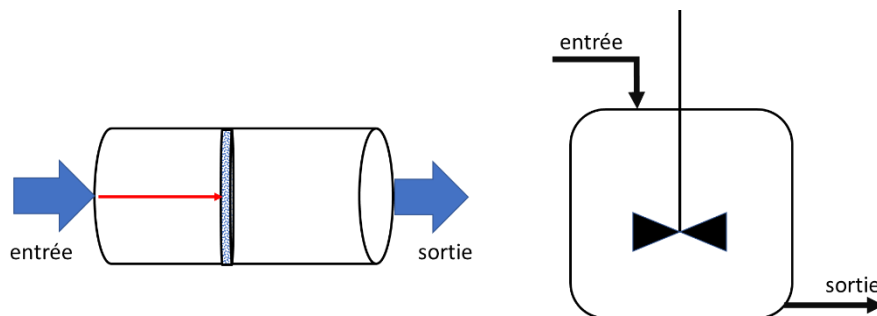
**Figure 4.13.** (haut) Réaction d'acétylation de l'acide salicylique en présence d'anhydride acétique et de la mousse PU@DMAP; (gauche) Conversion en acide acétylsalicylique au cours du temps, réalisée dans des conditions en « batch »; (droite) Effet du retrait de la mousse PU@DMAP du milieu réactionnel sur l'évolution de la conversion en acide acétylsalicylique au cours du temps.

#### IV. Utilisation de la mousse fonctionnalisée PU@DMAP dans un réacteur tubulaire à écoulement piston

Le transfert d'une transformation chimique établie en laboratoire vers l'industrie nécessite de prendre en compte plusieurs caractéristiques de la réaction d'intérêt : taux de conversion, température du travail, volume nécessaire du réacteur par exemple. Il faut aussi et surtout choisir le réacteur ou l'arrangement du réacteur le mieux adapté à des transformations à température constante nécessitant le plus petit volume et donnant la meilleure conversion. Il existe plusieurs types de réacteurs chimiques qui présentent des avantages et des inconvénients<sup>15</sup>.

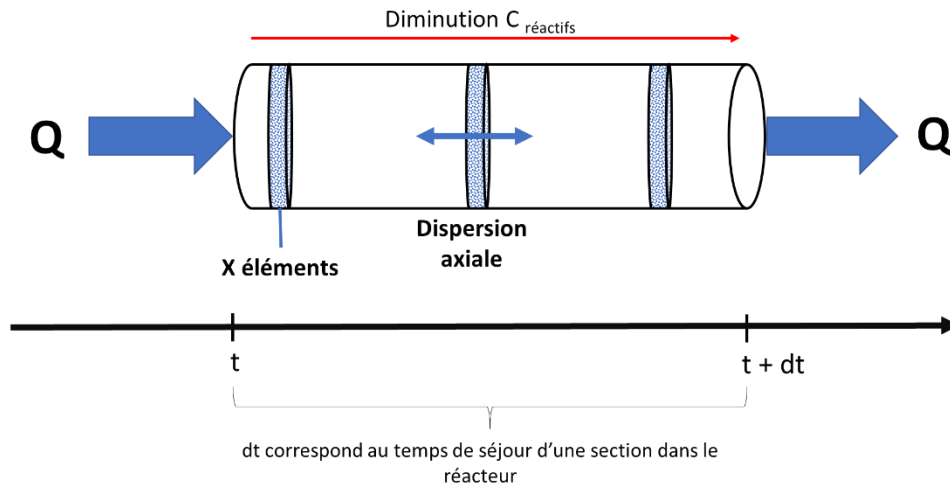
Dans le cas des réacteurs discontinus (réacteurs fermés agités), des périodes d'arrêt nécessaires pour le remplissage, la vidange et le nettoyage du réacteur sont inhérentes à l'utilisation de tels dispositifs. Ils requièrent du personnel pour réaliser ces différentes étapes qui peuvent être coûteuses au regard de l'expertise nécessaire à la manipulation des produits chimiques. De plus, ces étapes sont aussi très polluantes car elles coûtent de l'énergie et génèrent de la matière à re-traiter<sup>15 16 17</sup>.

Dans le cas des réacteurs à flux continu ou réacteurs ouvert, un régime s'installe dans lequel la conversion chimique devient constante. Ce régime on le nomme régime permanent ou stationnaire. Tous les paramètres sont stationnaires, la variable temps disparaît. On dit aussi que le réacteur fonctionne en continu. C'est le régime le plus intéressant dans la pratique industrielle. Selon le degré de mélange interne des réactifs et des produits au cours d'une réaction chimique, il existe deux cas limites : le réacteur parfaitement agité, dont on ne parlera pas, et le réacteur à écoulement piston<sup>15 17</sup> (Figure 4.14).



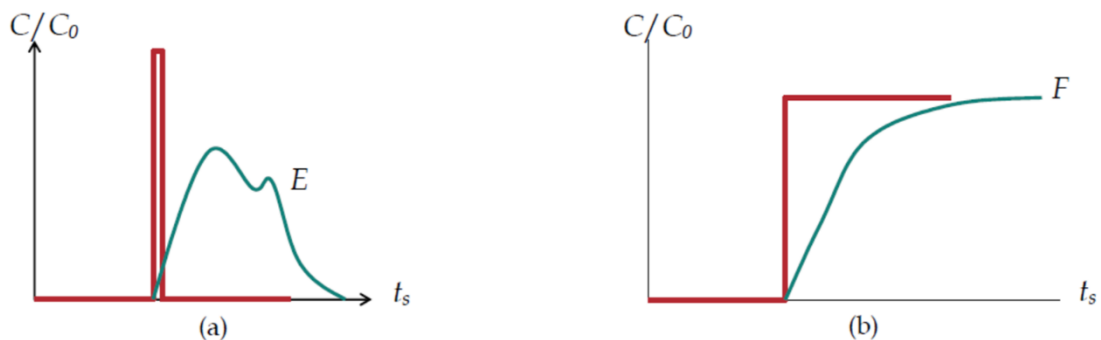
**Figure 4.14.** Représentation schématique (*gauche*) d'un réacteur tubulaire à écoulement piston et (*droite*) réacteur à flux continu.

Le réacteur à écoulement piston est caractérisé par le fait que tous les éléments situés dans une tranche de volume appelée  $dV$  progressent à la même vitesse, comme poussés par un piston. Mais cette concentration varie selon la position de la tranche le long du réacteur tubulaire. Le temps de séjour, aussi appelé temps de passage ou temps de contact dans notre cas, est identique pour toute tranche  $dV$  de faible épaisseur qui traverse le réacteur (Figure 4.15).



**Figure 4.15.** Représentation schématique du déplacement d'une section  $dV$  qui se déplace dans le réacteur tubulaire selon le sens de diffusion de la solution de réactifs.

Dans le cas d'un réacteur tubulaire, il est possible d'avoir un écart par rapport au réacteur à écoulement piston idéal qui se traduit par une dispersion axiale (Figure 4.16). Ainsi lorsque l'on injecte une impulsion de traceur en entrée du réacteur, ce traceur aura tendance à se disperser. Le traceur s'étend dans une petite zone et plus le traceur progresse dans le réacteur plus cette zone de dispersion s'étend. Lorsque le traceur arrive à proximité de la sortie on peut suivre sa concentration. Dans le cas d'un réacteur à écoulement piston idéal, la concentration du traceur apparaît instantanément et disparaît de la même façon. Cette dispersion peut aussi être observée lors d'une injection par échelon qui consiste à passer une concentration importante du traceur dans le système. Dans le cas d'un réacteur idéal, la concentration du traceur apparaît instantanément et reste constante au cours du temps.



**Figure 4.16.** (gauche) détection en sortie d'une molécule introduite dans le réacteur tubulaire par pulsion dans le cas idéal (rouge) et dans le cas d'une dispersion axiale (vert) ; (droite) détection en sortie d'une molécule introduite dans le réacteur tubulaire à flux continu

Dans le cas du réacteur tubulaire que nous souhaitons mettre en place, lorsque celui-ci est rempli avec des mousses non fonctionnalisées, nous avons observé une augmentation de la concentration du traceur (solution de permanganate de potassium) rapidement puis une diminution plus ou moins lente revenant ainsi jusqu'à une concentration nulle du traceur. Cette diminution plus ou moins lente montre une dispersion axiale dans notre réacteur.

Le temps compris entre le début de l'expérience et les premières gouttes en sortie du réacteur contenant le traceur correspond au temps de séjour ou au temps de contact du substrat avec les mousses catalytiques.

Dans le cas des réacteurs tubulaires, la transformation ou conversion ( $\chi_A$ ) est nulle en entrée de réacteur pour toute molécule. Comme la concentration de ce composé varie tout au long du réacteur, il est nécessaire de prendre en compte une tranche  $dV$  afin de pouvoir faire un bilan de matière lorsque le système atteint le régime permanent :

$$\textit{Entrée} + \textit{Produit} = \textit{Sortie}$$

$$F_i + v_i r dV = F_i + dF_i$$

Avec  $F_i$  et  $F_i+dF_i$  sont les flux molaires en entrée et en sortie de la tranche  $dV$  considérée. Il faudra donc prendre en compte notre réactif initial (a) qui est l'alcool benzylique :

$$F_a + v_a r dV = F_a + dF_a$$

$$-r dV = dF_a$$

Or  $-r dV = d(QC_a)$  avec  $Q$  débit volumique et  $C_a$  concentration de l'alcool benzylique

ou  $-r dV = -F_{a0} d\chi_a$  avec  $F_{a0}$  flux molaire d'alcool benzylique en entrée et  $\chi_a$  conversion de l'alcool benzylique en acétate de benzyle.

On peut donc noter :

$$-r dV = d(Q C_a)$$

$$\Leftrightarrow dV = -\frac{Q dC_a}{r_a}$$

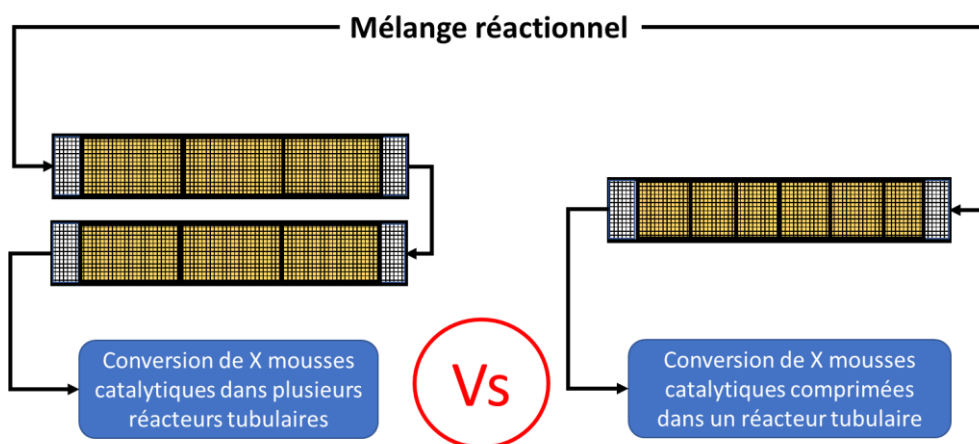
$$\Leftrightarrow V = -\int_{C_{a0}}^{C_a} Q \frac{dC_a}{r_a}$$

D'où on peut déduire le taux de conversion de la réaction par :

$$\tau = -\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{r_a} = C_{a0} \int_0^{\chi_a} \frac{d\chi_a}{r_a}$$

Selon les calculs montrés précédemment, il est donc possible d'augmenter la longueur du réacteur pour augmenter la conversion de la réaction, car plus la tranche  $dV$  parcourt un trajet long plus la tranche  $dV$  est en contact avec le catalyseur et plus le taux de conversion augmente. Or il est important d'étudier dans un premier temps le système dans une dimension plus ou moins petite.

Dans cette partie VI du chapitre 4, nous allons présenter la mise en place et l'étude d'un réacteur tubulaire garni de mousses fonctionnalisées PU@DMAP pour l'acylation en continu d'alcools (Figure 4.17). Nous allons mettre à profit le caractère élastique des mousses PU@DMAP pour les comprimer au sein d'un même réacteur tubulaire en augmentant ainsi la quantité de catalyseur disponible mais en conservant le même volume du réacteur.



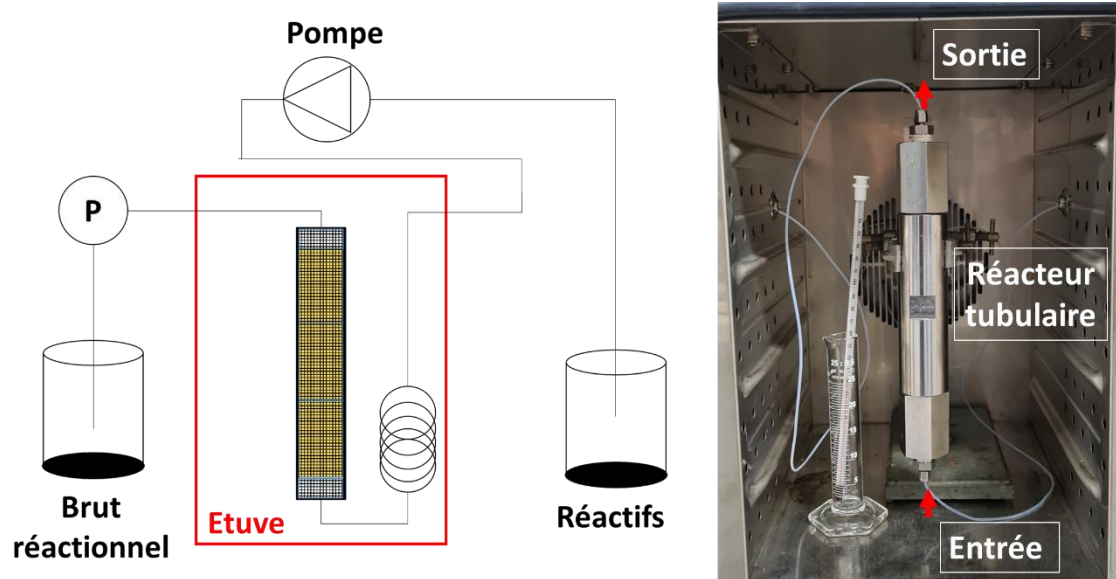
**Figure 4.17.** Représentation schématique d'une série de réacteurs tubulaires garnis par trois mousses catalytiques (*gauche*) et d'un réacteur tubulaire garni de six mousses catalytiques comprimés.



### IV.1. Présentation du réacteur à écoulement piston garni de mousses PU@DMAP

Les mousses polymères fonctionnalisées par pulvérisation PU@DMAP, caractérisées et utilisées dans des réacteurs discontinus précédemment présentés ont été utilisées dans un réacteur à écoulement piston mis en place dans notre laboratoire et qui est composé des quatre grandes parties suivantes (Figure 4.18) :

- un réservoir contenant les réactifs (milieu réactionnel au temps initial)
- une pompe ou un pousse seringue
- une étuve contenant à l'intérieur un réacteur dit tubulaire dans lequel nous avons introduit un nombre  $x$  de mousses ( $x$  peut varier entre 1 à 6 selon l'expérience considérée) d'une capacité de 50 ml
- un réservoir gradué (éprouvette) qui permet de récupérer le brut réactionnel en sortie du réacteur.



**Figure 4.18.** (gauche) Représentation schématique du montage expérimental mis en place au laboratoire pour effectuer les transformations chimiques en conditions continues en présence de mousses polymères catalytiques PU@DMAP ; (droite) Photographie de l'intérieur de l'étuve contenant le réacteur tubulaire garni de mousses polymères.

Pour avoir une température stable de 30°C au sein du réacteur tubulaire, nous avons établi que le four utilisé devait être réglé sur 35°C. La pression en présence de mousses a été suivie au cours de tests préliminaires avec des mousses non catalytiques dans le but de mettre en évidence une éventuelle perte de charge. Malgré le garnissage du réacteur par 3 mousses, il n'y a pas eu de variation de la pression mesurée en sortie de réacteur (< 0,1 bar).

L'étude en flux continu sera d'abord réalisée en étudiant la réaction modèle d'acétylation de l'alcool benzylique par l'anhydride acétique comme décrit dans le chapitre 3 précédent. Lors de cette étude, nous avons utilisé un mélange réactionnel composé d'alcool benzylique à 0,25 M et d'anhydride acétique à 0,35 M dans l'acétone. Le débit utilisé sera modifié au cours des expériences afin de pouvoir déterminer les conditions optimales. Le suivi de la conversion d'acétate de benzyle sera suivi par RMN du proton du brut réactionnel prélevé en sorti de réacteur.

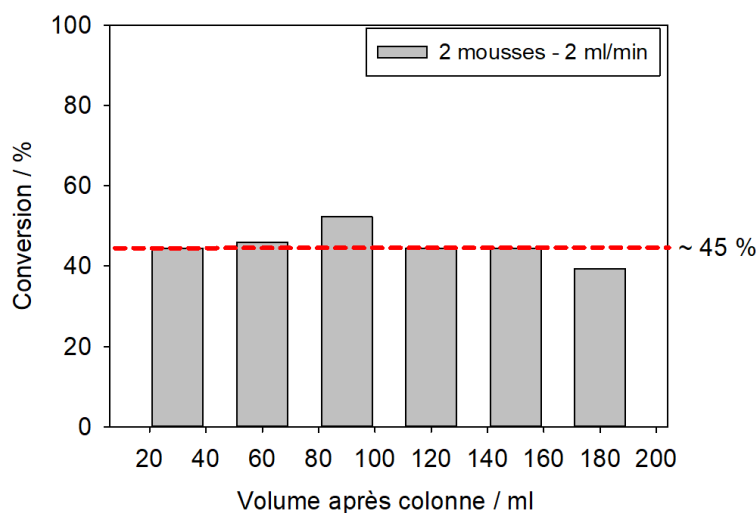
## IV.2. Calcul du temps de résidence

Le temps de résidence a été déterminé par calcul selon les formules suivantes et vérifié par l'expérience avec comme traceur le permanganate de potassium (1 mg/mL) dans l'eau, dans un réacteur tubulaire rempli de mousses polymères nues.

- $T_{\text{résidence total}} = T_{\text{résidence réacteur}} + T_{\text{résidence tubulures hors réacteur}}$
- $T_{\text{résidence réacteur}} = \frac{\text{volume réacteur}}{\text{débit}}$
- $T_{\text{accumulée dans le réacteur}} = \frac{T_{\text{total manipulation}} \times T_{\text{résidence réacteur}}}{T_{\text{résidence total}}}$
- $T_{\text{contact avec mousse}} = \frac{T_{\text{accumulé dans le réacteur}}}{\text{nombre de mousse}}$

## IV.3. Régime permanent

Le régime permanent a été déterminé de façon expérimentale en utilisant un réacteur tubulaire contenant deux mousses modèles catalytiques de PU@DMAP à l'intérieur qui sera mis en contact avec le milieu réactionnel à un débit de 2 mL/min. L'évolution de la conversion en acétate de benzyle a été déterminée en prélevant 50  $\mu\text{L}$  du brut réactionnel en sortie du réacteur qui sont analysés par RMN du proton (Figure 4.19). Comme nous pouvons l'observer dans l'histogramme présenté ci-dessous, la conversion reste constante au cours du temps, et cela, même après trois volumes de colonne passés à travers le réacteur tubulaire. Il est important de prendre en compte que ce régime permanent est atteint très rapidement. Pour les études suivantes, il ne sera pas nécessaire d'attendre le passage de trois volumes de colonne.

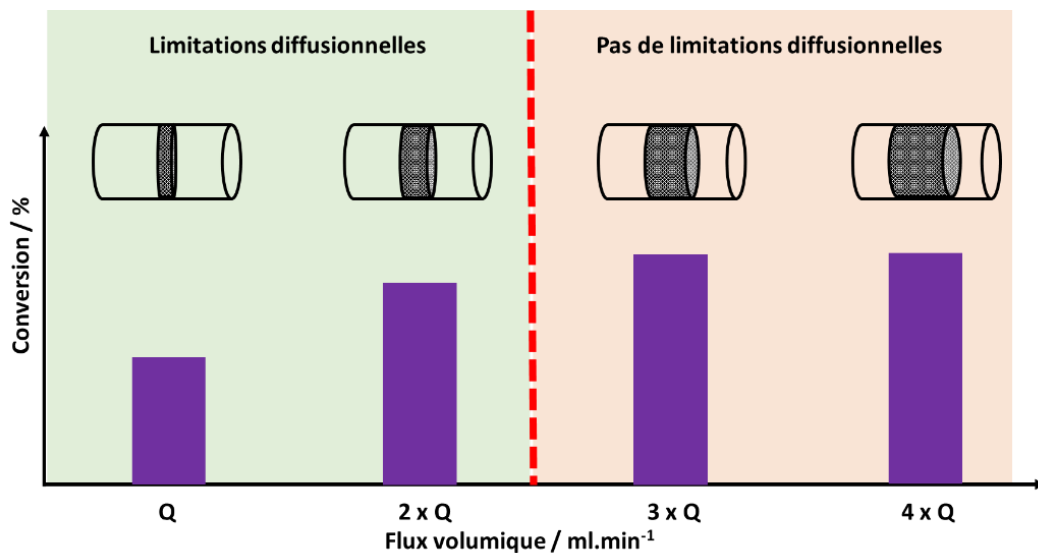


**Figure 4.19.** Suivi de l'acétylation (%) d'alcool benzylique en acétate de benzyle catalysée par PU@DMAP à iso temps de contact de 25 min en fonction du temps.

#### IV.4. Compétition entre régime physique et régime chimique

En catalyse hétérogène, il existe une compétition entre un régime chimique (limitation due à l'acte de chimique) et un régime physique (limitation diffusionnelle des réactifs<sup>18</sup> vers le site catalytique) (Figure 4.20). Dans le cas des mousses polymères telles que nous les utilisons, il existe une couche laminaire immobile (réactifs, produits, solvant) que le réactif doit franchir pour accéder à la surface catalytique du matériau. Ce film laminaire impose une résistance au passage des réactifs vers le catalyseur provoquant une diminution de la concentration. Il peut en plus exister une diffusion dite interne si notre surface est poreuse. Ce type de diffusion est encore plus complexe et peut se faire selon plusieurs mécanismes en fonction de la porosité du matériau. Il est donc possible qu'une différence de concentration s'ajoute à la précédente qui est due à la résistance qui oppose le milieu poreux au transfert du réactif<sup>19</sup>.

Lorsque la vitesse de réaction observée est plus faible que la vitesse de réaction lorsque les réactifs peuvent atteindre facilement le site catalytique, alors il existe une limitation diffusionnelle et donc le système est sous régime physique. Il est possible de déterminer par quelques expériences si la catalyse est limitée par des transferts de matière vers le site catalytique<sup>19</sup>.

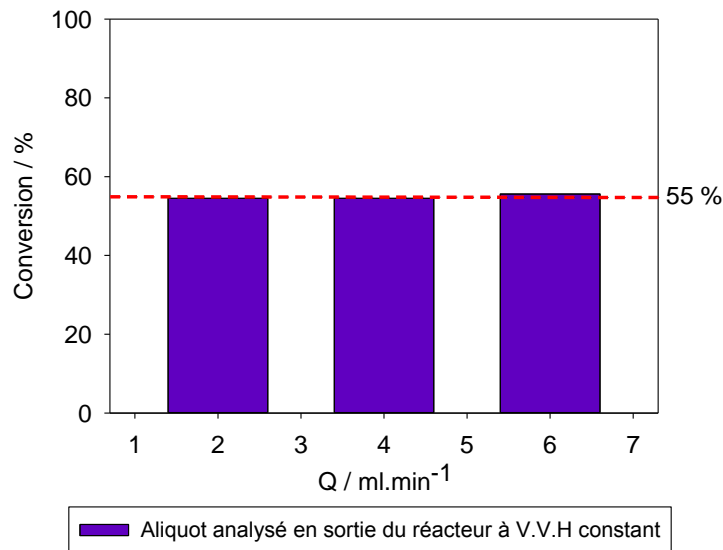


**Figure 4.20.** Représentation schématique d'un système limitée par la diffusion (vert) et un système sans limitations diffusionnelles (orange)

Une première expérience a été envisagé (voir figure ci-dessus) dans laquelle on fait varier le flux volumique dans une section droite du lit catalytique tout en gardant la même proportion de catalyseur/réactif constant par rapport au flux volumique afin de garder le même temps de contact (noté  $\theta$ ) de la section avec le catalyseur, on parle alors de vitesse spatiale constante (noté V.V.H) :

$$V.V.H = \frac{1}{\theta} = \frac{V_{réactifs}}{V_{catalyseur} \cdot t}$$

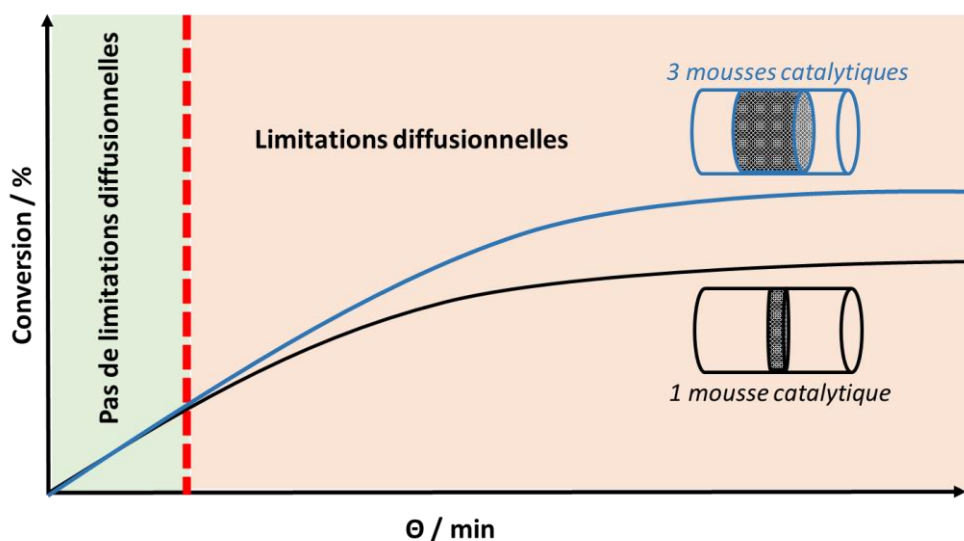
Si la conversion varie alors il existe des limitations diffusionnelles, tandis que si la conversion reste constante alors il n'y a pas de limitations diffusionnelles dans le système réactionnel étudié.



**Figure 4.21.** Acétylation (%) d'alcool benzylique catalysé par PU@DMAP à V.V.H. constant en fonction du débit volumique utilisé.

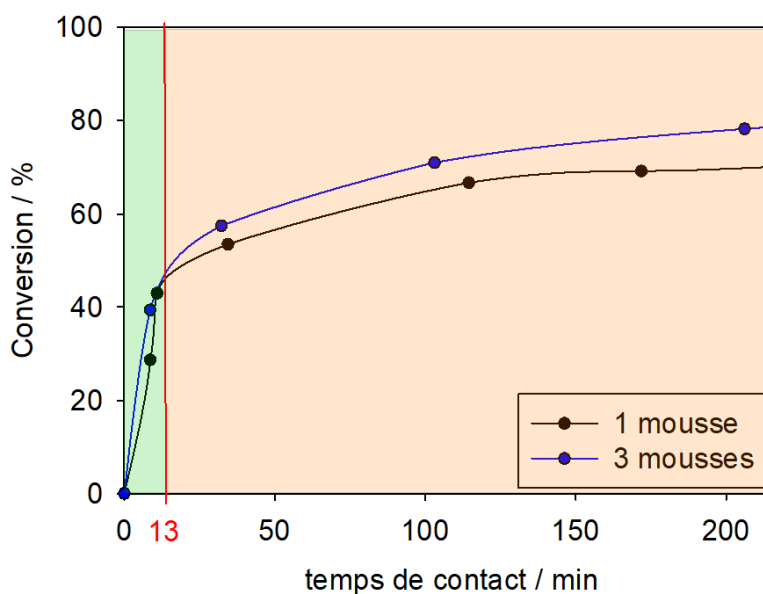
D'après les résultats donnés en Figure 4.21, nous observons une conversion constante lorsque nous changeons le débit en gardant toujours un temps de contact et volume constant. Cela montre que la vitesse apparente n'est pas limitée par des transferts et donc que notre système est régi seulement par la « chimie » de la réaction.

Selon une seconde procédure, il est possible de déterminer le débit ou les débits qui peuvent entrainer des limitations diffusionnelles (Figure 4.22). Pour cela, deux séries d'expériences ont été comparées<sup>15 19</sup>.



**Figure 4.22.** Schéma de principe représentant la conversion en fonction du temps de contact.

D'une part, on a fait varier le débit (variation du temps de contact) en maintenant constant la quantité de catalyseur dans le réacteur correspondant à une mousse. D'autre part, on a fait varier le débit en maintenant aussi la quantité de catalyseur dans le réacteur mais avec une quantité de catalyseur correspondant à trois mousses fonctionnalisées. Si les deux courbes se superposent alors il n'y a pas de limitations diffusionelles dans la gamme de débit où les courbes se superposent. Lorsque ces courbes ne se superposent plus, alors il y a limitations diffusionelles dans la gamme de débits utilisés.

