



HAL
open science

Développement et caractérisation de mousses cellulaires élastomères pour l'intensification des procédés

Louis Lefebvre

► To cite this version:

Louis Lefebvre. Développement et caractérisation de mousses cellulaires élastomères pour l'intensification des procédés. Génie des procédés. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1028 . tel-02269696

HAL Id: tel-02269696

<https://theses.hal.science/tel-02269696>

Submitted on 23 Aug 2019

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.



N°d'ordre NNT : 2019LYSE1028

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
(Ecole Doctorale de chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Génie des procédés

Soutenue publiquement le 20/03/2019, par :
Louis Lefebvre

Développement et caractérisation de mousses cellulaires élastomères pour l'intensification des procédés

Devant le jury composé de :

Brunet, Sylvette
Louis, Benoit
Fongarland, Pascal
Ritleng, Vincent

DR/CNRS Université de Poitiers
DR/CNRS Université de Strasbourg
PU Université Lyon 1
PU Université de Strasbourg

Rapportrice
Rapporteur
Examineur
Examineur

Edouard, David
Tayakout-Fayolle, Mélaz

MCF Université Lyon 1
PU Université Lyon 1

Directeur de thèse
Co-directrice de thèse

Même si la vie semble difficile,
il y a toujours quelque chose
que vous pouvez faire et réussir.

Stephen Hawking
1942-2018

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier Hatem Fessi et Stéphanie Briançon, directeurs successifs du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, tout d'abord pour mon stage de Master 2, puis pour cette thèse.

David, en tant que directeur de thèse, tu as su, au cours de ces années m'apprendre le travail de chercheur, avec les difficultés que cela comporte, mais aussi pour le bonheur d'échanger autour de la recherche. Je ne pourrai jamais assez te remercier de m'avoir fait confiance et proposé un sujet de thèse aussi novateur et intéressant.

Je souhaite remercier les membres de mon jury, Sylvette Brunet, Benoit Louis, Pascal Fongarland et Vincent Ritleng d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse.

Je tiens aussi à remercier les différents professeurs et chercheurs avec qui j'ai pu interagir sur mon sujet pendant cette thèse. Toutes ces discussions m'ont permis de mieux appréhender cette étape de ma vie. Pascal Fongarland et Valérie Meille, merci de m'avoir accueilli au LGPC pour cette partie sur la catalyse hétérogène. Loïc Jierry, Vincent Ritleng, Julien Kelber et Elodie Pardieu, merci à vous de m'avoir accueilli sur ce projet, vos conseils m'ont été très précieux. Enfin, merci à toi Melaz de m'avoir encadré au cours de cette dernière année de thèse, nos discussions et tes conseils m'ont énormément servi.

Je remercie également le service commun du laboratoire, plus communément appelé les « vieux » du labo. Jean-Pierre Valour et Nadia Chapel, pour ces discussions et ces apports sur le plan professionnel mais aussi personnel. Sébastien pour l'aide technique que tu m'as apporté, et pour ces tours du parc de la tête d'or où tu m'as obligé à accélérer. Géraldine pour l'aide et l'accompagnement sur les analyses, et en particulier ces séances de microscopie. Quentin pour les conseils techniques mais aussi pour toujours me rappeler qu'il est l'heure d'aller manger. Elodie, merci de m'avoir permis de poursuivre dans le sud, mais aussi pour ta petite mauvaise fois normande.

Merci aussi aux membres de mon équipe de travail en Système Non Linéaire Et Procédés. Vincent, Madiha, Ulysse, Pascal et les autres, nous sommes un peu éloignés sur le domaine, mais une vision extérieure au projet est toujours importante.

Je suis également reconnaissant envers toutes les différentes personnes de l'équipe d'enseignement en Génie des Procédés. Merci à Pierre Laurent, Hélène Desmorieux, Stéphane Labouret et Nourredine Lebaz avec qui j'ai partagé ces enseignements en travaux dirigés ou pratiques. Merci Koffi Fiaty, Emilie Gagnière et Christian Jallut pour leurs conseils au niveau de l'enseignement.

Bien sûr, au cours de ces trois années, j'ai partagé énormément de temps avec les membres du bureau G203. Beaucoup de discussions, scientifiques ou non, à s'entraider. Merci à Laure, Jessica, Alexis, Romain et Océane.

Je tiens à remercier tous les autres « jeunes » que j'ai pu côtoyer au cours de mes années de thèse, Alex, Aline, Audrey, Aurélie, Barthélemy, Camille, Chouaib, Delphine, Emeline, Fabrice, Joëlle, Joris, Laura, Maëlen, Maité, Marco, Marion, Matthieu, Pedro, Pierre, Tu, Yousra, Zoé. Merci à vous tous pour ces bons moments passés autour d'une partie de cartes, d'un bon (ou moins bon) café, lors de ces soirées Lagepiens, pendant les sorties ski (ou bus), à côté de ce barbecue du mois de Juillet, en congrès, en courant...

Cette thèse aurait été bien différente sans vous, Alissa et Tatevik, j'ai été ravi de pouvoir vous encadrer lors de vos stages et je vous souhaite le meilleur pour la suite de vos formations.

Pour terminer, je remercie ma famille, mes parents et grands-parents, qui ont toujours cru en moi et qui m'ont permis de devenir qui je suis aujourd'hui. Merci à toi Léa, ma « petite » sœur, un modèle et une source de motivations au quotidien. Merci aussi aux autres membres de la famille qui se reconnaitront, un nouveau docteur dans la famille!

Enfin, merci à mes amis Maelle, Manon, Titi, Juju, Emilie, qui m'ont vu évoluer depuis toutes ces années, et qui, même s'ils ne comprennent pas ce que je fais, seront toujours là à mes côtés.

Résumé

Les mousses solides, en polyuréthane, sont connues pour avoir des propriétés de transports intéressantes telles que des faibles pertes de charges engendrées ou une grande surface spécifique développée permettant une bonne évacuation de la chaleur. Cependant, elles ne sont pas utilisées en tant que support catalytique à cause des méthodes de déposition actuelles qui provoquent une altération de leurs propriétés mécaniques.

Nous avons tout d'abord utilisé une nouvelle méthode de déposition basée sur la polydopamine (PDA), un polymère aux propriétés intéressantes, d'adhésion et de réduction. La PDA va venir recouvrir de manière homogène au niveau macroscopique notre support, puis, va servir d'intermédiaire pour le dépôt de différentes phases actives (argent, alumine, cobalt) qu'elles soient commerciales ou synthétisées *in-situ*.

Par la suite, nos supports ont été employés dans plusieurs réactions, qu'elles soient monophasiques (adsorption d'un colorant en phase liquide) ou bi-phasiques (hydrogénation de l'alfa méthylstyrène en gaz/liquide), afin de mettre en avant l'efficacité et la stabilité du dépôt de nos phases actives.

De plus, il nous a été possible de déposer une phase active intéressante (Cobalt) pour la production d'hydrogène. L'étude cinétique de cette réaction à basse température a été réalisée et a montré des résultats prometteurs pour le domaine des énergies renouvelables.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la mise en place de notre support structuré au sein d'un réacteur innovant, permettant d'utiliser les propriétés mécaniques du dit support afin d'améliorer les propriétés de transfert de matière.

Mots clés : *Mousse de polyuréthane, Polydopamine, Fonctionnalisation, Support catalytique structuré souple*

Abstract

Solid foams, made with polyurethane, are well known for their interesting transport properties such as low pressure drop or high specific surface area. However, there are not used as catalytic support due to current deposition method which causes an alteration of their mechanical properties.

First, we used a new deposition method using polydopamine (PDA), a polymer with interesting adhesive and reducing properties. The PDA layer will cover homogenously our support then will act as intermediary for active phase deposition, whether they are commercially available or synthesized *in-situ*.

Afterward, our supports were tested for several catalytic reactions, whether monophasic (liquid phase) or biphasic (gas/liquid) to show the active phase efficiency and stability.

Furthermore, we successfully deposited a good active phase (cobalt) for hydrogen production. Kinetic study at low temperature were done and shown promising results for sustainable energy production.

Finally, the last part was devoted to the use of our soft structured catalytic support within a new reactor, allowing to use its mechanical properties to improve mass transfer.

Keywords: *Polyurethane foam, Polydopamine, Functionalization, Soft Structured Catalytic Support (S2CS),*

Table des matières

Résumé	6
Abstract	8
Table des matières	10
Liste des figures	16
Liste des tableaux	20
Chapitre 1 : Introduction et bibliographie	22
I. Introduction	23
II. Bibliographie	24
1. Lit fixe catalytique :	24
a. Généralités sur les lits fixes	24
b. Lits à flux pulsés	24
2. Supports	25
a. Solides divisés	25
b. Solides non divisés	26
c. Méthodes de dépositions classiques	27
3. Mousses élastomères	28
a. Avantage	28
b. Inconvénients	29
4. Polydopamine	31
a. Origine	31
b. Propriétés	32
III. Problématique	35
Références bibliographiques	36
Chapitre 2 : Adsorption et réduction du bleu de méthylène sur mousses de polyuréthane et mousses de polyuréthane fonctionnalisées	42
I. Résumé des travaux	43

II. Article : Adsorption et réduction du bleu de méthylène en régime chimique.....	44
1. Introduction	45
2. Experimental	47
2.1. Materials and methods	47
2.2. Ag-NPs doping of OCPUF@PDA: preparation of OCPUF@PDA@Ag	48
2.3. General procedure for the removal of methylene blue in water.....	48
3. Results and discussion.....	49
3.1. Preparation and characterization of OCPUF@PDA	49
3.2. OCPUF vs. OCPUF@PDA for the adsorption/reduction of MB in water.....	49
3.3. Stability and recyclability of the soft structured OCPUF@PDA.....	53
3.4. Silver NPs doping of the soft structured OCPUF@PDA redox mediator: catalytic activity of OCPUF@PDA@Ag	56
4. Conclusion.....	58
Références bibliographiques	59
Chapitre 3 : Matériaux hybrides : mousses de polyuréthane fonctionnalisées par un matériau carboné.	66
I. Résumé des travaux.....	67
II. Article.....	68
1. Introduction	69
2. Experimental	70
2.1. Materials and methods	70
2.2. Preparation of the carbon media.....	72
2.3. Deposition of the CM.	72
2.4. General procedure for the removal of methylene blue in water.....	73
3. Results and discussion.....	73
3.1 Characterization of the CM supported on the open cell foam.....	73

3.2. Comparison between OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT for MB adsorption in water.	75
3.3. Re-use of Activated Charcoal supported on open cell foam.....	77
4. Conclusion.....	79
Références bibliographiques	80
Chapitre 4 : Nouveaux catalyseurs à base de mousse de polyuréthane et de phase active commerciale : Pd/Al ₂ O ₃ (OCPUF@PDA@Pd/Al ₂ O ₃)	84
I. Résumé des travaux.....	85
II. Article.....	87
1. Introduction	89
2. Experimental	90
2.1. Materials.....	90
2.2. Coating	91
2.3. Hydrogenation of α -methylstyrene	94
2.4. Characterization	95
3. Results and discussion.....	96
3.1 Rates and activities of different samples.....	97
3.2 Leaching test	99
4. Conclusion.....	100
Références bibliographiques	101
Chapitre 5 : OCPUF@PDA@Co pour la production d'hydrogène à basse température.....	104
I. