HAL
open science

Des matériaux moléculaires aux matériaux membranaires bio-inspirés.

Sophie Tingry

To cite this version:

Sophie Tingry. Des matériaux moléculaires aux matériaux membranaires bio-inspirés.. Other. UM II montpellier, Faculté des Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. tel-00448655

HAL Id: tel-00448655

https://theses.hal.science/tel-00448655v1

Submitted on 19 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ce document présente mon parcours scientifique et mes diverses activités de recherche liés à mes affectations dans différents laboratoires. Ma carrière de chercheuse a débuté en 1993 par une thèse de Doctorat et s'est poursuivie par deux années de post-doc et une année d'ATER. Je me suis spécialisée dans le domaine de l'électrochimie à la fois pour élaborer des matériaux moléculaires par électrosynthèse de polymères conducteurs et pour caractériser des matériaux à propriétés spécifiques. Ces travaux et mes différentes fonctions ont été très enrichissants et formateurs à la fois sur le plan scientifique et sur le plan relationnel. Ils ont largement contribué à révéler mon intérêt pour la recherche et de ce fait à orienter ma carrière professionnelle.

J'ai ensuite obtenu un poste de Chargée de Recherche CNRS en 2000 à l'Institut Européen des Membranes. J'ai été recrutée pour élaborer des membranes selon des approches bio-inspirées afin de concevoir et de développer des procédés biotechnologiques pour des applications potentielles dans les secteurs de l'environnement et de l'énergie.

Parallèlement à cette activité, pendant trois années j'ai animé une nouvelle thématique en collaboration avec des collègues de l'IEM et d'autres laboratoires sur le développement de nouvelles productions d'énergie : les « biopiles ». Ces systèmes utilisent des catalyseurs enzymatiques pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Ce projet a été l'occasion de mettre à profit mes compétences acquises dans plusieurs domaines en physicochimie pour établir une stratégie autonome de recherche scientifique.

Au cours de mes activités, j'ai acquis des compétences d'encadrement de jeunes chercheurs et pris des initiatives personnelles dans la gestion et le bon déroulement des projets de recherche.

Dans ce document, les thèmes scientifiques les plus représentatifs abordés au cours de ma carrière sont illustrés en situant les objectifs poursuivis, la démarche adoptée et les résultats les plus marquants obtenus. Une sélection d'articles scientifiques est proposée en annexe.

Je tiens en fin de ce préambule à remercier sincèrement mes deux principaux encadrants, Jean-Claude Moutet, directeur de ma thèse, et Patrick Seta qui a assuré la direction de mes recherches depuis mon entrée au CNRS. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour leur disponibilité, leur soutien et nos entretiens enrichissants. Ce sont principalement eux qui m'ont initié à la recherche et donné les moyens d'acquérir mon autonomie scientifique. Je remercie également tous les autres collaborateurs et collaboratrices qui ont participé à la réalisation de mes travaux.

SOMMAIRE

Curriculum vitae 5

Activités scientifiques 21

Résumé des travaux sur les nouveaux matériaux moléculaires

1. Matériaux moléculaires à propriétés électrocatalytiques 23

Objectif 23
Résultats 24
1. Mise en œuvre et caractérisation des matériaux 24
2. Application en HEC 26
3. Mise en évidence du mécanisme d'HEC 26
4. HEC énantiosélective 27
Production scientifique 27

2. Matériaux moléculaires à propriétés électro et photochromiques 28

Objectif 28
Résultats 28
1. Réalisation de fenêtres électrochromes 28
2. Réalisation de cellules solaires 29
Production scientifique 30

3. Matériaux moléculaires à propriétés complexantes 31

Objectif 31
Résultats 31
Production scientifique 32

Résumé des travaux sur les matériaux bio-inspirés 33

1. Membranes d'affinité à transport facilité 35

1.1. Membrane liquide supportée et membrane plastifiée 36
Objectif 38
Résultats 40
1. Influence des paramètres de composition 40
2. Caractérisation de la structure des membranes 42
3. Mécanisme de transport dans les MPP 43

Production scientifique 44

1.2. Membrane polymères denses 45
Objectif 46
Résultats 47
1. Synthèse des membranes 47
2. Caractérisation des membranes 47
3. Application des membranes à base de α-CD à la séparation de mélange d'isomères du xylène 48
4. Application des membranes à base de β-CD 50
Production scientifique 51

2. Biopiles 53

Objectif 53
Résultats 53
1. Bioélectrodes à enzymes immobilisées 55
1.1- Mise en œuvre 55
1.2. Caractéristiques électrochimiques des bioélectrodes à enzymes 57
2. Elaboration de la biopile 59
Production scientifique 62

Perspectives de recherche 63

- **Dans le domaine des membranes d'affinité** 63
  1. Avec les MPP 63
  2. Membrane à CD 63

- **Dans le domaine des biopiles** 65
  1. Nature des espèces et méthodes d'immobilisation 65
  2. Nature des électrodes et design 66

☙ CURRICULUM VITAE ❧

Sophie TINGRY **37 ans**

Chargée de recherche CNRS (01/10/2000), section 14, Délégation Languedoc Roussillon

Institut Européen des Membranes (IEM), équipe « Interfaces et Membranes Bioinspirées »
UMR CNRS 5635, 2 place E. Bataillon, CC 047, 34 293 MONTPELLIER
Tel : 04 67 14 91 30 *Fax* : 04 67 14 91 19
e-mail : sophie.tingry@iemm.univ-montp2.fr

✷ Fonctions

1998-1999 **ATER** au Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR UMR CNRS 5630), Université Joseph Fourier (Grenoble)

1996-1998 **Stage post-doctoral** dans le cadre d'un contrat européen au Département de Physique-Chimie à l'Université d'Uppsala (Suède) et à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

✷ Diplôme

Docteur en « Electrochimie » (1996), « *Synthèse et application en hydrogénation électrocatalytique de films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexes du rhodium et de l'iridium»,* Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR UMR CNRS 5630), Université Joseph Fourier (Grenoble)

✷ Activités d'enseignement à l'Université de Grenoble I

- **Cours de chimie-physique** (30h TD) en DEUG « Science de la terre »
- **TD de Chimie-Physique et Chimie Organique** (13h TD) en 2ème année DEUG B
- **TP de Chimie Générale** (92h TD) en 1ère année DEUG (A et B)

TP de Chimie Organique (33h TD) en 1ère année d'Ecole d'Electrochimie INPG

TP de Chimie Organique (64h TD) en 2ème année DEUG « Science et structure de la matière »

TP de Thermo. Electroch. Cinét. (27h TD) en Licence de Chimie

TP Cycles Préparation Montages (22h TD) en CAPES

✷ Points forts des activités de recherche

Thème 1 : Membranes d'affinité

- Réalisation de membranes à transport facilité pour l'extraction de métaux lourds. Comparaison membrane liquide supportée et membrane plastifiée. Etude du mécanisme de transport.
- Extraction et séparation d'isomères à l'aide de membranes denses. Etude du mécanisme de transfert et modélisation.

Thème 2 : Elaboration d'une biopile à glucose/O_2 pour la conversion d'énergie

✷ Publications & Communications

- 27 publications avec comité de lecture
- 3 publications dans Acte de Colloque sans comité de lecture
- 43 communications dont 20 orales et 23 posters
- 2 conférences invitées

✷ Séjours dans d'autres laboratoires

Novembre 2002 (5 jours) : séjour à l'Université de Gand (Belgique) dans le cadre d'un projet « Tournesol »

✷ Collaborations

- **Tunisie**, Laboratoire de physico-chimie des interfaces (Hammam Lif), convention d'échanges CNRS, « Application des méthodes de séparation membranaires au traitement des eaux de rejets de tanneries ».
- **Maroc**, Laboratoire de chimie physique (Agadir), convention d'échanges CNRS, « Membrane à reconnaissance moléculaire à base de cyclodextrine pour l'extraction sélective de molécules organiques ».
- **Espagne,** collaboration pour le développement de membranes d'affinité avec le Département de Chimie Analytique, Université de Girone (échange de pratiques et de savoirs).
- **Chine**, Programme de Recherche Avancé de coopération Franco-Chinois, Zhejiang University (Hangzhou), PRA E03-05 « Membranes bio-fonctionnelles immobilisant des enzymes par reconnaissance moléculaire pour le traitement d'eaux usées industrielles ».
- **France**, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (Poitiers), ACI "jeunes chercheurs", « Conception d'électrodes enzymatiques à membranes pour l'élaboration de biopiles ».
- **France**, Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels (Paris), ACI "jeunes chercheurs", « Conception d'électrodes enzymatiques à membranes pour l'élaboration de biopiles ».

✷ Co-encadrements de chercheurs

- 2 postdocs :

- PRA franco-chinois « Membranes bio-fonctionnelles immobilisant des enzymes par reconnaissance moléculaire pour le traitement d'eaux usées industrielles » (12 mois)
- ACI "jeunes chercheurs" « Conception d'électrodes enzymatiques à membranes pour l'élaboration de biopiles » (16 mois)

- 2 thèses en cotutelle :

- avec l'Université de Tunis (directeur de thèse P. Seta) :
« Etude de membranes d'affinité pour le développement de procédés séparatifs » (2002-2005)

- avec l'Université d'Agadir (directeur de thèse A. Deratani) :

« Extraction sélective de molécules organiques à partir de milieux aqueux à l'aide de membranes organique à reconnaissance moléculaire » (2003 – 2006)

- 1 thèse MRT « Elaboration et application de contacteurs électrochimiques membranaires à enzyme » (2005 – 2008)
- 2 stagiaires de DEA « matériaux » :

- « Elaboration de membranes polymères contenant des cyclodextrines- Application à la séparation des isomères du xylène » (2002)
- « Conception d'électrodes enzymatiques à membranes pour l'élaboration de biopiles. Elaboration d'une biopile à glucose » (2003)

- 2 stagiaires IUT

« Elaboration de biocapteurs pour la détection du phénol » (avril-juin 2002 et 2003)

- 2 élèves Ecole Ingénieur (2006)

« Elaboration de fibres creuses poreuses conductrices électroniques pour l'élaboration de biopiles » (juillet-octobre 2006)

✷ Animation scientifique

- Coordinatrice d'un projet ACI « jeunes chercheuses et jeunes chercheurs » dont le sujet est « Conception d'électrodes enzymatiques à membranes pour l'élaboration de biopiles »
- Coordinatrice du groupe de travail « Life support & Health » dans le Réseau d'Excellence Européen « NanoMemPro » confié au partenaire CNRS
- Membre du Comité d'Organisation de la 6ème journée des Cyclodextrines (Montpellier), 30-31 janvier 2003

ꕥ Production scientifique ꕥ

(les publications notées * sont données en annexe)

1. Publications à comité de lecture

⌑ En rapport avec la THESE

1*- Electrocatalytic hydrogenation on poly[$Rh^{III}(L)_2(Cl)_2]^+$ films electrodes (L = pyrrole-substituted 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline).
S.Chardon-Noblat, I.M.F De Oliviera, J.-C.Moutet et S.Tingry, *Journal of Molecular Catalysis A*, 99 (1995) 13-21.

2- Aspects of the electrochemistry, electropolymerisation and electrocatalytic activity of rhodium hydride and related complexes with tertiary phosphines and nitrogen ligands.
H.Cano-Yelo Bettega, J.-C. Moutet et S.Tingry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391 (1995) 51-61.

3- Electrosynthesis and coordination chemistry of polymer films coated on electrode surface from pyrrole-polypyridyl ligands.
M.-N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, J.-C. Moutet et S.Tingry, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*., (1996) 2503.

4- Polypyrrole films containing rhodium(I) and iridium(I) complexes: improvement in their synthesis and electrocatalytic activity in aqueous media.
S. Hamar-Thibault, J.-C.Moutet et S.Tingry, *J.Organomet.Chem*., 532 (1997) 31.

5- (Pentamethylcyclopentadienyl)(polypyridyl) rhodium and iridium complexes as electrocatalysts for the reduction of protons to dihydrogen and the hydrogenation of organics.
C. Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.-C. Moutet et S. Tingry, *J.Organomet.Chem.*, 540 (1997) 105.

6- A chiral poly(2,2´-bipyridyl rhodium(III) complex) film electrode for asymmetric induction in electrosynthesis.
J.-C. Moutet, C. Duboc-Toia, S. Ménage et S. Tingry, *Adv. Mater*., 10 (1998) 665.

⌑ **<u>En rapport avec le POSTDOC</u>**

7*- Efficient lateral electron transport inside a monolayer of aromatic amines anchored on nanocrystalline metal oxide films.
P. Bonhôte, E. Gogniat, S. Tingry, C. Barbé, N. Vlachopoulos, F. Lenzmann, P. Comte et M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 102 (1998) 1498.

8- Photoelectrochemical effect in dye sensitized, sputter deposited Ti oxide films: The role of thickness dependent roughness and porosity.
M. Gomez, J. Rodriguez, S. Tingry, S-E. Lindquist and C.G. Granqvist, *J. Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59 (1999) 277.

9- Some new carboxylated anchoring ligands for dye-sensitised TiO_2 electrodes. Synthesis and properties.
V. Aranyos, H. Grennberg, S. Tingry, S-E. Lindquist and A. Hagfeldt, *European journal of Inorg. Chem.*, 64 (2000) 97.

10- Triarylamine on nanocrystalline TiO_2 studied in its reduced and oxidized state by photoelectron spectroscopy.
K. Westermark, S. Tingry, P. Persson, H. Rensmo, S. Lunell, A. Hagfeldt and H. Siegbahn, *J. Phys. Chem. B,* 105(30) (2001) 7182-7187.

⌑ **<u>En rapport avec l'ATER</u>**

11- Iron(II) complexes containing a ferrocenyl framework attached to 2,2'-bipyrine or 1,10-phenanthroline subunits: formation of stable Febis(2,2'-bipyridine)-like and Fe-bis(1,10-phenanthroline)-like complexes.
A. Ion, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry, J. Pecaut, S. Menage and R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 3632.

12- Electrochemical and complexation studies of ferrocenyl-terpyridine and phenanthroline ligands.
J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry and R. Ziessel, *European J. of Inorg. Chem.*,2002, 692-698.

⌑ **<u>Depuis mon entrée au CNRS en tant que Chargée de Recherche</u>**

13- Study of Langmuir films containing carboxylic ionophores. Application to ISFET type structures for the detection of sodium and calcium.
S. Rochefeuille, C. Jimenez, S. Tingry, P. Seta, J.P. Desfours, *Materials Chemistry and Engineering C, Materials Science and Engineering*, C21 (2002) 43-46.

14- Fullerene membrane transport mediated by γ-cyclodextrin immobilised in poly (vinyl alcohol) films.
H. Eddaoudi, A. Deratani, S. Tingry, F. Sinan and P. Seta, *Polymer International*, 52 (2003) 1390-1395.

15*- Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A.
R. Tayeb, C. Fontas-Rigau, M. Dhahbi, S. Tingry and P. Seta, *J. Separation and Purification Technology*, 42 (2005) 189-193.

16- Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo and P. Seta, J. memb. Sci., 263 (2005) 96-102.

17- Carbon paste biosensor for phenol detection of impregnated tissue. Modification of selectivity by using α-Cyclodextrin-containing PVA membrane.
S. Tingry, C. Innocent, S. Touil, A. Deratani and P. Seta, *Materials Science and Engineering C*, 26 (2-3) (2006) 222-226.

18- Acoustic sensors for the control of liquid-solid interface evolution and chemical reactivity.
J.-Y. Ferrandis, S. Tingry, J. Attal and P. Seta, *Materials Science and Engineering C*, 26 (2-3) (2006), 218-221.

19- Selective pertraction of isomers using membranes having fixed cyclodextrin as molecular recognition sites.
S. Touil, S. Tingry, S. Boutchalla and A. Deratani, *Desalination* 193 (2006) 291-298.

20*- Preparation and characterization of α-cyclodextrin containing membranes. Application to the selective extraction of xylene isomers.

S. Touil, S. Tingry, J. Palmeri, S. Bouchtalla and A. Deratani, *Polymer* 460 (2005) 9615-9625.

21- Extraction liquide-liquide du chrome trivalent avec le Lasalocide A: application au transport du Cr(III) à travers une membrane liquide supportée.

R. Tayeb, S. Tingry, M. Dhabi et P. Seta, *J. Soc. Chim. Tun.* 7 (2005) 187-194.

22- Modification of microfiltration polypropylene membranes by allylamine plasma treatment. Influence of the attachment route on peroxidase immobilization and enzyme efficiency.

Z.-M. Liu, S. Tingry, C. Innocent, J. Durand, Z.-K. Xu and P. Seta, *Enzyme and Microbial Tech.* 39 (4) (2006) 868.

23- Alginate/carbon composite beads for laccase and glucose oxidase encapsulation: application in biofuel cell technology.

Z. Khani,C. Jolivalt, M. Cretin, S. Tingry and C. Innocent, *Biotechnol. Lett.* 28 (2006) 1779..

24*- Modification of porous carbon tubes with enzymes: application for biofuel cells.

K. Servat, S. Tingry, L. Brunel, S. Querelle, M. Cretin, C. Innocent, C. Jolivalt and M. Rolland, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 121.

25*- Oxygen transport through laccase biocathodes for a membrane-less glucose/O_2 biofuel cell.

L. Brunel, J. Denele, K. Servat, K.B. Kokoh, C. Jolivalt, C. Innocent, M. Cretin, M. Rolland and S. Tingry, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 331-336.

26*- Polymer inclusion membranes: the concept of fixed sites revised.

C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. Thominette, P. Roy, K. Steenkeste M.-P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz and P. Seta, *J. Memb. Sc.* on line (in press).

27- Electrode biomaterials based on immobilized laccase. Application for enzymatic reduction of dioxygen.

G. Merle, L. Brunel, S. Tingry, M. Cretin, M. Rolland, K. Servat, C. Jolivalt, C. Innocent and P. Seta, *Materials Science and Engineering C*, in press.

2. Publications dans Acte de Colloque sans comité de lecture

1- Selective extraction of xylene isomers by molecular recognition using cyclodextrin-containing membranes.

Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, and A. Deratani, *12th International Cyclodextrin Symposium*, 16-19 may 2004, Montpellier.

2- Membrane contactors for glucose/O_2 biofuel cell.

L. Brunel, S. Tingry, K. Servat, M. Cretin, C. Innocent, C. Jolivalt and M. Rolland, Desalination, 199 (1-3) (2006) 426.

3- Pertraction of xylene isomers using cyclodextrin-containing membranes: mass transport mechanism and modelling.

A. Deratani, S. Touil, J. Palmeri, S. Tingry and S. Bouchtalla, Desalination, 200 (2006) 103.

3. Conférences invitées

1- Elaboration de membranes à base de cyclodextrines. Application à la séparation sélective d'un mélange d'isomères en milieu aqueux.

Journée Matériaux Hybrides, Ecole doctorale Sciences et Santé le 25 octobre 2004, Université de Picardie

2- Biopiles à combustibles.

Formation « Membrane et Energie », Institut Européen des Membranes, 12-13 avril 2006

3- Development of bioelectrodes for biofuel cell applications.

4th France-China Workshop on "Surface electrochemistry of molecules of biological interest & biosensor applications", Céret 18-20/10/2006

4. Communications à des Congrès

🗣 Communications orales

1- Complexes cationiques du rhodium (III) : études électrochimiques, électropolymérisation et électrogénération de complexes métal-hydrure.

H. Cano-Yelo Bettega, J.-C. Moutet, S. Tingry, *Journées d'Electrochimie, 29 mai-01 juin 1995, Strasbourg*

2- Réactions de coordination dans des films électrogénerés de poly(pyrrole-2,2'-bipyridine ou 1,10-phénanthroline).

A Deronzier, J.-C. Moutet, S. Tingry, *Journées de la SFC, 19-20 septembre, Lyon*

3- Triarylamine adsorbed on nanoporous TiO_2 films studied with electrochemistry and electron spectroscopy.

3 meetings (Italie 1997, Angleterre 1997 et Irlande 1998) regroupant le Network du projet européen

4- Hydrogénation électrochimique énantiosélective catalysée par des complexes du rhodium contenant des ligands chiraux.

L. Yao Cho, S. Tingry, J.-C. Moutet, C. Duboic-Toia, S. Menage, *Journées d'Electrochimie, 1-4 juin 1999, Toulouse*

5- Selective membranes based on molecular recognition processes.

S. Tingry, S. Touil, S. Boutchtalla, P. Seta and A. Deratani, *Congrès International sur les Membranes et les Procédés (ICOM), Toulouse 7-12 juillet 2002*

6- Reactive membrane immobilizing biocatalysts by molecular recognition process. Electrochemical and photochemical coupling.

M. Amounas, S. Tingry, Z.-K. Xu, C. Innocent, P. Seta, *Congrès International sur les Membranes et les Procédés (ICOM), Toulouse 7-12 juillet 2002*

7- Synthesis and evaluation of PEO-based polyrotaxanes with variable cyclodextrin content.
Els Eeckhout, Sophie Tingry, André Deratani, Eric Goethals, and Filip Du Prez, *Supernet workshop, ESF, Strasbourg 22-23 novembre 2002*

8- Synthèse et caractérisation de polyrotaxanes comme agents structurants contenant des quantités variables de cyclodextrines.
Sophie Tingry, Els Eeckhout, André Deratani, Eric Goethals, Filip Du Prez, *6ème journée des Cyclodextrines, Montpellier, 30-31 janvier 2003*

9- Selective membranes based on molecular recognition processes.
R. Tayeb, S. Tingry, M. Dhahbi, P. Seta, *Network Young Membrains 5th, Barcelona, 2-3 octobre 2003*

10- Application de membranes contenant des cyclodextrines à la séparation des isomères du xylène.
S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, et A. Deratani, *8ème Journée Francophone du club Cyclodextrine, Nancy, 17-18 mars 2005*

11- Contacteurs électrochimiques membranaires pour l'élaboration de biopiles.
M. Cretin, S. Tingry, M. Rolland, C. Jolivalt, K. Servat et C. Innocent, *Journées d'électrochimie, 5-8 juillet 2005, Saint Malo*

12. Modification of porous carbon tubes with enzymes: application for biofuel cells.
K. Servat, S. Tingry, L. Brunel, S. Querelle, M. Cretin, C. Innocent, C. Jolivalt and M. Rolland, *7th EEE Toulouse, France, 3-5 octobre 2005*

13- Pertraction of xylène isomers using facilitated transport membranes containing grafted α-cyclodextrin.
S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, A. Deratani, *International Conference on Organic Membranes 2005, Seoul (Corée du Sud), 21-26 août 2005*

14- Membrane contactors for enzymatic reaction: application for biofuel cell.
P. Seta, C. Innocent, S. Tingry, M. Cretin, M. Rolland, C. Jolivalt, and K. Servat, *International Conference on Organic Membranes 2005, Seoul (Corée du Sud), 21-26 août 2005*

15- Enzymatic glucose/O_2 biofuel cell.

L. Brunel, S. Tingry, M. Cretin, M. Rolland, C. Jolivalt, K. Servat et C. Innocent. *Groupe Français Bioélectrochimie (GFB), Céret 5-7 avril 2006*

16- Membrane separator for Glucose/O_2 biofuel cell.

S. Tingry, K. Servat, L. Brunel, M. Cretin, C. Innocent, M. Rolland, C. Jolivalt.
Euromembrane 2006, Taormina (Italie) 24-28 septembre

17- Development of bioelectrodes for biofuel cell applications.

S. Tingry, *4th France-China Workshop on "Surface electrochemistry of molecules of biological interest & biosensor applications", Céret 18-20 septembre 2006*

18- Biomatériaux d'électrode pour la connexion d'enzymes.

Géraldine Merle, M. Rolland, S. Tingry, M. Cretin, C. Innocent, *Congrès Symposium Aldrich Jeunes Chercheurs (SAJEC) 16-18 octobre 2006, Ballaruc*

19-Biomatériaux d'électrodes pour la construction de biopiles.

G. Merle, L. Brunel, S. Tingry, M. Cretin, M. Rolland, C. Innocent, P. SETA, K. Servat, C. Jolivalt, *MADICA 2006, 5ème journées Maghreb-Europe : Les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs et Capteurs, Mahdia (Tunisie) 30 octobre – 1er novembre 2006*

20-Grafting of New derivatives of 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate diammonium) salt on the electrode. BioFuel cell application.

G. Merle, S. Tingry, M. Rolland, M. Cretin, C. Innocent, *Jornada de Quimica de Catalunya i Del Grand Sud Oest Francès, Barcelone, Espagne, 23-24 novembre 2006*

Communications par affiches

1- Complexes cationiques de rhodium contenant des ligands phosphorés : comportement électrochimique, électrocatalytique et électropolymérisation.

H. Cano-Yelo Bettega, J.-C. Moutet, S. Tingry, *Concoord-Gecom 94, 29 mai-2 juin 1994, Grenoble*

2- Hydrogénation électrocatalytique sur des films de polypyrrole substitués par des complexes polypyridiniques du rhodium.

S. Chardon-Noblat, I.M.F. DE Oliveira, J.-C. Moutet, S. Tingry, *Journées d'Electrochimie, 29 mai-01 juin 1995, Strasbourg*

3- Réactions de coordination dans des films électrogénérés de poly(pyrrole-2,2'-bipyridine ou 1,10-phénanthroline).

A. Deronzier, J.-C. Moutet, S. Tingry, *Journées d'Electrochimie, 29 mai-01 juin 1995, Strasbourg*

4- Nanoporous TiO_2 films - Molecular surface modified TiO_2 films-Displays.

M. Abrahamsson, N. Beermann, A. Hagfeldt, A. Henningsson, V. Aranyos, S. Tingry, K. Westermark, *Conférence à l'Université d'Uppsala, 4 octobre 1997*

5- Les ligands ferrocène-polypyridine : des récepteurs rédox pour la reconnaissance électrochimique de cations de métaux de transition.

M. Buda, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, S. Tingry, R. Ziessel, *Journées d'Electrochimie, 1-4 juin 1999, Toulouse*

6- Membrane liquide supportée (MLS) réactive pour l'élaboration d'un capteur d'éthylène.

S. Tingry, Z. Xu, J.M. Janot, A. Deratani, P. Seta, *Colloque MADICA Hammamet 28-30 octobre 2001.*

7- Synthesis and evaluation of PEO-based polyrotaxanes with variable cyclodextrin contents.

Els Eeckhout, Sophie Tingry, André Deratani, Eric Goethals, Filip Du Prez, *Meeting of the Belgian Polymer Group, Mons-Hainaut (Belgique) 16-17 mai 2002 and Polymer chemistry for the design of new materials, Ghent (Belgique) 19-20 septembre 2002*

8- Etude de membranes d'affinité pour le développement des procédés séparatifs.

R. Tayeb, S. Tingry, C. Fontas, *Journée Jeunes Chercheurs SFC Languedoc-Roussillon, 12-13 juin 2003, Montpellier*

9- Selective extraction of xylene isomers by molecular recognition using cyclodextrin-containing membranes.

S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, A. Deratani, *12th International Cyclodextrin Symposium, 16-19 may 2004, Montpellier*

10- Design and advanced characterization of polyrotaxanes with controllable α-cyclodextrin.

S. Tingry, A. Deratani, E. Eeckhout, F. Du Prez, *12th International Cyclodextrin Symposium, 16-19 may 2004, Montpellier*

11- Biocapteur à pâte de carbone pour la détection de phénols imbibés dans un tissu de viscose mimant le contact avec un tissu biologique.

S.Tingry, C. Innocent, A. Deratani et P. Seta, *4eme journées Magreb-Europe, « Les matériaux et leurs applications aux dispositifs et capteurs », 29/11-1/12/2004, Tunis (Tunisie)*

12- Capteurs acoustiques pour l'étude d'interfaces liquide - solide et de leur réactivité chimique.

J.-Y. Ferrandis, S. Tingry, J. Attal, P. Seta, *4eme journées Magreb-Europe, « Les matériaux et leurs applications aux dispositifs et capteurs », 29/11-1/12/2004, Tunis (Tunisie)*

13- Séparation d'isomères à l'aide de membranes contenant des cyclodextrines.

S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla et A. Deratani, *Applications industrielles des procédés membranaires en chimie et production d'énergie, Lyon, 13-14 juin 2005*

14- Mediated enzyme reactions for the development of bioelectrodes for biofuel cells application.

S. Tingry, L. Brunel, K. Servat, M. Rolland, M. Cretin, C. Jolivalt, and C. Innocent, *BES-ISE 2005: XVIII International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics - 3rd Spring Meeting Bioelectrochemistry, 19-24 juin 2005, Coimbra (Portugal)*

15- Preparation of catalytic membranes by immobilization of enzymes.

A. Gherrou, Zhen Mei Liu, S.Tingry , C. Innocent , Z.K. Xu and P. Seta, *International Conference on Organic Membranes (ICOM) 2005, Seoul (Corée du Sud), 21-26 août 2005*

16- Metal cation facilitated transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) embedding Lasalocid A and Aliquat 336 as carriers. How to interpret their respective efficiencies?

R. Tayeb, C. Fontas, S. Tingry, M. Dhahbi, M. Hidalgo and P. Seta, *International Conference on Organic Membranes 2005, Seoul (Corée du Sud), 21-26 août 2005*

17- Extraction of organic pollutants using facilitated transport membranes based on cyclodextrin immobilized in a polymer matrix.

S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, and A. Deratani, *Water Resources in Mediterranean Basin (WATMED 2), Marrakech (Morocco) 14-17 novembre 2005*

18- Cyclodextrin-containing membranes. Preparation, characterization and separation properties in liquid-liquid extraction.

S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, and A. Deratani, *Euromembrane 2004, 28 septembre – 1 octobre 2004, Hamburg, Allemagne*

19- Cd(II) transport mechanism across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) embedding Lasalocid A as carrier. How to interpret their respective efficiencies and solvent behaviours?

R. Tayeb, C. Fontas, S. Tingry, M. Dhahbi, M. Hidalgo and P. Seta, *Euromembrane 2004, 28 septembre – 1 octobre 2004, Hamburg, Allemagne*

20- Mediated enzyme reactions for the development of bioelectrodes for biofuel cells application.

S. Tingry, L. Brunel, K. Servat, M. Rolland, M. Cretin, C. Jolivalt, and C. Innocent, *Journée SFC « membranes biomimétiques »*, *8mars 2006, Montpellier*

21- Preparation of catalytic membranes by immobilization of enzymes.

A. Gherrou, Zhen Mei Liu, S.Tingry , C. Innocent , Z.K. Xu and P. Seta, *Workshop France Taiwan on membranes and their applicaions, 14-15 septembre 2006, Montpellier*

22- Pertraction of xylene isomers using cyclodextrin-containing membranes: mass transport mechanism and modelling.

André Deratani, Salah Touil, John Palmeri, Sophie Tingry, Sahib Bouchtalla, *Euromembrane 2006 Taormina (Italie) 24-28 septembre 2006*

23-Biomatériaux d'électrodes pour la construction de biopiles.

G. Merle, L. Brunel, S. Tingry, M. Cretin, M. Rolland, C. Innocent, P. Seta, K. Servat, C. Jolivalt, *5èmes Journées Maghreb-Europe, Les matériaux et leurs applications aux dispositifs capteurs, Madica 2006, Mahdia, Tunisie, 30 Octobre – 1er Novembre 2006.*

Activités scientifiques

RÉSUMÉ des travaux sur les nouveaux matériaux moléculaires

L'ensemble des travaux, développé avant mon intégration au CNRS, a concerné l'**élaboration de matériaux moléculaires** par immobilisation irréversible d'espèces moléculaires à la surface d'électrodes classiques (métaux nobles, carbone, oxydes conducteurs ou semi-conducteurs). Les électrodes ainsi obtenues possèdent des propriétés spécifiques liées aux espèces moléculaires. Plus précisément, mes activités de recherche ont concerné la préparation de nouveaux matériaux moléculaires d'électrodes appliqués à l'électrocatalyse, à la réalisation de systèmes « intelligents » (fenêtres électrochromes, cellules solaires) et à la détection d'espèces chimiques en solution.

1. Matériaux moléculaires à propriétés électrocatalytiques

◈ Objectif

La modification de surface d'électrodes par des films de polymères fonctionnalisés par des catalyseurs, tels que des métaux de transition, est une technique efficace pour élaborer des électrodes moléculaires présentant des propriétés électrocatalytiques. Une application de ces matériaux est l'électrogénération d'hydrogène et l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) à l'échelle préparative de composés organiques insaturés en milieu aqueux (voir schéma 1). L'hydrogène chimisorbé E(H) est généré par réduction électrochimique de l'eau in situ à la surface d'une électrode à faible surtension d'hydrogène. L'hydrogène E(H) réagit avec le substrat organique adsorbé E(S) pour former le composé SH_2. L'ajustement du potentiel électrique à l'électrode permet de contrôler la quantité d'hydrogène. Par rapport à l'hydrogénation électrocatalytique en phase homogène, l'immobilisation des complexes à la surface d'électrodes permet d'utiliser une faible quantité de catalyseurs.

$$E \xrightarrow{H^+, e^-} E(H) \qquad E(H) \xrightarrow{H^+, e^-} E + H_2$$

Electrogénération d'hydrogène

$$\mathbf{E \xrightarrow{H^+, e^-} E(H)}$$

$$\mathbf{E \xrightarrow{S} E(S) \xrightarrow{2\,E(H)} E(SH_2)}$$

$$\mathbf{E(SH_2) \longrightarrow E + SH_2}$$

Hydrogénation électrocatalytique

Schéma 1 : Mécanisme d'électrogénération d'hydrogène et d'hydrogénation électrocatalytique d'un substrat S.

Dans le cadre de ma thèse, des matériaux ont été élaborés à partir d'électrodes de carbone modifiées par des films de polypyrrole contenant des complexes polypyridiniques de rhodium. Ces matériaux ont été réalisés par la technique d'électropolymérisation qui consiste à polymériser à la surface de l'électrode à potentiel constant un dérivé pyrrole en solution. L'électropolymérisation anodique du pyrrole conduit à la formation de radicaux cations conduisant à l'obtention d'une chaîne polymère insoluble. Cette technique permet de déposer des multicouches de complexes dont l'épaisseur peut être contrôlée par coulométrie, et de réaliser des films conducteurs électriques, stables, adhérents et fonctionnalisés.

Mon objectif a donc été de caractériser en détails les propriétés électrochimiques de ces matériaux et de les appliquer à l'hydrogénation électrocatalytique de substrats organiques insaturés en solution aqueuse.

◊ Résultats

1. Mise en œuvre et caractérisation des matériaux

Dans un premier temps, j'ai synthétisé des complexes à base de rhodium du type $[Rh(Cl)_2(L)_2]^+$ contenant des ligands pyridiniques. Des cathodes moléculaires à partir de ces complexes ont été réalisées, caractérisées par électrochimie et testées en HEC en composés organiques insaturés. L'originalité de ce travail a été d'augmenté la stabilité de ces matériaux d'électrode par rapport à ceux décrits dans la littérature contenant des ligands bipyridiniques substitués par des groupes carboxy-ester sensibles à l'hydrolyse. Pour cela nous avons synthétisé les ligands L_1 et L_2 = 2,2'bipyridine ou 1,10-phénanthroline constitués de chaînes alkyles (voir schéma 2) pour lier le complexe de rhodium à la matrice polypyrrolique. Nous avons réalisé par voltampérométrie

cyclique une étude systématique et détaillée des caractéristiques électrochimiques des complexes en solution et sous forme de matériaux d'électrode C/$[Rh(Cl)_2\ (L)_2]^+$.

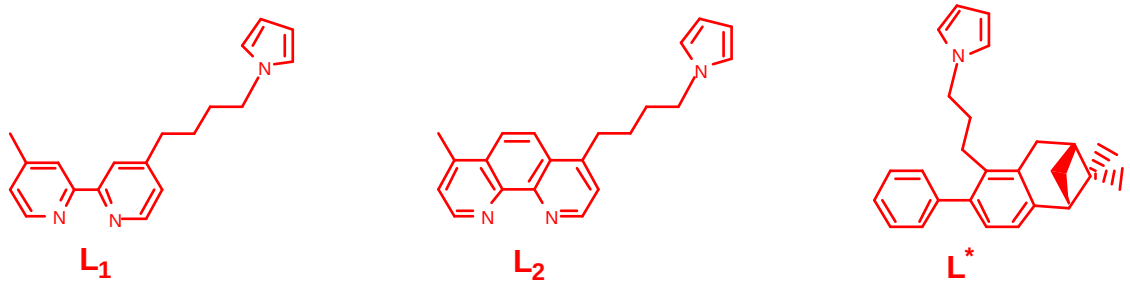


Schéma 2: Ligands bipyridiniques substitués par un groupe pyrrole

La figure 1 présente le comportement électrochimique obtenu par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile d'un matériau type contenant le ligand L_1. Dans la région des potentiels négatifs, le matériau est caractérisé par un pic intense et fin dû à la réduction biélectronique du centre métallique $Rh^{III} \rightarrow Rh^{I}$. Les deux vagues à des potentiels plus négatifs correspondent aux deux réductions réversibles et monoélectroniques centrés sur le ligand L_1 conduisant aux espèces $[Rh(L_1)(L_1^{\cdot -})]^0$ et $[Rh(L_1^{\cdot -})_2]^-$. Lors du balayage retour, la réoxydation du centre métallique s'accompagne de la recoordination de deux ions chlorures ou de deux molécules de solvant à des potentiels positifs. Ce pic s'additionne au pic d'oxydation du polypyrrole.

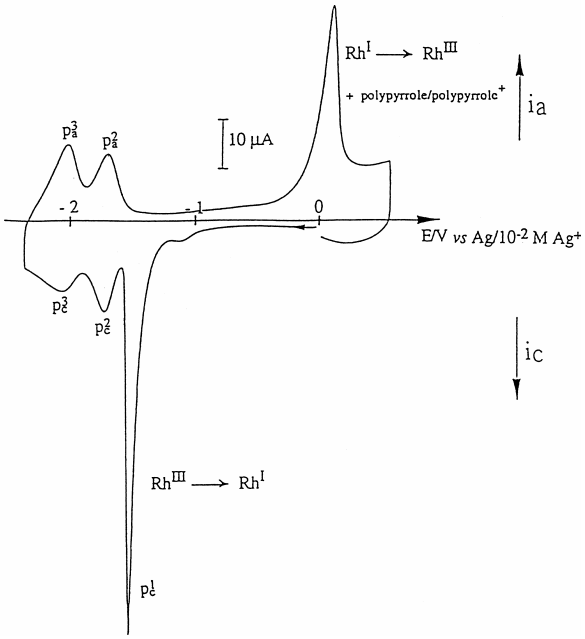


Figure 1 : Courbe de voltammétrie cyclique du matériaux C/$[Rh(Cl)_2(L_1)_2]^+$ dans l'acétonitrile, 0.1M perchlorate de tétra-*n*-butylammonium, vitesse de balayage = 100 $mV.s^{-1}$.

2. Application en HEC

Ces matériaux d'électrode C/$[Rh(Cl)_2(L)_2]^+$ présentent en milieu aqueux ou basique un courant catalytique stable à partir de -1.3V *vs* Ag/AgCl qui est le potentiel correspondant à la réduction du centre métallique $Rh^{III} \rightarrow Rh^{I}$.

Ces matériaux ont été appliqués à l'HEC de substrats organiques insaturés [1]. Comme substrats tests, nous avons utilisé des cyclohexanones, des cyclohexénones diversement substituées et la carvone en milieu basique (pH 8-9) à -1.4V *vs* Ag/AgCl. Les résultats ont montré que les produits hydrogénés sont obtenus avec des rendements chimiques quantitatifs et de bons rendements électriques (50 à 80 %). D'autre part, des nombres de cycles catalytiques (rapport nombre de moles de produit hydrogéné/nombre de moles de complexe) élevés de l'ordre de 5000 ont pu être atteints sans perte appréciable de l'activité catalytique des électrodes. Les résultats ont mis en évidence également une efficacité et une sélectivité des films de polymères plus importantes par rapport à ceux de la littérature contenant des ligands avec des groupes esters plus sensibles à l'hydrolyse. Par exemple, la carvone a été hydrogénée quantitativement en dihydrocarvéol (schéma 3) avec des rendements électriques de 60% (nombre de moles de produit hydrogéné/nombre de moles d'électrons consommés). D'après la littérature, l'hydrogénation de la carvone n'avait conduit qu'à un mélange 50/50 en dihydrocarvone et dihydrocarvéol.

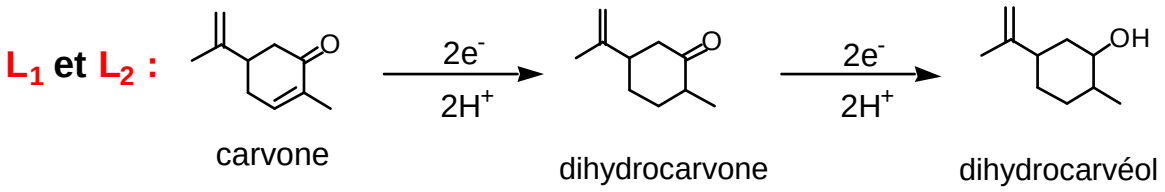


Schéma 3: Hydrogénation de la carvone par les matériaux C/$[Rh(Cl)_2(L)_2]^+$ avec L = L_1 ou L_2

3. Mise en évidence du mécanisme d'HEC

D'après la littérature, il a été postulé que lors du cycle catalytique correspondant au mécanisme de ce type d'HEC, les composés organiques insaturés interagissent fortement avec une forme catalytiquement active de ces complexes. Une espèce intermédaire hydrure {Rh-H} a donc été proposée (schéma 3) dont la participation n'a jamais pu être prouvée par une méthode spectroscopique telle que la RMN ou l'IR. Cette espèce serait formée par électroréduction du complexe en présence d'une source de protons.

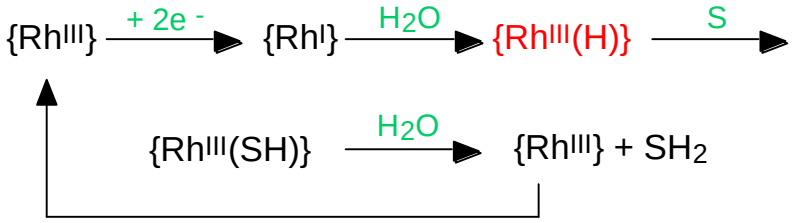


Schéma 3: Cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation électrochimique de substrats organiques insaturés catalysée par un complexe de Rh^{III}

Nous avons réussi à mettre en évidence une telle espèce avec la synthèse de nouveaux complexes du type $[Rh^{III}(X)(Y)(L)(P)_2]^+$ (P = phosphine tertiaire) avec X et Y = H ou Cl [2]. L'étude électrochimique et la RMN de ces complexes ont prouvé l'électrogénération des complexes hydrure à partir des complexes chlorure correspondants en présence de traces d'eau ou d'acide formique (1 mM). L'activité électrocatalytique de ces matériaux d'électrode vis-à-vis de l'hydrogénation de substrats organiques a été démontrée, ce qui a confirmé également la participation d'intermédiaires hydrure comme il a été postulé dans le mécanisme de l'HEC.

4. HEC énantiosélective

Un résultat préliminaire mais significatif de cette recherche a été la démonstration que des complexes contenant des ligands chiraux L* (schéma 2) sont capables de catalyser, en phase homogène et supportée, l'HEC énantiosélective de cétones prochirales (schéma 4). Ce résultat a été le premier exemple d'électrocatalyse asymétrique sur un matériau d'électrode C/$[Rh(Cl)_2(L^*)_2]^+$ modifié par un catalyseur chiral moléculaire [6].

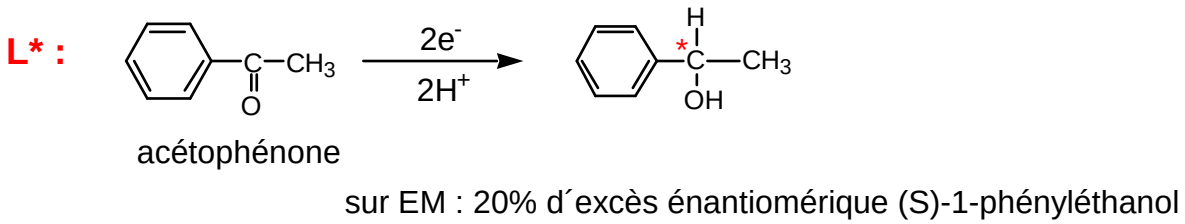


Schéma 4: Hydrogénation de l'acétophénone par le complexe $[Rh(Cl)_2(L^*)_2]^+$

◊ Production scientifique

Dans le cadre de ma thèse, les résultats obtenus sur la réalisation de matériaux moléculaires à propriétés électrocatalytiques ont conduit à la rédaction des 6 publications listées page 7.

2. Matériaux moléculaires à propriétés électro et photochromiques

◈ Objectif

D'autres types de matériaux moléculaires peuvent être réalisés par incorporation de phases condensées dans des assemblages moléculaires, capables d'exprimer une fonction particulière. C'est le cas de systèmes dits « intelligents » tels que des fenêtres électrochromes et des cellules solaires. En fonction de la nature des assemblages moléculaires, les systèmes possèdent des propriétés électrochimiques (transfert d'électrons) ou photochimiques (transfert d'énergie). Dans le cadre d'un programme européen intitulé *"chimie hétérosupramoléculaire"*, de tels systèmes ont été élaborés par modification de films transparents nanocrystallins de TiO_2 par des colorants du type triarylamine ou complexes de ruthénium. Les particules de TiO_2 ont été choisies pour leur surface spécifique élevée et leur conductivité électronique. Au cours de mon stage postdoctoral débuté à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et poursuivi à l'Université d'Uppsala, mon activité a concerné l'étude du comportement électrochimique et le mécanisme de transfert des électrons de ces systèmes.

◈ Résultats

1. Réalisation de fenêtres électrochromes

Un système électrochromique a été réalisé par adsorption de monocouches de triarylamine phosphonée sur des films nanocrystallins de TiO_2. En fonction du potentiel électrique appliqué, ces films d'un bleu intense à l'état oxydé deviennent très rapidement incolores à l'état réduit (figure 2).

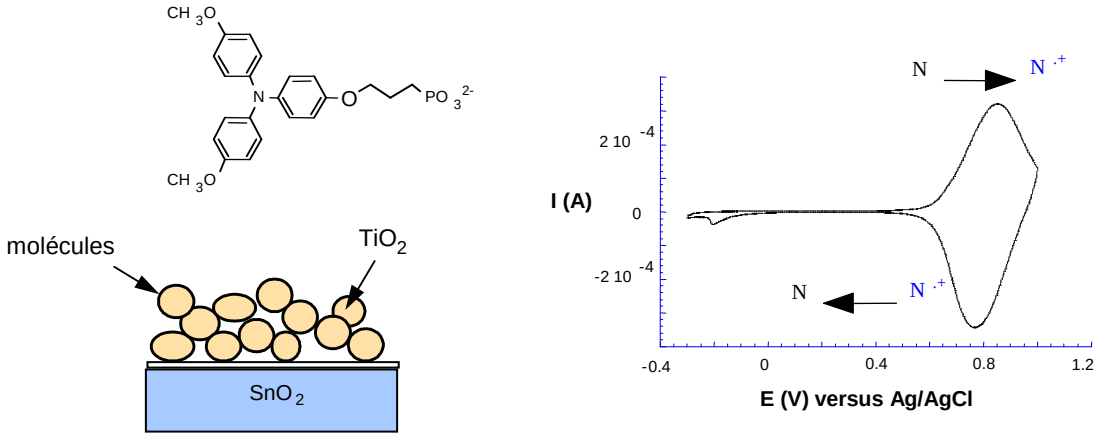


Figure 2 : Voltammétrie cyclique de molécules de triarylamine phosphonée adsorbées sur des films nanocrystallins de TiO_2 dans carbonate de propylène 0.2M + tetrabutylammonium triflate.

L'étude spectro-électrochimique et électrochimique de ces électrodes a permis de préciser le mécanisme de transfert d'électrons à l'intérieur des films. Les résultats ont montré qu'il n'y a pas de transfert d'électrons à travers le semiconducteur TiO_2, les molécules d'amine étant oxydées entre elles à la surface de l'électrode par transport latéral d'électrons [7] (schéma 5). Une nouvelle technique permettant de coupler l'XPS et l'électrochimie *in-situ* a été utilisée pour étudier la structure électronique de ce matériau et confirmer le mécanisme de transfert d'électrons. Cette méthode a permis de caractériser les films dans leur état oxydé, qui présentent en particulier deux pics centrés sur l'azote correspondant respectivement à la quantité de molécules oxydées et non oxydées dans la monocouche. L'influence de la nature de l'électrolyte et de l'épaisseur des films de TiO_2 sur la quantité de molécules oxydées a été démontrée [10].

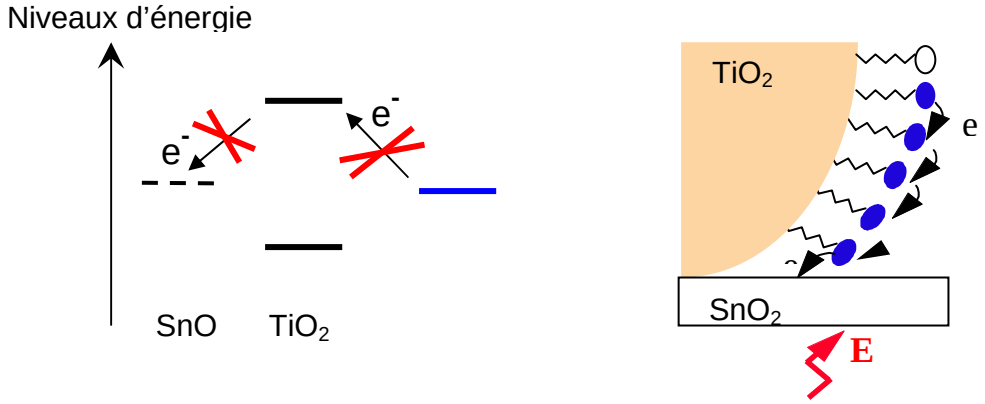


Schéma 5: Mécanisme de transfert d'électrons de molécules triarylamine phosphonée adsorbées à la surface de films nanocrystallins de TiO_2.

2. Réalisation de cellules solaires

Un comportement similaire a été observé avec des films nanocrystallins de TiO_2 modifiés par adsorption de complexes de Ru^{II} (schéma 6) contenant des ligands bipyridiniques substitués par des groupes carboxy-esters.

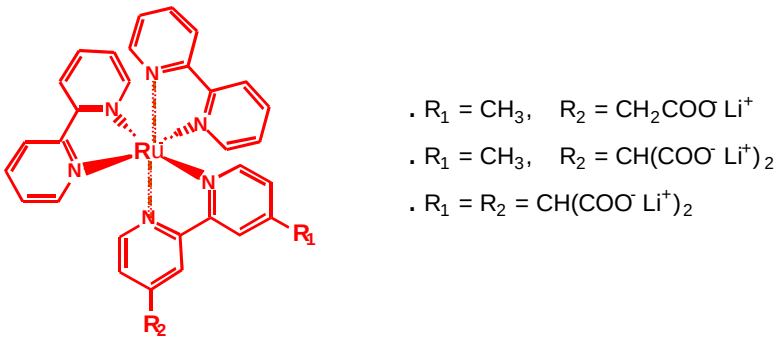


Schéma 6: Complexes de Ru^{II} contenant des ligands bipyridiniques substitués par des groupes carboxy-esters.

Ces matériaux sont impliqués dans la réalisation de cellules solaires [7, 10]. Ces systèmes convertissent directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un semi-conducteur de charges électriques positives (trous) et négatives (électrons). Dans notre système, ce sont les complexes de ruthénium qui sont excités sous l'effet de la lumière et transfèrent leurs électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2. Les études électrochimiques et photochimiques menées sur ces matériaux, ont mis en évidence l'influence de la densité et de la nature des groupes carboxy-esters des complexes de Ru* sur le transfert d'électrons.

Ces matériaux d'électrodes ont été appliqués avec succès à la réalisation de cellules solaires. Des valeurs d'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) de 50% ont été obtenues. Ces valeurs sont influencées par la présence du groupement méthylène, entre la pyridine et le carboxylate, qui affaiblit la conjugaison entre le centre métallique Ru et le semi-conducteur.

◈ Production scientifique

Dans le cadre de mon stage postdoctoral, les résultats obtenus ont conduit à la rédaction de 4 publications, notées [7-10] dans la liste des publications à comité de lecture.

3. Matériaux moléculaires à propriétés complexantes

◈ Objectif

J'ai également collaboré à des travaux dont l'objectif a été de mettre en oeuvre des matériaux moléculaires d'électrode à partir de récepteurs rédox possédant des propriétés de complexation pour les appliquer à l'élaboration de capteurs électrochimiques. L'idée était de faire par cette voie de la reconnaissance électrochimique d'espèces chimiques. Une propriété facilement détectable et mesurable en temps réel est l'activité rédox. Ceci explique l'intérêt que connaissent actuellement les récepteurs moléculaires possédant un centre rédox actif proche d'un centre de complexation. L'interaction sélective d'une espèce chimique neutre ou chargée, organique ou inorganique, peut être détectée par électrochimie grâce à des interactions spécifiques entre le site récepteur et le site rédox à travers l'espace ou diverses liaisons. Il en résulte des perturbations significatives du signal électrochimique (schéma 7).

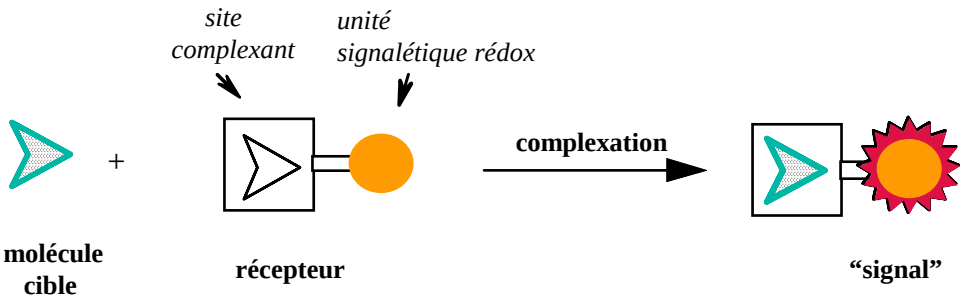


Schéma 7 : Reconnaissance d'un substrat par un "récepteur moléculaire rédox"

Dans le cadre de mon année d'ATER, ma participation n'a concerné que le début du projet qui concernait la synthèse de récepteurs rédox et l'étude en solution de leur propriété de reconnaissance électrochimique vis-à-vis de cations métalliques.

◈ Résultats

Ces récepteurs moléculaires ont été élaborés (figure 3) par assemblage d'un groupe rédox (du type ferrocène) et de sites complexants (1,1'-bis carboxyester phénanthroline ou 1,1'-bis carboxamide bipyridine) capables de reconnaître des ions de métaux de transition. Le groupe ferrocène a été choisi en raison de sa stabilité chimique, de ses possibilités de fonctionnalisation et de ses caractéristiques rédox très sensibles aux contraintes stériques et électriques dans son environnement. Les propriétés de reconnaissance électrochimique de ces récepteurs rédox vis-à-vis d'une série de métaux de transition (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) en solution ont été étudiées

par voltampérométrie. Deux situations ont été rencontrées selon la nature du groupement complexant et du cation métallique considéré: soit l'apparition à des potentiels plus positifs d'une nouvelle vague voltampérométrique liée à l'électroactivité du centre rédox du récepteur complexé, soit un déplacement progressif de la vague voltampérométrique du centre rédox du récepteur dont l'ampleur finale dépend également du couple récepteur-cation métallique. Dans le cas de la complexation des ions Ni^{2+} (figure 3), il a été observé une perturbation significative du signal électrochimique du groupe ferrocène. Cette perturbation est due à la fois à des interactions sélectives entre les ions Ni^{2+} et le site de complexation phénanthroline, et à des interactions spécifiques entre le ferrocène et le site complexant [12].

La stoechiométrie des complexes formés entre le ligand rédox et les cations métalliques a également été mise en évidence par des mesures spectrophotométriques dans le domaine d'absorption UV-visible.

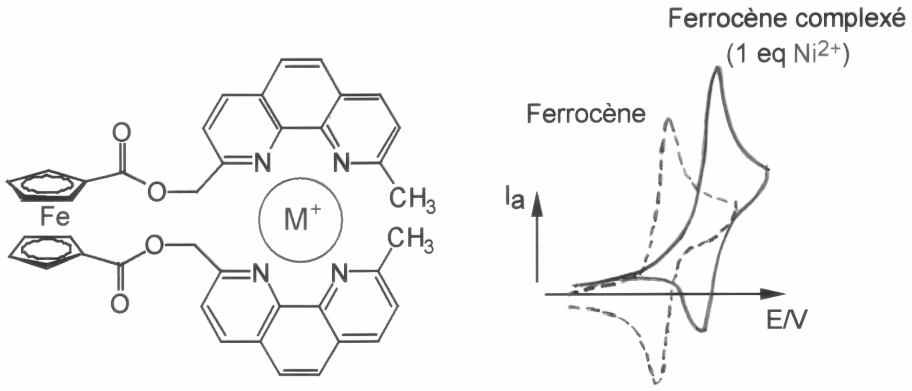


Figure 3 : Complexation et reconnaissance électrochimique de cations de métaux de transition Ni^{2+} par un récepteur moléculaire à base d'un ferrocène-phénantroline.

La poursuite de ce projet à laquelle je n'ai pas contribué devait concerner la synthèse de récepteurs électropolymérisables puis la mise en œuvre de matériaux moléculaires dérivés par ces récepteurs rédox afin de les appliquer à l'élaboration de nouveaux capteurs électrochimiques.

◈ Production scientifique

L'ensemble de mes travaux sur la réalisation de matériaux moléculaires à propriétés complexantes a fait l'objet de 2 publications [11-12].

RÉSUMÉ des travaux sur les matériaux bio-inspirés

Par la suite, mon intégration au CNRS au sein de l'équipe « Interfaces et Membranes Bioinspirées » à l'Institut Européen des Membranes, m'a conduit à orienter mes travaux scientifiques vers de nouvelles thématiques sous la direction de P. Seta. J'ai élaboré des **membranes et des matériaux bio-inspirés,** c'est-à-dire des systèmes artificiels qui s'inspirent des principes similaires ou voisins du monde du vivant. Ces matériaux ont été conçus afin de développer des procédés biotechnologiques pour des applications potentielles dans les secteurs de l'environnement et de l'énergie.

Les membranes sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications industrielles, soit pour valoriser ou épurer les composants d'un mélange, soit pour contrôler sélectivement les échanges de matière entre des milieux différents. Elles sont en général faciles à mettre en œuvre et souvent capables de remplacer en une seule étape de séparation plusieurs étapes successives de procédés moins sophistiqués. En ce qui concerne les procédés séparatifs en milieu liquide, les membranes actuelles séparent ou extraient des espèces soit par interactions électrostatiques (membranes ioniques), soit par exclusion de taille (membranes d'ultrafiltration). Les tendances actuelles concernent le développement de membranes à reconnaissance moléculaire qui sont perméables seulement aux espèces reconnues par des cibles moléculaires incorporées dans la membrane. Les espèces ne sont plus séparées qu'en fonction de leur taille ou de leur charge.

Une grande partie de mes travaux dans le domaine des membranes concerne le développement de ces **membranes d'affinité**. Ces membranes basées sur des principes de reconnaissance ioniques ou moléculaires facilitent et rendent plus sélectifs les processus de transport. Dans le cas de mes recherches, ces membranes ont été appliquées au traitement de milieux aqueux chargés en cations métalliques (Cd(II), Pt(IV)) ou en molécules organiques faiblement solubles (xylène).

D’autre part, depuis 3 ans, dans le cadre d’un projet ACI « jeunes chercheuses & jeunes chercheurs », j’anime une nouvelle thématique sur les **biopiles** qui sont des systèmes capables de convertir de l’énergie chimique en énergie électrique à partir de catalyseurs enzymatiques. L’enjeu scientifique de ces systèmes est d’élaborer des dispositifs dont la puissance et la taille seront compatibles avec une utilisation comme source d’énergie implantable dans l’organisme, ou capable d’alimenter des micromachines (micro-pompes), des systèmes autonomes de suivi de qualité par mesure in-situ. L’étude a concerné l’élaboration d’une biopile à glucose/O_2, basée sur la réactivité et la spécificité de deux enzymes, la laccase et la glucose oxydase (GOD). A la cathode, la laccase catalyse la réduction de l’oxygène et à l’anode, la GOD catalyse l’oxydation du glucose en gluconolactone en présence de médiateurs rédox spécifiques. Nous avons introduit pour aboutir à cette réalisation de biopile des concepts d’immobilisation aux électrodes à la fois des catalyseurs et des médiateurs redox, inspirés de ceux mis en œuvre dans le développement de capteurs chimiques bioenzymatiques.

1. Membranes d'affinité à transport facilité

Le mode de fonctionnement des membranes artificielles à transport facilité est calqué sur celui des membranes biologiques dans lesquelles la présence de molécules de transport, de protéines spécifiques ou de canaux moléculaires assure les échanges avec le milieu extérieur. Le mécanisme de transport de ces membranes contenant des sites complexants repose sur des propriétés de reconnaissances ionique ou moléculaire. Le passage des espèces à travers la membrane est facilité par rapport à leur simple diffusion (voir schéma 1). Il existe des membranes à transport facilité passif (extraction partielle) ou à l'inverse actif (extraction totale).

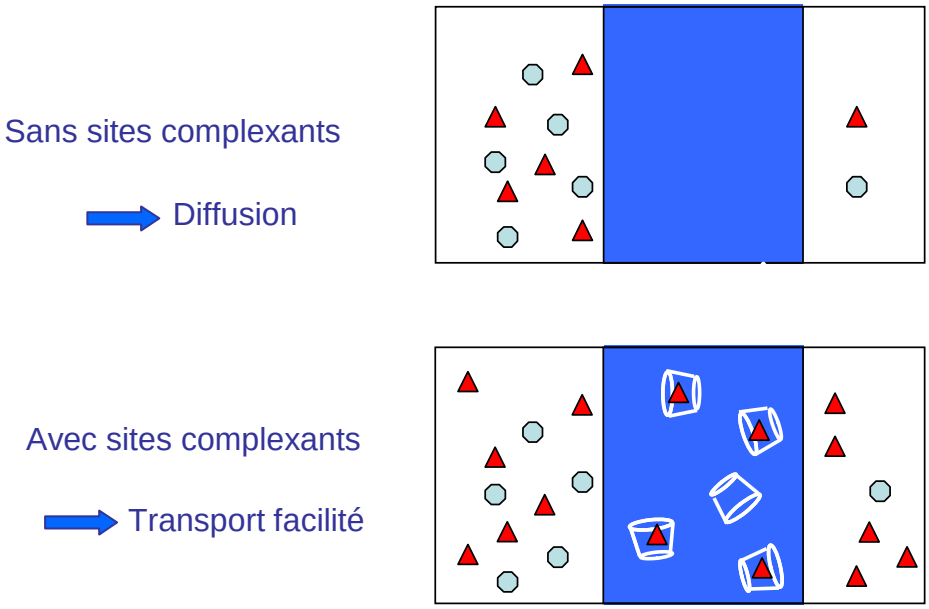


Schéma 1 : Mécanisme de transport facilité à travers une membrane

Les membranes d'affinité occupent une place qui demeure encore plutôt prospective à côté des membranes de filtration et échangeuse d'ions. Leur sophistication (difficultés d'élaboration et coût élevé) assortie à leur stabilité encore mal maîtrisée ont jusqu'ici limité leur intérêt dans le monde de l'industrie. Elles représentent pourtant une voie incontournable d'amélioration de la sélectivité de séparation de part leurs propriétés de reconnaissance plus spécifique.

1.1. Membrane liquide supportée et membrane plastifiée

Les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP) sont deux familles de membranes d'affinité contenant des complexants spécifiques appliquées à la séparation et à la récupération de cations métalliques. Ces membranes sont potentiellement utilisables dans le traitement des effluents et des rejets industriels, où les ions métalliques le plus souvent toxiques sont différenciés aussi par leur nature et pas seulement par leur charge ou leur taille. Ces systèmes sont maintenant considérés comme des systèmes simples, propres et non consommateurs d'énergie, car seules des forces chimiques gèrent les transports membranaires.

Les MLS sont constituées d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique non miscible à l'eau, et contenant des agents complexants. La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Le mécanisme de transport à travers une MLS entre une phase source et une phase réceptrice a été largement étudié. Il peut être décrit par une combinaison de trois processus simultanés basés sur la diffusion des espèces à travers la membrane (schéma 2): 1) la complexation interfaciale de l'ion métallique par le complexant dans la phase membranaire, 2) la diffusion du complexe formé à travers la membrane, 3) la décomplexation de l'ion métallique à l'interface entre la phase membranaire et la phase aqueuse réceptrice.

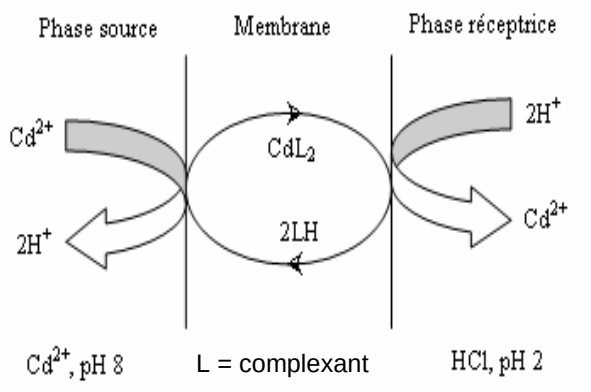


Schéma 2 : Mécanisme de transport des ions métalliques Cd(II) à travers une MLS contenant un complexant L.

Les flux et les sélectivités membranaires pour un ion considéré dépendent de la nature du complexant, de sa concentration, et de ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de

complexation et de décomplexation. Le partage de l'ion, la mobilité du complexe formé dans la phase organique, la viscosité et le pH du solvant, les vitesses d'agitation des phases et la température peuvent aussi influencer l'efficacité du transport.

Le flux membranaire, *J*, pour un ion considéré est défini par le nombre d'ions transportés par unité de temps et de surface :

$$J = \frac{1}{S}\left(\frac{dn}{dt}\right)$$

Où S est la surface effective de la membrane (en m^2) et n la quantité d'ions transportée dans la phase réceptrice (en mole).

Cependant, les MLS souffrent d'un manque de stabilité mécanique et même chimique pour être largement adoptées au niveau industriel. Elles sont considérées comme des systèmes à durée de vie limitée, comparées aux membranes minérales, polymères poreuses et même denses de filtration. Pour améliorer la stabilité des MLS, le moyen le plus utilisé qui a été étudié ces dix dernières années est la synthèse de membranes polymères d'inclusion ('Polymer Inclusion Membrane' (PIM)) dites encore membranes polymères plastifiées (MPP) ('Polymer Plasticized Membrane' (PPM)). Les MPP se composent d'un polymère thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des ions. Les MPP ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, et elles ont montré une efficacité comparable aux MLS, avec en plus une stabilité, c'est-à-dire une durée de vie accrue des performances de transport. Le chlorure de polyvinyle (PVC), le triacétate de cellulose (TAC), les dérivées de cellulose, en présence de plastifiant, sont parmi les polymères capables de piéger les molécules de complexant en raison de leur caractère presque gel. Le plastifiant utilisé est souvent le solvant classique de la phase organique liquide supportée qui remplit les pores de la matrice polymère dans une MLS.

Bien qu'une MPP ait une viscosité interne supérieure à celle d'une MLS, il a été montré que les flux à travers les deux types de membranes sont comparables, voire même plus élevés dans certains cas à travers les MPP. Cependant, une comparaison de leur efficacité de transport respective est difficile parce que les expériences décrites dans les travaux publiés ont été réalisés dans des conditions très spécifiques et les paramètres physico-chimiques du système membranaire comme l'épaisseur de la membrane, la concentration du transporteur, la surface membranaire active, n'ont en général pas toujours été clairement mentionnés. Dans tout les cas, la bonne stabilité des MPP comparée aux MLS reste l'un des points forts de ces systèmes. Une controverse s'est installée dans la littérature concernant le mécanisme de transport des ions métalliques à travers une MPP. Les auteurs travaillant dans ce champ de recherche ont proposé deux

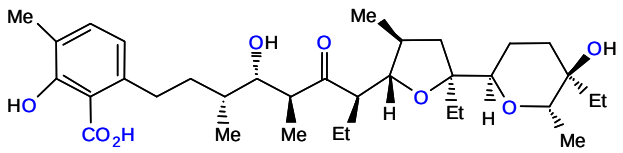
mécanismes de transport différents: d'une part, un transport contrôlé par la diffusion classique du complexe métal-complexant à travers la membrane, et d'autre part un processus de migration, c'est-à-dire un transport par saut entre sites fixes de complexation ('fixed-site jumping') écartant toute idée de comportement diffusif dans la phase organique intégrée au polymère.

◊ Objectif

Dans le cadre d'une thèse en cotutelle avec la Tunisie et d'une collaboration avec l'Université de Girone (Espagne), nous avons entrepris de faire une comparaison d'efficacité d'un même transporteur entre les MLS et les MPP, afin de mettre en évidence le mécanisme de transport régissant le fonctionnement des MPP. Dans le but d'avoir une idée plus claire sur les aspects mécanistiques mis en jeu, les MPP ont été caractérisées par des techniques classiquement utilisées, mais aussi en faisant appel à des techniques moins conventionnelles pour l'étude des membranes comme la Spectroscopie Raman, l'Absorption IR lointain et la corrélation des fluctuations de fluorescence. Les deux dernières techniques, assez sensibles aux interactions moléculaires faibles, se sont avérées irremplaçables pour comprendre la nature physique de la phase polymère plastifiée en présence des complexants. La fluorescence quant à elle sensible au mouvement moléculaire de diffusion s'est avérée aussi très pertinente.

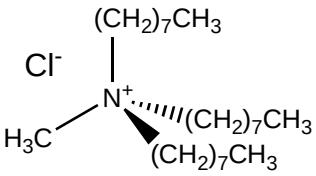
Nous avons étudié l'extraction et le transport des ions Cd(II) [15] et Pt(IV) [16] à partir de solutions aqueuses par des complexants de nature chimique différente. Notre choix s'est porté sur le Lasalocide A, un polyéther carboxylique cristallin à température ambiante capable de complexer les ions Cd(II) par coordination avec les atomes d'oxygène.

Lasalocid A

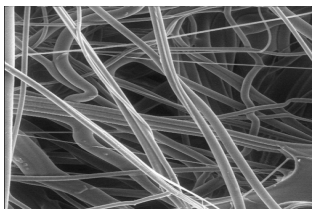


Nous avons également choisi l'Aliquat 336, un sel d'ammonium quaternaire liquide à température ambiante à l'inverse du Lasalocid, qui est connu pour complexer les ions Pt(IV) par interactions électrostatiques.

Aliquat

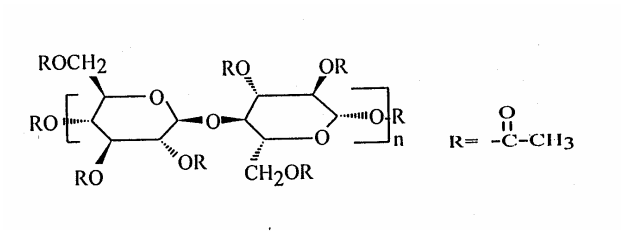


Les MLS ont été obtenues en stabilisant dans un support polymère poreux commercial, du type polypropylène, une solution de complexant spécifique dans un solvant organique hydrophobe.

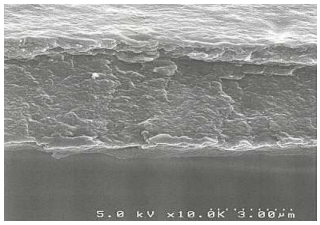


Structure du support polypropylène

Les MPP ont été obtenues en mélangeant un polymère thermoplastique, le triacétate de cellulose, un plastifiant et le complexant spécifique solubilisé dans du chloroforme. Le complexant après évaporation du chloroforme est piégé par le plastifiant et le polymère ce qui confère une meilleure stabilité de ces membranes au cours du temps. Les MPP ont en apparence une structure dense comme représentée ci-dessous :



Triacétate de cellulose



Structure en coupe de la PPM (image MEB)

Les expériences de transport ont été réalisées à l'aide d'une cellule à 2 compartiments contenant une solution source avec les espèces à séparer et une solution réceptrice (schéma 3). La membrane a été placée au centre de la cellule et maintenue au contact des deux solutions.

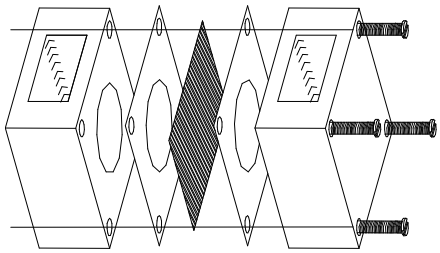


Schéma 3: Représentation schématique d'une cellule de transport

◊ Résultats

Le mécanisme de transport à travers une MPP a été « revisité » en tenant compte des paramètres affectant le flux de transport à travers ce type de membrane, tels que la concentration en transporteur, la nature chimique du plastifiant et la température. La nature des constituants et leurs proportions relatives sont vraisemblablement les paramètres qui déterminent l'organisation d'une MPP, et tout particulièrement sa structure interne. Une comparaison d'efficacité (en termes d'intensité des flux d'ions métalliques transportés) entre les MLS et MPP a été effectuée sur la base d'un modèle de normalisation des flux. Le protocole de normalisation proposé tient compte de la différence de porosité, d'épaisseur, de tortuosité et des nombres de moles de complexant différents entre les deux systèmes.

1. Influence des paramètres de composition

En fonction de la concentration en complexant, les deux systèmes présentent un comportement assez différent (figure 1 : exemple dans le cas du transport de Cd^{2+} par le complexant Lasalocid A).

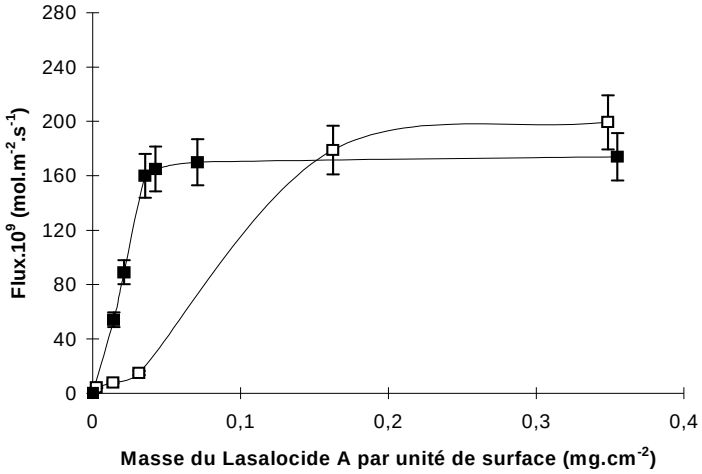


Figure 1 : Flux expérimentaux de Cd^{2+} à travers une MLS (■) et une MPP (□), normalisés en fonction de la masse de Lasalocide A par unité de surface membranaire. T = 25±1 °C.

La MLS révèle un flux significatif à des faibles concentrations de complexant. Ce flux atteint un plateau vers les fortes concentrations en complexant. Le fait que le flux de transport d'ions à travers une MLS n'augmente plus à partir d'une valeur caractéristique est généralement expliqué par une augmentation de la viscosité de la phase organique membranaire et/ou une saturation de la concentration de molécules de complexant présentes aux interfaces de la membrane. Ce comportement caractéristique de la MLS n'est pas celui qui prévaut dans le cas des

MPP. Au contraire, la MPP ne fait apparaître un flux significatif qu'à partir d'un seuil de concentration en complexant. Cependant pour des concentrations en complexant élevées, les flux générés par les MPP continuent à augmenter et atteignent une valeur quelque peu supérieure à celle de la MLS. Par conséquent, une MPP peut être considérée, au moins dans un domaine de concentration de complexant assez large, comme un système assez différent d'une MLS du point de vue morphologie et du mécanisme du transport.

D'autres résultats ont montré que le transport d'ions à travers une MPP dépend de manière sensible de la nature du plastifiant (tableau 1, cas du transport du Pt (IV)). Il en résulte que l'efficacité du transport facilité à travers une MPP semble ainsi être liée à la présence d'interactions relativement faibles à l'intérieur de la matrice polymère entre le complexant, le plastifiant et le TAC.

Tableau 1: Flux des ions Pt(IV) transportés à travers une SLM et une MPP élaborées avec différents solvants organiques/plastifiants et à même concentration d'Aliquat.

Plastifiant/ solvant organique	**Flux (10^{-7} mol.m^{-2}.s^{-1})**	
	SLM	**MPP**
2-Nitrophenyl octyl ether	10	13.3
2-Fluorophenyl 2-nitrophenyl ether	8	0
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	5	5.8
Dibutyl sebacate	14.5	5.7
Bis(1-butylpentyl)adipate	5	0
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	5.6	0

D'autre part, le flux de transport de Cd^{2+} et Pt^{4+} varie linéairement en fonction de 1/T à travers une MPP. Cette linéarité peut être due à un mécanisme de transport basé sur la diffusion d'un complexe ion-complexant à travers la MPP. En effet, le processus de diffusion est accéléré à haute température suite à une diminution de la viscosité et une augmentation de l'agitation thermique des chaînes polymères, aboutissant ainsi à l'augmentation des coefficients de diffusion. Ce mécanisme de diffusion postule alors l'existence d'un environnement liquide dans la matrice polymère de TAC que nous avons cherché à confirmer par plusieurs méthodes de caractérisation dont certaines, comme la corrélation de fluorescence, n'avaient à notre connaissance jamais été envisagées avec ce type de membrane.

2. Caractérisation de la structure des membranes

Les MPP à base de NPOE et Lasalocid A ont donc été caractérisées par des techniques sensibles aux interactions moléculaires plus ou moins faibles telles que la DSC (Differential Scanning Calorimetry) et l'absorption IR lointain (figure 2). D'une manière générale, l'interprétation des données obtenues par ces techniques indique une diminution de l'effet plastifiant du NPOE lorsque la concentration en complexant dans la MPP est supérieure à environ 0.4%. Le NPOE n'agit plus vraisemblablement comme plastifiant des chaînes polymères du TAC, mais comme un solvant liquide pour le complexant. Cette interprétation a été corroborée par l'étude des corrélations de fluctuation de fluorescence (Fluorescence Correlation Spectroscopy), qui est une technique sensible aux processus de diffusion de translation. Cette étude a pu être réalisée pour les MPP à base de Lasalocid car ce complexant est fluorescent. Il a été montré qu'en dessous d'un seuil de concentration de l'ordre de 0.4%, aucune diffusion des molécules de Lasalocide n'est observée pas dans la matrice polymère. Cependant pour des valeurs de concentration plus élevées, des fluctuations de fluorescence apparaissent induisant la mesure d'une fonction d'auto-correlation temporelle.

La MPP peut alors être considérée comme une MLS qui présente une morphologie tout de même un peu différente, cette différence expliquant les valeurs des coefficients de diffusion des ions métalliques complexés plus faibles que ceux avec une MLS.

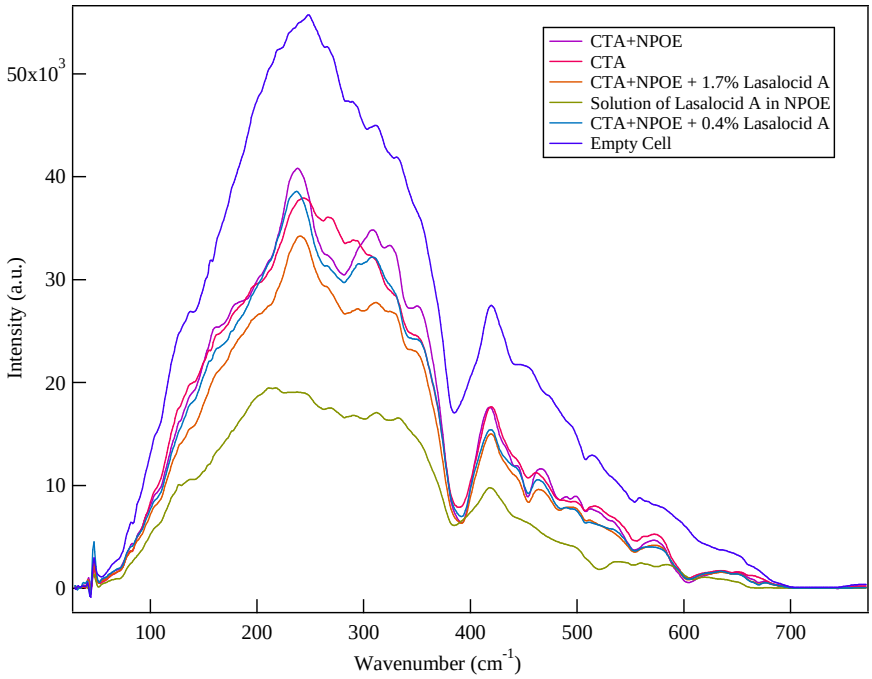


Figure 2: Spectres IR lointain de MPP élaborées à partir de TAC, NPOE et différentes concentrations de lasalocid A, comparés au spectre du Lasalocid A en solution dans NPOE.

3. Mécanisme de transport dans les MPP

Sur la base de l'ensemble des résultats de transport et d'études de structure et d'interactions, il a été proposé le mécanisme suivant (représenté sur le schéma 4). Lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides (où des molécules de complexants deviennent solvatées par le plastifiant) coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à rejoindre les deux interfaces. Le flux de transport très faible que présente une MPP avant que soit atteint le seuil de concentration en complexant peut s'expliquer par la très faible probabilité d'existence de ces chemins continus. Un flux significatif n'est obtenu que lorsque ce réseau de chemins de transport est bien établi et que leur nombre est élevé. Plus les chemins de transport du complexe métal-complexant à travers la MPP sont courts et bien organisés plus le flux de transport est important. La solvatation préférentielle du complexant par le plastifiant fait que ce dernier joue de moins en moins son rôle de plastifiant des chaînes polymères du TAC pour venir entourer des molécules de complexant. Suivant la nature du plastifiant choisi, cette structuration n'est pas réalisée et donc des flux de transport ne sont pas observés confirmant les résultats observés (Tableau 1).

La valeur de T_g (température de transition vitreuse déterminée par DSC) du TAC en présence de plastifiant qui revient vers celle du TAC pur dès qu'on ajoute du complexant, accrédite bien cette description du mécanisme.

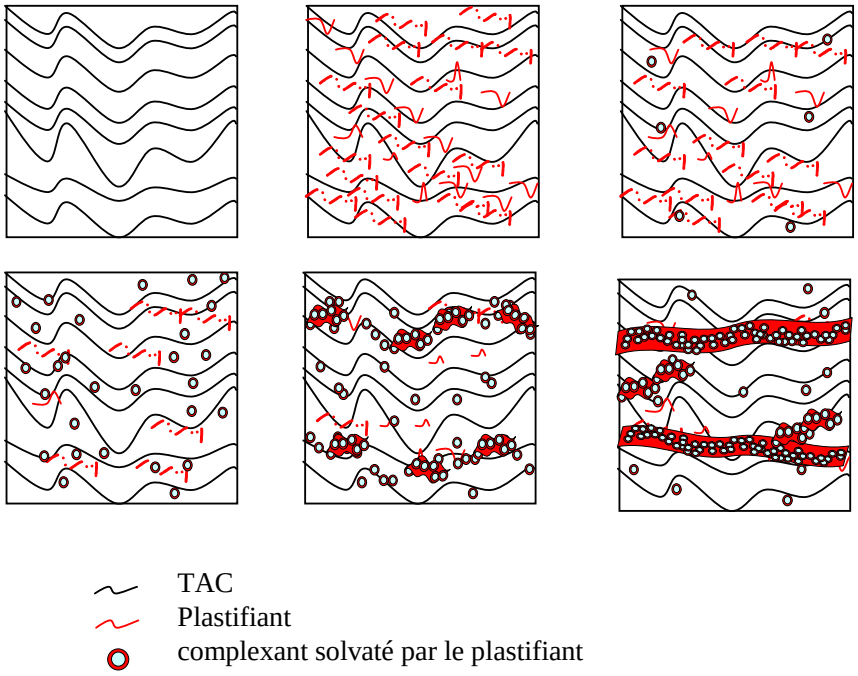


Schéma 4 : Mécanisme de transport d'ions métalliques à travers une MPP.

Toutes les données présentées ont été interprétées sur la base d'une évolution des interactions chimiques entre les composants de la MPP, conduisant à un phénomène de transition de phase. Cette transition de phase du polymère plastifié dopé avec le complexant est due à l'augmentation de concentration de complexant dans les chaînes polymères. La MPP s'organise progressivement comme une MLS à cause de l'amplification d'interactions « solvatantes » préférentielles entre le transporteur et le plastifiant.

Par ailleurs, nous avons montré que les MPP sont des systèmes plus stables que les MLS. Après 10 mois de stockage à l'air et à température ambiante, le flux obtenu après 10 jours de fonctionnement en continu (temps nécessaire pour transporter tout le cadmium initialement présent dans la phase source) a diminué seulement de 9% par rapport au flux mesuré initialement. Les membranes à base de TAC sont restées transparentes. Cependant dans le cas des MLS, des membranes au début transparentes sont devenues totalement opaques après le même temps de fonctionnement, laissant présager une perte de liquide organique par la structure poreuse. Ces observations montrent qu'une MPP est une membrane qui a effectivement une stabilité à long terme et une bonne durée de ²vie, en comparaison de ce qui est généralement observé pour la MLS. De ce fait, des applications pratiques des MPP au niveau industriel pourraient être réalisées dans un futur proche comme la récupération de métaux précieux, le traitement des effluents radioactifs et le lavage des eaux contaminées.

La conclusion principale de cette étude est que le mécanisme de transport d'ions par sauts entre sites fixes de complexation 'fixed-site jumping' classiquement adopté pour les MPP ne semble pas s'appliquer aux systèmes de MPP étudiés. A partir des données obtenues par les techniques qui sondent les interactions faibles entre le polymère et le plastifiant**,** ces systèmes semblent plutôt opérer selon un mécanisme basé sur la diffusion du complexe métal-complexant à travers des domaines liquides, mais qui sont très vraisemblablement plus confinés que les pores de MLS, c'est-à-dire plutôt de type nano-fluidique. Ces structures sont probablement à rapprocher de celles qui permettent la conduction protonique dans les membranes de type Nafion.

◈ Production scientifique

L'ensemble des résultats a conduit à la rédaction de 4 articles. J'ai participé activement à l'encadrement d'un doctorant tunisien en cotutelle (thèse soutenue en juin 2005) et d'un post-doc espagnol. Par ailleurs à l'issue de ces travaux, une collaboration a pu s'instaurer entre les partenaires des Universités d'Hamman Lif et de Girone. Elle se poursuit maintenant avec l'IEM et l'Institut de Chimie Biomoléculaire, Moléculaire et Supramoléculaire de l'Université Lyon 1.

1.2. Membrane polymères denses

Pour améliorer la stabilité des MLS, un autre moyen consiste à élaborer des membranes où les agents complexants sont piégés ou liés de façon covalente à la matrice polymère. C'est le cas des membranes polymères hydrophiles d'alcool polyvinylique (APV) qui sont connues pour être les meilleures matrices polymères pour réaliser des membranes d'affinité contenant des cyclodextrines. Cet exemple de membrane d'affinité est en quelque sorte l'opposé des membranes d'affinité décrites précédemment, à savoir qu'ici le cœur de la membrane est hydrophile et le transport concerne des espèces hydrophobes et non plus hydrophiles comme les ions métalliques.

Les cyclodextrines (CD) sont des molécules en forme de tores constituées de 6-, 7-, 8-motifs glucose appelées respectivement α-, β-, γ- CD (schéma 1).

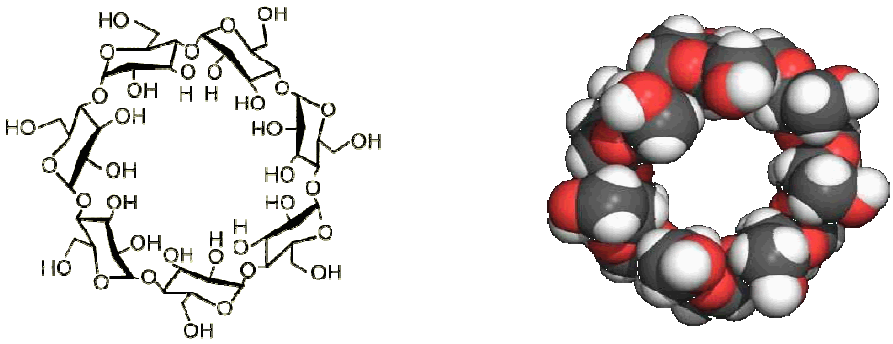


Schéma 1 : représentation d'une β-cyclodextrine

Elles présentent des groupements hydroxyles à la périphérie de leur structure moléculaire en forme de cage qui permet leur attache à une matrice. Elles possèdent une cavité interne hydrophe qui se prête par affinité chimique à l'inclusion de petites molécules hydrophobes suivant un processus d'association « hôte-invité» plus ou moins spécifique (schéma 2).

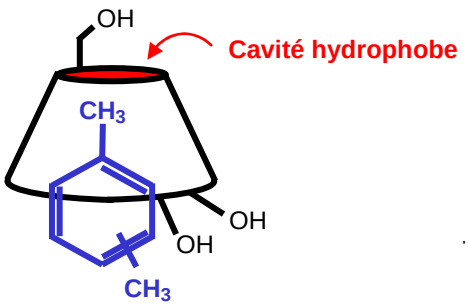


Schéma 2 : formation d'un complexe d'inclusion entre une molécule de cyclodextrine et une molécule de xylène.

Le diamètre de la cavité interne des CD varie assez largement suivant le nombre de motifs glucopyranose de leur couronne. Ceci leur assure une assez large capacité d'adaptation à la taille des molécules invitées, complétée par l'existence de diverses stoechiométries d'association. Leur utilisation devenue courante pour la fabrication de phases stationnaires en chromatographie liquide et gazeuse est une preuve de leur capacité de reconnaissance moléculaire fine et également de la rapidité des cinétiques de complexation dont elles font preuve.

Les procédés membranaires impliquant des membranes à base de CD sont appliqués à la dépollution des eaux contaminées par différents polluants tels que des solvants organiques, pesticides, herbicides… Dans ce cas, les molécules de CD servent à extraire les composés dans le milieu source en amont et à les concentrer en phase aval, de manière à pouvoir les récupérer pour une valorisation d'une part, et à ne pas les rejeter directement dans le milieu environnant naturel, d'autre part. La sélectivité attendue de la membrane est basée sur des principes de reconnaissance moléculaire par formation de complexes d'inclusion avec les molécules de CD. Jusqu'à maintenant, les membranes à CD ont été utilisées dans des procédés de pervaporation (extraction de composés entre un milieu liquide et un milieu gazeux) et de perméation de vapeurs (extraction de composés entre deux milieux gazeux). Ces procédés coûteux présentent des flux d'extraction élevés mais de faibles sélectivités vis-à-vis de mélanges d'espèces.

Cependant, ces membranes à CD n'ont jamais été utilisées en pertraction (extraction de composés entre deux milieux liquides). Contrairement à la pervaporation, ce procédé n'est pas restreint à l'extraction d'espèces volatiles et neutres, et présente de bonne sélectivité de séparation de mélanges.

◈ Objectif

L'objectif de ce travail a donc été de développer une technique d'extraction liquide-liquide en continu et automatisable, assistée par contacteur membranaire contenant des cyclodextrines (CD) pour l'extraction sélective de molécules organiques à partir de milieux aqueux.

Dans le cadre d'une thèse en cotutelle avec l'Université d'Agadir (Maroc), nous avons préparé une série de membranes d'affinité à base de cyclodextrines. Ces membranes ont été placées dans un pilote de pertraction pour mesurer les perméabilités des espèces transportées. Le pilote est composé d'une cellule à 2 compartiments, l'un étant une solution source contenant les espèces à séparer et l'autre une solution réceptrice (schéma 3).

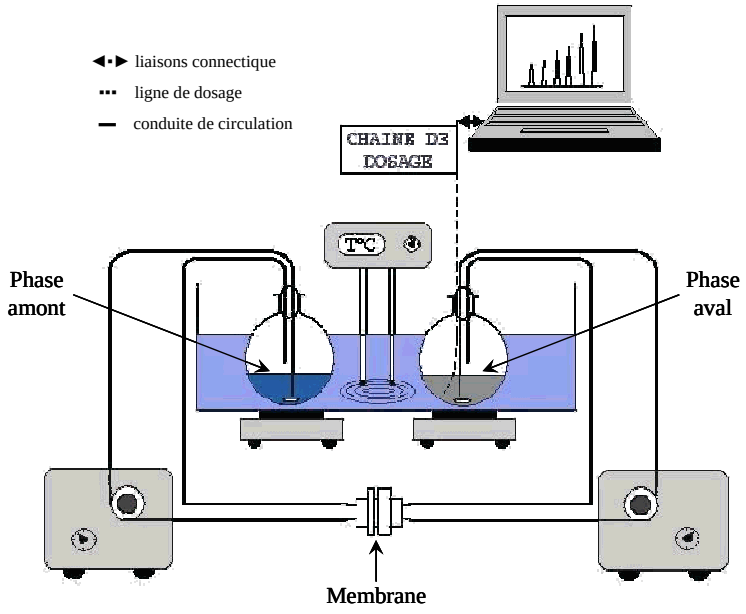


Schéma 3: Représentation schématique du montage du procédé de pertraction.

◈ Résultats

1. Synthèse des membranes

Deux types de membranes à base de α-CD ont été préparées [20]: des membranes à base de CD simplement emprisonnées dans la matrice polymère réticulée par l'hexaméthylène diisocyanate à température ambiante (schéma 4a), et des membranes à base de CD liées par liaison chimique au polymère grâce à l'ajout supplémentaire d'un catalyseur (schéma 4b).

Schéma 4 : Structure des membranes à base de CD emprisonnées (a) et greffées (b).

2. Caractérisation des membranes

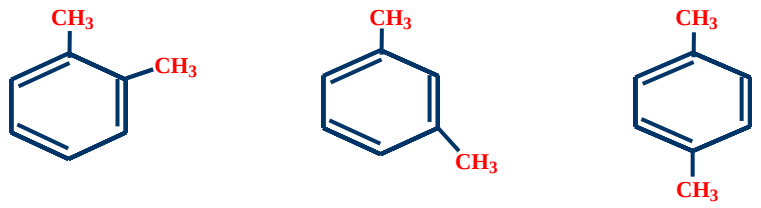
Ces matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques et méthodes afin de déterminer leur structure et leur morphologie. Ainsi, nous avons confirmé par RMN ^{1}H et par IR le greffage des CD à la matrice APV dû à la présence du catalyseur. Un dosage chimique des CD incorporées dans les membranes a été mis au point au cours de ce travail. Nous avons montré que la totalité

des CD est immobilisée dans les membranes contenant des CD greffées lors de la réaction catalysée, alors qu'une perte allant jusqu'à 10% est observée dans le cas des membranes contenant des CD emprisonnées dans la matrice polymère. Une étude de diffraction des RX effectuée avec ces membranes a montré l'absence de micro-domaines cristallisés. Des expériences de gonflement des membranes en milieu aqueux ont montré que ces matériaux peuvent être assimilés à des hydrogels.

Nous avons constaté que les deux types de matériaux présentent un comportement semblable en terme de perméabilité et de sélectivité ce qui indique que le greffage chimique sur les chaînes d'APV n'a pas d'effet sur les interactions entre les CD et le xylène. Le degré de liberté des cavités CD à complexer des molécules de xylène n'a donc pas été modifié. Cependant les membranes à CD greffées sont préférables pour les applications à long terme en raison de leur stabilité.

3. Application des membranes à base de α-CD à la séparation de mélange d'isomères du xylène

Afin de comparer l'efficacité du procédé de pertraction au procédé de pervaporation, les membranes à base de CD ont été appliquées à l'extraction et à la séparation de mélanges d'isomères *o*-/*p*- et *o*-/*m*-xylène comme molécules « modèles ». Les résultats ont montré que le *p*- et le *m*-xylène sont les perméants les plus rapides à passer à travers les membranes comparés à l'*o*-xylène. Ce comportement suit l'ordre des constantes de formation des complexes des xylènes pour l'α-CD en solution aqueuse (*p*- > *m*- > *o*-xylène) (schéma 6).



	o-xylène	*m*-xylène	*p*-xylène
$K_{\alpha\text{-CD:xylène}}$ (M^{-1})	22 ± 8	40 ± 1	72 ± 7

Schéma 6 : Représentation schématique des trois isomères de xylène et constantes de stabilité K des complexes des xylènes avec les CD en solution.

Nous avons étudié les performances d'extraction et de séparation en fonction des paramètres liés soit au procédé soit à la membrane. Parmi les paramètres liés au procédé, nous avons montré que les flux varient en fonction de la concentration en xylène dans la phase amont et

de la nature de la phase aval. En présence d'une phase aval organique (éthanol), les flux sont augmentés aux dépens des sélectivités théoriques. Ceci est sans doute lié à un transport diffusif non sélectif et à une désorption rapide dans la phase aval organique. Par contre, dans le cas d'une phase aval aqueuse, les flux sont plus faibles par rapport à ceux obtenus dans le cas d'une phase aval organique, mais les sélectivités théoriques obtenues sont nettement améliorées. La présence d'une solution aqueuse des deux cotés de la membrane assure un gonflement homogène de celle-ci aux deux interfaces et le transport des isomères de xylène se fait par affinité avec les CD. L'étude des performances du procédé de pertraction a donc été réalisée avec des solutions aqueuses des deux cotés de la membrane.

Nous avons aussi mis en évidence l'influence des paramètres liés à la structure de la membrane. Par exemple, plus l'épaisseur de la membrane est faible et plus les flux sont importants en gardant la même sélectivité théorique. La perméabilité et la sélectivité des membranes ont été étudiées en fonction de la quantité de CD immobilisée dans les membranes (0-50 %-wt). Les résultats ont montré que le transfert de xylène à travers les membranes est facilité en présence des CD, comparé aux membranes d'APV seul (figure 1).

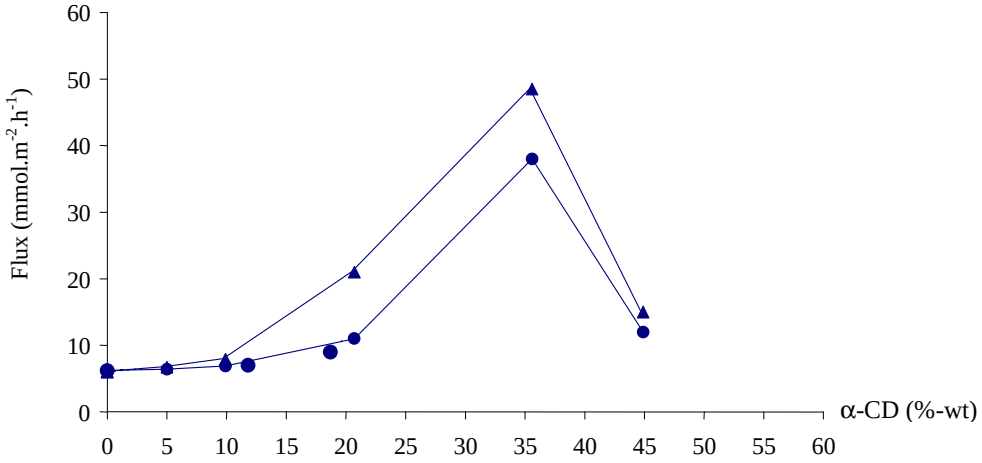


Figure 1 : Effet du taux d'α-CD sur les flux de perméation du mélange (50/50) o-/p-xylène pour des membranes à base de α-CD: (●) o-xylène; (▲) p-xylène.

Un seuil de percolation est observé correspondant à un taux d'α–CD minimal pour assurer le transport de xylène à travers les membranes. Lorsque la quantité de CD augmente, les flux augmentent jusqu'à un maximum pour 36 %-wt d'α–CD. Ce résultat met en évidence le transport facilité des isomères du xylène par reconnaissance moléculaire en formant des complexes d'inclusion avec les cavités des molécules de CD. Pour des taux supérieurs à 36 %-wt d'α–CD, les flux de perméation diminuent probablement à cause de l'encombrement des cavités de

cyclodextrines. Des facteurs de sélectivité de 1,9 pour le mélange *o-/p*-xylène et 1,8 pour le mélange *o-/m*-xylène ont été obtenus pour des mélanges 50/50. Cependant nous avons montré que ce facteur de séparation du mélange *o-/p*-xylène atteint 7,75 pour une fraction molaire 90/10 dans la phase d'alimentation [19]. Dans les mêmes conditions, des facteurs de séparation de 2.96 et 3.93 ont été obtenus respectivement par pervaporation et perméation de vapeurs.

Afin de préciser le mécanisme de transport facilité à travers ces matériaux, un modèle mathématique a été développé qui permet de rendre compte des données expérimentales. Nous avons montré par cette simulation que le mécanisme de transport facilité de ces membranes ne peut être représenté par un modèle simple de solution-diffusion, basé sur l'hypothèse de cinétiques des réactions de transport aux interfaces membrane/solutions très supérieures à celle du transport dans la membrane. Dans le cas de membranes solides à transport facilité, il existe une cinétique limitante de sorption des solutés à l'interface amont des membranes. Nous avons proposé un mécanisme basé sur un modèle « dual-mode » combinant deux régimes :

- un régime diffusionnel caractérisant le processus de transfert dans la membrane et qui considère la diffusion d'espèces libres et d'espèces fixes complexées (dual-mode).
- un régime décrivant le retard cinétique de l'étape d'extraction du soluté de la membrane vers le perméat à l'interface solution/membrane.

4. Application des membranes à base de β-CD

Afin d'élargir le champ d'application de ces membranes, nous avons également montré que les membranes contenant des β-CD permettent d'extraire et de séparer d'autres types de composés connus pour avoir une forte affinité avec les CD. Pour cela, nous avons étudié l'extraction de la naringine (principe amer du jus d'agrumes), ainsi que la séparation des isomères optiques de chlorthalidone (médicament contre l'hypertension) à partir de solutions aqueuses. Ces deux molécules présentent un intérêt économique respectivement dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique.

Dans le cas de l'étude de l'extraction de la naringine, nous avons observé que l'augmentation de la teneur des membranes en β-CD provoque une augmentation des flux transmembranaires. Ce résultat, ainsi que les facteurs de facilitation obtenus, confirment le caractère facilité de l'extraction de la naringine par complexation avec les CD. Les matériaux membranaires les plus efficaces sont ceux qui contiennent une proportion de 30%-wt de β–CD.

Lors d'une autre étude, nous avons réalisé la séparation des isomères optiques de chlorthalidone avec un facteur de séparation de l'ordre de 1,35. En partant d'un mélange racémique, le perméat obtenu est un mélange enrichi de l'isomère dont le transfert est le plus rapide dans les premiers moments de l'extraction avec un excès énantiomérique de 65 à 70 %. Cet

excès énantiomérique diminue ensuite du fait du déséquilibre de concentration relative des isomères dans la phase amont, lié au passage privilégié de l'un des isomères. Ce procédé pourrait donc trouver une application en le couplant à une étape de racémisation de la phase amont.

Pour conclure, ce travail a montré que des extractions sélectives avec des capacités de séparation très intéressantes comme par exemple : un facteur de sélectivité de 7,75 pour le couple *o-/p*-xylène, un excès énantiomérique de 70% en isomère de chlorthalidone peuvent être obtenus par pertraction en utilisant des membranes à base de CD. Ces résultats très prometteurs mettent en évidence la validité de l'approche d'extraction liquide-liquide et de séparation par membranes contacteurs contenant des CD. Ils ouvrent des perspectives intéressantes d'applications dans des domaines très variés allant de la chimie, à l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire.

◈ Production scientifique

L'ensemble des résultats a donné lieu à la publication de 2 articles. J'ai par ailleurs participé activement à l'encadrement d'un doctorant marocain en cotutelle (thèse soutenue en décembre 2006).

2. BIOPILES

Cette thématique de recherche nouvelle au sein de l'Institut Européen des Membranes a émergé suite à une volonté de mettre en synergie nos compétences antérieures d'électrochimie, de bioélectrochimie et d'électro-catalyse enzymatique. Un projet supporté financièrement par le Ministère dans le cadre d'une ACI « jeunes chercheuses et jeunes chercheurs » que je coordonne a débuté en novembre 2003.

◈ Objectif

L'enjeu scientifique de ce projet consiste à évaluer un nouveau concept de pile utilisant des biocatalyseurs enzymatiques pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique et réaliser des prototypes correspondants. Un des intérêts majeurs de ce système réside dans son application potentielle à des milieux physiologiques et sa miniaturisation possible en vue d'élaborer un système implantable dans le corps humain, mais d'autres évolutions dans le domaine des sources d'énergies portables sont aussi envisageables. Ce projet a également permis la mise en place de collaborations extérieures dans des domaines complémentaires. Il s'agit, dans le domaine de l'enzymologie et du génie enzymatique, de la participation de C. Jolivalt du Laboratoire de Synthèse Sélective Organique et Produits Naturels et de K. Servat du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l'Université de Poitiers qui nous a apporté son expérience du génie électrochimique. Ce domaine des biopiles est actuellement en très fort développement sur le plan international et une forte concurrence internationale existe.

◈ Résultats

Un prototype de biopile à glucose/O_2 a été mis au point, basé sur la réactivité et la spécificité de deux enzymes, la glucose oxydase et de la laccase (Fig.1).

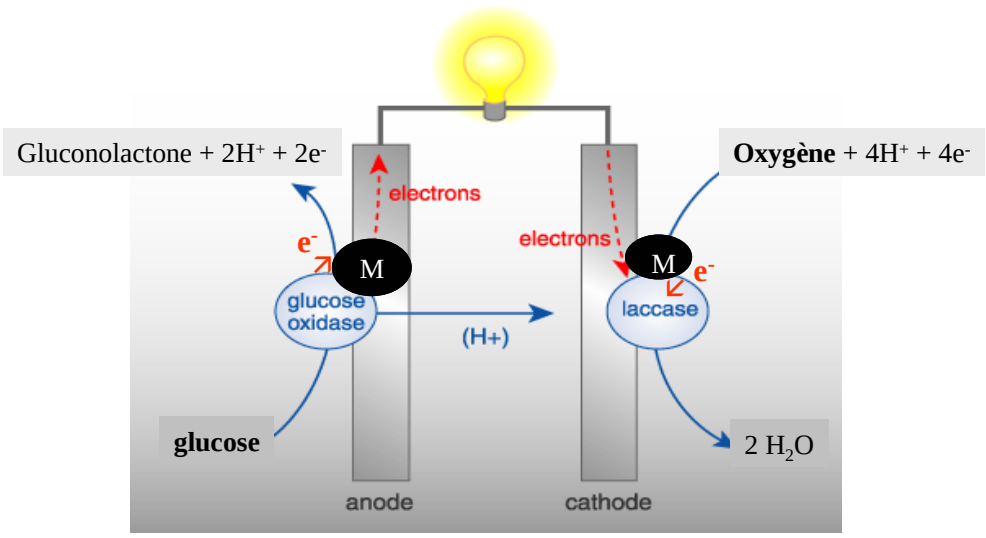


Figure 1 : Biopile à glucose/O_2

(M) représente les médiateurs rédox de couplage entre les électrodes et les enzymes

Un des problèmes clé de ces systèmes est la difficulté d'échanger de façon efficace les électrons entre les enzymes et les matériaux d'électrodes. Afin d'améliorer la connexion électrique des enzymes avec la surface des électrodes, des médiateurs rédox ont été introduits. Les médiateurs ont été choisis en fonction de leur potentiel rédox qui doit être le plus proche possible de ceux des enzymes (schéma 1).

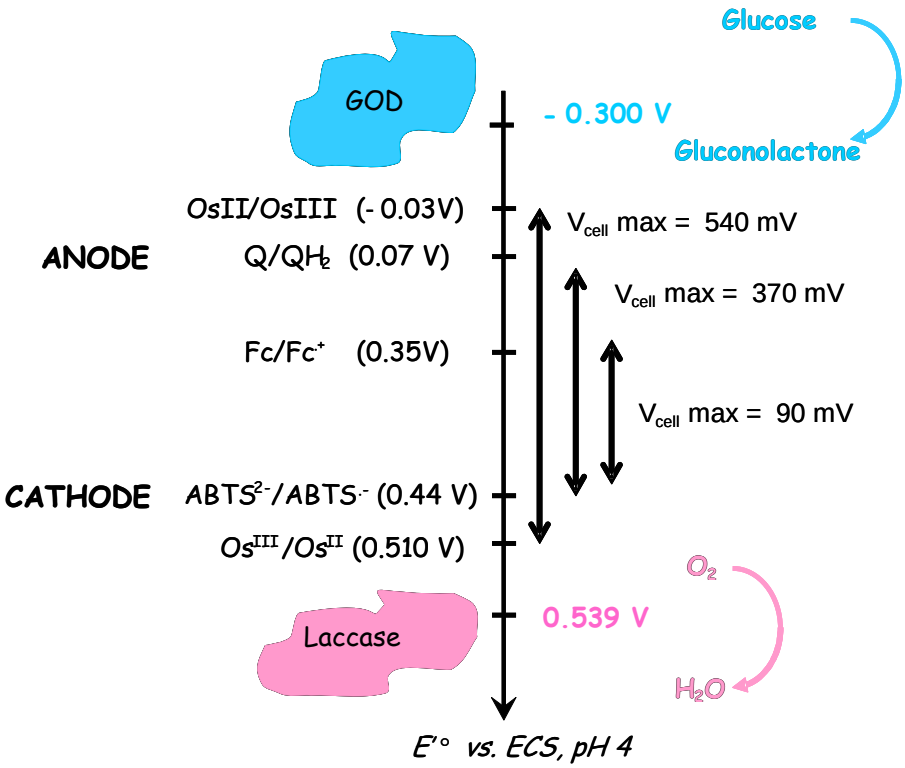


Schéma 1: Potentiels formels (pH 4) des médiateurs rédox et tension de cellule.

Dans le prototype que nous avons développé, à la cathode l'oxygène est réduit en eau par la laccase en présence du médiateur spécifique : le 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS). A l'anode, le glucose est oxydé en gluconolactone par la glucose oxydase (GOD) en présence d'un autre médiateur, le 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid hydrate (HQS). L'efficacité de ce système est déterminée par la puissance définie comme :

$P_{cell} = V_{cell} \times I_{cell}$ avec I_{cell} courant de cellule et V_{cell} tension de cellule qui dépend du potentiel rédox des médiateurs et de facteurs cinétiques (voir schéma 2).

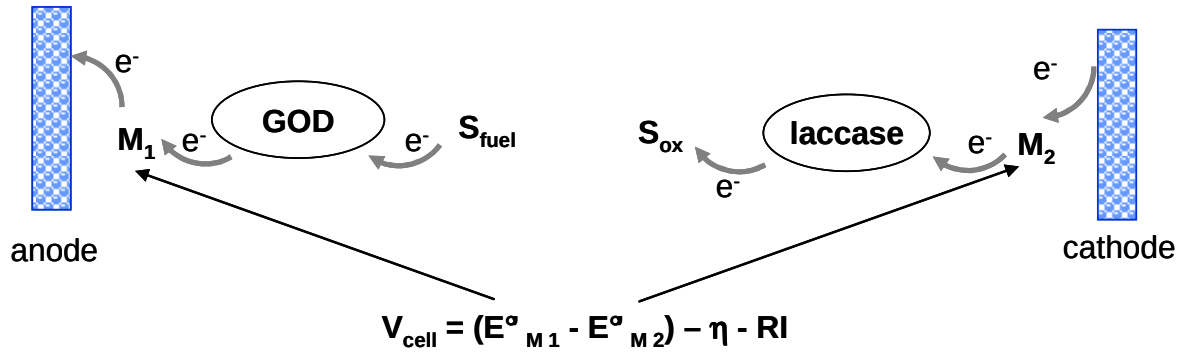


Schéma 2 : définition schématique de V_{cell} tension de cellule.

L'originalité de notre démarche, c'est-à-dire notre apport spécifique à ce domaine, a résidé dans le choix de la méthode d'immobilisation des enzymes à l'électrode et dans le design des électrodes mis en œuvre pour construire la biopile. Ces deux apports sont détaillés ci-dessous.

1. Bioélectrodes à enzymes immobilisées

1.1- Mise en œuvre

Les électrodes enzymatiques ont été réalisées par immobilisation des enzymes laccase et glucose oxydase *via* un polymère conducteur électronique de type polypyrrole. Cette stratégie, développée pour la mise en oeuvre de biocapteurs, n'avait jamais été appliquée jusqu'ici à la réalisation de biopiles.

Le polymère a été déposé à la surface de l'électrode (Fig. 2) par génération électrochimique à potentiel contrôlé. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de former un film insoluble conducteur d'électricité et d'évaluer la quantité de polymère formé par mesure coulométrique de la charge déplacée au cours du processus d'électro-oxydation.

Dépôt d'une matrice de type polypyrrole

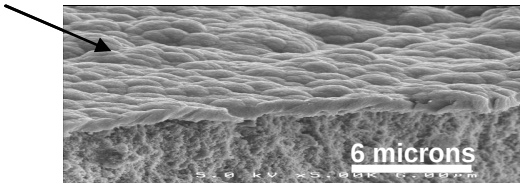
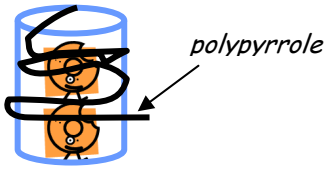


Figure 2 : Dépôt de polypyrrole sur support de carbone poreux observé par microscopie électronique à balayage.

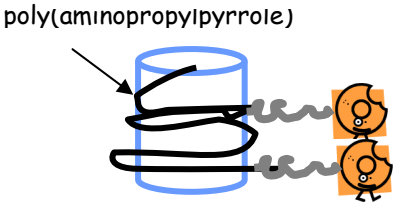
Nous avons testé deux approches d'immobilisation des enzymes permettant de s'affranchir de la perte des enzymes par désorption, ce qui est le cas de nombreux systèmes dits à enzymes immobilisées. L'une est le piégeage dans une matrice de polypyrrole (cas a), l'autre est le greffage covalent au polymère poly(aminopropylpyrrole) (cas b).

a. Piégeage des enzymes dans la matrice polymère



Les enzymes sont piégées après dépôt de polypyrrole réalisé à potentiel contrôlé à +0.9V *vs* Ag/AgCl

b. Greffage covalent des enzymes à la matrice polymère

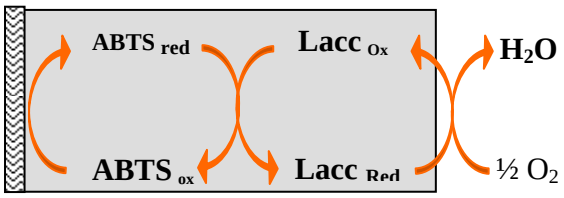


Les enzymes sont greffées par l'intermédiaire d'un agent de couplage à un dépôt de poly(aminopropylpyrrole) réalisé à potentiel contrôlé à +1V *vs* Ag/AgCl

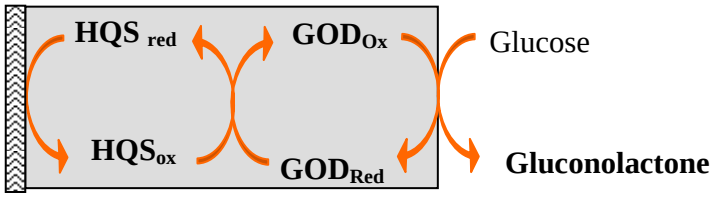
Après immobilisation à la surface des électrodes, l'activité et la stabilité des enzymes a été étudiée par spectrophotométrie en fonction du temps de stockage à +4°C. Les résultats ont montré que l'activité des enzymes est similaire quelle que soit la méthode d'immobilisation utilisée, et que la stabilité des enzymes est améliorée par greffage chimique. D'autre part, il est important de noter que la stabilité de la laccase immobilisée par attache covalente est similaire à celle de l'enzyme en solution.

1.2. Caractéristiques électrochimiques des bioélectrodes à enzymes

A proximité de la cathode, en oxydant séquentiellement plusieurs médiateurs redox $ABTS^{2-}$ en $ABTS^{\bullet -}$, la laccase stocke les électrons nécessaires pour la réduction de l'oxygène.



A l'anode, le glucose en solution est oxydé en gluconolactone par la glucose oxydase en présence d'HQS.



- ***Chronoampérométrie***

Les performances potentielles des bioélectrodes à enzymes ont été séparément mises en évidence par des mesures de chronoampérométrie. L'objectif a été de démontrer la capacité de chacune des électrodes à délivrer un flux d'électron suffisant dans les conditions de constitution de la biopile complète. Par exemple, le cas de la biocathode est illustré sur la figure 3 à la fois pour la laccase piégée et pour la laccase greffée chimiquement en présence du médiateur ABTS en solution. Le courant de réduction de l'oxygène a été enregistré en fonction du temps à potentiel fixe (+0.4 V *vs* Ag/AgCl *i.e.* au potentiel de réduction du médiateur) en milieu tampon citrate/phosphate pH 3. Après bullage d'oxygène (t ~ 1500 s), l'oxygène dissous est réduit en eau. Pour une quantité équivalente d'enzyme immobilisée, le courant de réduction est plus important pour la laccase greffée chimiquement. Ce résultat s'explique par l'architecture du biofilm car dans ce cas, l'enzyme est principalement immobilisée à la surface de l'électrode. Ce design de la biocathode permet aux réactifs en solution (oxygène et ABTS) d'accéder plus facilement au contact des enzymes, c'est-à-dire d'améliorer le transfert de masse des espèces à travers le biofilm. C'est en général ce phénomène qui limite l'efficacité des réactions catalytiques mises en jeu.

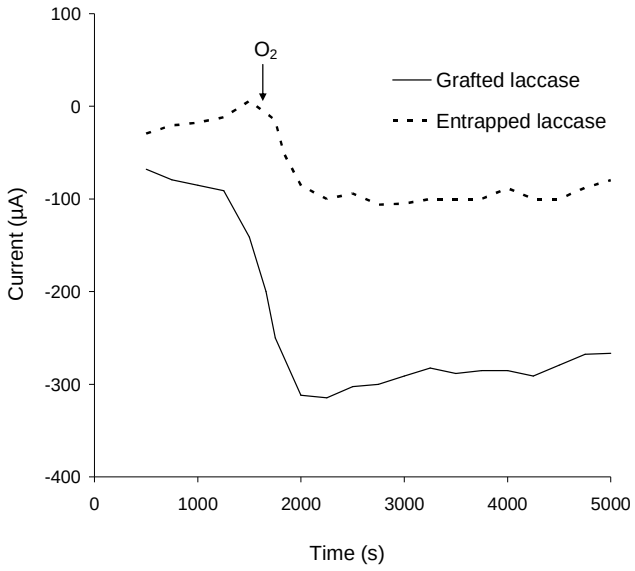


Figure 3 : Electrolyse de l'oxygène dissous en eau à +0.4V *vs* Ag/AgCl dans la solution tampon citrate/phosphate pH 3 en présence d'ABTS à la biocathode laccase piégée (—) et biocathode laccase greffée (---).

- ***Courbes de polarisation***

Des électrodes modifiées ont été réalisées par piégeage conjoint des enzymes et des médiateurs redox dans la matrice polymère. Les caractéristiques électrochimiques de la biocathode et de la bioanode ont été déterminées séparément à partir des courbes densité de courant j = f(potentiel) (Fig. 4).

Ces courbes indiquent que c'est la cinétique de la réaction à la bioanode qui présente la densité de courant la plus faible et qui ainsi limite l'efficacité globale du système. Des études détaillées ont montré que les valeurs maximales de densité de courant dépendent assez nettement de la température et du pH du milieu. Ces résultats permettent d'envisager d'améliorer quelque peu le rendement catalytique de la bioanode en optimisant ces deux paramètres.

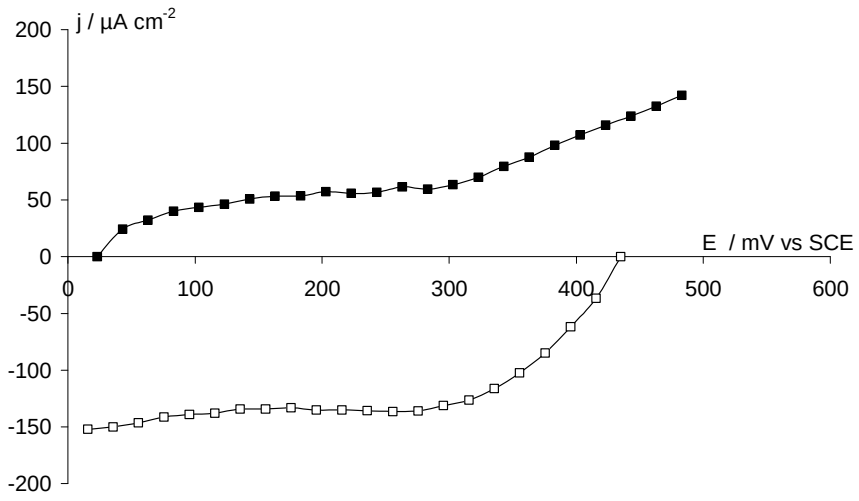


Figure 4 : Courbes de polarisation à 20° C: (■) bioanode HQS/glucose oxydase dans tampon phosphate pH 5 sous azote en présence de glucose ; (□) biocathode ABTS/laccase dans tampon phosphate pH 5 sous apport d'oxygène.

2. Elaboration de la biopile

Un des verrous du développement de la « biopile à sucre » (glucose/oxygène) est la présence d'O_2 dissous dans la solution (Schéma 3). En effet O_2 peut être réduit également à la bioanode à glucose oxydase en présence de glucose selon la réaction secondaire suivante :

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 + H_2O \xrightarrow{GOx} C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$$

Dans ce cas, le flux d'électrons à l'anode diminue ce qui entraîne une baisse de l'intensité du courant et donc de la puissance de la biopile. De plus cette réaction produit du peroxyde d'hydrogène, fort inhibiteur de la glucose oxydase.

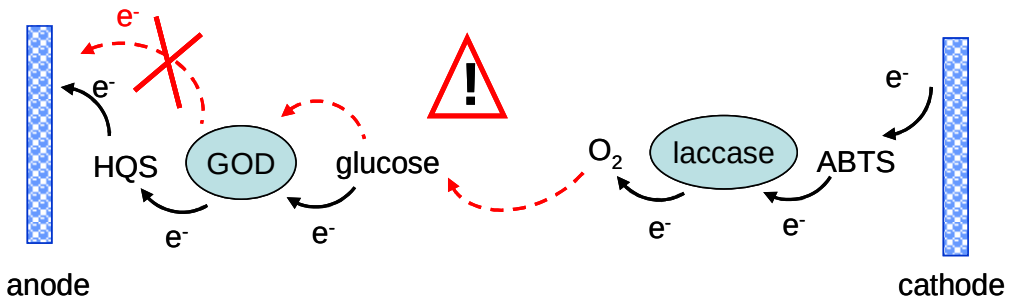


Schéma 3 : Schéma de principe de la réaction parasite de l'oxygène (médiateur naturel de la glucose oxydase) à l'anode.

Pour s'affranchir de ce phénomène, plusieurs solutions ont déjà été envisagées par la communauté scientifique : la reconstitution de glucose oxydase privée du centre actif vis-à-vis de l'oxygène ou l'utilisation de médiateurs rédox mieux adaptés d'un point de vue thermodynamique au transfert des électrons que O_2.

Pour notre part, afin de limiter la diffusion de l'oxygène à l'anode, nous avons envisagé une voie complètement différente basée sur la configuration du système lui même, c'est-à-dire sur son « design ». L'oxygène étant nécessaire seulement à la biocathode, notre stratégie a été d'introduire par convection une solution saturée en O_2 à travers un tube poreux qui joue à la fois le rôle de biocathode et de contacteur d'oxygène. De ce fait l'apport d'oxygène au voisinage de la bioanode est limité et même quasi nul si la consommation de la biocathode à travers la porosité est très proche du flux d'apport. Contrairement aux électrodes planes classiques décrites dans la littérature, nous avons utilisé comme support conducteur des électrodes en carbone tubulaire et poreux (schéma 4). Ces tubes de carbone ont été fournis par la Société Novasep-Orelis (diamètre 1cm, porosité 17%, pores 3 µm de diamètre moyen). Seul l'intérieur de la biocathode a été alimenté continuellement par une solution saturée en oxygène dissous. Les électrodes ont été modifiées sur la surface externe par le couple enzyme/médiateur. A la biocathode, l'oxygène dissous diffuse à travers la porosité du tube et réagit à sa surface externe en présence de l'enzyme et du médiateur [24, 25].

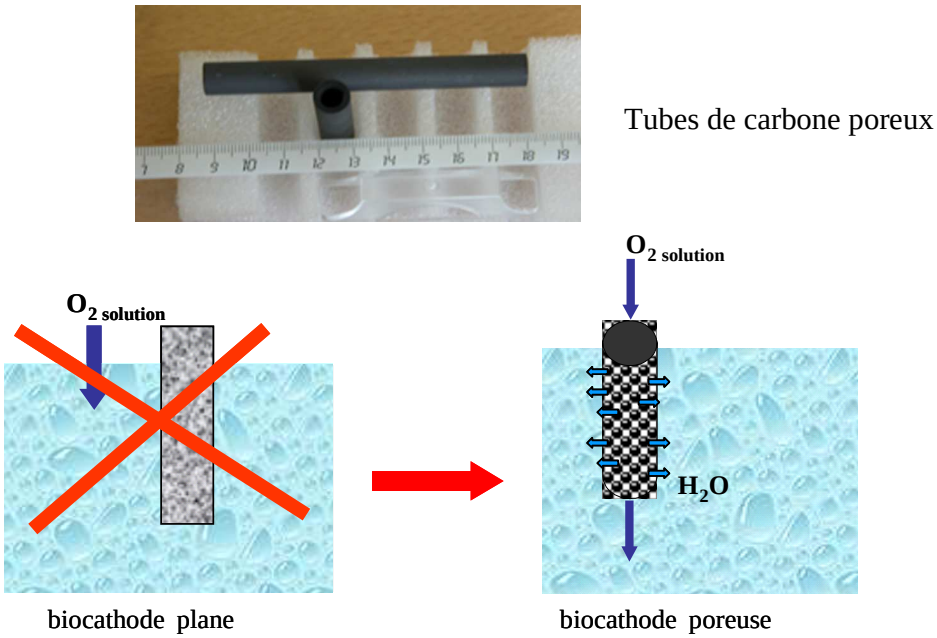


Schéma 4 : Configuration des électrodes tubulaires.

Nous avons mis au point le prototype de biopile décrit sur le schéma 5. Les bioélectrodes ont été modifiées par piégeage dans la matrice de polypyrrole de glucose oxydase/HQS à l'anode et de laccase/ABTS à la cathode. Les électrodes sont plongées dans une solution de glucose saturée initialement en azote. L'oxygène dissous alimente l'intérieur de la biocathode par circulation. Dans cette configuration O_2 réagit immédiatement avec le couple ABTS/laccase ce qui interdit presque totalement sa diffusion à l'anode. Les électrons générés par oxydation du glucose sont alors transférés à l'anode par l'HQS [25].

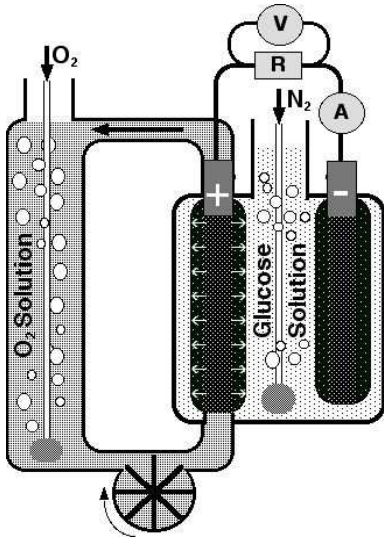


Schéma 5: Prototype d'une biopile.

A 37°C à pH 5, le système est capable de délivrer une densité de puissance maximale de 27 µW.cm^{-2} pour une tension de 0.25 V, soit une densité de courant de 108 µA.cm^{-2}. A pH 7, la densité de puissance maximale obtenue est 18 µW cm^{-2} (Fig.5). Cette diminution est due à la plus faible activité de la laccase à des pH supérieurs à 5. La figure 5 met en évidence l'impact du bullage d'O_2 directement dans la solution à l'extérieur de la biocathode. Dans cette configuration l'oxygène diffuse et réagit à l'anode selon la réaction parasite donnée précédemment et la densité de puissance maximale obtenue est deux fois plus faible.

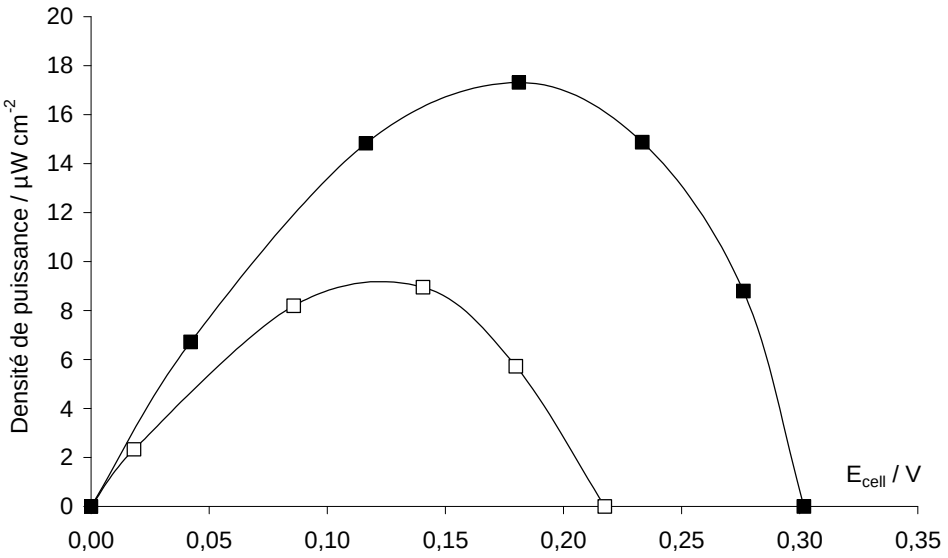


Figure 5: Influence de l'alimentation en oxygène sur la densité de puissance de la biopile à 37 °C dans tampon phosphate 0,2 M (pH 7) avec 10 mM glucose, (■) solution d'oxygène saturée circulant à l'intérieur de la biocathode, (□) bullage d'oxygène directement dans la solution.

◈ Production scientifique

L'ensemble des résultats a donné lieu à 3 articles, à 2 conférences invitées dans des workshops internationaux et à l'encadrement de jeunes chercheurs (un post-doc, un doctorant et de 2 élèves d'Ecole d'Ingénieurs).

Perspectives de recherche

➢ Dans le domaine des membranes d'affinité

1. Membrane polymère plastifié (MPP)

Nous envisageons de poursuivre le développement des MPP dans le cadre d'un partenariat avec plusieurs laboratoires engagés dans des études de membranes à transport facilité en France, mais aussi en Espagne, en Tunisie et en Algérie. F. Vocanson qui travaille au laboratoire ICBMS (UMR 5246) à l'Université de Lyon 1, pourrait prochainement coordonner ce partenariat. Il anime actuellement une équipe qui travaille sur la synthèse de nouvelles familles de complexants calixarènes et thia-calixarènes, capables de reconnaître des métaux divalents et trivalents.
Afin de mieux cerner les paramètres de formation des régions d'états liquides confinés qui sont responsables de la meilleure efficacité de transport et de sélectivité, il faudrait mettre au point le diagramme de phase ternaire polymère, plastifiant, complexant. Cette étape devrait nous aiguiller ensuite vers une optimisation des polymères et des plastifiants les plus intéressants, non seulement en termes de flux et de stabilité des systèmes, mais aussi de coût d'élaboration. En effet l'utilisation de ces membranes dans des procédés séparatifs d'intérêt industriel ne pourra se faire que dans un contexte à la fois d'optimisation des performances et de coûts.

2. Membrane à cyclodextrines (CD)

L'objectif de cette thématique est de pouvoir continuer la collaboration avec le Maroc afin d'accueillir de nouveaux étudiants pour mettre à profit le pilote de pertraction mis au point. Les premiers résultats encourageants concernant les expériences d'extraction de la naringine et la séparation d'énantiomères nous ont conduits à engager une collaboration avec l'équipe « Génie des Procédés Membranaires » au sein de l'IEM. Nous envisageons, dans le cadre d'un travail de thèse, de développer et d'optimiser ce procédé à l'échelle du pilote de laboratoire en jouant d'une

part sur les paramètres opératoires et d'autre part sur les caractéristiques de la membrane rendue active par l'introduction de CD.

Dans le cas de la naringine, il s'agira d'appliquer ce procédé à l'extraction des principes amers présents dans des solutions réelles de jus d'agrumes. Dans le cas de la séparation des isomères de chlorthalidone, nous souhaitons mettre à profit l'excès énantiomérique de 65 à 70 % en isomère obtenu dans les premières heures de l'extraction. Notre procédé pourrait constituer une étape préalable d'enrichissement en isomère qui pourrait être couplée à une étape finale d'affinage.

Par ailleurs, l'implication de ces membranes d'affinité comme éléments de séparation ou de concentration d'espèces ioniques ou moléculaires, facilitant leur détection dans des dispositifs d'analyse miniaturisés du type circuits de microfluidique, fera également partie de notre prospective dans le domaine des membranes d'affinité.

➢ Dans le domaine des Biopiles

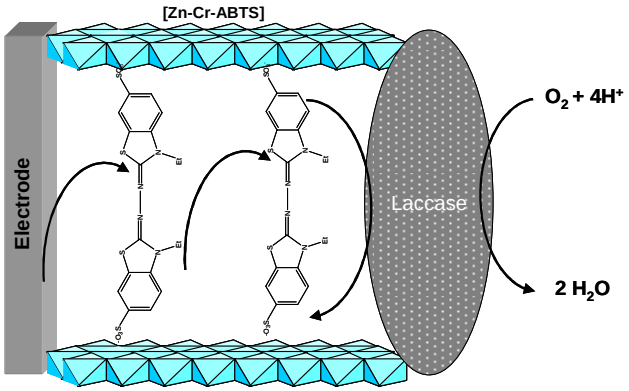
Les résultats obtenus au cours de notre ACI ont donné lieu à la réalisation d'un prototype de biopile glucose/O_2 et nous ont encouragés à poursuivre ce projet de recherche au sein de l'IEM ainsi que les collaborations avec nos partenaires extérieurs.

En vue d'améliorer l'efficacité du système en termes de puissance et de stabilité, nous envisageons de nombreuses pistes prospectives regroupées en deux grands volets :

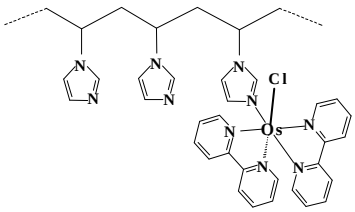
1- Amélioration de la connexion enzyme-médiateur-électrode

☺ Greffage covalent des enzymes (en cours)

☺ Encapsulation des enzymes et médiateurs dans des argiles (collaboration avec S. Cosnier, Grenoble)



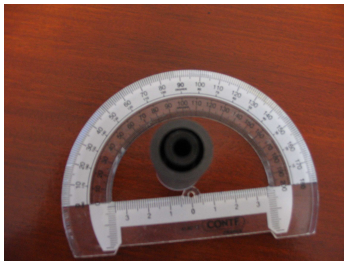
☺ Synthèse de médiateurs rédox de type complexes *organo-métalliques* à base d'osmium de type bipyridine poly N-vinylimidazole.



Ces espèces ont déjà prouvé leur efficacité en terme de connexion électrique et de potentiels rédox, car ils permettent d'obtenir une ΔE de l'ordre de 500 à 800 mV et donc une puissance de cellule plus élevée. (collaboration avec Pr. Leech, Irlande, échange de stagiaire Eurasmus)

2- Nature des électrodes et design

Dans l'objectif de miniaturiser notre système, nous travaillons actuellement au développement d'un prototype de biopile concentrique comme présenté sur le schéma suivant qui serait constitué d'un tube extérieur en carbone (diam. 1.5 cm) et d'un tube intérieur en carbone poreux (diam. 1 cm). L'alimentation en O_2 est réalisée à l'intérieur de la cathode.



Dans le cadre d'un stage postdoctoral financé par le CNRS qui devrait début d'ici septembre 2007, nous envisageons de développer un système miniaturisé. Le projet proposé est de remplacer les tubes macroporeux commerciaux par des fibres creuses conductrices (diamètre ~ 5 mm) élaborées au laboratoire. Des travaux préliminaires à l'IEM ont montré la possibilité d'élaborer des fibres par extrusion d'une pâte céramique (mélange d'une poudre minérale, de liants et de plastifiants organiques). Pour rendre les fibres conductrices nous envisageons deux approches pour lesquelles nous avons déjà réalisé des études préliminaires qui permettent d'attester de leur faisabilité:

1- après extrusion de la pâte, métallisation en surface de la fibre par pulvérisation cathodique d'or ou de carbone.
2- ajout préalable de carbone graphite dans la composition de la pâte avant extrusion des fibres. Cette approche nécessitera l'optimisation de la composition en carbone et du traitement thermique à haute température nécessaire au frittage des fibres.

Parallèlement à cette première approche de miniaturisation, une autre approche basée sur la modification du design de la cellule sera aussi abordée en lien avec un des axes de prospective de l'IEM, à savoir la miniaturisation des procédés séparatifs à membranes et l'élaboration de dispositifs microfluidiques. L'objectif ici sera de concevoir une microcellule basée sur des concepts de microfluidique (voir schéma ci-dessous) afin de miniaturiser les électrodes et d'éviter les échanges de réactifs entre bioanode et biocathode de par la supression des phénomènes convectifs (peu ou pas de diffusion d'oxygène inter-électrodes par exemple).

Des études récentes ont montré les potentialités apportées par la miniaturisation sur les performances de piles à combustible puisque la réduction des dimensions des canaux de

circulation permet d'éviter l'emploi de séparateurs et aussi d'augmenter la puissance en raison de cinétiques de réactions plus rapides. Nous envisageons de collaborer avec l'équipe « Microfluidique et Microsystèmes » de l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon). Un accord préalable a déjà été obtenu avec cette équipe pour collaborer sur ce projet. Cela permettra de valoriser ainsi son expérience dans l'élaboration et la mise en œuvre de dispositifs microfluidiques : dispositifs « laboratoires-sur-puces » pour l'analyse chimique, intégration de structures électrochimiques dans des puces microfluidiques. Nous envisageons dans le cadre de cette collaboration de mettre au point un prototype à base de PDMS (polydiméthylsiloxane) avec des canaux microfluidiques (de quelques dizaines de microns) métallisés (chrome-or) et modifiés par immobilisation des enzymes.

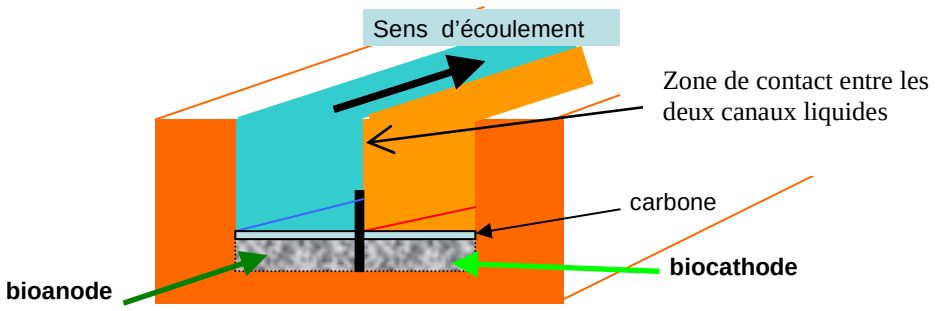


Schéma : concept d'un dispositif basé sur des concepts microfluidiques