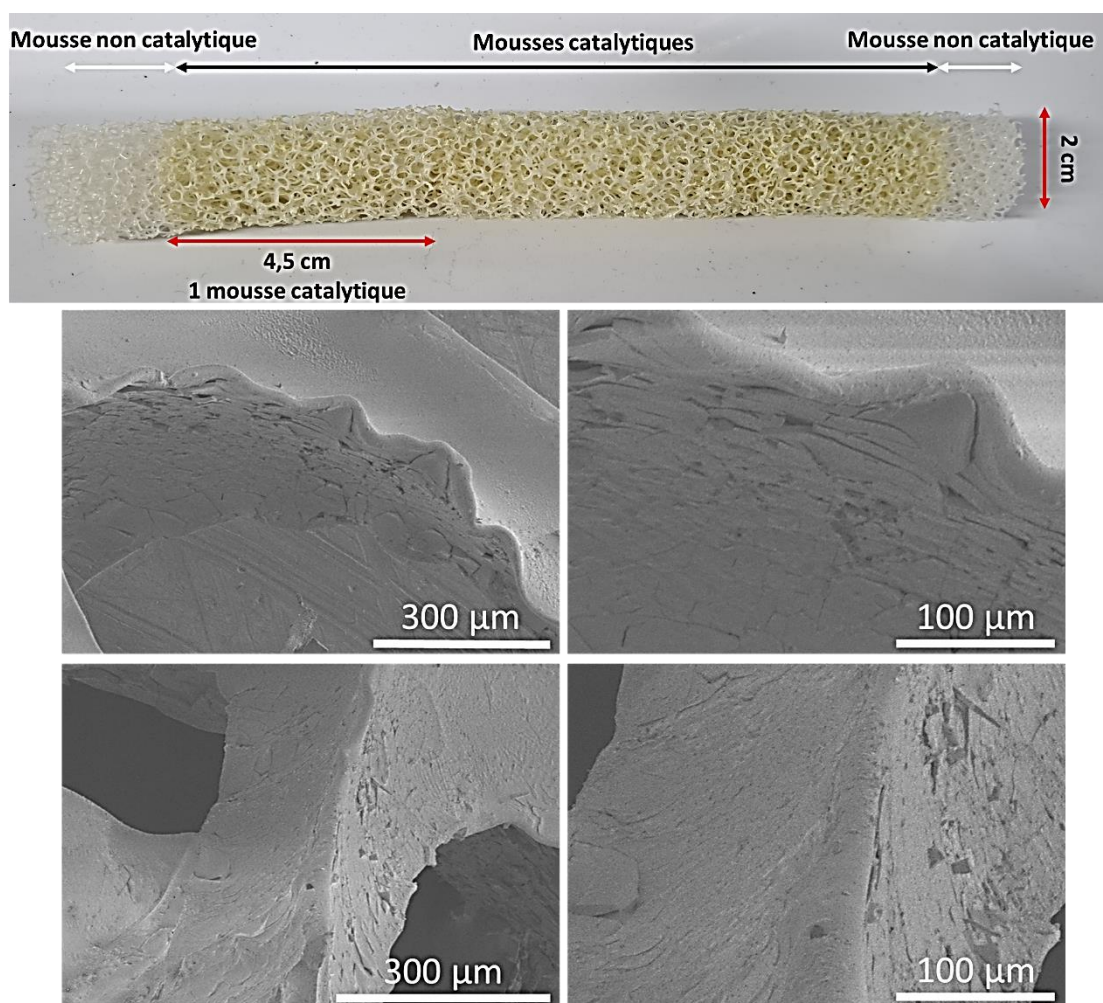


**Figure 4.23.** Acétylation (%) d'alcool benzylique catalysée par PU@DMA à différents temps de contact.

D'après nos résultats (Figure 4.23), nous pouvons constater que les courbes de la conversion en fonction du temps de contact en présence d'une mousse et en présence de trois mousses semblent se superposer à des temps de contact inférieur à 13 min. Au-delà de ce temps de contact, les courbes ne se superposent plus et donc on considère qu'il existe des limitations diffusionelles. Ce temps de contact représente un débit correspondant à 1,5 mL/min. Il a été choisi de travailler pour les tests suivants à un débit de 1,5 mL/min qui correspond au débit optimum, ce qui correspond à débit minimum pour un temps de contact élevé sans limitation diffusionelle.

#### IV.5. Caractérisation de la surface après plusieurs utilisations en flux continu

Après six utilisations des mousses dans des conditions à flux continu nous avons observé une conservation de la couleur jaune comme après pulvérisation, tel qu'on peut le voir dans l'image de la Figure 4.23. Les mousses ont été observées aussi par MEB après les six utilisations et nous avons observé une surface très similaire à celle de la mousse juste après pulvérisation. Une surface plus ou moins lisse avec une présence de stries ou cassures à la surface de la mousse qu'on peut observer par rapport à la mousse avant utilisation (Figure 4.6).



**Figure 4.24.** (haut) Photographie de trois mousses PU@DMAP après six utilisations dans la réaction d'acétylation de l'alcool benzylique ; (droite) images obtenues par microscopie électronique à balayage à différents grossissements.

#### IV.6. Comportement mécanique de la mousse polymère après plusieurs utilisations

Nous avons souhaité caractériser le comportement mécanique des mousses avant et après leur utilisation dans le réacteur en flux continu. D'après les résultats présentés en Figure 4.25 nous pouvons observer que le matériau ne subit pas beaucoup de changements que lorsque celui-ci est dans le réacteur tubulaire. En comparaison par rapport à l'utilisation en réacteur discontinu Figure 5.12, nous avons une grande différence qui peut être dû à la manipulation du matériau plus rude (introduction et extraction du matériau du réacteur, entre autres). Cela montre qu'il existe aussi un avantage à travailler dans un réacteur tubulaire ou réacteur discontinu. Cette étude nous a permis de voir que le matériau ne subit pas de gros changement dans le réacteur<sup>20 21</sup> et qu'il est possible d'exploiter les propriétés mécaniques de la mousse pour pouvoir augmenter la surface catalytique dans le système en comprimant plusieurs mousses fonctionnalisées dans le même réacteur.

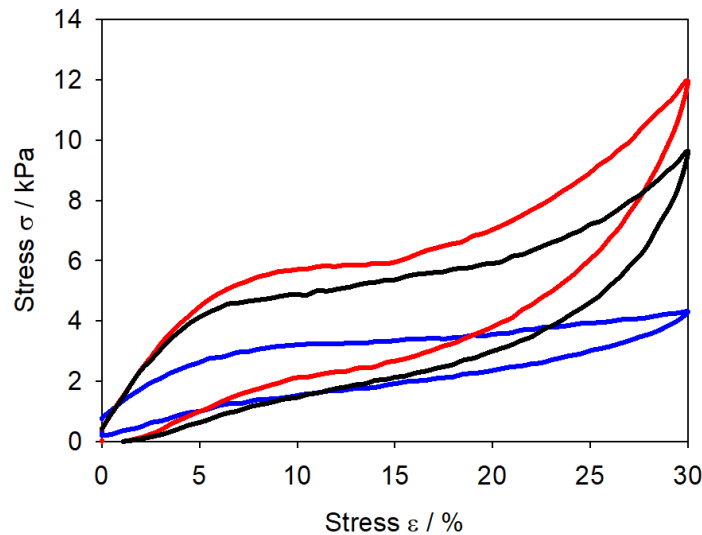
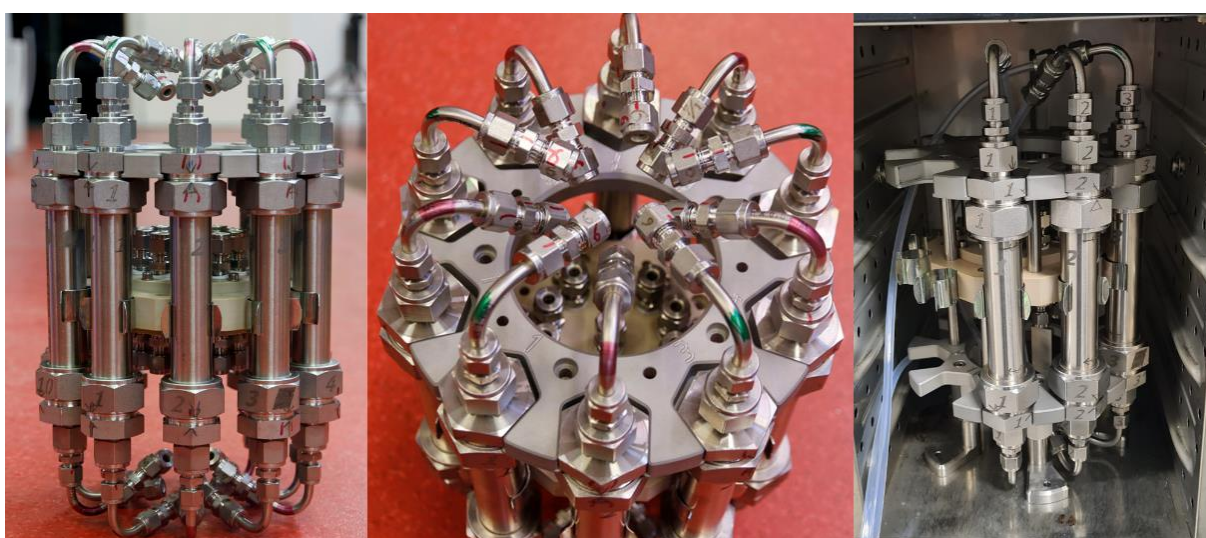


Figure 4.25. Réponse contrainte/déformation PU (bleu), PU@DMAP (rouge) et PU@DMAP après six utilisations (noir)

#### ***IV.7. Augmentation quantitative d'entités catalytiques par ajout en série de plusieurs réacteurs tubulaires***

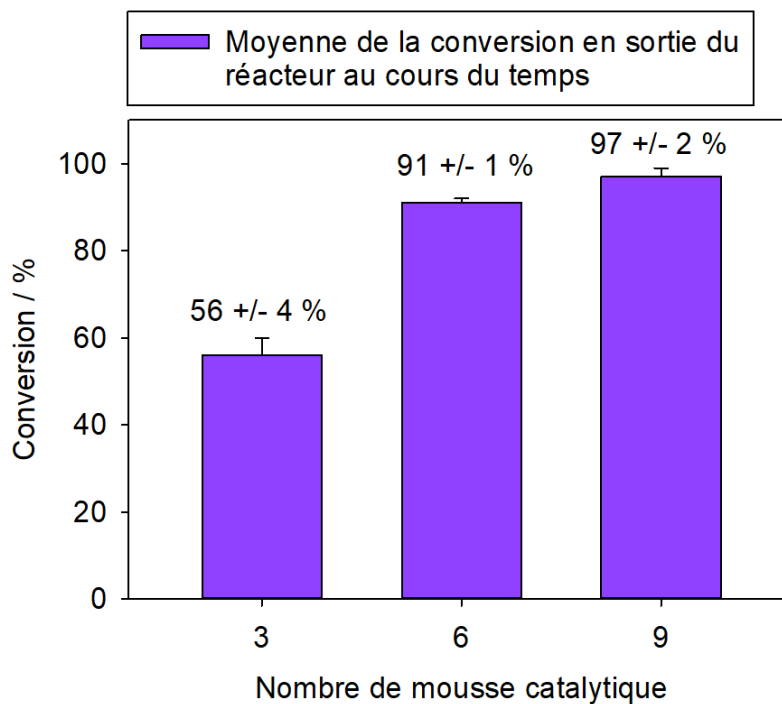
Afin de bénéficier d'un levier de productivité, nous avons augmenté la quantité de catalyseurs. Pour cela, nous avons créé un système composé de réacteurs tubulaires en série pour augmenter le temps de contact du mélange réactionnel avec des mousses catalytiques. Ce nouveau système est composé d'un carrousel métallique sur lequel on vient poser des réacteurs tubulaires de la même dimension que celui utilisé précédemment (voir images ci-dessous, Figure 4.26) en gardant des dimensions précises pour rentrer dans l'étuve utilisée dans les expériences précédentes.



**Figure 4.26.** Photographie d'un carrousel fabriqué à l'atelier mécanique de l'institut pouvant tenir jusqu'à dix réacteurs tubulaires qui peuvent être connectés en série ou en parallèle.

Nous avons alors comparé l'acylation de l'alcool benzylique par passage dans un seul réacteur tubulaire (3 mousses catalytiques), dans 2 réacteurs tubulaires (6 mousses catalytiques) et dans 3 réacteurs tubulaires (9 mousses catalytiques). On fait l'hypothèse que plus la surface catalytique est importante plus la conversion de la réaction devrait augmenter. Les résultats ci-dessous (Figure 4.27) représentent la conversion moyenne en sortie du réacteur en fonction du nombre de mousses qui ont été engagé. Et nous pouvons conclure qu'il est possible d'augmenter la productivité du système par ajout de réacteur tubulaire car plus le nombre de mousses est importante, plus la conversion augmente.





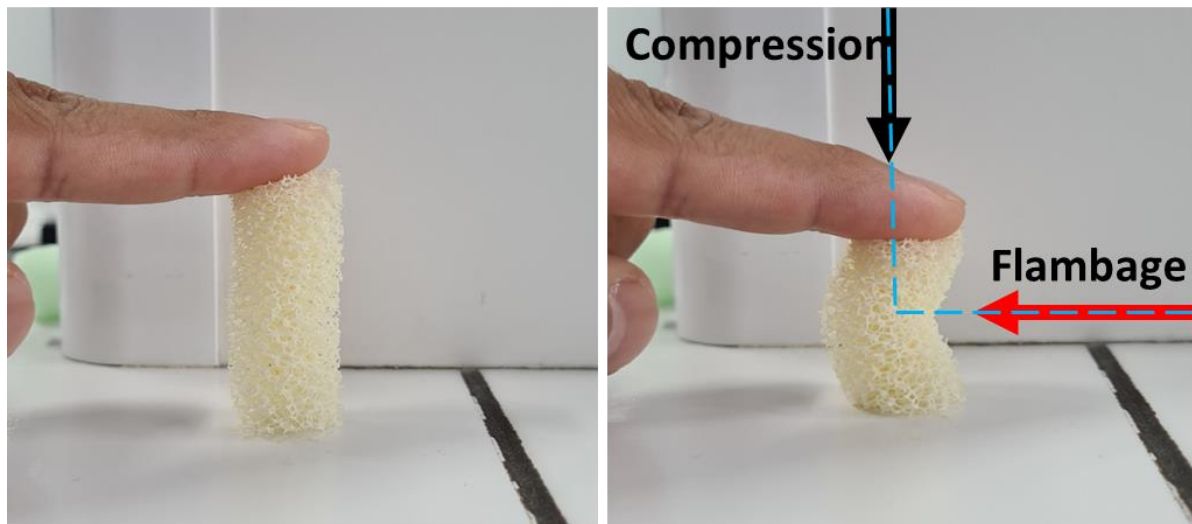
**Figure 4.27.** Conversion en (%) acétate de benzyle mesurée en sortie de réacteur en fonction du nombre de mousses catalytiques utilisées.

L'utilisation de plusieurs réacteurs tubulaire en série semble donc intéressante mais pose un problème qui concerne la compacité du réacteur. Dans le but de diminuer la taille du système réactionnel, nous avons proposé d'introduire plusieurs mousses dans le même réacteur par compression de mousses et ainsi exploiter les propriétés élastiques de ce support catalytique poreux.

#### **IV.8. Augmentation quantitative du catalyseur par ajout de plusieurs mousses polymères PU@DMAP comprimées dans un même réacteur tubulaire**

##### **IV.8.a. Effet de flambement du matériau lors de la compression de la mousse<sup>20</sup>**

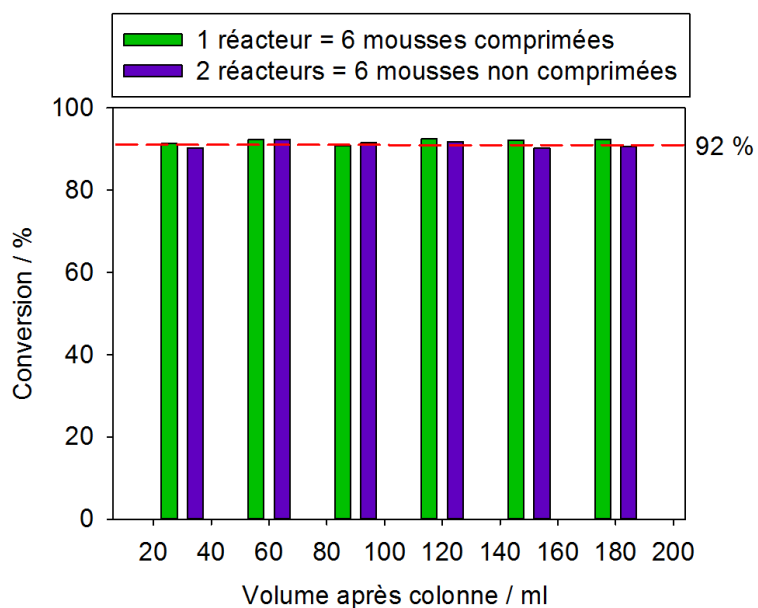
Le flambage d'un matériau correspond à un phénomène d'instabilité d'une structure élastique qui pour échapper à une charge importante exploite un mode de déformation non sollicité mais opposant moins de raideur à la charge. Cette notion de flambement s'applique aux mousses polymères lors d'une déformation par compression du matériau. Dans le cas de nos mousses sous forme cylindrique, on pourrait les comparer à des poutres élancées qui lorsqu'elles sont soumises à un effort normal de compression, fléchissent et se déforment dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression (voir Figure 4.28).



**Figure 4.28.** Photographie d'une mousse en polyuréthane à cellules ouvertes (*gauche*) et la même mousse subissant une contrainte mécanique jusqu'au flambement du matériau (*droite*).

Dans le cas de nos mousses polymères et avec les dimensions qu'on utilise pour la catalyse, il est possible d'atteindre ce phénomène de flambage à partir 70% de compression. Ce phénomène de flambage peut provoquer des chemins préférentiels dans le réacteur tubulaire. Pour échapper à ce problème, il est possible de travailler avec des mousses polymère avec une hauteur du matériau moins élevée tout en gardant le même diamètre. Il est possible d'éviter ce phénomène si on travaille avec un diamètre égal à la hauteur du cylindre. D'autre part, il est possible que ce phénomène de flambage n'intervienne pas en catalyse car nos mousses ont des pores de taille importante et qu'on pense éviter des effets de perte de charge, qui seront étudiés plus tard. Pour vérifier l'influence de ce flambage en catalyse, nous avons comparé la conversion en sortie d'un réacteur tubulaire avec des mousses comprimées et deux réacteurs tubulaires sans mousses non comprimées. Les résultats présentés en Figure 4.29 nous montrent que la catalyse se fait exactement de la même façon en présence du même nombre de mousses comprimées ou pas, la conversion reste la même au cours du temps sans relargage

du catalyseur. On peut alors affirmer que la compression n'affecte pas les propriétés catalytiques de la mousse PU@DMAP dans notre réacteur tubulaire.



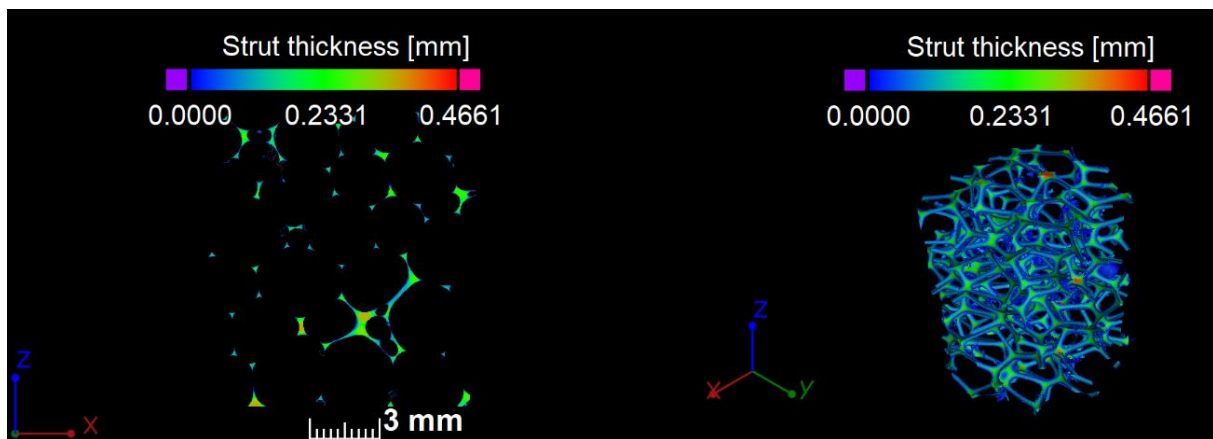
**Figure 4.29.** Acétylation (%) d'alcool benzylique catalysée par un même nombre de mousses PU@DMAP comprimées dans un réacteur tubulaire et dans deux réacteurs tubulaires en série avec des mousses non comprimées

#### IV.8.b. Reconstruction 3D de la mousse et simulation du flux traversant la mousse dans le réacteur tubulaire<sup>22 23</sup>

Dans nos conditions d'utilisation, les mousses polymères à cellules ouvertes induisent une perte de charge qui n'est pas mesurable, tellement celle-ci est faible. Dans le but d'estimer la valeur de la perte de charge dans notre système, nous avons imagé une mousse non fonctionnalisée par tomographie à rayon x et simulé le passage d'un fluide à travers.

##### IV.8.b.1. Épaisseur moyenne des arêtes

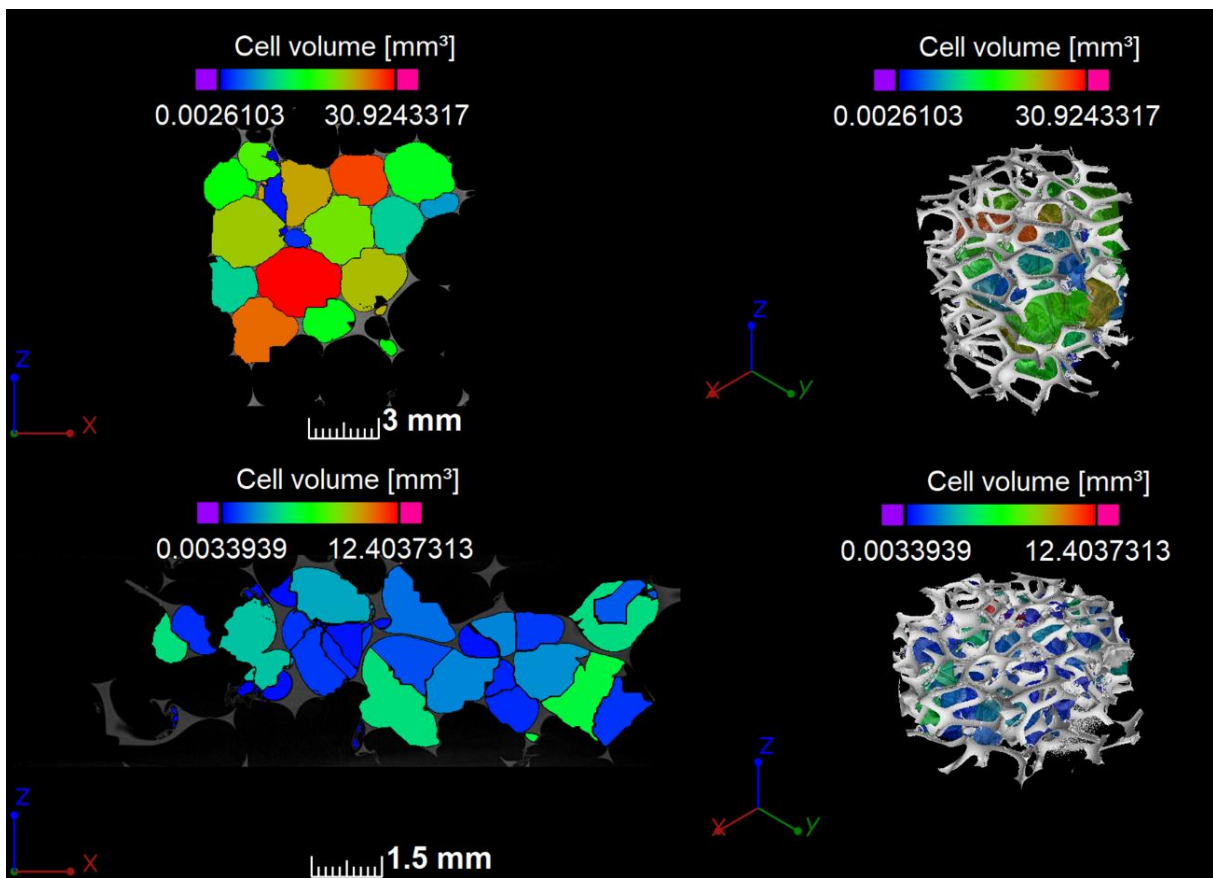
Les images de tomographie X ci-dessous (Figure 4.30) montrent l'épaisseur des arêtes de la mousse. Nous nous apercevons qu'il y a une zone très peu épaisse de moins de 100  $\mu\text{m}$ . Cette zone semble correspondre à la zone de pénétration du catalyseur observé par microscopie confocale et celle décrite par PELLIZZI *et al.*<sup>2</sup> (voir I.1.c.-).



**Figure 4.30.** Images obtenues par tomographie à RX : (*gauche*) image d'une section (z,x) et (*droite*) image 3D du matériau représentant l'épaisseur en mm des arrêtes du matériau en fonction de la coloration.

IV.8.b.2. Volume des pores de la mousse

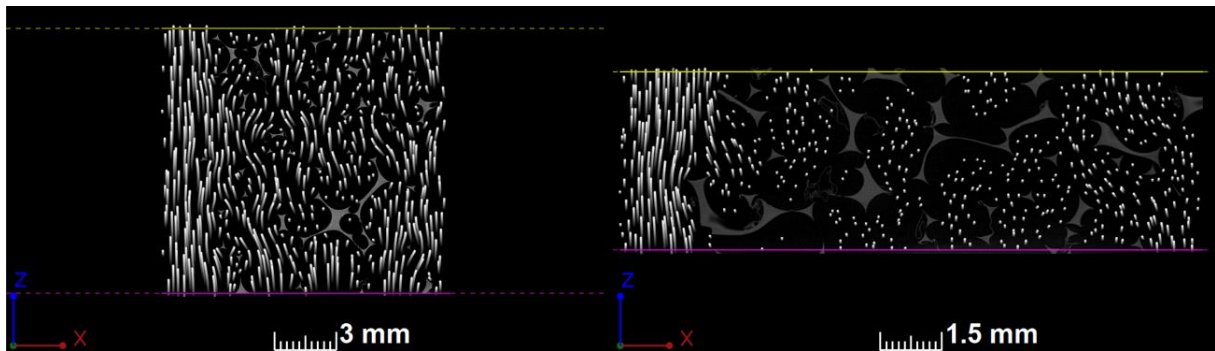
De même, il a été possible d'analyser le volume des pores du matériau non comprimé et comprimé. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.31 ci-dessous, la taille des pores diminue proportionnellement à la compression sans destruction des arêtes. Il a été de même fait avec la même mousse comprimée de 50% afin d'observer et comparer le matériau avant et après compression. D'après les résultats ci-dessous, nous observons une répartition de taille de pores très hétérogène dans le cas de la mousse non comprimée qui varie fortement, entre  $2 \mu\text{m}^3$  et  $30 \text{ mm}^3$ , ce qui diffère avec la mousse comprimée qui quant à elle présente des pores d'un volume avoisinant quelques  $\text{mm}^3$ .



**Figure 4.31.** Images obtenues par tomographie à RX : (*haut-gauche*) image d'une section (z,x) et (*haut-droite*) image 3D du matériau représentant la taille d'alvéoles du matériau en fonction de la coloration ; (*bas-gauche*) image d'une section (z,x) et (*bas-droite*) image 3D du matériau comprimé à 50 % en fonction de la coloration

#### IV.8.b.3 Simulation du flux d'acétone traversant le matériau

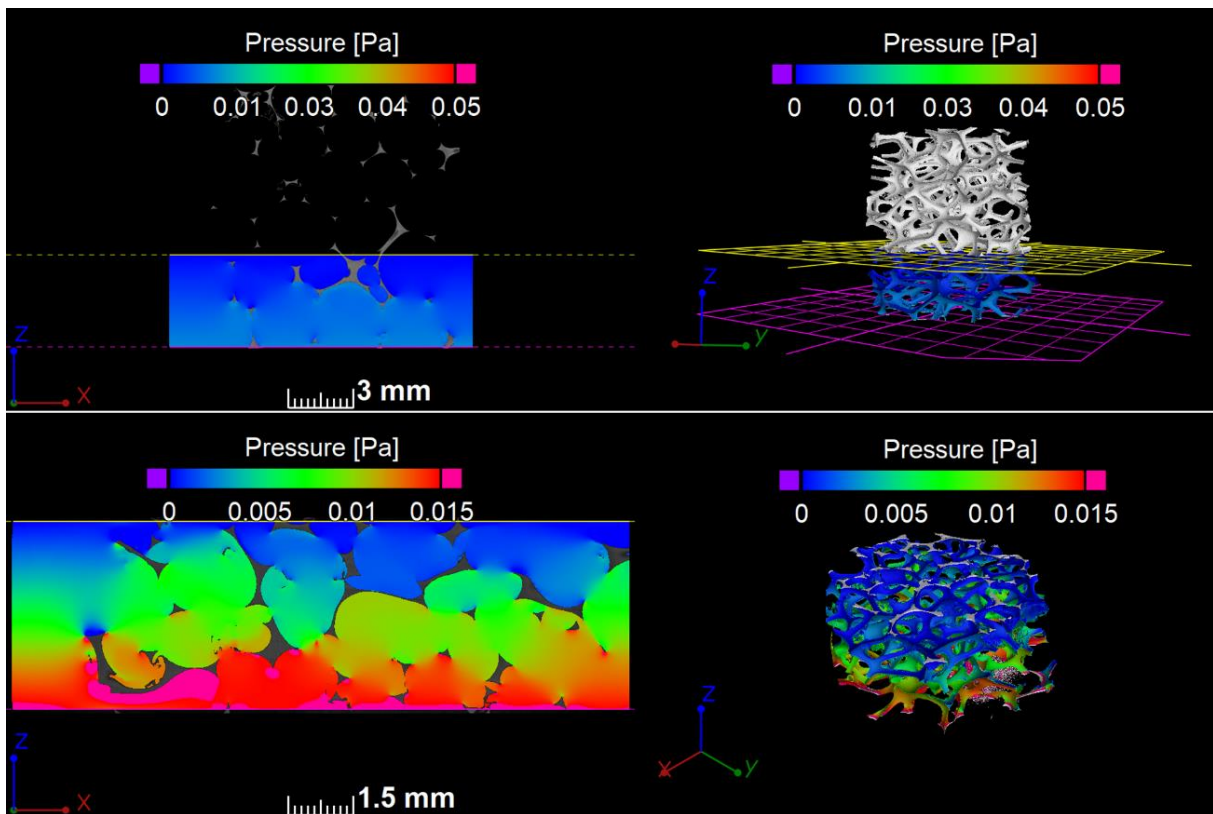
Cette reconstruction en 3D nous a permis par la suite de simuler un flux d'acétone traversant le matériau. Les images obtenues en Figure 4.32 par simulation montrent des sections (x,y) de la mousse non comprimée (à gauche) et comprimée (à droite). Nous pouvons observer un passage préférentiel sur les côtés extérieurs des mousses. Il est aussi possible d'observer que lorsque la mousse est comprimée, le flux est moins important dans la zone intérieure de la mousse par rapport à la mousse non comprimée. Les résultats obtenus en catalyse sous flux continu, nous ont montré que la conversion d'une mousse correspond à  $\sim 20\%$  à un temps de contact de 14 min. Tandis que dans le même temps de contact une conversion de 60% est observée dans un réacteur discontinu. Il est donc fort probable qu'un chemin préférentiel se fasse dans le réacteur, plutôt côté extérieur de la mousse ce qui provoque donc une diminution importante du contact de la solution avec le catalyseur.



**Figure 5.32.** Simulation d'un flux d'acétone à 1,5 mL/min traversant la mousse de référence (*gauche*) et la mousse comprimée (*droite*).

IV.8.b.4. Perte de charge

D'après les résultats de la simulation présentée en Figure 4.33, nous pouvons estimer la pression exercée par le fluide de l'ordre des 10 mPa. Cela montre une très faible perte de charge que le matériau provoque au flux dans les conditions utilisées. La mousse comprimée a été étudié parallèlement à la mousse non comprimée. La simulation montre à nouveau des pressions de l'ordre de 15 mPa. La perte de charge est donc de l'ordre de 5 mPa.



**Figure 4.33.** Images obtenues par tomographie à RX : (haut-gauche) image d'une section (z,x) et (haut-droite) image 3D du matériau représentant la simulation de la pression issue d'un flux d'acétone traversant le matériau comprimé à 50 %

#### IV.9 Utilisation des mousses polymères catalytiques pour l'acétylation du rétinol

Afin de montrer la versatilité de notre réacteur tubulaire contenant des mousses catalytiques, nous avons voulu montrer la possibilité d'acyler une molécule d'intérêt industriel tel que le rétinol. Dans cette expérience nous avons utilisé trois réacteurs tubulaires consécutifs contenant neuf mousses catalytiques PU@DMAP au total. Pour cet essai, nous avons utilisé les conditions optimales précédentes mises en place pour l'acétylation de l'alcool benzylique : 1,5 mL/min dans l'acétone à une concentration de 25 mM, réaction à 30°C. Nous observons une conversion constante de 43% en acétate de rétinol au cours du temps.

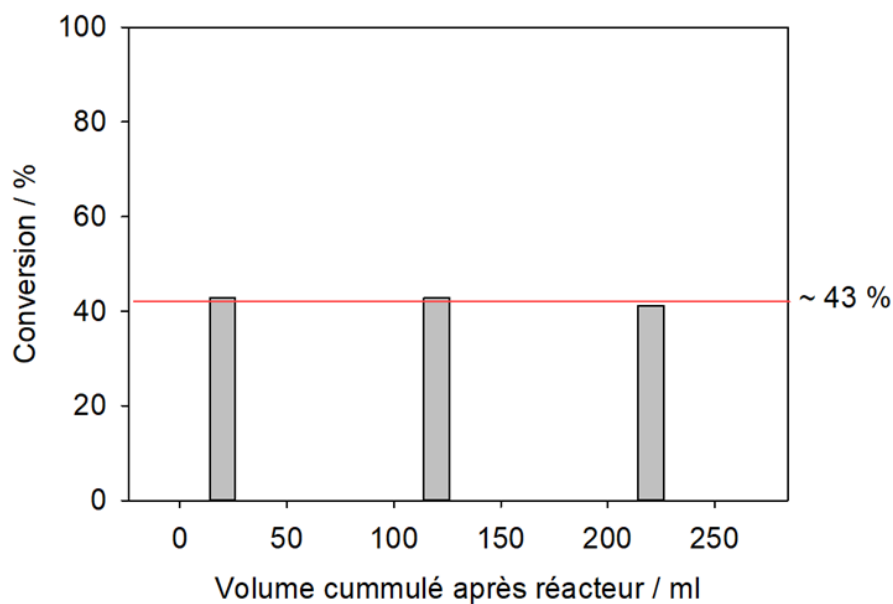


Figure 4.34. Acétylation (%) de rétinol mesurée en sortie de réacteur tubulaire à écoulement piston garni de neuf mousses PU@DMAP.



#### ***IV.10 Bilan concernant l'utilisation des mousses polymères catalytiques PU@DMAP comme garnissage de réacteurs à écoulement piston.***

Dans cette partie du chapitre, nous avons démontré la possibilité d'immobiliser un organocatalyseur organique greffé par silanisation directement à la surface de mousses polymères. Cette méthode de greffage conduit également à une immobilisation du catalyseur au sein même de la mousse polymère. Le catalyseur de type DMAP ainsi introduit ne relargue pas du matériau au cours des différents essais effectués. Ces mousses catalytiques sont performantes dans des réacteurs discontinus mais aussi et surtout dans des réacteurs tubulaires à écoulement piston. La propriété élastique de ces supports polymères a été mise à profit pour compresser plusieurs mousses au sein d'un même réacteur et montrer qu'il était ainsi possible d'accroître la conversion. Finalement, des simulations de flux passant au sein de la mousse polymère ont permis de mettre en évidence la formation d'un chemin préférentiel qui évite le centre de la mousse réduisant ainsi la capacité catalytique des mousses.

Dans la suite de chapitre, nous avons voulu démontrer par des travaux exploratoires, la possibilité d'immobiliser des enzymes à la surface de mousses polymères par la même stratégie de silanisation que celle décrite jusqu'alors dans ce chapitre.

## **V. Immobilisation d'un catalyseur bio-organique à la surface de mousses polymères pour des applications en flux**

Dans la suite de ce chapitre, nous avons changé de type de mousse polymère pour nous tourner vers l'utilisation de mousses en mélamine. En effet, elles possèdent des pores plus petits que ceux des mousses en polyuréthane et donc une plus grande surface spécifique. En outre, ces mousses polymères présentent les mêmes avantages que les mousses en polyuréthane : faible densité, faible coût et grande disponibilité marché, matériau viscoélastique souple.

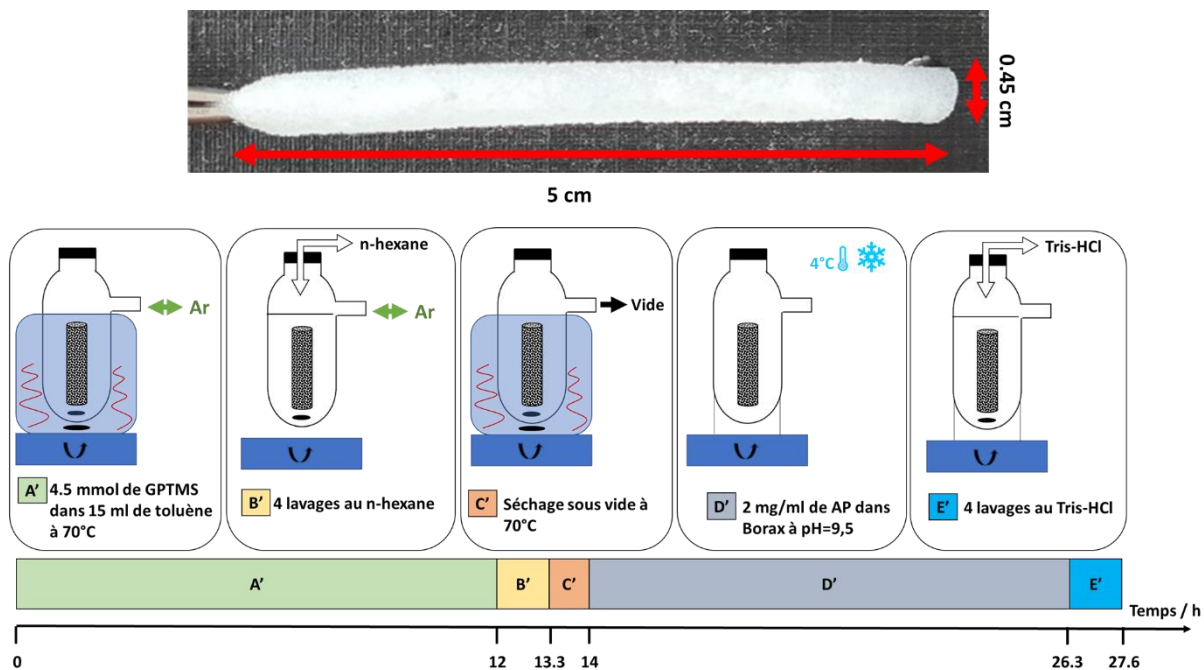
La taille des pores des mousses en mélamine utilisées est de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ . Après plusieurs essais de silanisation par pulvérisation (données non fournies ici), nous nous sommes rendu compte qu'il serait difficile de procéder ainsi avec ce type de mousse. Ainsi, à la fois l'étape de silanisation qui doit permettre l'étape suivante de greffage d'une enzyme, ont toutes les deux étaient réalisées par trempage. L'enzyme modèle utilisée est la phosphatase alcaline (PA) et la réaction étudiée est l'hydrolyse du *p*-NPP en *p*-NP, comme pour le chapitre 3.

Malgré le fait que le revêtement catalytique ne soit pas déposé par pulvérisation, ces travaux sont présentés dans ce chapitre car l'objectif principal reste de démontrer qu'une enzyme liée à la surface d'une mousse en mélamine peut être utilisée dans un réacteur en flux, en l'occurrence ici, en flux recyclé.

Toutes les informations relatives à la description de la PA, aux mécanismes chimiques de greffage de l'espaceur hétérobifonctionnel utilisé, *i.e.* le dérivé trialkoxysilane, et à la réaction modèle de déphosphorylation suivie, ont déjà été mentionnées dans le chapitre 3 et ne seront pas rappelés ici par soucis d'éviter trop de répétition.

### ***V.1. Immobilisation de l'alcaline phosphatase sur une mousse de mélamine par trempage***

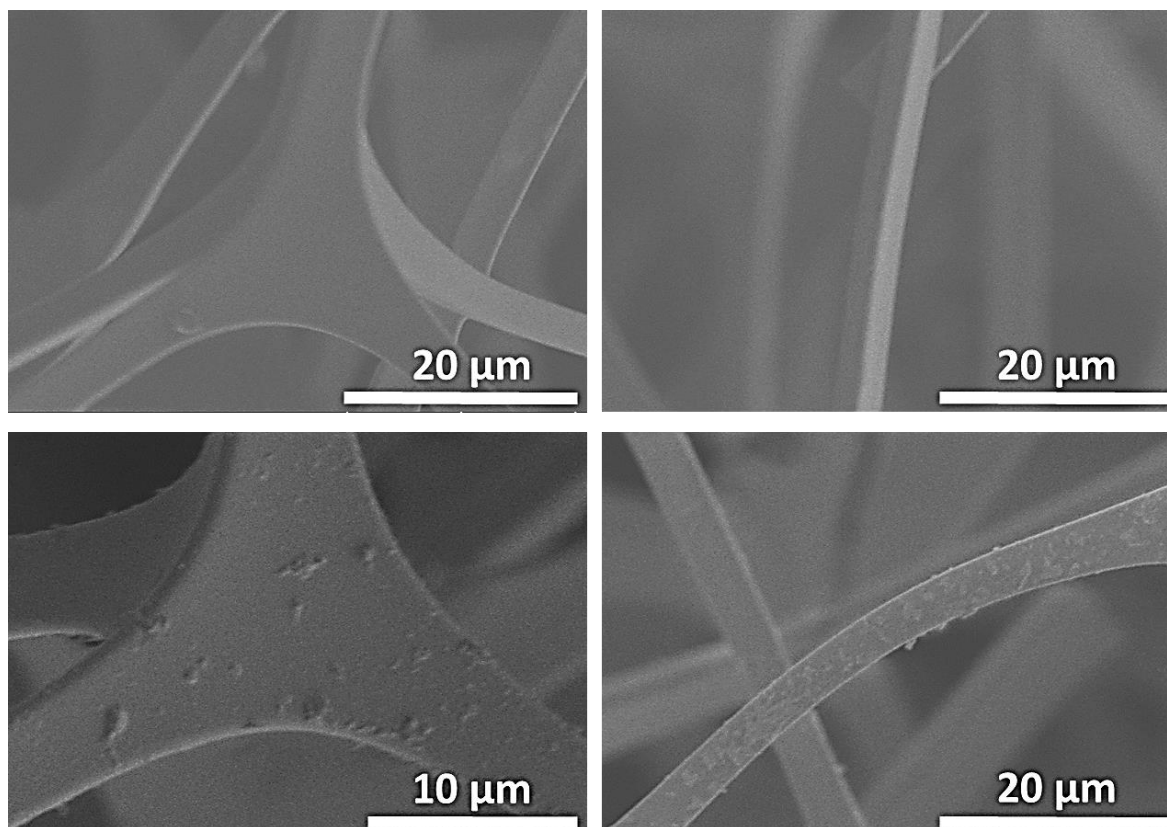
L'enzyme a été immobilisé par un procédé de trempage sur des mousses en mélamine selon le procédé décrit sur la Figure 4.35. La stratégie employée ici est la même que pour le greffage de la PA sur la surface de la mousse PU@PDA: le GPTMS est utilisé dans des conditions lui permettant de polymériser en surface de la mousse afin d'y introduire des groupements époxydes réactifs vis-à-vis des groupements nucléophiles (amines, thiols) de la PA. L'enzyme est également liée de façon covalente en surface par trempage. En fin de préparation, les mousses fonctionnalisées ont été stockées dans une solution tampon de Tris-HCl à 10 mM à pH = 8,5 dans le frigo. Une mousse modèle de mélamine présente une géométrie cylindrique avec 5 cm de longueur et 0,45 cm de diamètre. La mousse ainsi préparée est appelée me@PA.



**Figure 4.35.** (haut) photographie d'une mousse de mélamine modèle utilisée ; (bas) protocole d'immobilisation de la phosphatase alcaline à la surface de mousse en mélamine.

### V.2. Caractérisation de la surface de me@PA par microscopie électronique à balayage

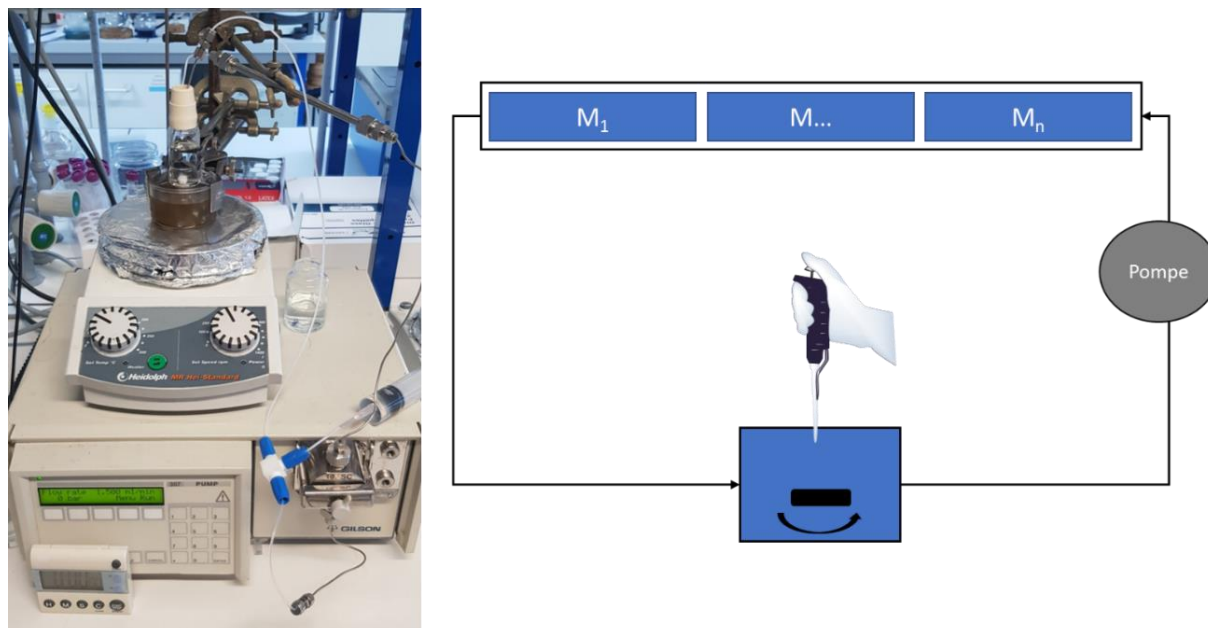
Des échantillons de mousse en mélamine ont été analysés par MEB avant et après déposition du revêtement enzymatique. Une surface lisse est présente sur les arêtes des mousses non traités et une surface rugueuse sur me@PA. Cette rugosité est due à la présence d'agrégats de l'ordre de quelques centaines de nanomètres présent sur toutes les longueurs des arêtes. (Figure 4.36).



**Figure 4.36.** Images obtenues par microscopie électronique à balayage de la surface d'échantillon de mousses de mélamine nue (*haut*) et de mousse de mélamine fonctionnalisées me@PA (*bas*).

### V.3. Investigations des mousses me@PA dans un dispositif en flux recyclé

Pour évaluer l'activité enzymatique des mousses me@PA, nous avons implémenté trois mousses modèles dans un réacteur tubulaire cylindrique de 15 cm de long et 0,40 cm de diamètre. Des premiers essais nous ont montré que très peu de p-NPP était hydrolysé en sortie de réacteur. Plutôt que d'utiliser des colonnes plus longues ou de tailles plus grandes, nous avons choisi de recycler le mélange réactionnel pour le refaire entrer dans le réacteur tubulaire. Le prélèvement régulier d'aliqots et leur analyse par spectrophotométrie au cours du temps nous permet de suivre l'évolution de la transformation chimique modèle étudiée. Nous avons appelé ce dispositif, réacteur en flux recyclé (**Figure 4.37**).



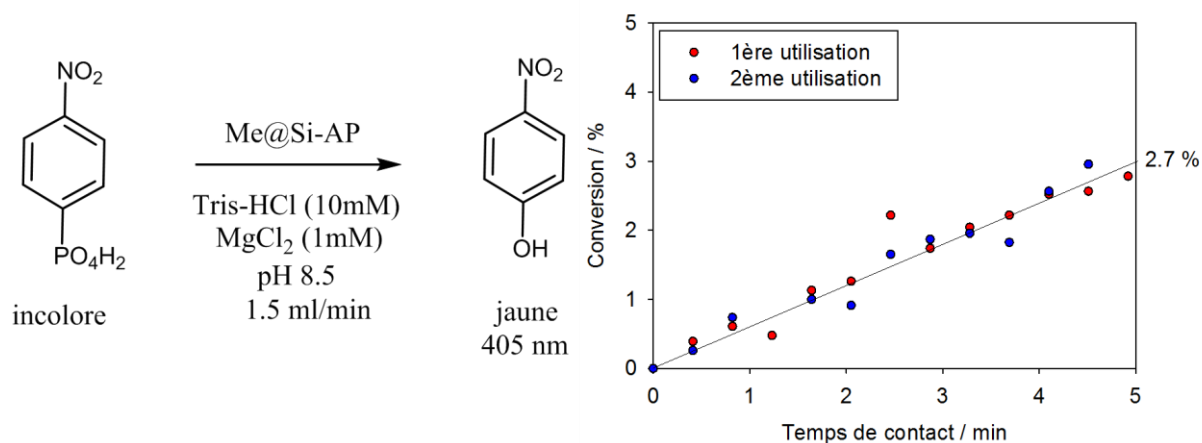
**Figure 4.37.** (gauche) Photographie du montage expérimental présentant les trois mousses de me@PA dans un tube métallique de 15 cm de long et 4 mm de diamètre constituant le réacteur tubulaire, relié à une pompe de type HPLC et à un pilulier contenant le milieu réactionnel, déposé sur une plaque magnétique d'agitation; (droite) représentation schématisée du réacteur en flux recyclé contenant trois mousses modèle de me@PA.

### V.3.a. Performance des mousses me@PA garnissant un réacteur tubulaire fonctionnant en flux recyclé, et répétabilité.

Une seule mousse me@PA (et deux mousses modèles nues) a été implémentée au sein du réacteur tubulaire décrit précédemment. Une solution aqueuse de *p*-NPP est introduite dans le réacteur au débit de 1.5 mL/min. Après 5 minutes de temps de contact, le réacteur est lavé abondamment avec une solution tampon de Tris-HCl à 10 mM et MgCl à 1 mM. Par ajout de *p*-NPP dans les eaux de lavage, nous n'avons observé aucune activité enzymatique de déphosphorylation. Une seconde réaction de déphosphorylation du *p*-NPP a été réalisée dans les mêmes conditions que la première.

L'évolution de la conversion en *p*-NP est linéaire au cours du temps mais reste faible en valeur absolue, soit de l'ordre de 2-3% au bout de 5 minutes de temps de contact lors du premier essai (Figure 4.38). Le second essai est identique au premier. A noter que l'utilisation de mousses modèles nues dans les mêmes conditions conduit à aucune conversion détectable en *p*-NP.

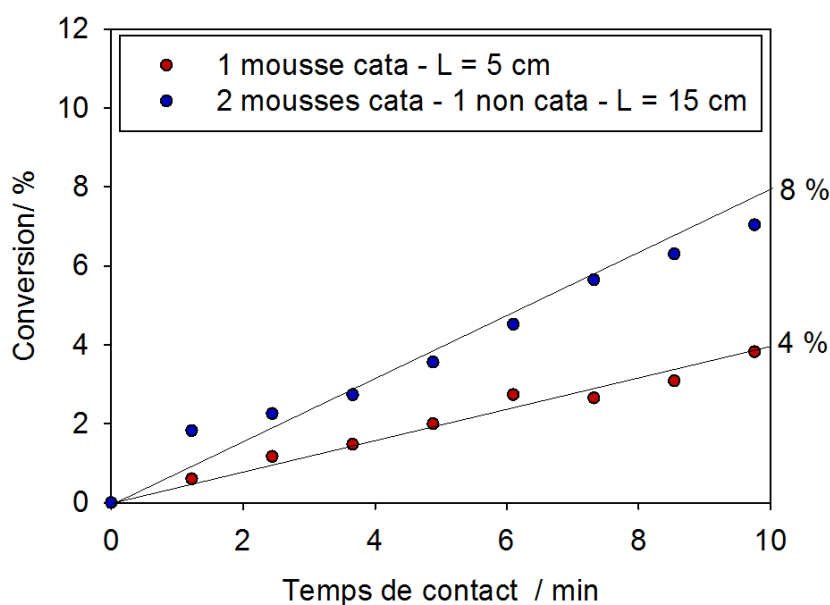
Ces résultats montrent que l'enzyme immobilisée est active, qu'elle ne relargue pas de la surface du support, et semble pouvoir être réutilisée au moins pour deux essais successifs.



**Figure 4.38.** (gauche) Rappel de la transformation modèle étudiée pour évaluer les performances de la mousse me@PA ; (droite) Suivi de la déphosphorylation du *p*-NPP en présence d'une seule mousse catalytique me@PA en fonction du temps de contact, dans un réacteur en flux recyclé.

### V.3.b. Influence de l'augmentation du nombre de mousse me@PA dans le réacteur tubulaire et répétabilité

Pour pouvoir augmenter la conversion au cours du temps de contact mais en utilisant toujours le même réacteur tubulaire en flux recyclé, nous y avons introduit une seconde mousse me@PA. Le suivi a été réalisé au cours de 10 minutes de temps de contact (Figure 4.39).

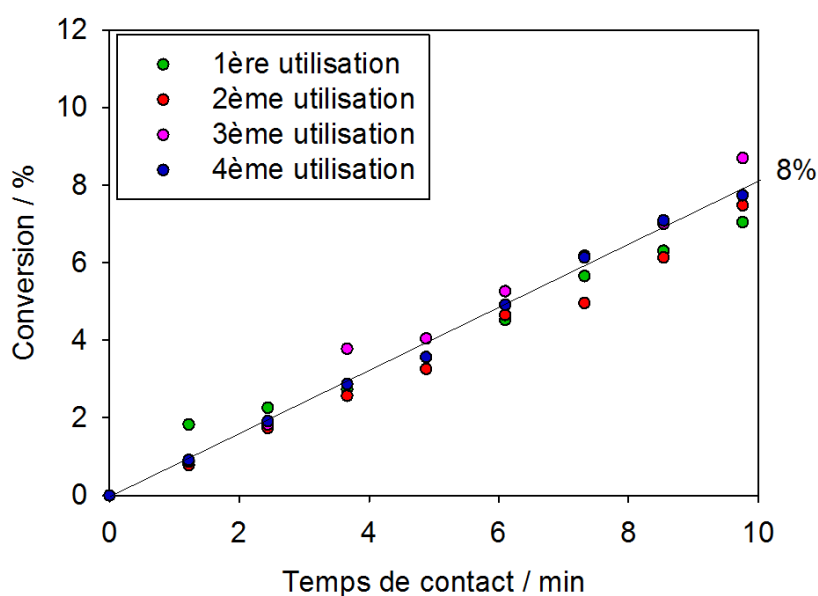


**Figure 4.39.** Evolution au cours du temps de la déphosphorylation (%) du *p*-NPP en *p*-NP catalysée par une ou deux mousses me@PA disposées au sein d'un réacteur tubulaire utilisé en flux recyclé.

L'évolution de la conversion en *p*-NP étant linéaire au cours du temps, comme observé précédemment, nous obtenons une conversion attendue de 4 % avec une seule mousse me@PA au bout de 10 minutes de temps de contact. Avec deux mousses de me@PA, l'évolution de la conversion est toujours linéaire avec le temps mais la pente est plus importante qu'avec une seule mousse de me@PA. Une conversion double de celle obtenue avec une seule mousse, soit 8 % est obtenue au bout de 10 minutes de temps de contact.

Ainsi l'augmentation du nombre de mousses catalytiques au sein du réacteur tubulaire permet bien d'augmenter la conversion.

D'après la Figure 4.38, le procédé semble répétable. Nous avons à nouveau évalué cet aspect avec cette fois deux mousses me@PA (Figure 4.40). Pour cela, nous avons répété quatre fois successivement la transformation du *p*-NPP en *p*-NP dans les conditions décrites précédemment.

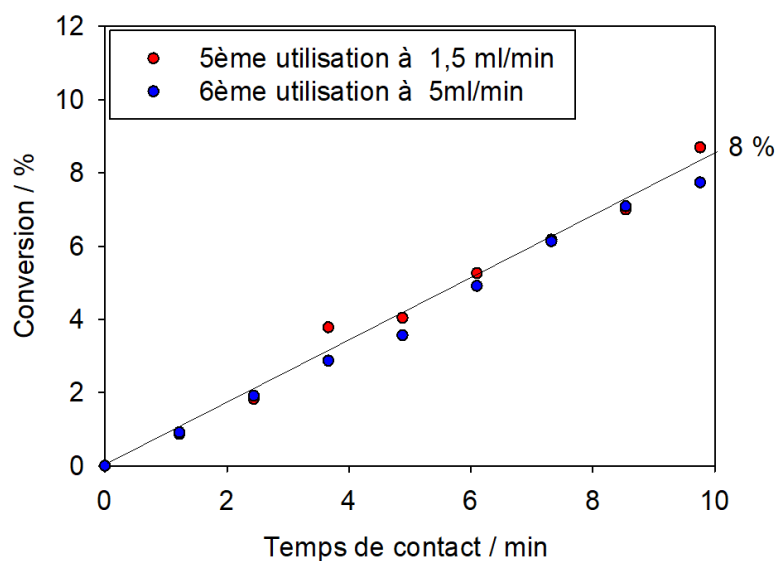


**Figure 4.40.** Evolution de la déphosphorylation (%) du *p*-NPP en *p*-NP en fonction du temps de contact avec deux mousses me@PA pour quatre transformations successives.

Les quatre droites de la Figure 4.40 se superposent et conduisent à une conversion en *p*-NP de l'ordre de 8 % au bout de 10 minutes de temps de contact, ce qui démontre que le caractère répétable du procédé.

### V.3.c. Régime physique vs régime chimique

Etant dans un réacteur fermé, ni le volume ni la quantité de catalyseur varient. Ainsi, en augmentant le débit dans le milieu, il ne devrait pas avoir de changement de conversion. Les expériences suivantes réalisées consistent à changer le débit utilisé dans notre réacteur en flux recyclé. Pour cela, nous avons utilisé les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe ci-dessus V.3.b., et plus précisément, les deux mêmes mousses catalytiques me@PA déjà utilisées jusqu'à présent pour le suivi de la réaction de déphosphorylation du p-NPP en p-NP. Nous avons étudié la conversion en p-NP en fonction du temps de contact, sur une échelle de 10 minutes, à un débit de 1,5 mL/min et 5 mL/min. Les résultats sont présentés en Figure 4.41.



**Figure 4.41** Déphosphorylation (%) du p-NPP catalysée par deux mousses me@PA en fonction du temps de contact à différents débits.

Nous observons que la conversion ne change pas au cours du temps : quel que soit le débit appliqué, la conversion en p-NP au cours du temps est identique et conduit à 8% au bout de 10 minutes de temps de contact. On peut conclure de cette simple expérience qu'il n'existe pas de limitations diffusionnelles, même lors de forts changements de débit. On dit alors que la réaction est régie par « la chimie ».



## **VI] Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons démontré qu'il est possible d'immobiliser des catalyseurs organiques et bio-organiques à la surface de différentes mousses polymères soit par silanisation directe et sans activation préalable de la surface. Celle-ci a été réalisée par pulvérisation ou par trempage.

La formation de liaisons entre la surface des mousses et le catalyseur montre une accroche robuste et stable au cours du temps et des différents essais catalytiques entrepris. Cette robustesse peut être mise à profit par l'utilisation de ces matériaux catalytiques dans des réacteurs tubulaires à écoulement piston car il n'y a pas de relargage de la phase catalytique.

L'approche de silanisation par pulvérisation de matériaux polymères poreux semble très intéressante par à la fois sa facilité de mise en œuvre et sa versatilité, ouvrant ainsi la possibilité d'immobiliser d'autres sortes de catalyseurs à la surface de mousses polymères, ou d'autres composés non-catalytiques pour conférer d'autres propriétés aux mousses.

Finalement, il a été mis en avant que les propriétés élastiques du matériau permettaient de compenser sa faible surface spécifique en ajoutant un plus grand nombre de mousses au sein d'un même réacteur, par addition ou par compression.

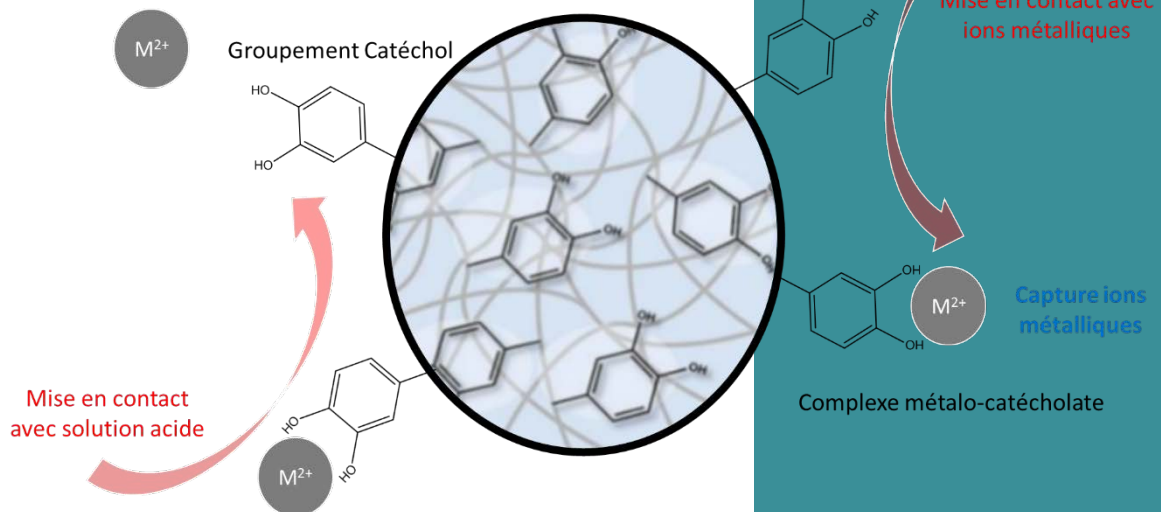
## VII. Bibliographie

- (1) Qin; Lu; He; Qi; Li; Hu. Effect of Silane Treatment on Mechanical Properties of Polyurethane/Mesoscopic Fly Ash Composites. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (4), 741. <https://doi.org/10.3390/polym11040741>.
- (2) Pellizzi, E.; Lattuati-Derieux, A.; D’Espinose De Lacaillerie, J. B.; Lavédrine, B.; Cheradame, H. Consolidation of Artificially Degraded Polyurethane Ester Foam with Aminoalkylalkoxysilanes. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *129*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.007>.
- (3) Pham, V. H.; Dickerson, J. H. Superhydrophobic Silanized Melamine Sponges as High Efficiency Oil Absorbent Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 14181–14188. <https://doi.org/10.1021/am503503m>.
- (4) Wu, Q.; Zhang, Q.; Zhao, L.; Li, S. N.; Wu, L. Bin; Jiang, J. X.; Tang, L. C. A Novel and Facile Strategy for Highly Flame Retardant Polymer Foam Composite Materials: Transforming Silicone Resin Coating into Silica Self-Extinguishing Layer. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *336*, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.062>.
- (5) Hu, Z.; Korus, R. a; Stormo, K. E. Characterization of Immobilized Enzymes in Polyurethane Foams in a Dynamic Bed Reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *39*, 289–295.
- (6) Wang, R.; Ren, D.; Xia, S.; Zhang, Y.; Zhao, J. Photocatalytic Degradation of Bisphenol A (BPA) Using Immobilized TiO<sub>2</sub> and UV Illumination in a Horizontal Circulating Bed Photocatalytic Reactor (HCBPR). *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169* (1–3), 926–932. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.036>.
- (7) Müller, P.; Neira d’Angelo, M. F.; van der Schaaf, J. Polyurethane as Novel Catalyst for the Propoxylation of Fatty Amines. *ChemCatChem* **2020**, *12* (11), 2947–2950. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000337>.
- (8) Roberts, J. D.; Caserio, M. C. Oxidation of Amines. *Basic Princ. Org. Chem. Second Ed.* **1977**, 868–871.
- (9) Larumbe, D.; Moreno, B. M.; Bertran, J.; Andrieuxb, C. P. Theoretical Study. **1991**, 1437–1443.
- (10) Beija, M.; Afonso, C. A. M.; Martinho, J. M. G. Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Probes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (8), 2410–2433. <https://doi.org/10.1039/b901612k>.
- (11) Chauhan, V. M.; Hopper, R. H.; Ali, S. Z.; King, E. M.; Udrea, F.; Oxley, C. H.; Aylott, J. W. Thermo-Optical Characterization of Fluorescent Rhodamine B Based Temperature-Sensitive Nanosensors Using a CMOS MEMS Micro-Hotplate. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *192*, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.042>.
- (12) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.
- (13) Pappas, R. S. Sample Preparation Problem Solving for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Liquid Introduction Systems: Solubility, Chelation, and Memory Effects. *Spectrosc. (Santa Monica)* **2012**, *27* (5), 20–31.

- (14) Bossert, D.; Urban, D. A.; Maceroni, M.; Ackermann-Hirschi, L.; Haeni, L.; Yajan, P.; Spuch-Calvar, M.; Rothen-Rutishauser, B.; Rodriguez-Lorenzo, L.; Petri-Fink, A.; Schwab, F. A Hydrofluoric Acid-Free Method to Dissolve and Quantify Silica Nanoparticles in Aqueous and Solid Matrices. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44128-z>.
- (15) Tobergte, D. R.; Curtis, S. *Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*; 2013; Vol. 53.
- (16) Perry, S.; Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; 2000; Vol. 38. <https://doi.org/10.5860/choice.38-0966>.
- (17) Platzer, B. *Chemical Reactor, Design and Control*; 2010; Vol. 82. <https://doi.org/10.1002/cite.201090073>.
- (18) Aguirre, A.; Chandra, V.; Peters, E. A. J. F.; Kuipers, J. A. M.; Neira D'Angelo, M. F. Open-Cell Foams as Catalysts Support: A Systematic Analysis of the Mass Transfer Limitations. *Chem. Eng. J.* **2020**, *393* (October 2019), 124656. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124656>.
- (19) Klaewkla, R.; Arend, M.; F., W. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. *Mass Transf. - Adv. Asp.* **2011**, No. 3. <https://doi.org/10.5772/22962>.
- (20) Elliott, J. A.; Windle, A. H. In Situ Deformation of an Open-Cell Flexible Polyurethane Foam Characterised by 3D Computed Microtomography. *J. Mater. s* **2002**, *37*, 1547–1555.
- (21) Mane, J. V.; Chandra, S.; Sharma, S.; Ali, H.; Chavan, V. M.; Manjunath, B. S.; Patel, R. J. Mechanical Property Evaluation of Polyurethane Foam under Quasi-Static and Dynamic Strain Rates- An Experimental Study. *Procedia Eng.* **2017**, *173*, 726–731. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.160>.
- (22) Della Torre, A.; Montenegro, G.; Tabor, G. R.; Wears, M. L. CFD Characterization of Flow Regimes inside Open Cell Foam Substrates. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2014**, *50*, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2014.05.005>.
- (23) Tabor, G.; Yeo, O.; Young, P.; Laity, P. CFD Simulation of Flow through an Open Cell Foam. *Int. J. Mod. Phys. C* **2008**, *19* (5), 703–715. <https://doi.org/10.1142/S0129183108012509>.

## *Adsorption et désorption d'ions métalliques via l'utilisation de mousses polymères fonctionnalisées dans un procédé en flux continu*

Récupération solution concentrée des ions métalliques





## Table des matières

<b>I. Contexte, état de l'art et objectifs du projet présenté dans ce Chapitre 5 .....</b>	<b>186</b>
<b><i>I.1 Contexte.....</i></b>	<b>186</b>
<b><i>I.2 Etat de l'art des méthodes d'élimination des ions métalliques dans l'eau .....</i></b>	<b>190</b>
<i>I.2.1. La précipitation chimique .....</i>	<i>190</i>
<i>I.2.2. Coagulation et floculation .....</i>	<i>192</i>
<i>I.2.3. Filtration continue .....</i>	<i>193</i>
<i>Développements récents dans la littérature scientifique.....</i>	<i>195</i>
<b><i>I.3. Objectifs de l'étude présentée dans ce chapitre .....</i></b>	<b>196</b>
<b>II. Développement d'un procédé original et ultrarapide de dépôt de PDA à la surface de mousses par un procédé mécanique simple .....</b>	<b>197</b>
<b><i>II.1 Présentation de la mousse modèle choisie.....</i></b>	<b>197</b>
<b><i>II.2 Procédé de trempage et compression-détente d'une mousse polymère en mélamine dans une solution aqueuse de dopamine. ....</i></b>	<b>199</b>
<i>II.2.a. Description du procédé de dépôt de PDA via des cycles de compression-détente et analyse des mousses me@PDA résultantes.....</i>	<i>199</i>
<b>III. Capacité d'adsorption d'ions métalliques par les mousses me@PDA .....</b>	<b>205</b>
<b><i>III.1. Tests préliminaires en réacteur discontinu : évaluation de la sélectivité d'adsorption d'ions métalliques par la mousse me@PDA.....</i></b>	<b>206</b>
<b><i>III.2. Cinétique de l'isotherme d'adsorption .....</i></b>	<b>208</b>
<b><i>III.3. Détermination de la capacité maximale d'adsorption en ions <math>Pb^{2+}</math> par me@PDA.....</i></b>	<b>209</b>
<b><i>III.4. Désorption des ions <math>Pb^{2+}</math> de la surface de la mousse me@PDA induit par une diminution du pH .....</i></b>	<b>210</b>
<b>IV. Résistance du revêtement de PDA sur la mousse me@PDA aux pH d'adsorption et de désorption.....</b>	<b>212</b>
<b><i>IV.1. Résistance du revêtement de PDA sur me@PDA à pH 2 et 4<sup>45 46</sup> .....</i></b>	<b>212</b>
<b>V. Cycle d'adsorption/désorption d'ions métalliques sur une mousse me@PDA dans un réacteur discontinu.....</b>	<b>214</b>
<b><i>V.1. Test préliminaire de plusieurs cycles d'adsorption (ADS) et désorption (DES) .....</i></b>	<b>214</b>
<b><i>V.2. Réactivation de la surface : changement de pH localisé en surface.....</i></b>	<b>217</b>
<b><i>V.3. Cycles d'adsorption-désorption des ions <math>Pb^{2+}</math> dans des réacteurs discontinus avec « réactivation » des mousses me@PDA entre chaque cycle.....</i></b>	<b>218</b>
<b>VI. Utilisation des mousses de mélamine revêtues de polydopamine dans un réacteur tubulaire à flux continu .....</b>	<b>219</b>
<b><i>VI.1. Présentation du réacteur tubulaire à flux continu .....</i></b>	<b>219</b>

<i>VI.2. Capacité d'adsorption et désorption dynamique répétée d'ions <math>Pb^{2+}</math> avec réactivation de la surface des mousses me@PDA.....</i>	<b>220</b>
<b>VII. Perspectives pour réacteur tubulaire garnis de mousses polymères revêtues par la polydopamine pour l'adsorption d'ions métalliques.....</b>	<b>222</b>
<i>VII.1. Cartouche garnie de mousses fonctionnelles me@PDA .....</i>	<b>222</b>
<i>VII.2. Proposition d'un dispositif de filtration automatisé pour la capture d'ions métalliques par des mousses me@PDA.....</i>	<b>222</b>
<b>VIII. Conclusion .....</b>	<b>224</b>
<b>IX. Bibliographie :.....</b>	<b>225</b>

## I. Contexte, état de l'art et objectifs du projet présenté dans ce Chapitre 5

### ***I.1 Contexte***

Au cours de l'histoire, les différentes civilisations se sont toujours établies à proximité d'un cours d'eau ou d'une réserve d'eau, comme des rivières ou des lacs. Cette eau a été, et est toujours, indispensable à leurs développements. L'évolution des activités humaines a conduit à un besoin croissant en eau. En particulier, la révolution industrielle qui a permis l'essor de nouveaux secteurs industriels tels que la chimie, l'automobile, la métallurgie, l'agriculture ou l'alimentation s'appuie sur une utilisation grandissante d'eau. A titre d'exemple, en 1870, Louis Figuier rassemble dans une série d'ouvrages intitulés « *les merveilles de la sciences* » les procédés de savon et de matériaux métalliques en soulignant l'importance de l'utilisation de l'eau qu'il qualifie **d'hydro-dépendants**.



**Figure 5.1.** (*gauche*) Photographie de Louis Figuier (1870); (*droite*) Photographie illustrant les différents tomes « *Les merveilles de la science* ».

A l'heure actuelle, la consommation mondiale d'eau concerne principalement trois secteurs : l'industrie, l'agriculture et la consommation des ménages<sup>1 2</sup>. Selon l'organisation pour l'alimentation et l'agriculture sous l'égide de l'ONU (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), le secteur industriel représente 54 % de la consommation annuelle d'eau en Europe (Figure 5.2)<sup>1</sup>. L'eau est utilisée comme solvant, pour des lavages, comme liquide de refroidissement ou pour découper des matériaux. Une fois utilisée, elle peut être réintroduite dans l'environnement si elle respecte les normes sanitaires (relargage direct). Ce relargage peut nécessiter une ou plusieurs étapes de « purification » de l'eau au préalable, parfois réalisées par les entreprises. Ou bien ces eaux peuvent être traitées par une station d'épuration avant d'être relarguée (relargage indirect) dans l'environnement.



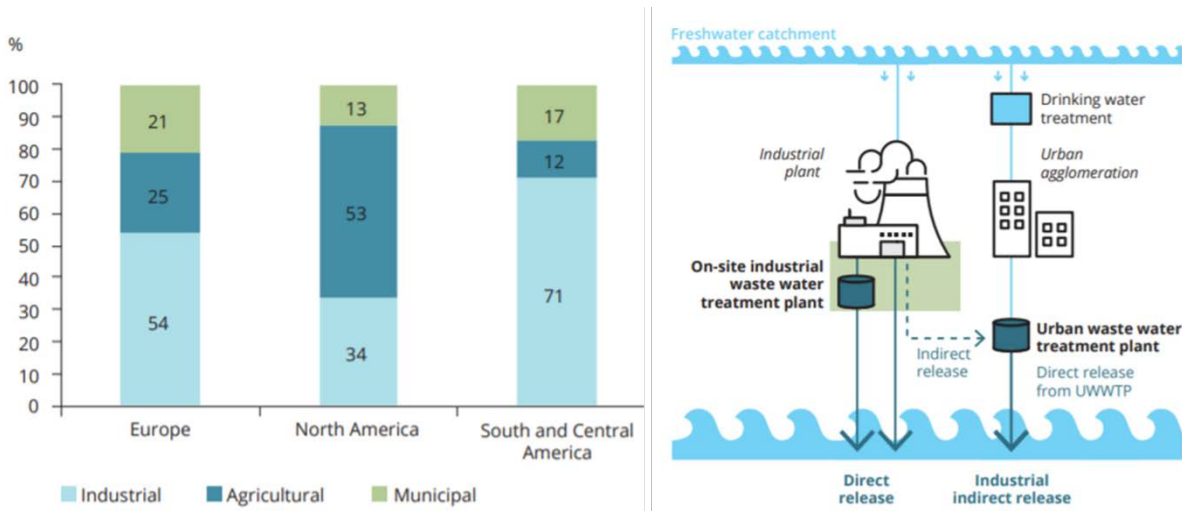


Figure 5.2. (gauche) Histogramme représentant la part annuelle estimée de la consommation mondiale d'eau par activité et par région du monde ; (droite) Représentation schématique simplifiée des rejets directs et indirects d'effluents industriels<sup>1</sup>.

La pollution présente dans les effluents industriels peut prendre différentes formes dissoutes ou en suspension (Figure 5.3). Les polluants en suspension sont relativement plus faciles à retirer que les polluants dissous. Ces (micro)polluants sont principalement de nature organique<sup>3 4</sup>, comme le bisphénol A et impactent grandement les milieux aquatiques. Les ions métalliques sont la seconde grande classe de polluants dissous dans l'eau et dont la toxicité résulte de leur accumulation locale dans l'environnement (plantes, animaux, etc)<sup>1 5 6 7</sup>.

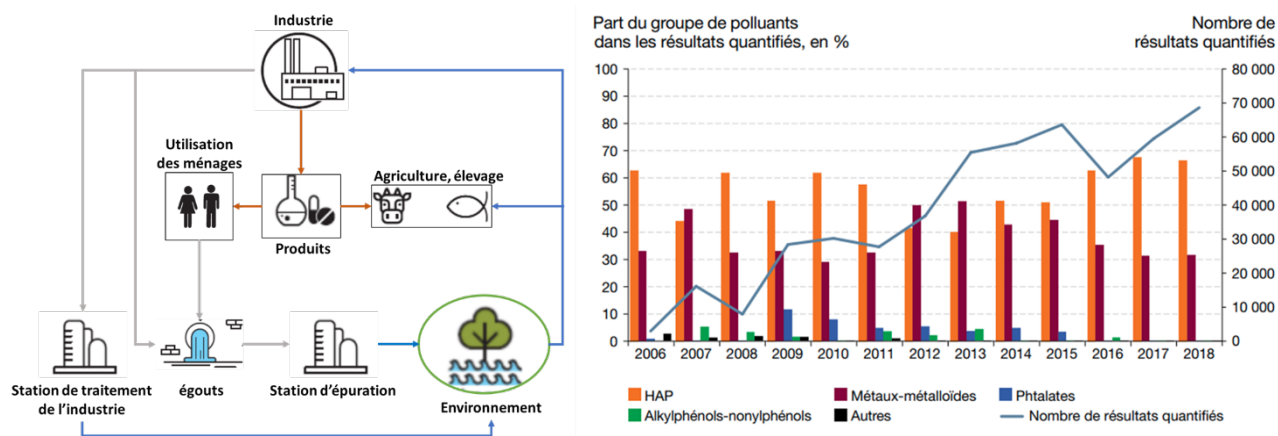
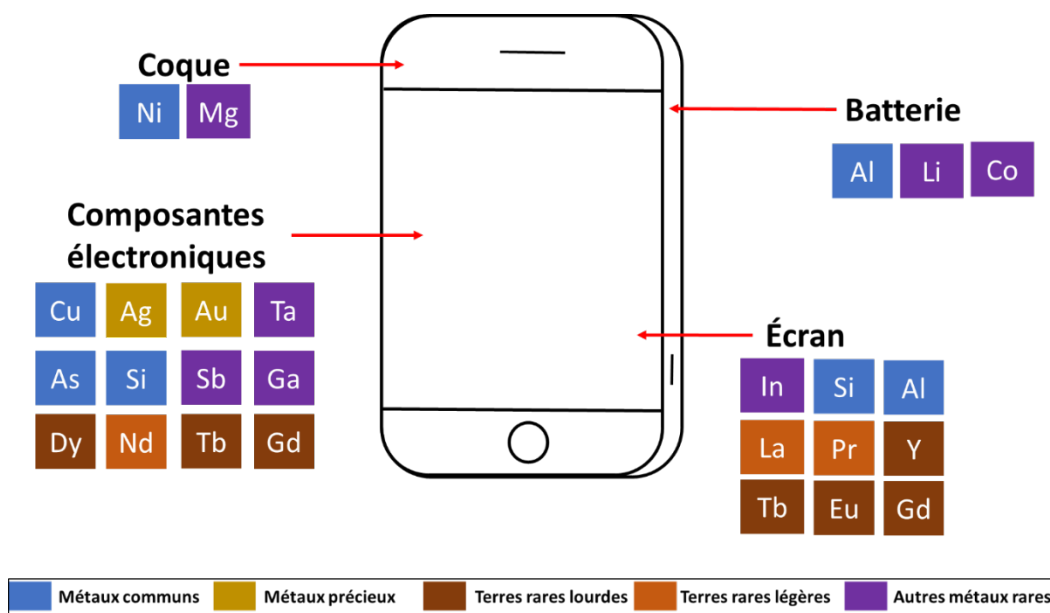


Figure 5.3. (gauche) Cycle des polluants dissous dans l'eau ; (droite) Histogramme représentant les différentes parts de polluants dissous dans l'eau en fonction des années (selon Food and agriculture Organization 2016)<sup>1</sup>

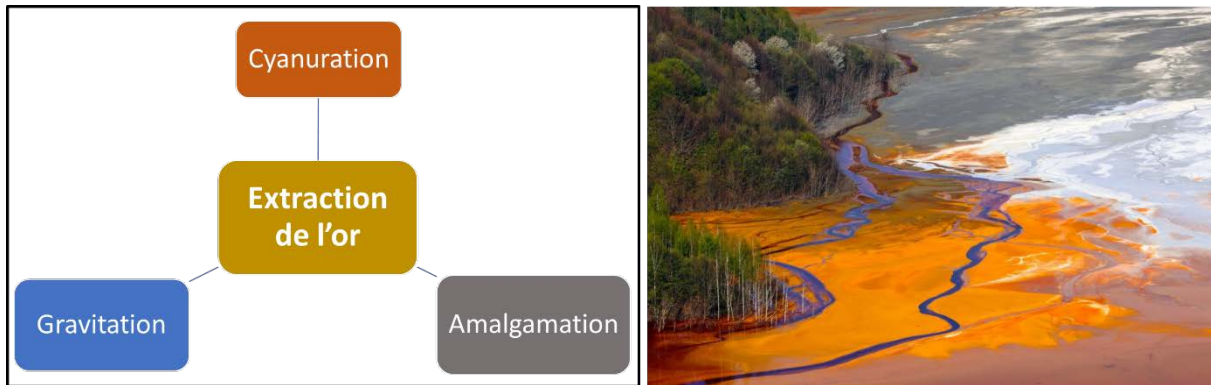
*Quelles sont les origines de la pollution des eaux par les ions métalliques ?*

Les ions métalliques peuvent, entre autres, provenir de l'agriculture (utilisation du sulfate de cuivre par exemple pour le traitement des vignes), des déchets des ménages tels que le lavage des voitures ou les ruissellements des eaux de pluie au contact de certaines toitures métalliques. L'industrie de l'électronique<sup>8</sup>, qui connaît actuellement un essor important produit des composés à base de polymères organiques et d'une multitude de métaux tel que le cuivre, l'or, l'argent, le nickel, le cobalt, l'étain et le plomb par exemple, mais cette liste peut être très longue comme illustrée sur la Figure 5.4.



**Figure 5.4.** Schéma représentant les différents métaux qui entrent dans la fabrication d'un smartphone, potentiels source de pollution de l'eau par des ions métalliques.

Une autre grande source de contamination par les métaux se trouve également dans les procédés utilisés pour l'extraction de métaux natifs (Figure 5.5). Pour être extrait des sols (mines), divers produits toxiques et donc dangereux pour l'environnement sont utilisés, tels que des dérivés de cyanure<sup>9</sup><sup>10</sup> et du mercure<sup>11</sup> pour l'extraction de l'or par exemple<sup>12</sup>.



**Figure 5.5.** (gauche) Schéma représentant les différentes techniques d'extraction polluantes de l'or<sup>12</sup> ; (droite) rivières près d'un point d'extraction d'or contaminé par des différents composés utilisés et relargués dans l'environnement

Pour limiter les quantités d'ions métalliques rejetées dans l'environnement, l'Union Européenne a édité une réglementation qui impose à toute exploitation de respecter des doses limites en certains ions métalliques présents dans ses effluents. Ces quantités limites sont régulièrement ajustés à la baisse via de multiples directives comme illustré dans le Tableau 5.1<sup>13</sup>.

Métal	Directive 80/778CEE (µg/L)	Directive 98/83/EC (µg/L)
<b>Cadmium</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Mercure</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Antimoine</b>	<b>10</b>	<b>5</b>
<b>Arsénique</b>	<b>50</b>	<b>10</b>
<b>Sélénium</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Plomb</b>	<b>50</b>	<b>10</b>
<b>Chrome</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Nickel</b>	<b>50</b>	<b>20</b>
<b>Cuivre</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Zinc</b>	<b>200</b>	<b>200</b>

**Tableau 5.1.** Tableau présentant les limites maximales en métaux présents dans les effluents industriels avant d'être rejetés dans l'environnement, évoluant dans le temps en fonction de la parution régulière de nouvelles directives<sup>13</sup>.

## 1.2 Etat de l'art des méthodes d'élimination des ions métalliques dans l'eau

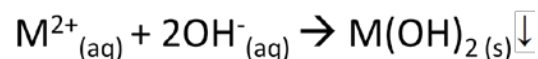
Plusieurs méthodes sont principalement employées pour éliminer les ions métalliques dans l'eau telles que la précipitation, la coagulation, la floculation et la filtration<sup>14</sup>. Ces méthodes peuvent être combinées les unes aux autres.

### 1.2.1. La précipitation chimique

La précipitation des ions par voie chimique est sûrement une des méthodes les plus utilisées à cause de sa facilité de mise en œuvre et de son faible coût. Elle implique l'introduction de substances additionnelles dans l'eau qui vont provoquer la précipitation des métaux. On distingue la précipitation induite par augmentation du pH, la précipitation en présence de composés soufrés et la précipitation par complexation en présence de ligands organiques. Les précipités résultants peuvent alors être aisément retirés par décantation (sédimentation) ou par filtration.

#### 1.2.1.a Précipitation en présence d'hydroxydes métalliques (augmentation du pH)<sup>15</sup>

Cette méthode est basée sur la formation d'hydroxydes des métaux qui présentent la particularité d'être insolubles dans l'eau (Figure 5.6). En milieu basique, généralement entre pH 8 et 12, les ions métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes qui s'agrègent et précipitent. Ils peuvent alors être éliminés facilement par filtration ou par sédimentation. Industriellement, cette approche est réalisée par ajout d'une solution de soude ou d'eau de chaux (Ca(OH)<sub>2</sub>). Malheureusement il semble difficile d'ôter les traces de métaux. Cela s'explique par le fait que le pH optimal de précipitation est différent selon l'ion métallique visé. D'autre part, il est possible que dans le mélange des effluents industriels, la présence de composés organiques (par exemple des huiles) empêche la formation d'hydroxydes de métaux.

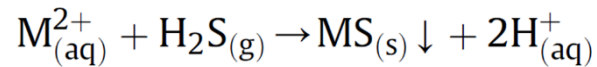


**Figure 5.6.** Equation bilan de la précipitation d'un ion métallique divalent M<sup>2+</sup> en présence d'ions hydroxydes.

Enfin, cette méthode requière nécessairement une neutralisation de la solution basique d'eau purifiée obtenue.

1.2.1.b Précipitation d'ions métalliques sous la forme de sulfures métalliques<sup>16 17</sup>

Cette méthode de précipitation consiste en la formation de sulfures métalliques souvent beaucoup plus insolubles dans l'eau que les hydroxydes métalliques, ce qui permet d'éliminer quasiment toutes les traces de métaux résiduelles (Figure 5.7). De plus, la formation des sulfures métalliques peut être effectuée sur une large gamme de pH, ne nécessitant ainsi pas de neutralisation de l'eau purifiée.



**Figure 5.7.** Equation bilan de la précipitation d'ions métalliques divalent en présence de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S).

Cependant, l'utilisation de sulfure d'hydrogène qui est une espèce gazeuse, est également nocive et toxique pour les manipulateurs ainsi que pour l'environnement au-delà d'une certaine limite de concentration<sup>18</sup>. Enfin, en fonction des ions métalliques présents dans l'eau, certains sulfures d'ions métalliques conduisent à des suspensions colloïdales difficile à séparer de l'eau<sup>16</sup>.

1.2.1.c Précipitation par complexation en présence de ligands organiques

Une autre alternative consiste en l'utilisation de ligands organiques tel que la trimercaptotriazine<sup>19</sup>, le thiocarbonate de potassium/sodium et le diméthylthiocarbamate de sodium, 1,3-benzènediamidoéthanthiol, le dipropyl dithiophosphate<sup>16</sup> (Figure 5.8). Ces composés complexent parfois sélectivement certains métaux et sont efficaces pour ôter des traces de métaux présents dans l'eau. Mais la toxicité de ces ligands pose des problèmes de traitement des complexes organométalliques isolés. En outre, ces composés de synthèse ont également un coût non négligeable en comparaison des autres méthodes citées précédemment.

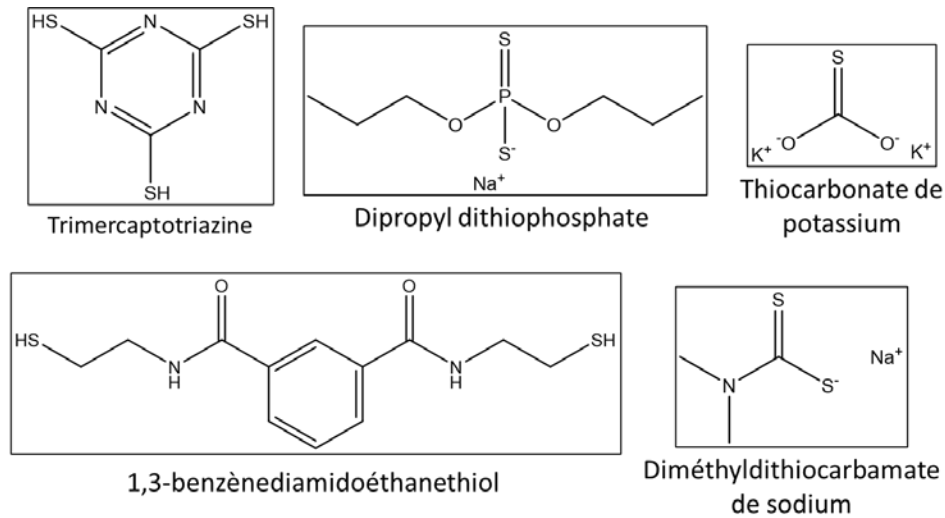
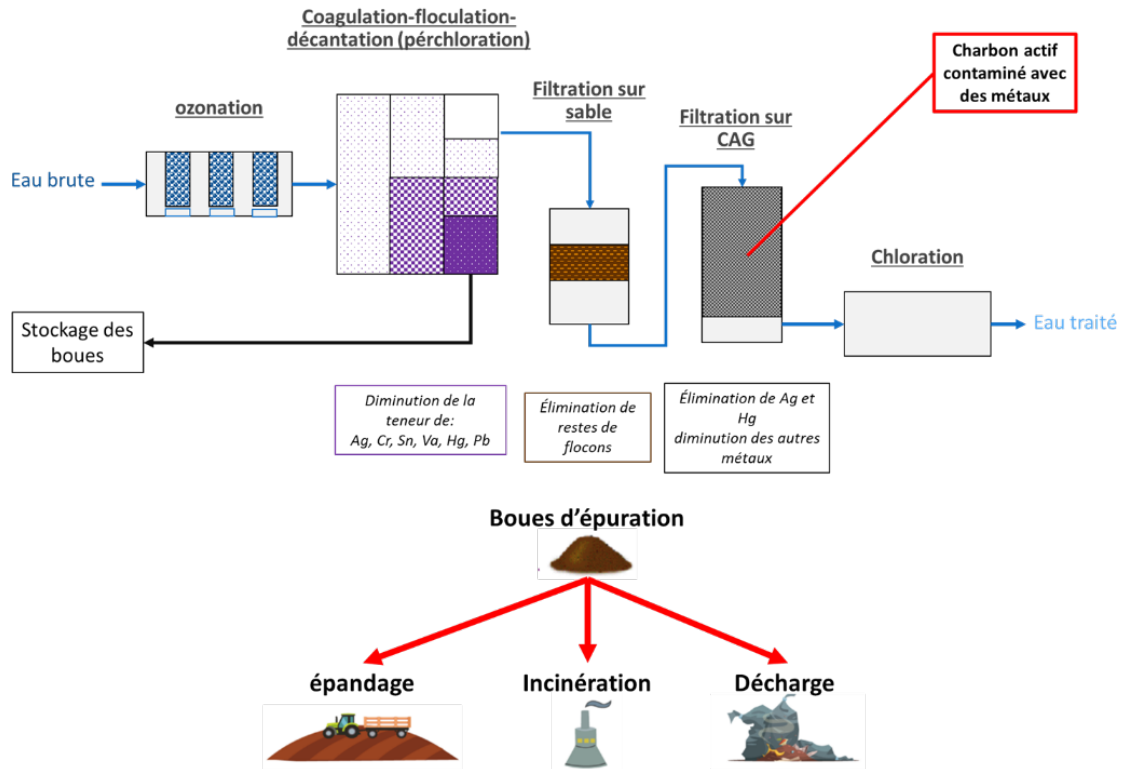


Figure 5.8. Exemples de molécules sulfurées utilisées pour la complexation d'ions métalliques.

### 1.2.2. Coagulation et floculation

Les procédés de coagulation et de floculation sont d'autres démarches de purification de l'eau très utilisées par les stations d'épuration. Ils consistent en l'ajout d'agent dit « coagulant » ou « floculant » tel que des sels d'aluminium, le sulfate ferreux et le chlorure ferrique qui forment des suspensions colloïdales hydrophobes avec des résidus organiques, insolubles à l'eau et moins denses que l'eau. On observe ainsi la formation de flocules flottant à la surface de l'eau, facile à éliminer. De nombreux ions métalliques se retrouvent piégés dans ces suspensions, ce qui représente donc une alternative supplémentaire pour les éliminer. L'accumulation des flocules conduit à ce qu'on appelle des boues d'épuration qui en fonction de leur composition peuvent être utilisées en épandage agricoles, incinérées ou déposées dans les décharges (Figure 5.9). Le dosage en ions métalliques présent dans ces boues détermine leur devenir<sup>20</sup>.



**Figure 5.9.** (Haut) Schéma représentant l'ensemble des traitements effectués par les stations d'épuration pour traiter les eaux usées. (Bas) Illustration du devenir possible des boues d'épurations en fonction de leur taux d'ions métalliques en particulier.

### 1.2.3. Filtration continue

La filtration permet d'éliminer les grosses particules en suspension présentes dans l'eau. L'utilisation de membranes adéquates permet une filtration par osmose inverse. La filtration en continu sur des cartouches de charbon actif et d'un alliage à base de 50 % de cuivre et 50 % de zinc (appelé mélange KDF) est difficile à implémenter à l'échelle industrielle ou des stations d'épuration (Figure 5.10). Il s'agit surtout de dispositifs proposés aux ménages. Ce type de filtration va d'une part enlever les particules en suspension, puis le KDF permettra d'éliminer les traces de chlore, de sulfure de dihydrogène et de plomb<sup>21</sup>. Finalement, le charbon actif adsorbera les derniers micropolluants présents dans l'eau. Il s'agit d'une des approches les plus efficaces pour obtenir une eau potable<sup>22 23</sup>.



**Figure 5.10.** Système de filtration pour les ménages avec un système à osmose inverse et des cartouches contenant des particules de charbon active.

Il a aussi été étudié l'utilisation de membrane polymère fonctionnalisée pour la capture des ions métalliques. ZHANG *et al.* ont établi un protocole de fabrication de membranes fonctionnalisées présentant des entités de type terpyridine permettant la capture efficace d'ions métalliques et leur dosage par fluorimétrie (Figure 5.11)<sup>24</sup>.

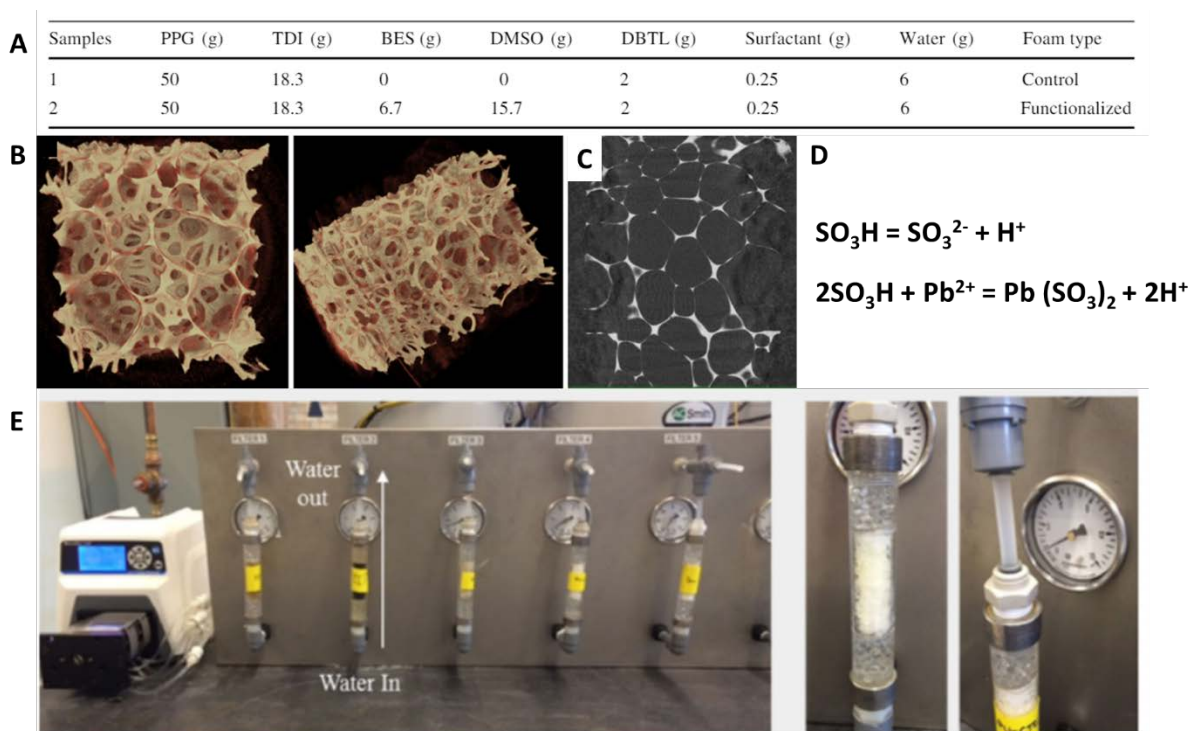


**Figure 5.11.** Procédure de modification de surface d'une membrane polymère pour la capture d'ions métalliques<sup>24</sup>.



### Développements récents dans la littérature scientifique.

Comme dans le domaine de la catalyse, les supports structurés tels que les mousses intéressent les chercheurs à cause de leur macroporosité qui induit une faible perte de charge tout en gardant une surface spécifique d'intérêt pour la dépollution (traces) de l'eau et de l'air sous un flux continu. Des nombreux travaux portant sur l'utilisation de mousses polymères en tant que matériau adsorbant de micropolluant ont déjà vu le jour au cours des dernières années<sup>25-34</sup>. En 2016, GUNASHEKAR *et al.* ont démontré la possibilité de fabriquer des mousses en polyuréthane fonctionnalisées par des groupements sulfonates à l'aide de l'acide N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonique capable de fixer de nombreux ions métalliques et en particulier des ions  $Pb^{2+}$  (Figure 5.12)<sup>26</sup>.



**Figure 5.12.** (A) Tableau avec les proportions à la préparation d'une mousse polymères fonctionnelles pour la capture de métaux ; (B) image mousse polyuréthane fonctionnelle (C) image tomographique de la mousse polymère (D) réactions se passant à l'interface de la mousse (E) montages utilisés pour les expériences.<sup>35</sup>

### ***1.3. Objectifs de l'étude présentée dans ce chapitre***

Dans ce chapitre, nous souhaitons explorer la capacité de mousses polymères revêtues par un film polyphénolique de polydopamine pour l'adsorption d'ions métalliques. Ces matériaux déjà présentés dans le Chapitre 3, exhibent à leur surface des groupements catéchols qui sont d'excellents ligands d'ions métalliques. Nous avons montré au cours du Chapitre 4 que les mousses polymères à cellules ouvertes représentaient une phase stationnaire intéressante dans des procédés en flux continu. Ainsi cette étude propose d'évaluer la capacité d'adsorption d'ions métalliques par ces matériaux disposés dans des réacteurs tubulaires à écoulement piston. Mais d'autres objectifs sont également visés comme la possibilité de désorber ces ions pour à la fois réutiliser la mousse et pour récupérer des solutions concentrées d'ions métalliques qui pourront permettre de régénérer les métaux. Enfin, nous souhaitons développer une méthode de préparation de mousses polymères revêtues de PDA qui soit encore plus rapide que celle établie par pulvérisation au cours du Chapitre 3.

Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec le Dr. Caroline BERTAGNOLLI (IPHC, RepSEM).

## **II. Développement d'un procédé original et ultrarapide de dépôt de PDA à la surface de mousses par un procédé mécanique simple**

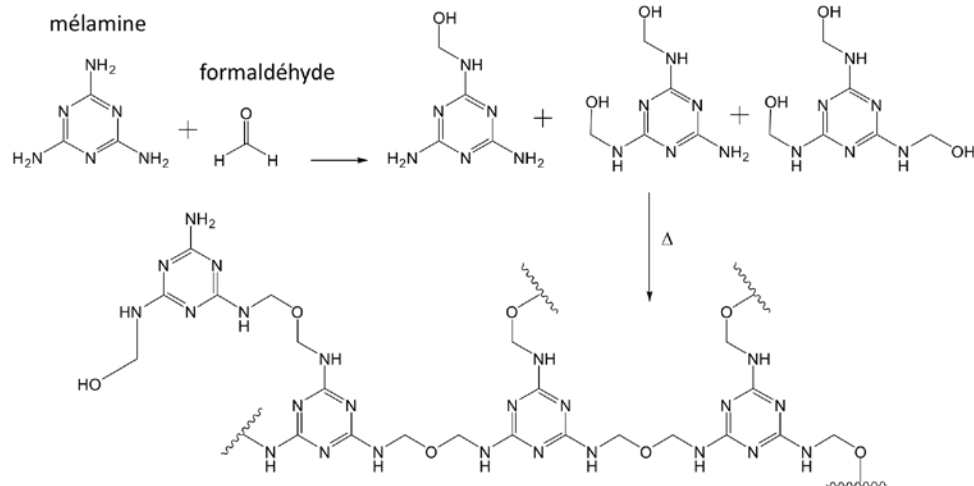
Le Chapitre 3 a permis d'établir un procédé de déposition par pulvérisation de PDA à la surface de mousses polymère de façon très rapide. Cependant, cette approche peut conduire à la formation d'une couche tellement épaisse en PDA qu'elle devient « cassante » et peut ainsi engendrer des problèmes de reproductibilité à cause de la perte d'agrégats de PDA. Afin d'obtenir un revêtement de PDA qui puisse être totalement résistant aux sollicitations mécaniques, il est proposé de former la PDA au cours de cycles de compression-détente de la mousse polymère au sein d'une solution aqueuse de dopamine.

La description de la mousse modèle utilisée, du procédé de déposition développé et la caractérisation de la mousse fonctionnalisée par le film de PDA constituent le contenu de cette partie II.

### ***II.1 Présentation de la mousse modèle choisie***

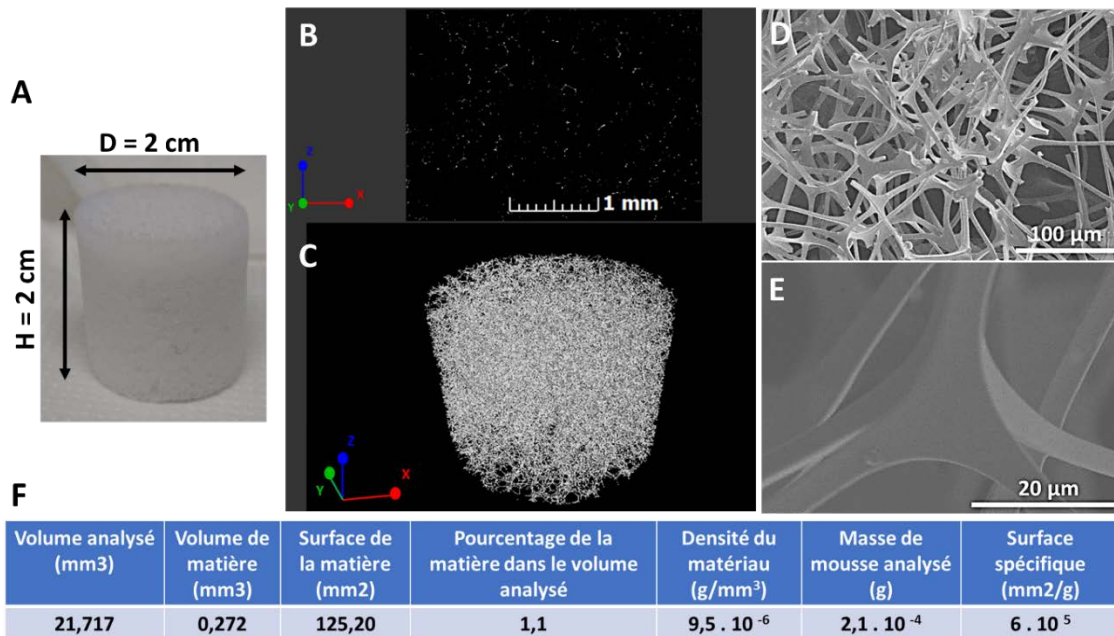
L'application visée de ce projet concerne l'adsorption des traces d'ions métalliques présents dans l'eau dans un but de dépollution et de valorisation des ions récupérés (désorbés). Plus la mousse dispose de surface pour y déposer le film polyphénolique adsorbant, plus importante sera la quantité d'ions adsorbés. Ainsi, nous avons choisis d'utiliser des mousses en mélamine commercialement disponibles dont la surface spécifique est plus importante que celle des mousses en polyuréthane utilisées au cours des chapitres 3 et 4. Les mousses en mélamine, qui porte le nom commercial de BASOTEC, nous ont été fournis par l'entreprise FoamPartner. Il s'agit des mêmes mousses polymères utilisées que celles décrites à la fin du Chapitre 4 pour la préparation de mousses enzymatiques par silanisation.

Les mousses en mélamine sont constituées de polymères résultant de la polycondensation entre la mélamine et du formaldéhyde. La polymérisation entre ces deux monomères est initiée par une base, généralement par l'ion hydroxyde. Cela fera donc réagir la mélamine avec le formaldéhyde créant ainsi un mélange de méthylolmélamines. Les étapes de cette copolymérisation par étape est décrite sur la figure 5.11<sup>36</sup>.



**Figure 5.11.** Copolymérisation par étape entre le formaldéhyde et la mélamine conduisant à la formation de mousses dites « en mélamine ».

Les mousses en mélamine utilisées dans cette étude possèdent une surface spécifique de 600 000 mm<sup>2</sup>/g soit 15 fois plus que les mousses en polyuréthane utilisées lors des travaux décrits dans les Chapitres 3 et 4 précédents. La mesure de cette surface spécifique a été effectuée par tomographie à rayon X (Figure 5.12). Un réseau d'arêtes très denses caractérise la structure des mousses en mélamine.



**Figure 5.11.** (A) Photographie d'une mousse modèle en mélamine; (B) Image tomographique d'un plan de coupe d'une mousse en mélamine ; (C) Représentation 3D d'une mousse analysée en tomographie RX ; (D) et (E) Images obtenues par microscopie électronique de la surface d'une mousse de mélamine à différents grossissements ; (F) Tableau avec les informations générales de la mousse de mélamine utilisée.

La surface de ce type de mousse a été observée par MEB. Elle apparaît similaire à celle des mousses en polyuréthane, à savoir très peu rugueuse à l'échelle micrométrique, et présentant des imperfections dues au processus de polymérisation. Les pores ont un diamètre de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et la dimension des cellules se situe entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

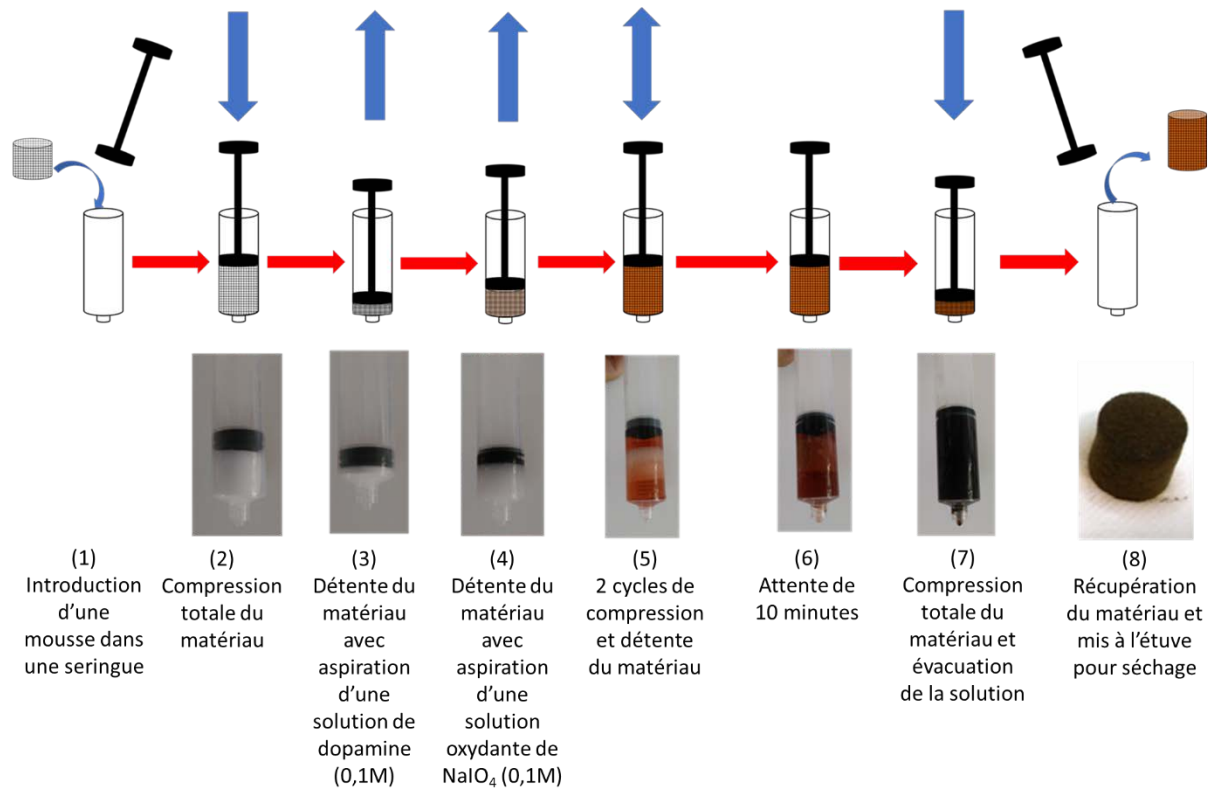
Pour la suite des investigations de ce Chapitre, les mousses modèles de mélamine qui seront revêtues de PDA seront de forme cylindrique et présenteront une hauteur de 2 cm et un diamètre de 2 cm également (Figure 5.11A). Une fois revêtues de PDA, elles seront nommées me@PDA pour toute la suite de ce Chapitre.

## ***II.2 Procédé de trempage et compression-détente d'une mousse polymère en mélamine dans une solution aqueuse de dopamine.***

Parmi les raisons qui motivent la recherche d'une alternative à la méthode de dépôt de la PDA par pulvérisation, il y a celle, déjà évoqué précédemment, qui concerne le problème de la formation d'agrégats de PDA de taille micrométrique qui peuvent se décrocher de la surface lors d'une sollicitation mécanique de la mousse, comme déjà observé au Chapitre 3. Mais il peut également être avancé une autre raison : il peut être difficile de réaliser des dépôts de PDA en profondeur des échantillons de mousse par pulvérisation, en particulier pour des mousses à petite porosité, comme les mousses en mélamine. Ce problème a déjà été évoqué à la fin du Chapitre 4 à propos de la silanisation de mousses en mélamine. D'autre part, la recherche d'un procédé de dépôt de PDA toujours plus rapide reste d'intérêt dans le cas d'une potentielle production industrielle de ces mousses fonctionnalisées.

### ***II.2.a. Description du procédé de dépôt de PDA via des cycles de compression-détente et analyse des mousses me@PDA résultantes***

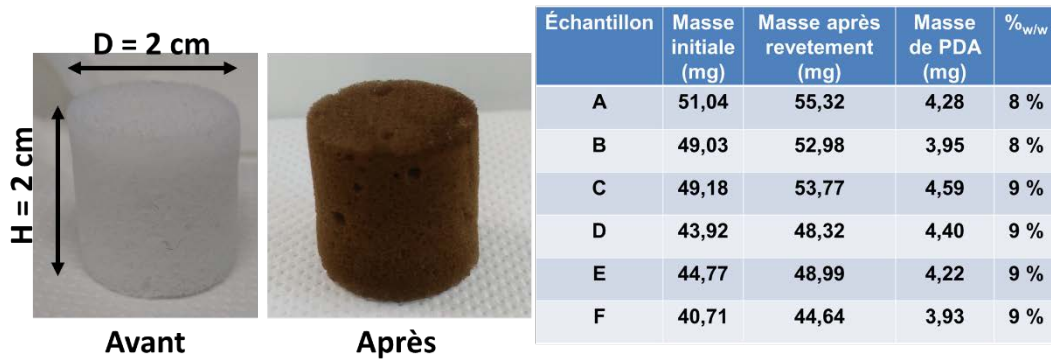
Le procédé employé est décrit sur la Figure 5.12 et les détails expérimentaux sont mentionnés dans le Chapitre 2. Au sein d'une seringue de volume adapté pour accueillir une mousse modèle en mélamine, est prélevé un volume de 5 mL d'une solution aqueuse de dopamine (15 mg/ml). Puis une solution aqueuse de  $\text{NaIO}_4$  (34 mg/ml) est prélevée et des cycles de compression détente de la mousse sont appliqués à l'aide du piston de la seringue. La solution réactionnelle est retirée puis re-prélevée deux fois. Ensuite la mousse est laissée encore 10 minutes au contact du milieu, sans compression. Enfin la solution est retirée et la mousse est séchée dans une étuve à 80°C pendant 1 heure avant d'être lavée en réalisant six cycles de compression/décompression de la mousse me@PDA dans une seringue avec de l'eau distillée. La mousse me@PDA est ensuite séchée une dernière fois à l'étuve à 80°C pendant 1 heure puis laissée à l'air libre pendant encore une 1 heure avant d'être caractérisée.



**Figure 5.12.** Représentation schématique du procédé utilisé pour revêtir des mousses en mélamine par la PDA via des cycles de compression-détente du matériau

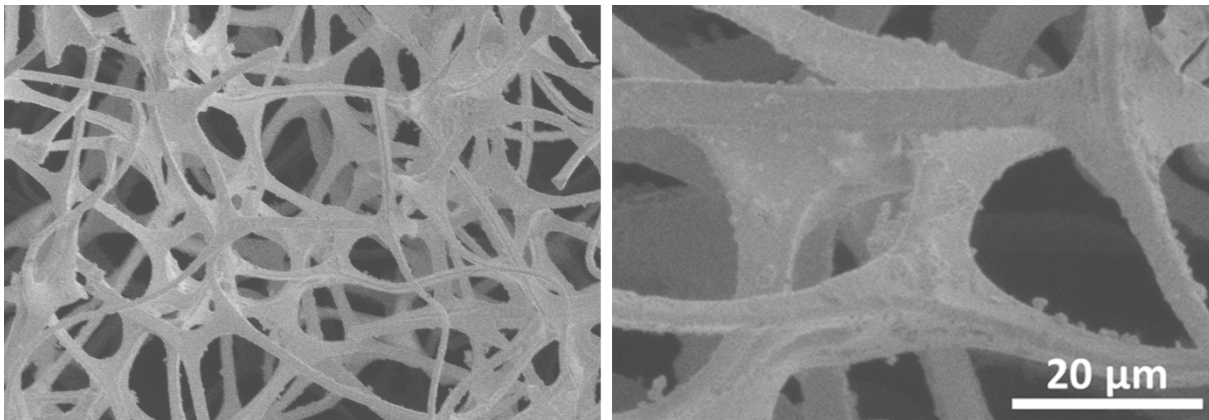
Pour évaluer le caractère reproductible de ce procédé, nous l'avons appliqué à six échantillons indépendants de mousses modèles en mélamine nommées A, B, C, D, E et F. Nous avons observé la coloration des mousses par la PDA après le traitement, suivi l'évolution de la masse par gravimétrie et observé le revêtement de PDA sur chacune des mousses ainsi que l'état de la mousse (architecture macroscopique) par microscopie électronique.

Les six mousses modèle de couleur blanche ont conduit à l'obtention de six mousses marrons identiques après l'application de ce procédé de dépôt, une couleur caractéristique de la déposition de PDA (Figure 5.13). Le suivi de l'évaluation de la masse des mousses entre avant et après l'application du procédé conduit à une augmentation de masse de 4,2 mg par mousse équivalent à + 8-9%. Le procédé semble donc reproductible.



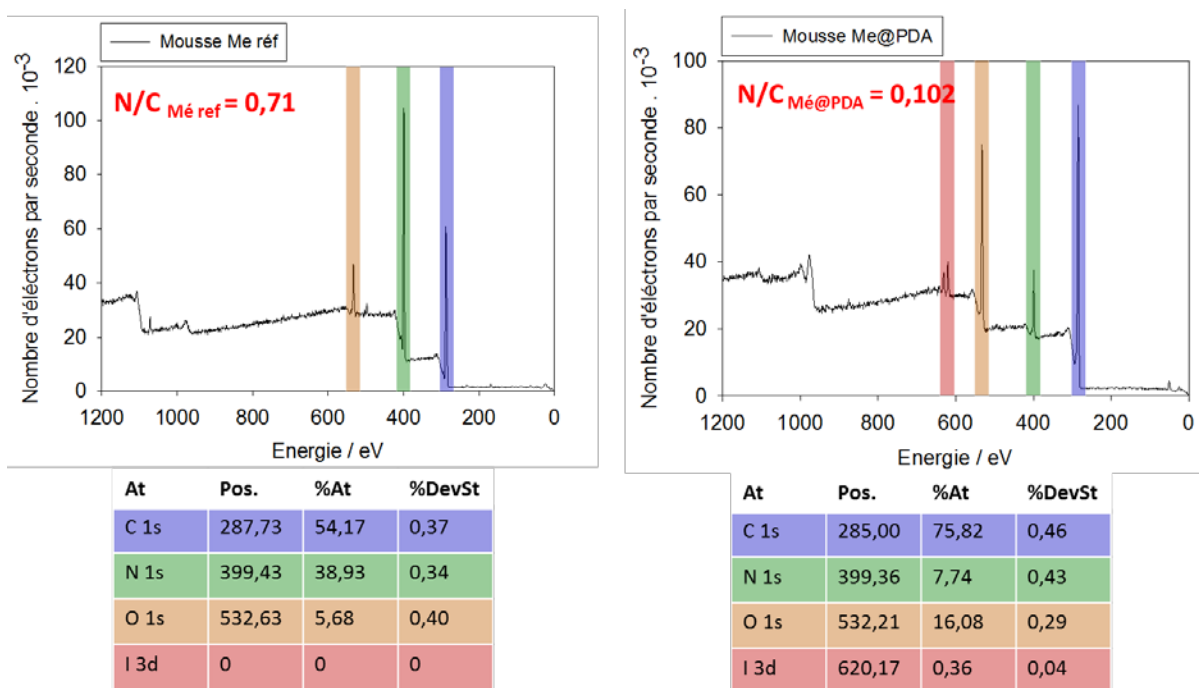
**Figure 5.13.** (gauche) Mousse en mélamine modèle (BASOTECT®, FoamPartner) avant et après revêtement ; (droite) Tableau récapitulatif des six échantillons de mousses modèles A, B, C, D, E et F revêtues de PDA selon le procédé de compression/détente.

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage sur chacune des six mousses A, B, C, D, E et F sont identiques entre elles. Des images caractéristiques sont données en Figure 5.14. Par comparaison avec les images MEB de la mousse nue (Figure 5.11), on observe que les arêtes semblent plus incurvées, moins droites, pouvant provenir du fait que la mousse n'ait pas encore totalement pris ses dimensions initiales, à savoir avant les cycles de compression-détente. La surface des mousses apparaît rugueuse, caractéristique d'un dépôt de PDA. Il semble également que certaines arêtes sont abimées sur les bords.



**Figure 5.14.** Images caractéristiques obtenues par microscopie électronique de la surface d'une mousse de mélamine revêtue de PDA via la procédé de dépôt par compression-détente.

Des analyses atomiques de la surface d'une mousse en mélamine nue dite de référence et de me@PDA ont été réalisées par XPS afin de s'assurer que le PDA formée via ce procédé est identique à celle obtenue par pulvérisation ou par trempage. Une première analyse est réalisée entre 0 et 1300 eV (Figure 5.15). Dans les deux cas, nous observons la présence de pics caractéristiques des atomes d'azote, de carbone et d'oxygène présents dans les deux mousses. On notera la présence de pics à 820 et 832 eV caractéristiques de l'atome d'iode ( $I_{3d}$ ), mais aussi d'autres pics permettant d'identifier cet atome, pour la mousse me@PDA pouvant provenir de l'utilisation de  $NaIO_4$  comme oxydant pour former la PDA. La comparaison entre ces deux spectres XPS permet également d'aisément visualiser que le rapport  $N_{1s}/C_{1s}$  diminue avec le dépôt de PDA. Cela paraît cohérent au regard de la composition atomique de la mélamine (voir Figure 5.11) particulièrement riche en atomes d'azote. La décomposition du pic du carbone  $C_{1s}$  entre 285 et 290 eV, ainsi que celui de l'azote  $N_{1s}$  entre 396 et 402 eV est particulièrement informative (Figure 5.15)<sup>37 38</sup>.



**Figure 5.15.** Spectres XPS d'une mousse en mélamine nue de référence (*gauche*) et celui d'une mousse me@PDA (*droite*) lors d'un large balayage d'énergies allant jusqu'à 1300 eV.

Avant le dépôt de PDA, un pic principal de carbone  $sp^2$  lié par une double liaison un atome d'azote  $C=N$  est observé à 287.86 eV (Figure 5.16, A). Ce pic est attendu pour une mousse en mélamine au regard de sa structure chimique qui comprend des cycles aromatiques de type 1,3,5-triazine. La présence de ce cycle est corroborée par la présence d'un pic caractéristique de l'atome d'azote  $N_{1s}$  impliqué dans la liaison  $C=N$  à 398.60 eV (Figure 5.16, C). Ces deux pics majoritaires dans la mousse sans PDA, ne le sont plus une fois que la PDA est déposée : en effet, on observe un nouveau pic principal d'un atome de carbone impliqué dans les liaisons simples  $C-C$  et  $CHx$  à 285.00 eV (Figure 5.16, B), et un pic



d'azote impliqué dans une liaison C-NHx à 399.93 eV (Figure 5.16, D), en accord avec la composition atomique de la PDA<sup>37 38 39</sup>.

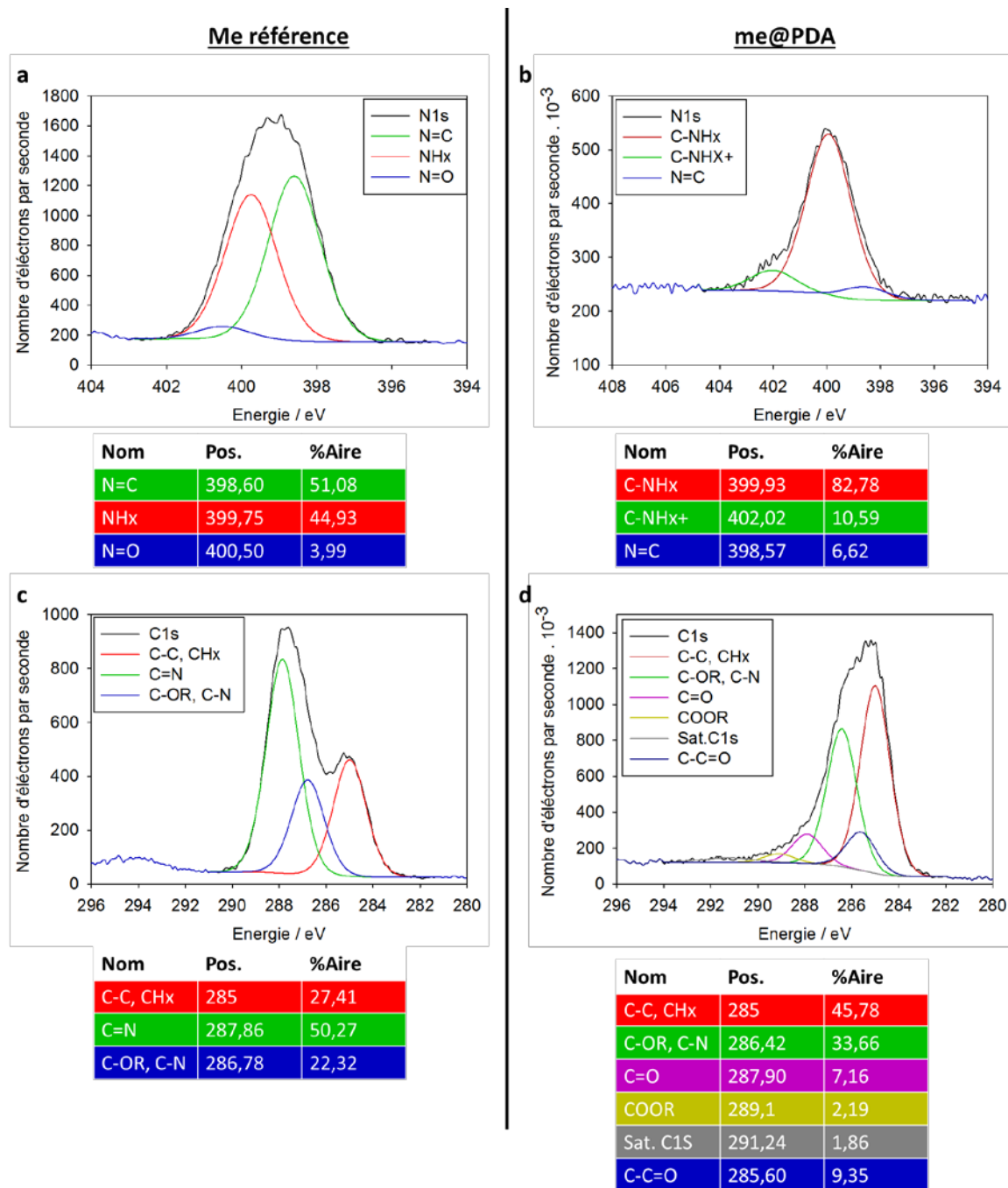


Figure 5.16. Décomposition des pics observés correspondant aux atomes de C<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> de spectres XPS de mousse de référence (gauche) et de me@PDA (droite): (a) C<sub>1s</sub>, mé-réf ; (b) C<sub>1s</sub>, mé@PDA ; (c) N<sub>1s</sub>, mé-réf ; (d) N<sub>1s</sub>, mé@PDA.

Ces analyses par XPS permettent de confirmer la présence de PDA formée en présence de  $\text{NaIO}_4$ , et que ce revêtement polyphénolique est identique à celui observé lors de la formation de PDA par trempage.<sup>37 38</sup>

### III. Capacité d'adsorption d'ions métalliques par les mousses me@PDA

La cohésion de la structure de la polydopamine est en partie assurée par un ensemble d'interactions dites faibles qui sont également impliquées dans le processus d'adhésion de la PDA avec la surface des matériaux (Figure 5.17). Ces interactions sont de type liaison hydrogène, empilement  $\pi$ - $\pi$ , forces de van der Waals, associations hydrophobes, liaisons de coordination et les interactions cation- $\pi$ . Certains des groupements chimiques tels que les fonctions amines/ammoniums, les cycles aromatiques, les fonctions catéchols qui sont à l'origine de ces interactions peuvent également se lier à des ions métalliques.

Au cours de cette partie III, nous allons évaluer la capacité de me@PDA à adsorber des ions métalliques, la vitesse d'adsorption d'un ion choisi, en l'occurrence l'ion  $Pb^{2+}$ , la capacité maximale d'adsorption de cet ion pour une mousse modèle ainsi que la possibilité de désorber cet ion. Ce travail exploratoire est réalisé, tout d'abord, via un procédé discontinu, avant d'envisager un procédé en flux continu.

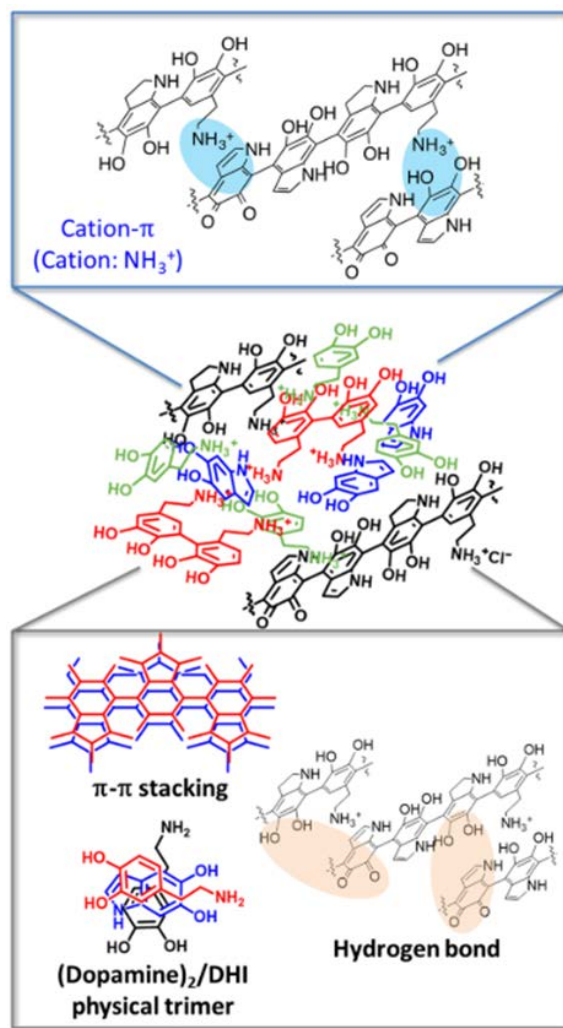
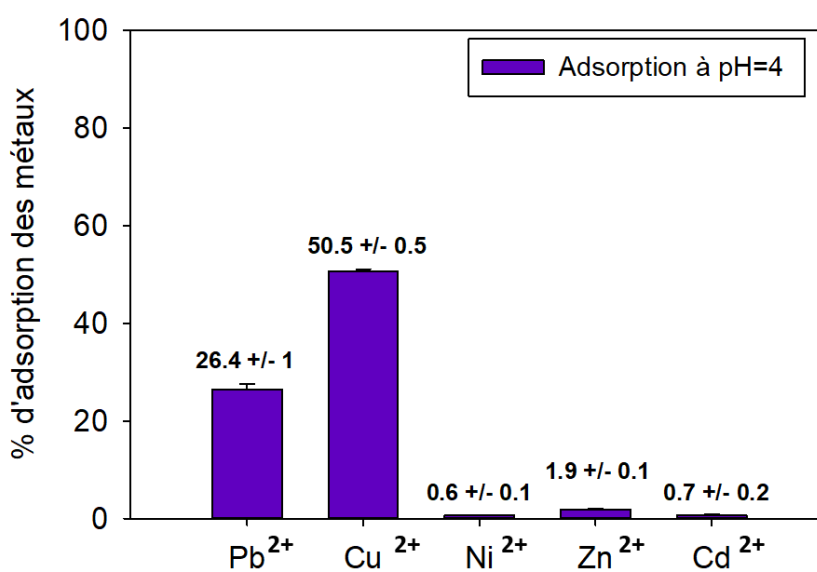


Figure 5.17. Schéma représentant les interactions permettant s'assurer à la fois l'adhésion de la PDA en surface, mais également sa cohésion interne<sup>40</sup>

### III.1. Tests préliminaires en réacteur discontinu : évaluation de la sélectivité d'adsorption d'ions métalliques par la mousse me@PDA

Si on vise comme application potentielle la dépollution de l'eau par l'adsorption de traces d'ions métalliques, il convient d'évaluer cette aptitude à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange de différents ions pour être plus proche d'effluents réels. Ainsi, dans des tubes en verre, nous avons placé une mousse modèle revêtue de PDA, *i.e.* me@PDA, immergée dans une solution à 0.1M NaNO<sub>3</sub> contenant 0,2 mM de chacun des ions métalliques suivants : Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) et Zn(II). Le pH de la solution aqueuse est de 4. Après 12h sous agitation orbitale à température ambiante (23°C), la proportion de chacun des ions présents a été mesurée par ICP-AES. Les résultats obtenus sont mentionnés sur la Figure 5.18.



**Figure 5.18.** Adsorption d'ions métalliques Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> par me@PDA après 12 heures de contact via un procédé discontinu.

Le revêtement de PDA semble adsorber sélectivement l'ion Pb<sup>2+</sup> et l'ion Cu<sup>2+</sup>. Une partie importante de ces deux ions, 26.4% et 50.5% des ions Pb<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> respectivement a été adsorbée par une mousse me@PDA après 24h. Cette sélectivité de la PDA avait déjà été récemment décrite dans la littérature.<sup>41 30</sup>

On peut s'interroger sur la façon dont la PDA peut fixer des ions métalliques. En effet, il existe plusieurs types d'interaction possibles entre des ions et les groupements chimiques présents dans la PDA. Les ions métalliques peuvent former (i) des interactions de type  $\pi$ -cation avec le cycle aromatique du catéchol et le métal, ou (ii) des interactions type coordination entre les amines et -OH phénoliques des groupements catéchols présentes dans le revêtement<sup>40</sup>. (iii) Il est également suspecté que la PDA contient des motifs de type porphyrines qui pourraient également accueillir des ions métalliques par complexation (Figure 5.19). Ces aspects ne seront pas explorés dans cette étude.

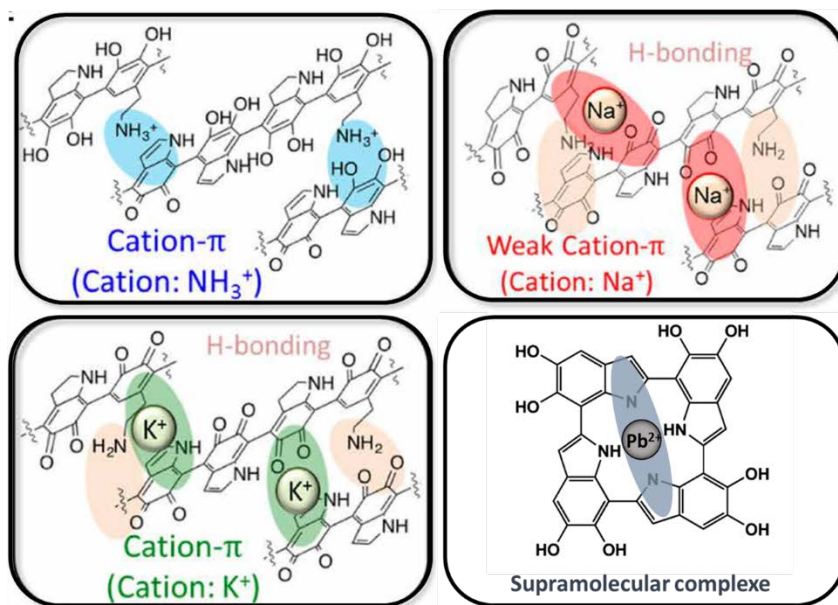
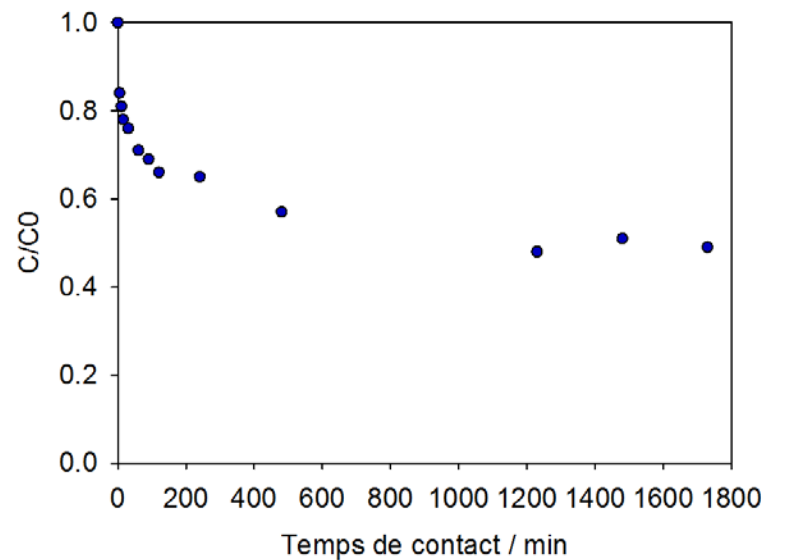


Figure 5.19. Possibles interactions entre la PDA et des ions métalliques<sup>40-42</sup>.

### III.2. Cinétique de l'isotherme d'adsorption

Pour l'étude menée dans cette partie, nous avons choisi d'utiliser uniquement l'ion  $Pb^{2+}$  comme cible modèle. Afin de pouvoir déterminer la capacité maximale en ions  $Pb^{2+}$  adsorbée par une seule mousse modèle de me@PDA, nous avons tout d'abord étudié la cinétique d'adsorption d'une mousse fonctionnalisée par la PDA en présence d'une solution d'ion  $Pb^{2+}$  à température ambiante dans un réacteur discontinu. Cette étude a été faite avec une solution d'acide nitrique (0,1M) à pH = 4 avec une quantité de 100 ppm de plomb (II) à température ambiante. La cinétique d'adsorption établie est représentée en Figure 5.20.



**Figure 5.20.** Cinétique de l'isotherme d'adsorption en ions  $Pb^{2+}$  pour une mousse me@PDA à température ambiante et en présence de 100 ppm en ions  $Pb^{2+}$ .

Ainsi le suivi de l'adsorption de  $Pb^{2+}$  au cours du temps met en évidence une adsorption maximale de 50 %, soit 50 ppm en ions  $Pb^{2+}$ , obtenue en moins de 20 h (1200 minutes) dans un dispositif discontinu en présence d'une seule mousse modèle me@PDA.

### III.3. Détermination de la capacité maximale d'adsorption en ions $Pb^{2+}$ par me@PDA

L'établissement des isothermes d'adsorption est important pour comprendre le comportement de la PDA vis-à-vis de l'adsorbat, en l'occurrence des ions  $Pb^{2+}$ . Pour cette raison, des isothermes d'adsorption utilisant des concentrations croissantes en ions  $Pb^{2+}$  de 10, 50, 300, 1000, 1500 et 2000 ppm ont été réalisés à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5.21. Évidemment, la capacité d'adsorption est totale lorsque la concentration ions  $Pb^{2+}$  est la plus faible, soit 10 ppm. Cela s'explique par une plus grande disponibilité de sites d'adsorption vacants sur la PDA par rapport au nombre d'ions  $Pb^{2+}$ . En augmentant la concentration initiale en ions  $Pb^{2+}$ , on peut observer qu'à partir de 25 mg de plomb soit 300 ppm, il ne reste plus de sites disponibles pour l'adsorption et on atteint la saturation de la mousse me@PDA. La capacité d'adsorption maximale de la mousse à température ambiante est donc déterminée à partir du plateau de la courbe de la capacité maximale en fonction de la concentration en ions  $Pb^{2+}$  utilisée. Pour une mousse modèle de me@PDA, la capacité maximale d'adsorption en ions  $Pb^{2+}$  est de 0,2 mmol/g de mousse me@PDA. Cette capacité d'adsorption reste faible par rapport aux technologies déjà existantes qui sont plutôt de l'ordre de 1 mmol/g de matériau utilisé. Ceci peut s'expliquer par la surface spécifique plus faible dans le cas de mousses à cellules ouvertes par rapport aux autres matériaux (billes, grains ou poudre).

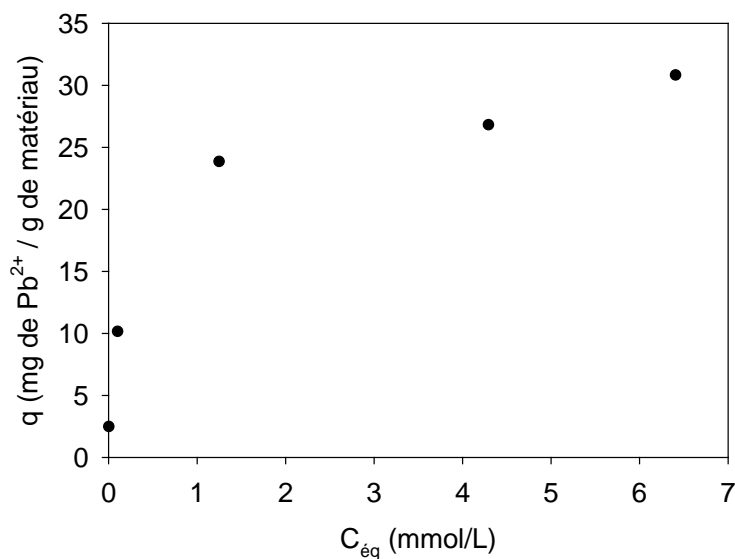
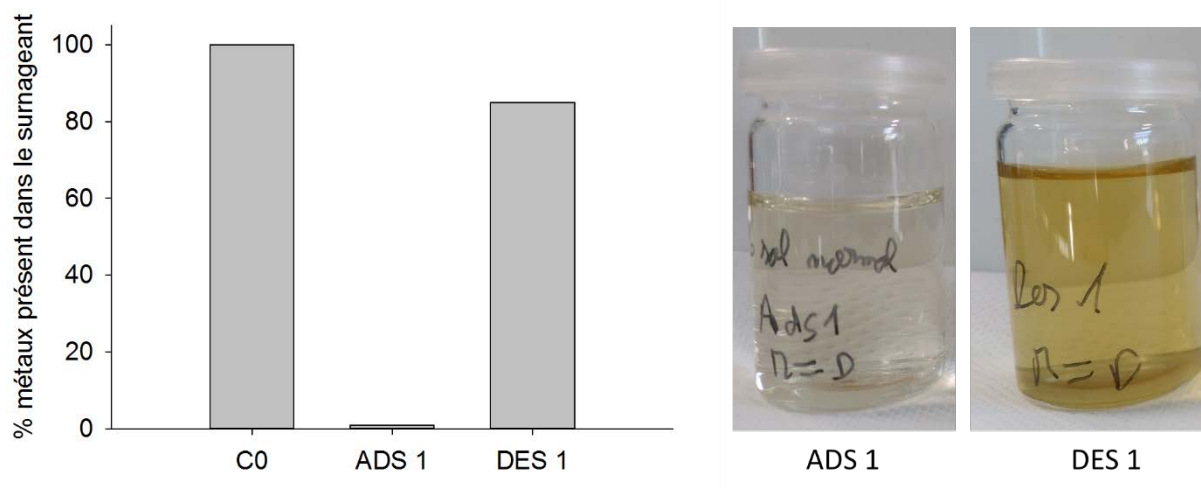


Figure 5.21. Isothermes d'adsorption en ions  $Pb^{2+}$  par la mousse me@PDA.

### III.4. Désorption des ions $Pb^{2+}$ de la surface de la mousse $me@PDA$ induit par une diminution du pH

Un des challenges dans le secteur de l'adsorption d'ions métalliques présents dans l'eau est la recyclabilité des matériaux adsorbants. Selon la littérature, il est possible de désorber les ions métalliques de différents types de matériau par acidification du milieu<sup>43 30</sup>. Cette possibilité est intéressante puisque la PDA est connue pour être résistante à bas pH. Ce changement de pH permet la protonation des groupements catéchols et/ou amines potentiellement impliqués dans la coordination des ions métalliques.

Pour évaluer la capacité des mousses  $me@PDA$  à adsorber puis désorber des ions métalliques en milieu acide, nous avons procédé de la façon suivante. Nous avons « chargé » une mousse de  $me@PDA$  avec une solution aqueuse (20 mL) contenant 10 ppm d'ions  $Pb^{2+}$  à pH 4 (acidifié à l'aide d'acide nitrique). La mousse est restée en contact avec cette solution pendant 24h, sous agitation orbitale. Le choix du pH d'adsorption, *i.e.* pH 4, se justifie par la volonté de s'affranchir de tous les problèmes d'interprétation qui pourraient découler de la potentielle précipitation d'hydroxydes de plomb à pH plus élevés. Après 24 h de trempage, nous avons analysé le surnageant par ICP-AES et déterminé une adsorption de 99,1 % en ions  $Pb^{2+}$ , soit 9,91 ppm d'ions adsorbés sur une mousse modèle de  $me@PDA$  (Figure 5.22). Pour induire le processus de désorption, nous avons trempé cette mousse  $me@PDA$  « chargée » en ions  $Pb^{2+}$  dans une solution aqueuse à pH 2. Une analyse du surnageant nous permet de conclure que la mousse  $me@PDA$  chargée libère 85 % d'ions  $Pb^{2+}$  après 24 h à température ambiante (23°C), soit 8,4 ppm. Cependant nous observons également que la solution à pH 2 a adopté une coloration très légèrement jaune (Figure 5.22). Nous avons attribué cela à une probable perte en PDA. Cet aspect sera rediscuté ultérieurement mais il apparaît d'ores et déjà important de contrôler la résistance de la PDA sur nos mousses en fonction du pH.

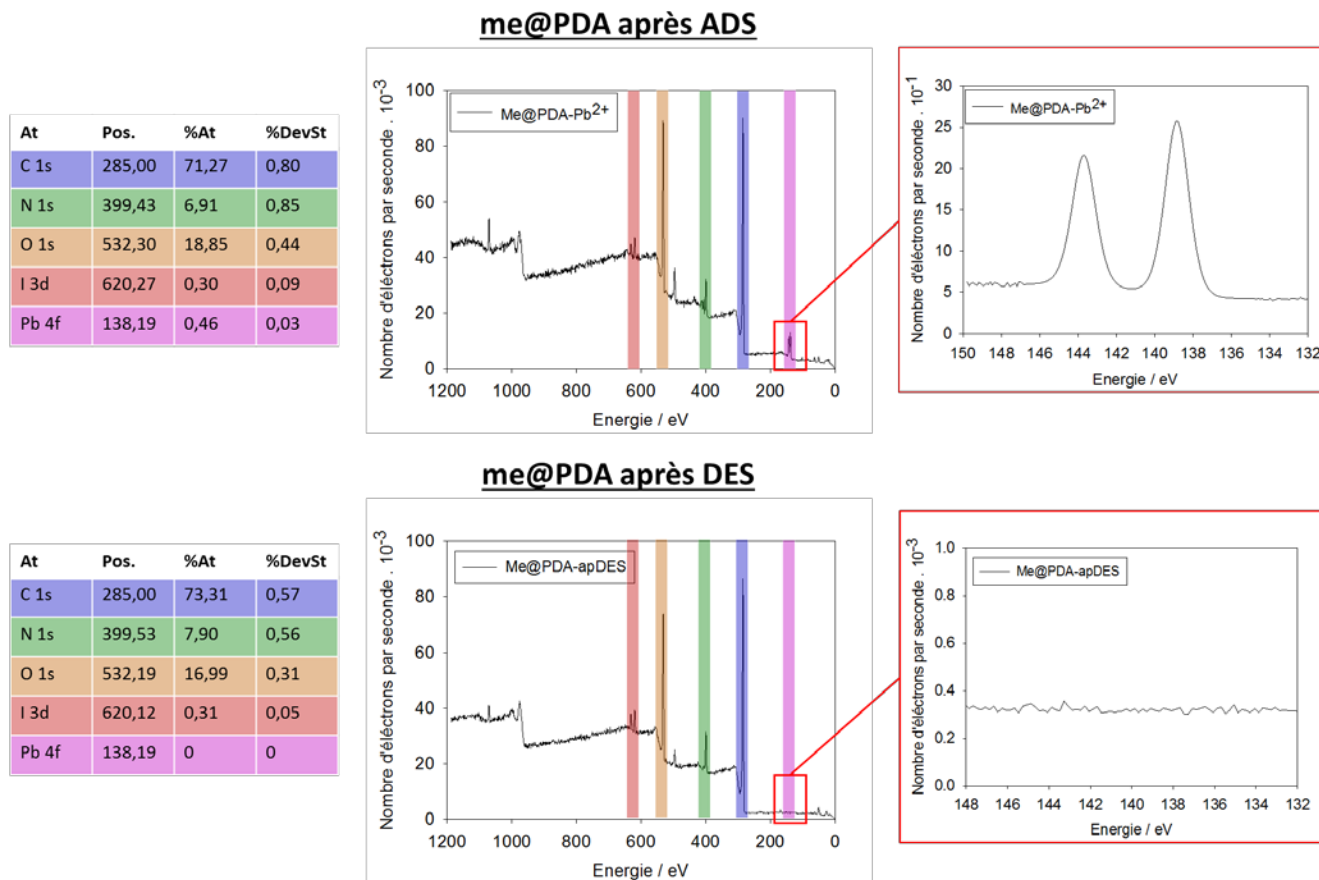


**Figure 5.22.** (gauche) Histogramme représentant la proportion d'ions  $Pb^{2+}$  dans le surnageant lors des différentes étapes d'adsorption et désorption. A  $t=0$ , la concentration  $C_0$  en ions  $Pb^{2+}$  est de 100%, puis de 0,9% après 24H de trempage d'une mousse  $me@PDA$  (ADS 1) et 85% après traitement de cette même mousse dans une solution à pH 2 (DES 1); (droite) Photographies des solutions acides à pH 4 (ADS 1) et pH 2 (DES 1) mises au contact de la mousse  $me@PDA$ .



Analyse par XPS des mousses *me@PDA* après adsorption d'ions  $Pb^{2+}$  et après désorption.

Une analyse de la surface de la mousse *me@PDA* après adsorption d'ions  $Pb^{2+}$  a été réalisée par XPS (Figure 5.23). On observe deux pics caractéristiques à 138.84 eV et 143.70 eV de l'atome de plomb au degré d'oxydation +II<sup>44</sup>. La désorption réalisée en milieu acide telle que décrit précédemment, induit une disparition des ions  $Pb^{2+}$ .



**Figure 5.23.** Spectre XPS obtenu d'une mousse de *me@PDA* après 24 h en contact avec une solution de  $Pb^{2+}$  (en haut, *me@PDA* après ADS) et la même mousse *me@PDA* après la désorption en milieu acide (en bas, *me@PDA* après DES).

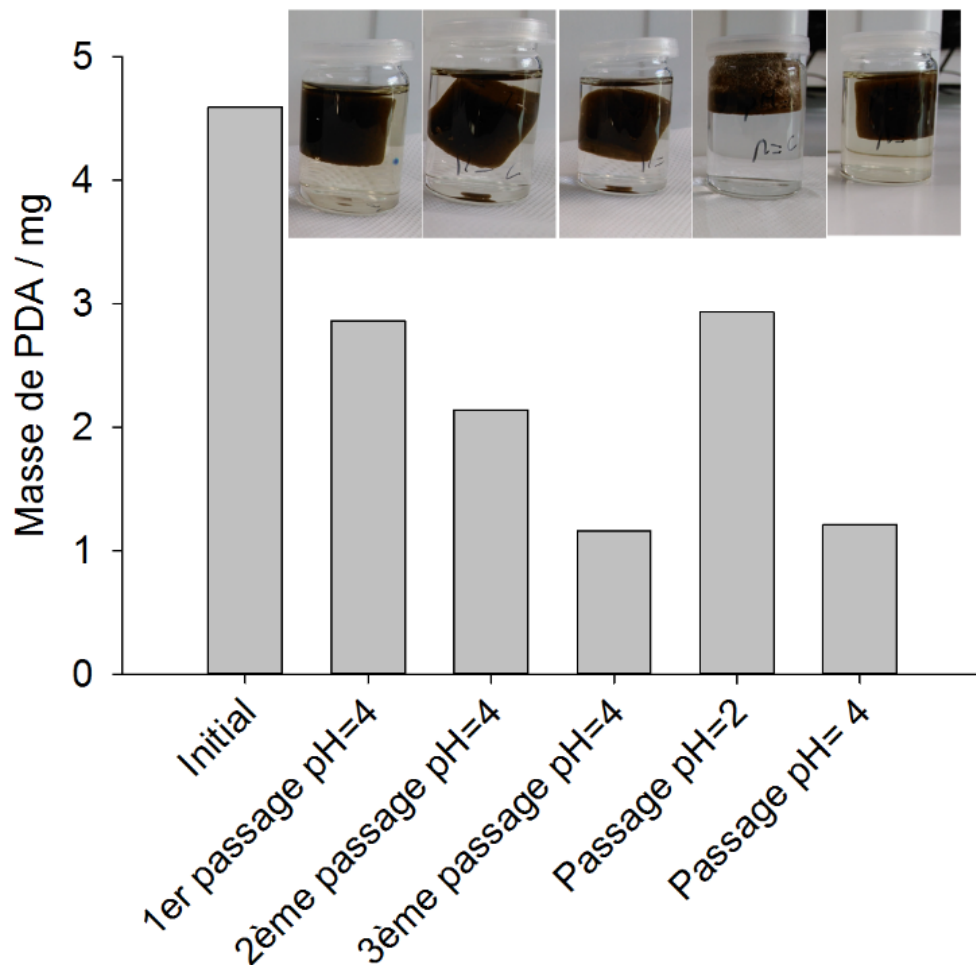
## **IV. Résistance du revêtement de PDA sur la mousse me@PDA aux pH d'adsorption et de désorption**

### ***IV.1. Résistance du revêtement de PDA sur me@PDA à pH 2 et 4***<sup>45 46</sup>

Afin d'évaluer la stabilité du revêtement de PDA aux pH acides, nous avons réalisé un ensemble de tests en réacteur discontinu sous agitation orbitale de mousses me@PDA pendant 12h. Nous nous intéresserons aux pH=4 et pH=2 qui seront les valeurs de pH utilisées pour l'adsorption et la désorption respectivement. Nous nous intéresserons aux ions modèles  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Nous allons suivre à la fois l'évolution de la masse de la mousse en fonction des différents trempages et la variation, visuelle, de la coloration des mousses et des solutions acides utilisées.

Nous avons utilisé une mousse modèle de me@PDA qui présentait 4,6 mg en masse de PDA, que nous avons successivement trempée dans trois solutions à pH 4. L'évolution de la masse de la mousse après séchage est donnée dans l'histogramme de la Figure 5.24. A noter que nous mesurons une baisse de la masse totale de la mousse me@PDA mais que l'axe des ordonnées présente uniquement la masse de PDA présente sur les mousses : nous faisons ici l'hypothèse que la perte de masse est due à une perte en PDA de la mousse me@PDA (mais nous ne l'avons pas démontré). Cette perte de masse semble linéaire avec le nombre de trempages successifs dans une solution fraîche à pH 4. Après le troisième trempage à pH 4, la mousse me@PDA a perdu presque 70% de sa masse initiale en PDA. Sur l'histogramme de la Figure 5.23, nous présentons également les photographies des solutions et des mousses après les 12 h de chaque trempage. Comme attendu, le premier trempage à pH 4 conduit à l'obtention d'une solution légèrement jaune. Cette solution acide est beaucoup moins jaune lors du deuxième trempage, et une solution quasi-incolore est obtenue après le troisième trempage. Cette observation semble incohérente avec une perte de PDA lors de chaque trempage dans une solution à pH 4. D'autre part, la coloration de la mousse me@PDA semble ne pas varier au cours des cycles de trempage pouvant laisser supposer que la PDA n'est pas à l'origine de cette coloration. Lorsque la mousse me@PDA ayant subi les trois trempages à pH 4, est agitée pendant 12 h dans une solution à pH 2, on observe une augmentation de la masse de la mousse sans coloration de la solution. La masse de la mousse me@PDA devient équivalente à celle de la mousse me@PDA trempé une première fois dans une solution à pH 4. En remettant cette mousse à pH 4, on retrouve la masse de la mousse initiale avant le trempage à pH 2 et à nouveau, une légère coloration jaune de la solution est notée. Ces essais ont été répétés plusieurs fois et ont permis de mettre clairement en évidence deux points : (1) lorsque le pH varie de 4 à 2, on observe systématiquement une légère augmentation de masse totale de la mousse sans coloration de la solution ; (2) lorsque le pH varie de 2 à 4, on observe une légère augmentation de la masse totale de la mousse avec une légère coloration de la solution.

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible des solutions à pH 2 et 4 après trempage de la mousse montre qu'il y a très peu d'espèces absorbantes dans le domaine du visible. Davantage entre 200 et 400 nm qui peuvent provenir d'oligomères de PDA. La coloration des solutions peut avoir plusieurs origines : (i) la dissolution de PDA, évoquée précédemment, (ii) de sels d'iode réduit provenant de l'utilisation de  $\text{NaIO}_4$ , (iii) la diffusion de composés présents dans la mousse qui jauniraient au cours du temps en présence d'acide nitrique ou bien (iv) de la décomposition de  $\text{HNO}_3$  en  $\text{NO}_2$  sous l'action de la lumière.



**Figure 5.24.** Histogramme représentant l'évolution de la masse d'une mousse me@PDA trempée successivement pendant 12 h à température ambiante et sous agitation orbitale dans différentes solutions à pH = 4 ou pH = 2. Des photographies des solutions et des mousses après 12 h sont données au-dessus de chaque barre.

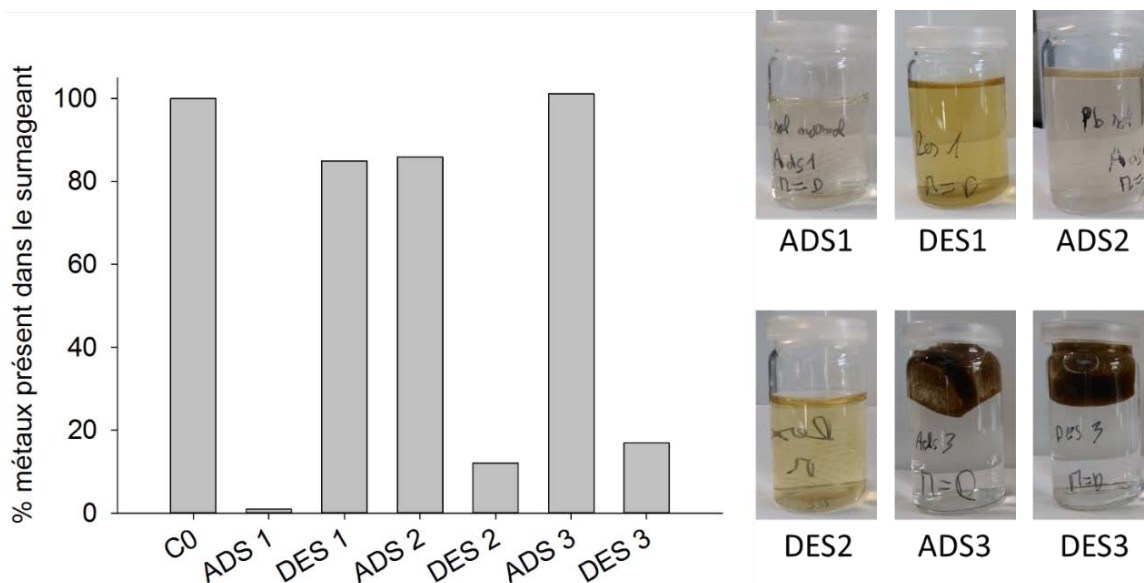
## V. Cycle d'adsorption/désorption d'ions métalliques sur une mousse me@PDA dans un réacteur discontinu

Malgré l'incertitude concernant l'origine de la perte de masse de la mousse me@PDA lorsqu'elle est trempée dans une solution à pH acide, nous avons poursuivi nos investigations concernant la capacité de ces mousses à subir des cycles d'adsorption/désorption d'ions métalliques.

### **V.1. Test préliminaire de plusieurs cycles d'adsorption (ADS) et désorption (DES)**

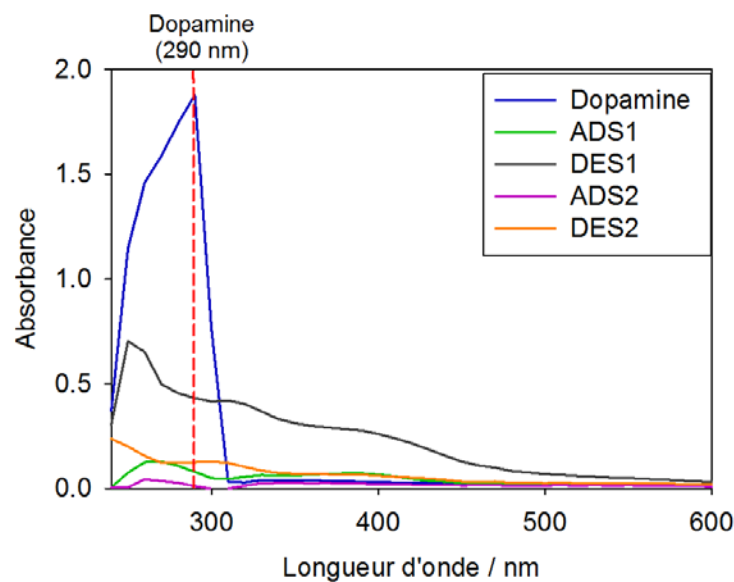
Il a été démontré précédemment l'adsorption réversible des ions  $Pb^{2+}$  par variation du pH de la solution en contact avec la mousse me@PDA. Ici, nous nous sommes intéressés à la réutilisation du matériau adsorbant me@PDA sur trois cycles d'adsorption/désorption d'ions  $Pb^{2+}$  dans un réacteur discontinu. L'analyse de la composition chimique du surnageant a été réalisée par ICP-AES. Les essais ont été effectués dans un pilulier sous agitation orbitale avec une solution aqueuse à pH = 4 pour l'adsorption contenant des ions  $Pb^{2+}$  et une solution aqueuse à pH = 2 pour la désorption (Figure 5.25).

Au cours de ces expériences nous avons pu observer une adsorption de presque 99% (ADS1) lors du premier cycle et 81% de désorption (DES1). Ce qui signifie que 19% d'ions sont restés sur la mousse me@PDA. Le deuxième cycle d'adsorption avec la même mousse (ADS2) conduit à seulement 17% d'ions adsorbés. 15% d'ions  $Pb^{2+}$  sont désorbés lors de la deuxième étape de désorption (DES2). Aucun ion  $Pb^{2+}$  n'a été absorbé (ADS3), 16% d'ions  $Pb^{2+}$  sont désorbés. L'observation des solutions après les étapes de désorption d'ions métalliques, en particulier les étapes DES1 et DES2, montrent qu'elles sont devenues jaunes.



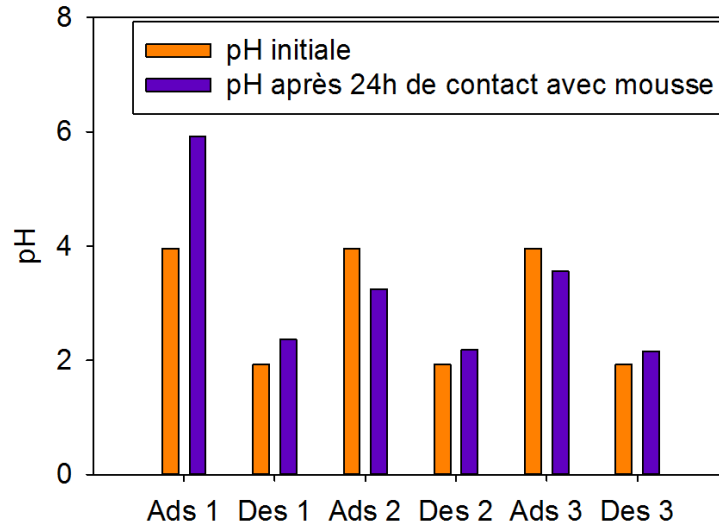
**Figure 5.26.** (gauche) Histogramme représentant le % d'ions métalliques présent dans le surnageant lors des différentes étapes d'adsorption et désorption ; (droite) Image de la solution qui a été en contact avec la mousse lors des différentes étapes d'adsorption (ADS) et de désorption (DES) au cours des trois cycles 1, 2 et 3.

Les solutions dans lesquelles la mousse me@PDA a trempé pendant 24 h lors des étapes ADS1, DES1, ADS2 et DES2 ont été analysées par spectrophométrie : le spectre d'absorption UV-visible de chacune de ces solutions a été mesuré entre 250 et 600 nm, sans dilution (Figure 5.27). Le spectre d'absorption de la dopamine<sup>47</sup> dans la même fenêtre spectrale a également été mesuré. Les solutions utilisées lors de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$ , ADS1 et ADS2, sont incolores et n'absorbent quasiment pas dans la gamme étudiée. La solution DES1 est la plus jaune et absorbe principalement autour de 260 nm. Elle absorbe également au-delà de 400 nm, expliquant la coloration de la solution. La solution DES2, moins jaune que DES1, absorbe quasiment autant que les solutions ADS1 et ADS2, ce qui signifie que très peu de composés organiques y sont présents malgré la coloration observée à l'œil nu. Il est difficile de conclure quant à l'origine de cette coloration lors des étapes de désorption. Il semble cependant évident qu'elle résulte d'une faible concentration en matière colorée présente.



**Figure 5.27.** Spectre d'absorbance des solutions ADS1, DES1, ADS 2, DES2 et de dopamine dans la fenêtre spectrale 250-600 nm.

En parallèle de ces trois cycles d'adsorption-désorption (ADS<sub>n</sub>-DES<sub>n</sub>, n=1, 2 ou 3) nous avons réalisé un suivi du pH des solutions ayant contenues les ions  $Pb^{2+}$ , 24 h après le trempage de la mousse me@PDA (Figure 5.27). Sur l'historique de la Figure 5.27 est rappelée la valeur du pH des solutions d'adsorption (pH 4) et de désorption (pH 6) sous la forme de barres orange. Lors de la première adsorption (Ads1), on observe que le pH final de solution après trempage avec la mousse me@PDA est de presque 6. Cela signifie que l'introduction de la mousse dans la solution acide (pH) d'ions  $Pb^{2+}$  contribue à basifier le milieu. Autrement dit, la mousse me@PDA qui vient d'être préparée est basique lors du premier trempage. Ce qui n'est plus le cas lors des cycles d'adsorption-désorption 2 et 3 et pourrait expliquer la désactivation de la mousse me@PDA observée lors de la première adsorption.

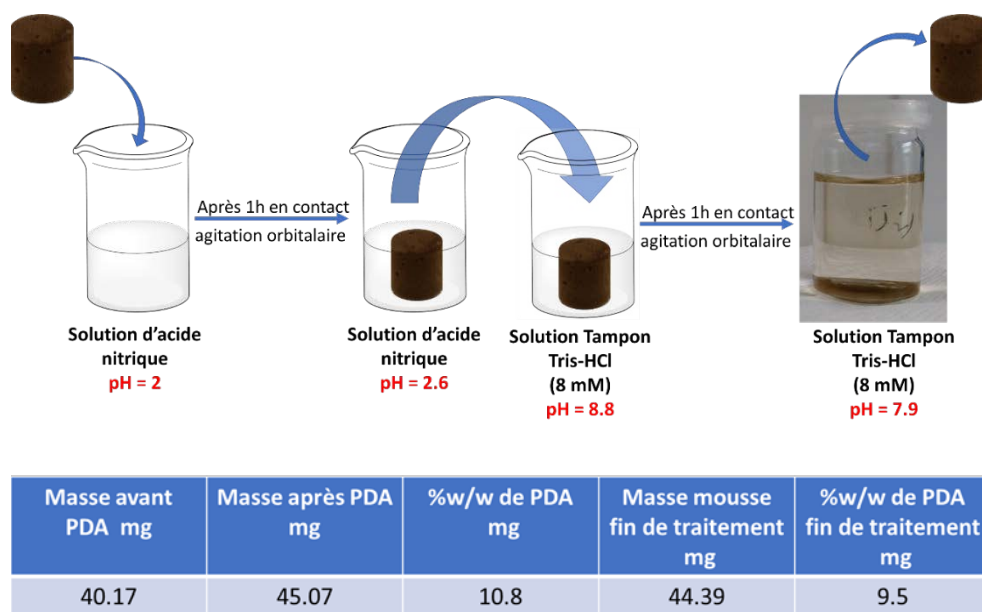


**Figure 5.27.** Histogramme représentant la valeur du pH mesurée des solutions d'ions  $Pb^{2+}$  avant et après 24 h de contact avec la mousse me@PDA.

## V.2. Réactivation de la surface : changement de pH localisé en surface

Afin de comprendre ce phénomène de désactivation, nous avons effectués des lavages des mousses fonctionnalisées me@PDA après chaque étape de désorption et donc avant l'adsorption suivante. Ces lavages ont été réalisés comme décrits dans la Figure 5.28, par trempage dans des solutions à pH = 8,8 (Tris-HCl, 8 mM) pendant 1h. Ces trempages ont été répétés jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage ne varie plus et reste à la valeur initiale, en l'occurrence à pH = 8,8. Une légère perte de 10 % de la masse de PDA est observée.

Par ce traitement, nous espérons régénérer l'ensemble des groupements chimiques (amines, catéchols) présents à la surface de la PDA et impliqués dans l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$ . C'est ce que nous avons appelé une étape de « réactivation ».

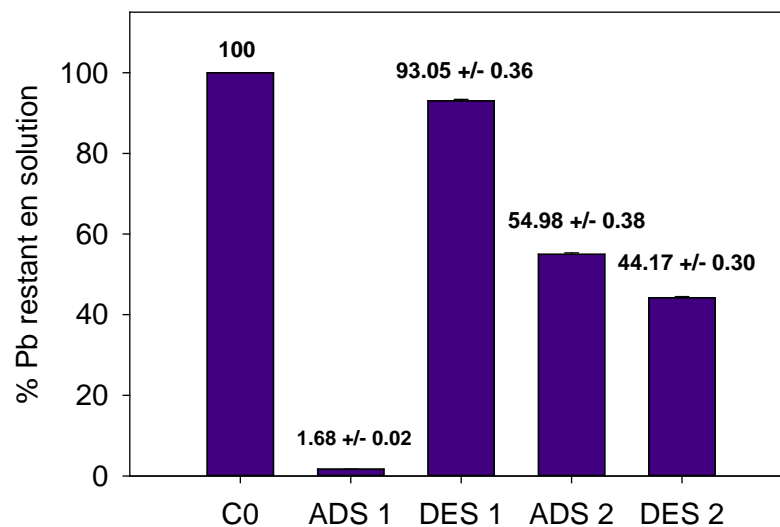


**Figure 5.28.** (haut) Schéma représentant le procédé utilisé pour le lavage de la surface de la mousse me@PDA avant chaque nouvelle adsorption ; (bas) tableau récapitulatif des changements de masse de la mousse me@PDA utilisée.

### V.3. Cycles d'adsorption-désorption des ions $Pb^{2+}$ dans des réacteurs discontinus avec « réactivation » des mousses $me@PDA$ entre chaque cycle

Nous avons répété les mêmes expériences que celles réalisées en V.1. (Figure 5.26) mais en traitant intermédiairement les mousses  $me@PDA$  avant lors ré-introduction dans la solution  $C_0$  en ions  $Pb^{2+}$ . Seuls deux cycles d'adsorption-désorption ont été effectués. Comme attendu et observé, lors de la première étape d'adsorption (ADS1), plus de 98% d'ions  $Pb^{2+}$  ont été adsorbés par la mousse  $me@PDA$  (Figure 5.29). La désorption (DES1) à  $pH = 2$  conduit à une libération de 93% des ions métalliques présents initialement dans la solution d'ions  $Pb^{2+}$  de concentration  $C_0$ . La mousse  $me@PDA$  a été traitée, ou « réactivée » comme décrit en V.2. La seconde adsorption ADS2 conduit alors à fixer 45 % des ions  $Pb^{2+}$ , ce qui est supérieur aux 17 % de l'essai sans réactivation intermédiaire. La désorption en milieu acide ( $pH2$ , DES2) permet de récupérer la quasi-totalité des ions adsorbés lors de l'étape ADS2.

Ces expériences montrent que l'étape de réactivation permet de retrouver une capacité adsorbante partielle des mousses  $me@PDA$  sur au moins deux cycles d'adsorption-désorption et dans les conditions ici utilisées.



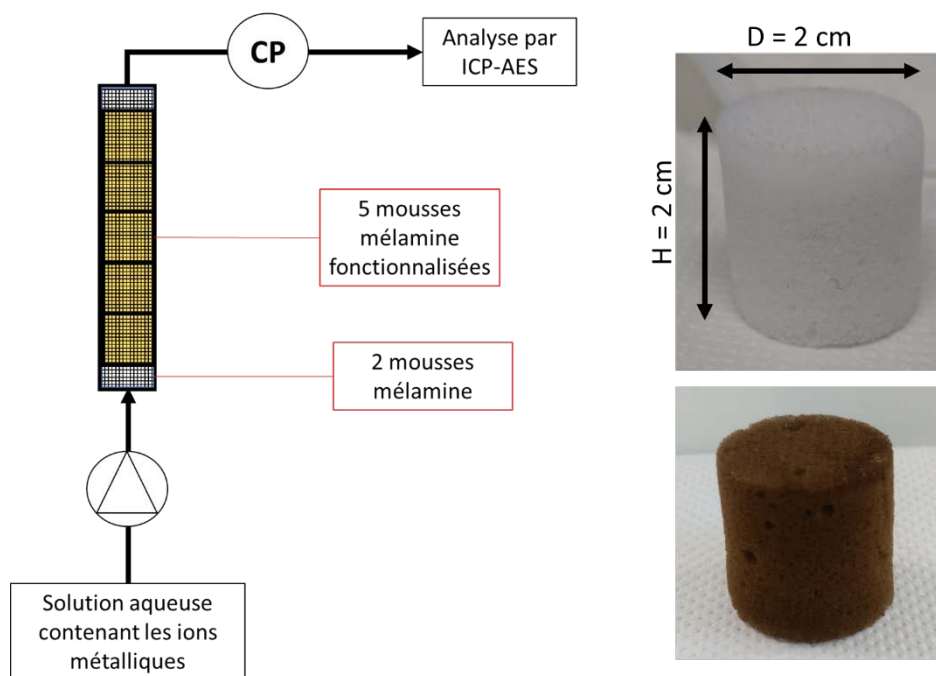
**Figure 5.29.** Histogramme représentant la quantité d'ions  $Pb^{2+}$  restante en solution après 24 h de contact avec une mousse  $me@PDA$ .



## VI. Utilisation des mousses de mélamine revêtues de polydopamine dans un réacteur tubulaire à flux continu

### **VI.1. Présentation du réacteur tubulaire à flux continu**

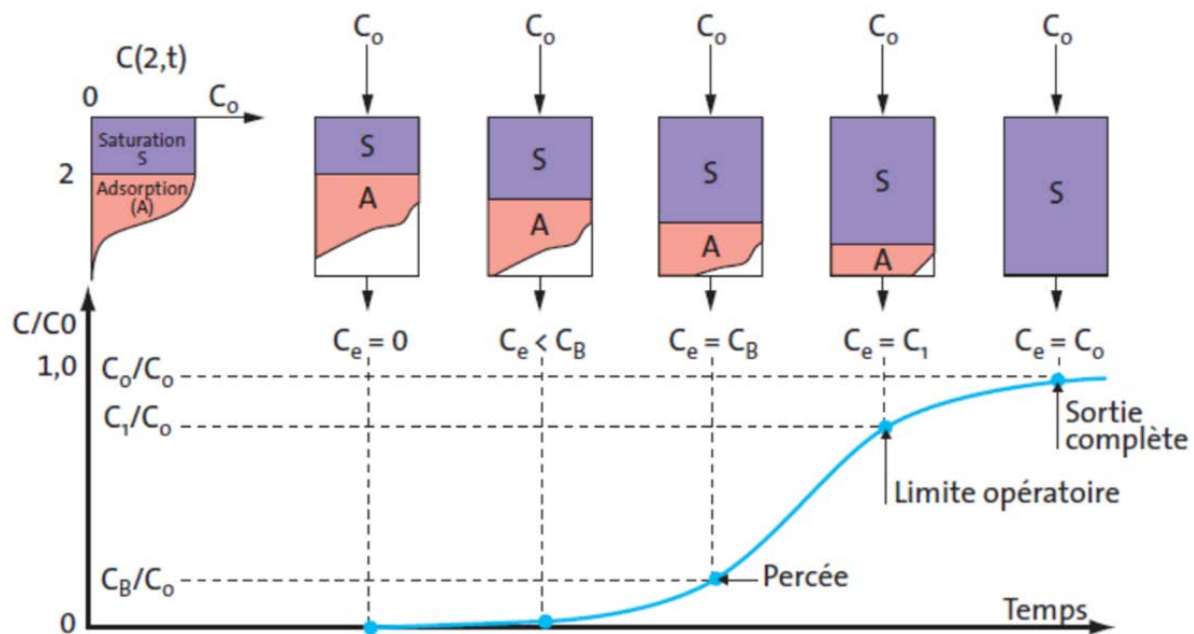
Dans cette partie du Chapitre V, nous abordons l'objectif principal de ce projet qui concerne l'adsorption-désorption d'ions métalliques par les mousses me@PDA via un procédé en flux continu. Pour ce faire, nous avons utilisé un réacteur tubulaire garni de cinq mousses me@PDA et de 2 mousses cylindrique en entrée et sortie du réacteur tubulaire ( $h = 1$  cm  $D = 2$  cm), servant de mousse de calage (Figure 5.30). Ce réacteur est connecté en entrée à une pompe qui fournira les solutions d'ions métalliques qui seront utilisées pour cette étude, à un débit de 0,5 mL/min. En sortie, le réacteur tubulaire est connecté à un capteur de pression et à un collecteur de fraction qui nous permettra d'analyser la composition de la solution au cours du temps.



**Figure 5.30.** (gauche) Schéma représentant le système fluide mis en place pour les tests d'adsorption-désorption d'ions métalliques; (droite) Mousse modèle de mélamine nue (haut) et me@PDA (bas).

## VI.2. Capacité d'adsorption et désorption dynamique répétée d'ions $Pb^{2+}$ avec réactivation de la surface des mousses me@PDA

Nous avons considéré que notre procédé était identique à celui d'un lit fixe par injection directe de l'effluent à traiter. Le liquide à traiter traverse notre colonne garnie de cinq mousses fonctionnalisées me@PDA. La longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète des ions métalliques est communément appelée *longueur critique* (dont on ne parlera pas dans ce manuscrit) mais qui correspond à la zone d'adsorption. A son extrémité le front d'adsorption progresse au fur et à mesure que la mousse me@PDA se sature en ions. Lorsque le front d'adsorption arrive à extrémité du réacteur tubulaire, on retrouve en aval les ions « piégés » sur la mousse. On appelle *seuil de claquage*, la durée à partir de laquelle, les mousses ne sont plus capables de fixer entièrement les ions et qu'elles commencent à saturer. Le ratio entre la masse d'ions piégés et la masse du matériau définit la capacité dynamique d'adsorption, qui sera inférieure à la capacité statique d'adsorption<sup>48</sup>.



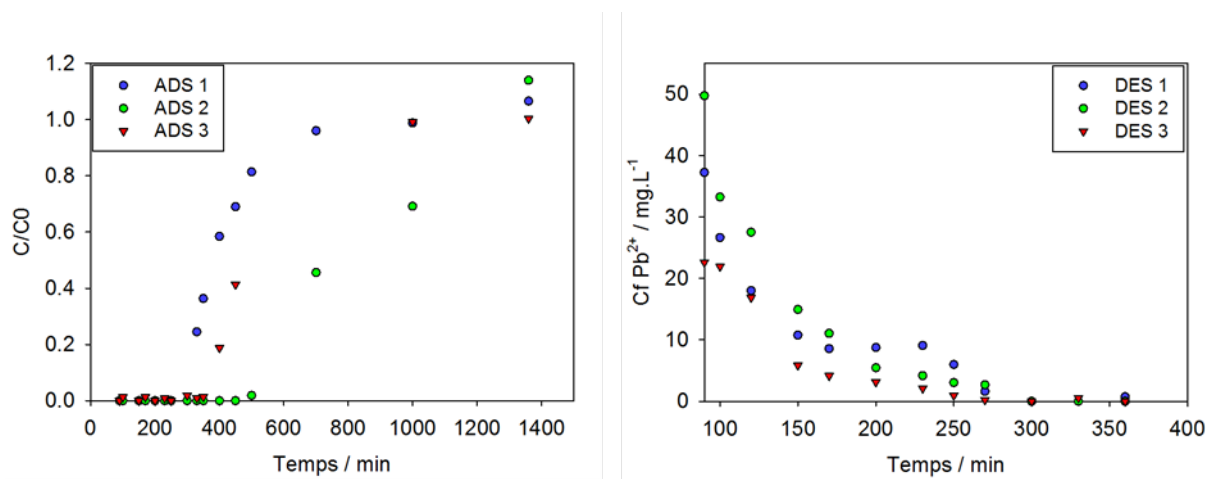
**Figure 5.31.** Schéma représentant les différentes étapes d'une courbe d'adsorption dynamique incluant les différentes étapes d'adsorption et saturation des sites de la mousse<sup>49</sup>.

Nous avons réalisés trois cycles d'adsorption-désorption (ADS1/DES1, ADS2/DES2 et ADS3/DES3) en utilisant le réacteur tubulaire décrit ci-dessus dans les conditions suivantes : les solutions adsorbantes en ions  $Pb^{2+}$  étaient de 10 ppm (à pH = 4) et le débit appliqué de 0,5 ml/min. Les solutions désorbantes sont à pH = 2. Entre chaque cycle d'adsorption-désorption, une étape de réactivité en flux est réalisée en utilisant une solution à pH = 8,7 (Tris-HCl, 40 mM). Un suivi de l'évolution de pH en sortie de réacteur permet d'affirmer que six volumes de colonne de cette solution basique tamponnée sont nécessaires pour retrouver un pH stable de 8,7.

L'évolution de la concentration en ions  $Pb^{2+}$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  (10 ppm) en sortie de colonne en fonction du temps est représentée sur la Figure 5.32. pour les trois cycles d'adsorption-désorption réalisés.

Excepté la deuxième adsorption qui est curieuse et semble relever d'un artéfact de mesure, les trois courbes d'adsorption sont très proches. On observe que pour les trois cycles, il est possible d'adsorber à 100% la solution d'ions entrante pendant presque 300 minutes. La désorption semble également identique pour chacun des trois cycles puisque qu'au bout de 300 minutes également, les trois mousses débordent entièrement les ions  $Pb^{2+}$  piégés. A noter que les solutions désorbantes obtenues étaient très peu colorées.

Ces premiers essais montrent la possibilité de répéter au moins trois fois l'adsorption de l'ion  $Pb^{2+}$  dans les conditions ici utilisées.



**Figure 5.32.** Courbe d'adsorption (gauche) et désorption (droite) dynamique d'une concentration  $C_0$  d'ions  $Pb^{2+}$  dans le réacteur tubulaire contenant cinq mousses modèles de me@PDA. La composition en ions  $Pb^{2+}$  a été déterminée par ICP-AES.

## **VII. Perspectives pour réacteur tubulaire garni de mousses polymères revêtues par la polydopamine pour l'adsorption d'ions métalliques**

### ***VII.1. Cartouche garnie de mousses fonctionnelles me@PDA***

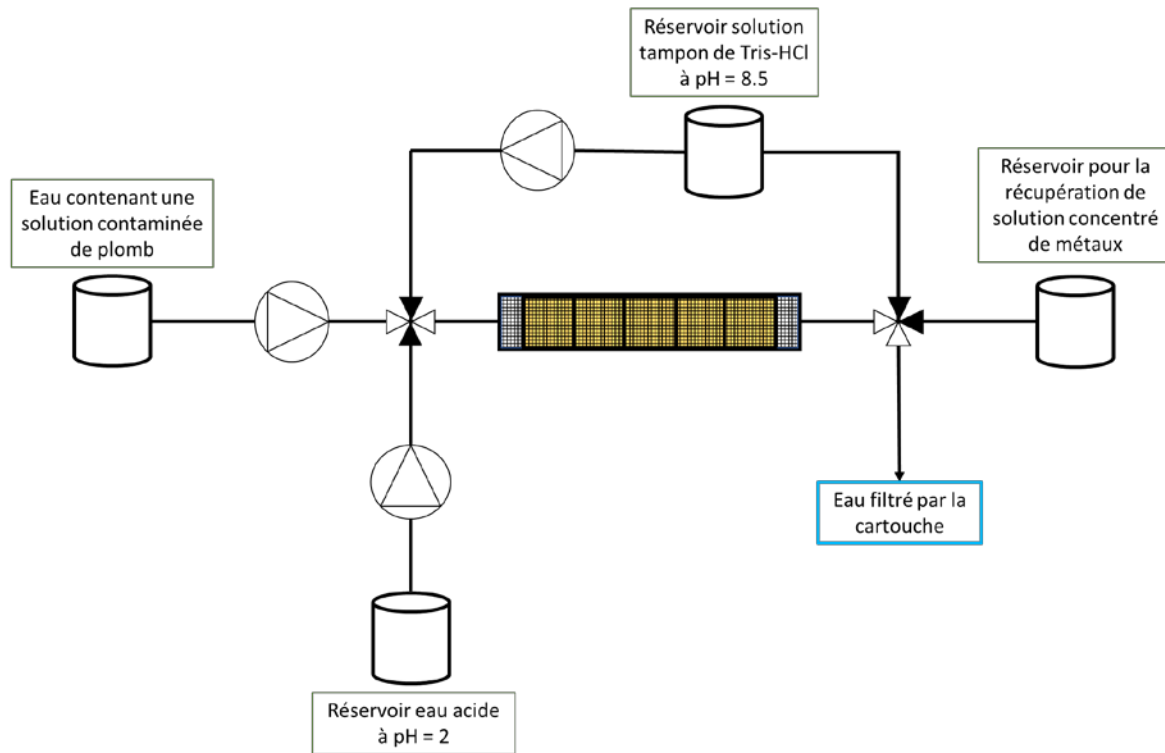
Pour pouvoir développer un réacteur permettant la filtration en flux continu d'ions métalliques, il est nécessaire de pouvoir disposer des mousses me@PDA dans des cartouches qui puissent être facilement implémentées au sein du dispositif. Pour ce faire, il pourrait être envisagé d'utiliser les colonnes de charge sèche vendues par les entreprises spécialisées dans la purification des substances chimiques (Figure 5.33). Ainsi, il sera plus facile de les transporter et même de changer la phase stationnaire aisément en dévissant ces colonnes. Cependant, de type de cartouche ne pourrait être utilisée que pour la filtration de petit volume.



**Figure 5.33.** Photographie d'une colonne de charge sèche garnie de mousses me@PDA, facilement utilisable dans un dispositif en flux continu.

### ***VII.2. Proposition d'un dispositif de filtration automatisé pour la capture d'ions métalliques par des mousses me@PDA***

Afin de pouvoir effectuer les trois étapes d'un cycle d'utilisation d'une cartouche (adsorption, désorption et réactivation) au sein d'un même dispositif, il est nécessaire d'y introduire des vannes à 4 voies qui pourraient être automatisées pour permettre les changements d'étape (Figure 5.34). L'étape de désorption réalisée en milieu acide permettra de récolter dans un réservoir adéquat les solutions aqueuses concentrées en ions métalliques. Pour réactiver la mousse, il serait intéressant d'équiper le dispositif d'un système en flux recyclé à l'aide d'une solution tampon à pH = 8,5. Cette solution pourrait être tamponnée par un tampon peu onéreux et éco-compatible tel que le bicarbonate de sodium.



**Figure 5.34.** Représentation schématique d'un potentiel dispositif automatisable de filtration/récupération des ions, et réactivation des mousses me@PDA.

## **VIII. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons préparé des mousses en mélamine via un procédé original de compression-détente qui permet l'adhésion robuste d'un revêtement de PDA. Les mousses résultantes me@PDA présentent une sélectivité d'adsorption pour les ions  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ . Une étude focalisée sur les ions  $Pb^{2+}$  a montré qu'il était possible d'adsorber puis désorber des solutions contenant cet ion métallique en milieu acide. En basifiant à nouveau les mousses me@PDA utilisées, il semble possible de répéter au moins trois fois ces cycles d'adsorption-désorption sans altération des performances des mousses.

A l'avenir, il pourrait être intéressant d'évaluer la capacité des mousses me@PDA à filtrer également des composés organiques, tels que le Bisphénol A par exemple. L'utilisation d'autres polyphénols bio-sourcés (tannins, acide tannique, acide gallique, etc) qui conduisent également à la formation de revêtements polyphénoliques comme la dopamine, pourrait être envisagé afin d'explorer les ions métalliques qu'ils permettraient d'adsorber.

## **IX. Bibliographie :**

- (1) M. Granger; I. Marnane; D. Alvarez. *Industrial Waste Water Treatment Pressures on Environment*; 2019.
- (2) Household, P. O. N.; Water, D. PROGRESS ON HOUSEHOLD DRINKING WATER , SANITATION AND HYGIENE. *UNICEF J.* **2020**.
- (3) Siegrist, H.; Joss, A. Review on the Fate of Organic Micropollutants in Wastewater Treatment and Water Reuse with Membranes. *Water Sci. Technol.* **2012**, *66* (6), 1369–1376.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2012.285>.
- (4) Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X. C. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment. *Sci. Total Environ.* **2014**, *473–474*, 619–641.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- (5) Vardhan, K. H.; Kumar, P. S.; Panda, R. C. A Review on Heavy Metal Pollution, Toxicity and Remedial Measures: Current Trends and Future Perspectives. *J. Mol. Liq.* **2019**, *290*, 111197.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- (6) Izah, S. C.; Chakrabarty, N.; Srivastav, A. L. A Review on Heavy Metal Concentration in Potable Water Sources in Nigeria: Human Health Effects and Mitigating Measures. *Expo. Heal.* **2016**, *8* (2), 285–304. <https://doi.org/10.1007/s12403-016-0195-9>.
- (7) Tchounwou, P. B.; Yedjou, C. G.; Patlolla, A. K.; Sutton, D. J. Molecular, Clinical and Environmental Toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. *Mol. Clin. Environ. Toxicol.* **2012**, *101*, 133–164.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>.
- (8) Borah, R.; Hughson, F. R.; Johnston, J.; Nann, T. On Battery Materials and Methods. *Mater. Today Adv.* **2020**, *6*, 100046. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046>.
- (9) Medina, D.; Anderson, C. G. A Review of the Cyanidation Treatment of Copper-Gold Ores and Concentrates. *Metals (Basel)*. **2020**, *10* (7), 1–11. <https://doi.org/10.3390/met10070897>.
- (10) Gökelma, M.; Birich, A.; Stopic, S.; Friedrich, B. A Review on Alternative Gold Recovery Re-Agents to Cyanide. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2016**, *04* (08), 8–17.  
<https://doi.org/10.4236/msce.2016.48002>.
- (11) Hylander, L. D.; Plath, D.; Miranda, C. R.; Lücke, S.; Öhlander, J.; Rivera, A. T. F. Comparison of Different Gold Recovery Methods with Regard to Pollution Control and Efficiency. *Clean - Soil, Air, Water* **2007**, *35* (1), 52–61. <https://doi.org/10.1002/clen.200600024>.
- (12) Velasquez, L.; Patricio, C. Review Mercury and Cyanide Use in Artisanal and Small Scale Gold Mining Technical Report. *Ind. Dev. Organ.* **2017**, No. February 2007.  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31419.31527>.
- (13) European Commission. DIRECTIVE (UE) 2020/2184 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL Du 16 Décembre 2020 Relative à La Qualité Des Eaux Destinées à La Consommation Humaine (Refonte). **2020**, *2019*, 1–62.
- (14) Barakat, M. A. New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Arab. J. Chem.* **2011**, *4* (4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.

- (15) Baltpurvins, K. A.; Burns, R. C.; Lawrance, G. A.; Stuart, A. D. Effect of Electrolyte Composition on Zinc Hydroxide Precipitation by Lime. *Water Res.* **1997**, *31* (5), 973–980. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00327-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00327-2).
- (16) Pohl, A. Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. *Water. Air. Soil Pollut.* **2020**, *231* (10). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04863-w>.
- (17) Huisman, J. L.; Schouten, G.; Schultz, C. Biologically Produced Sulphide for Purification of Process Streams, Effluent Treatment and Recovery of Metals in the Metal and Mining Industry. *Hydrometallurgy* **2006**, *83* (1–4), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.017>.
- (18) INRS. Sulfure d' Hydrogène. *Base données Fiche Toxicol.* **2016**, 1–8.
- (19) Henke, K. R.; Robertson, D.; Krepps, M. K.; Atwood, D. A. Chemistry and Stability of Precipitates from Aqueous Solutions of 2, 4, 6-Trimercaptotriazine, Trisodium Salt, Nonahydrate (TMT-55) and Mercury (II) Chloride. *Water Res.* **2000**, *34* (11), 3005–3013. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00038-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00038-5).
- (20) Stechemesser, H.; Dobiáš, B. Coagulation and Flocculation. *Coagul. Flocculation, Second Ed.* **2005**, 1–862. <https://doi.org/10.1680/bwtse.63341.061>.
- (21) Majdi, H. S.; Jaafar, M. S.; Abed, A. M. Using KDF Material to Improve the Performance of Multi-Layers Filters in the Reduction of Chemical and Biological Pollutants in Surface Water Treatment. *South African J. Chem. Eng.* **2019**, *28* (January), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.01.003>.
- (22) Maynard, E.; Whapham, C. *Quality and Supply of Water Used in Hospitals*, Second Edi.; Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102565-9.00003-0>.
- (23) Park, M.; Snyder, S. A. *Attenuation of Contaminants of Emerging Concerns by Nanofiltration Membrane: Rejection Mechanism and Application in Water Reuse*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00006-7>.
- (24) Zhang, Y.; Vallin, J. R.; Sahoo, J. K.; Gao, F.; Boudouris, B. W.; Webber, M. J.; Phillip, W. A. High-Affinity Detection and Capture of Heavy Metal Contaminants Using Block Polymer Composite Membranes. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4* (12), 1697–1707. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00690>.
- (25) Gunashekar, S.; Abu-Zahra, N. Synthesis of Functionalized Polyurethane Foam Using BES Chain Extender for Lead Ion Removal from Aqueous Solutions. *J. Cell. Plast.* **2015**, *51* (5–6), 453–470. <https://doi.org/10.1177/0021955X14559255>.
- (26) Gunashekar, S.; Abu-Zahra, N. Structure–Performance Relationship of Bulk Functionalized Polyurethane Foams Designed for Lead Ion Removal from Water. *J. Porous Mater.* **2016**, *23* (3), 801–810. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0135-x>.
- (27) Xue, D.; Li, T.; Chen, G.; Liu, Y.; Zhang, D.; Guo, Q.; Guo, J.; Yang, Y.; Sun, J.; Su, B.; Sun, L.; Shao, B. Sequential Recovery of Heavy and Noble Metals by Mussel-Inspired Polydopamine-Polyethyleneimine Conjugated Polyurethane Composite Bearing Dithiocarbamate Moieties. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (7). <https://doi.org/10.3390/polym11071125>.
- (28) Liu, Y.; Gao, Q.; Li, C.; Liu, S.; Xia, K.; Han, B.; Zhou, C. Effective Coating of Crosslinked Polyethyleneimine on Elastic Spongy Monolith for Highly Efficient Batch and Continuous Flow



- Adsorption of Pb(II) and Acidic Red 18. *Chem. Eng. J.* **2020**, 391 (November 2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123610>.
- (29) Abu-Zahra, N.; Gunashekar, S. Functionalized PU Foam for Water Filtration. *Waset.Org* **2014**, 8 (4), 12–17.
- (30) Sun, D. T.; Peng, L.; Reeder, W. S.; Moosavi, S. M.; Tiana, D.; Britt, D. K.; Oveisi, E.; Queen, W. L. Rapid, Selective Heavy Metal Removal from Water by a Metal-Organic Framework/Polydopamine Composite. *ACS Cent. Sci.* **2018**, 4 (3), 349–356. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00605>.
- (31) Zhang, D.; Wang, L.; Zeng, H.; Rhimi, B.; Wang, C. Novel Polyethyleneimine Functionalized Chitosan-Lignin Composite Sponge with Nanowall-Network Structures for Fast and Efficient Removal of Hg(II) Ions from Aqueous Solution. *Environ. Sci. Nano* **2020**, 7 (3), 793–802. <https://doi.org/10.1039/c9en01368g>.
- (32) Pramanik, A.; Gates, K.; Gao, Y.; Zhang, Q.; Han, F. X.; Begum, S.; Rightsell, C.; Sardar, D.; Ray, P. C. Composites Composed of Polydopamine Nanoparticles, Graphene Oxide, and  $\epsilon$ -Poly-L-Lysine for Removal of Waterborne Contaminants and Eradication of Superbugs. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2 (6), 3339–3347. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00161>.
- (33) Belitsky, J. M.; Lye, D. S.; Gittleman, H. R.; Gorlin, T. A.; Gorham, A. N.; Moore, C. A.; Chaves, M. B.; Ellowitz, M. Z. Colorimetric Metal Ion Binding of Catechol-Based Coatings Inspired by Melanin and Molecular Imprinting. *Supramolecular Chemistry*. Taylor & Francis 2014, pp 233–244. <https://doi.org/10.1080/10610278.2013.852672>.
- (34) Turco, A.; Pennetta, A.; Caroli, A.; Mazzotta, E.; Monteduro, A. G.; Primiceri, E.; de Benedetto, G.; Malitesta, C. Easy Fabrication of Mussel Inspired Coated Foam and Its Optimization for the Facile Removal of Copper from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 552, 401–411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.059>.
- (35) Meligi, G. A. Removal of Some Heavy Metal Ions Using Grafted Polyurethane Foam. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2008**, 47 (1), 106–113. <https://doi.org/10.1080/03602550701581175>.
- (36) Nemanič, V.; Zajec, B.; Žumer, M.; Figar, N.; Kavšek, M.; Mihelič, I. Synthesis and Characterization of Melamine-Formaldehyde Rigid Foams for Vacuum Thermal Insulation. *Appl. Energy* **2014**, 114, 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.071>.
- (37) Hong, S. H.; Hong, S.; Ryou, M. H.; Choi, J. W.; Kang, S. M.; Lee, H. Sprayable Ultrafast Polydopamine Surface Modifications. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3 (11), 1–6. <https://doi.org/10.1002/admi.201500857>.
- (38) Sun, G.; Zu, F.; Koch, N.; Rappich, J.; Hinrichs, K. In Situ Infrared Spectroscopic Monitoring and Characterization of the Growth of Polydopamine (PDA) Films. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2019**, 256 (2), 1–8. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800308>.
- (39) Nazi, N.; Humblot, V.; Debiezme-Chouvy, C. A New Antibacterial N-Halamine Coating Based on Polydopamine. *Langmuir* **2020**, 36 (37), 11005–11014. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01856>.
- (40) Hong, S.; Wang, Y.; Park, S. Y.; Lee, H. Progressive Fuzzy Cation- Assembly of Biological Catecholamines. *Sci. Adv.* **2018**, 4 (9), 1–11. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat7457>.
- (41) Turco, A.; Pennetta, A.; Caroli, A.; Mazzotta, E.; Monteduro, A. G.; Primiceri, E.; de Benedetto, G.;

- Malitesta, C. Easy Fabrication of Mussel Inspired Coated Foam and Its Optimization for the Facile Removal of Copper from Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *552*, 401–411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.059>.
- (42) Dreyer, D. R.; Miller, D. J.; Freeman, B. D.; Paul, D. R.; Bielawski, C. W. Elucidating the Structure of Poly(Dopamine). *Langmuir* **2012**, *28* (15), 6428–6435. <https://doi.org/10.1021/la204831b>.
- (43) Zhang, Y.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Liu, C.; Sun, C.; Zhang, W.; Marhaba, T. PH Effect on Heavy Metal Release from a Polluted Sediment. *J. Chem.* **2018**, *2018*. <https://doi.org/10.1155/2018/7597640>.
- (44) Morales, J.; Petkova, G.; Cruz, M.; Caballero, A. Nanostructured Lead Dioxide Thin Electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (4), 75–77. <https://doi.org/10.1149/1.1646831>.
- (45) Yang, W.; Liu, C.; Chen, Y. Stability of Polydopamine Coatings on Gold Substrates Inspected by Surface Plasmon Resonance Imaging. *Langmuir* **2018**, *34* (12), 3565–3571. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03143>.
- (46) Wei, H.; Ren, J.; Han, B.; Xu, L.; Han, L.; Jia, L. Stability of Polydopamine and Poly(DOPA) Melanin-like Films on the Surface of Polymer Membranes under Strongly Acidic and Alkaline Conditions. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2013**, *110*, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.04.008>.
- (47) Fan, K. W.; Roberts, J. J.; Martens, P. J.; Stenzel, M. H.; Granville, A. M. Copolymerization of an Indazole Ligand into the Self-Polymerization of Dopamine for Enhanced Binding with Metal Ions. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3* (37), 7457–7465. <https://doi.org/10.1039/c5tb01150g>.
- (48) Sun, L.; Meunier, F.; Brodu, N.; Manero, M. Adsorption - Aspects Théoriques Aspects Théoriques. *Tech. l'ingénieur* **2020**, *33*.
- (49) Marsteau, S. Adsorption-ED4263. *INRS-TRAITEMENT DES GAZ Danger. CAPTÉS SUR LES LIEUX Trav.* 1–6.

# Conclusion Générale

L'implémentation de mousses polymères fonctionnalisées dans des dispositifs de production catalytique (réacteur) ou de filtration est une approche qui se popularise aux vues des avantages inhérents à la structure que possèdent: une morphologie intéressante pour la diffusion de fluides (en particulier dans le cas de mousses polymères à cellules ouvertes), une faible densité et une élasticité qui rendent ces matériaux légers et robustes.

La fonctionnalité de ces matériaux polymères poreux leur est conférée grâce à l'introduction de groupements d'intérêts présents à leur surface. Plusieurs méthodes décrites dans la littérature permettent l'obtention de mousses polymères fonctionnelles et sont répertoriées dans le Chapitre 1. Parmi celles-ci, on trouve l'immobilisation de catalyseurs via la déposition d'un revêtement de surface au préalable. Nous nous sommes intéressés à la déposition d'un film de polyphénols oxydés, en l'occurrence de PDA, et à la silanisation pour y greffer des catalyseurs. Les groupements de type catéchol de la PDA ont également permis d'explorer le domaine de l'adsorption des ions métalliques par ces matériaux. L'objectif principal de ma thèse étant de démontrer que ces mousses polymères fonctionnalisées sont des matériaux de choix pour le développement de dispositif pouvant évoluer en flux continu.

Plus précisément, au cours de mes trois années en doctorat, j'ai pu démontrer les points suivants :

***I. La possibilité de préparer des mousses polymères catalytiques de façon ultrarapide grâce à un procédé automatisé par pulvérisation, et appliquer ces matériaux à la réaction d'acétylation des alcools (Chapitre 3).***

Grâce à l'oxydation rapide de la dopamine en présence de  $\text{NaIO}_4$  et en s'appuyant sur un système de pulvérisation automatisé, nous avons établi des conditions expérimentales qui permettent de contrôler le dépôt de PDA sur toute la surface des mousses polymères à cellules ouvertes utilisées. La pulvérisation de dérivés de type trialkoxysilane a permis de modifier de manière covalente la surface de la PDA pour y greffer des organocatalyseurs et des biocatalyseurs. Ces matériaux se sont révélés performants et suffisamment robuste pour être réutilisés sans perte d'activité, dans des réacteurs discontinus.

***II. Des mousses fonctionnelles catalytiques peuvent être implémentées au sein de réacteurs tubulaires pour des applications en flux continu (Chapitre 4)***

Lorsque le revêtement de PDA déposé par pulvérisation est trop épais, il est susceptible de se délaminer de la surface des mousses. Nous avons alors développé une méthode par pulvérisation qui permet d'obtenir des mousses catalytiques robustes par silanisation directe de la surface. Comme lors du chapitre précédent, cette approche nous a permis d'introduire un organocatalyseur de type DMAP et une enzyme en surface. Ces matériaux catalytiques ont montré toutes leurs efficacités dans des réacteurs tubulaires à écoulement piston, à travers la répétabilité des procédés et la possibilité de produire des composés d'intérêts industriel comme l'acétate de rétinol.

### ***III. La PDA en surface des mousses polymères permet l'adsorption et la désorption sélective d'ions métalliques via un procédé en flux continu (Chapitre 5).***

Le développement d'un procédé original de formation de la PDA à la surface de mousses polymères a été décrit. Celui-ci s'appuie sur des cycles de compression-détente de la mousse en présence de dopamine et de  $\text{NaIO}_4$ . Après un lavage adéquat, le revêtement de PDA obtenu est suffisamment robuste pour ne pas se délaminer de la surface du matériau. Nous avons établi que le revêtement de PDA permet l'adsorption sélective de certains ions, en l'occurrence des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . A travers l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ , nous avons montré que les mousses polymères revêtues de PDA permettent d'adsorber les ions métalliques, et l'utilisation de solutions acide permettent de les désorber. Trois cycles d'adsorption-désorption ont été réalisés successivement sans quasiment perte de la capacité d'adsorption et de désorption des mousses. Ce résultat obtenu dans un dispositif en flux continu a nécessité une étape de réactivation des mousses entre chaque cycle d'adsorption-désorption, qui consiste en un traitement des mousses en milieu basique ( $\text{pH} = 8,8$ ).

Mon sujet de thèse présente deux caractéristiques fortes : (i) il est **pluridisciplinaire** par essence, ce qui représente à la fois une source d'intérêt mais aussi une difficulté qu'il a fallu surmonter. En effet, il a nécessité de nombreuses collaborations dans des domaines qui concernent, entre autres, la caractérisation des matériaux polymères, l'ingénierie et les procédés, la catalyse, la chimie de surface, les sciences analytiques ou la synthèse organique. (ii) Mon sujet de thèse cible des applications potentielles dans le domaine de la production de composés d'intérêts via des procédés catalytiques et dans celui de la dépollution de l'eau et valorisation des métaux récupérés. De part les collaborations qu'il a permis d'établir et les enjeux socio-économiques auxquels il pourrait apporter des réponses, ce projet restera vivant dans mon laboratoire au-delà de ma soutenance et de la fin de ma thèse.



## Résumé

Les supports catalytiques structurés, telles que les mousses inorganiques, permettent d'assurer des transformations chimiques dans des conditions extrêmes (température, pression). Elles sont préparées à partir de mousses polymères via des étapes longues et énergivores conduisant à des structures lourdes et cassantes. L'émergence actuelle d'une production industrielle plus « verte », s'effectuant à plus basse température et en conditions plus douces permet d'envisager l'utilisation de mousses polymères à cellules ouvertes comme supports catalytiques. Deux outils de modification chimique de la surface des mousses ont été employés pour greffer les catalyseurs par pulvérisation : la silanisation et le dépôt de polydopamine (PDA). Nous avons démontré que : (i) des mousses modifiées en surface par la DMAP permet d'acyler efficacement des alcools tels que l'acétate de rétinol ou l'acide acétylsalicylique, en batch comme en flux via un procédé répétable ; (ii) des mousses polymères revêtues d'un film de PDA peuvent adsorber sélectivement les ions  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$  en flux continu et les désorber réversiblement permettant une réutilisation des mousses.

**Mots clés** : *mousses polymères, polydopamine, silanisation, pulvérisation, catalyseur supporté, flux continu, réacteur à écoulement piston, acétylation.*

## Abstract

Structured catalyst supports, such as inorganic foams, allow chemical transformations to be carried out under extreme conditions (temperature, pressure). They are prepared from polymeric foams through long and energy-consuming stages leading to heavy and brittle structures. The current emergence of a "greener" industrial production, realized at lower temperatures and under milder conditions, makes it possible to envisage the use of open-cell polymer foams as catalytic supports. Two tools for chemical modification of the foam surface have been used to graft catalysts by spraying: silanization and polydopamine (PDA) deposition. We have demonstrated that : (i) DMAP surface-modified foams can efficiently acylate alcohols such as retinol acetate or acetylsalicylic acid, both in batch and in flow conditions, *via* a repeatable process; (ii) polymeric foams coated with a PDA film can selectively adsorb  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  ions in a continuous way and reversibly desorb them, allowing the foams to be reused.

**Key words**: *polymer foams, polydopamine, silanization, spraying, supported catalyst, continuous flow, plug flow reactor, acetylation.*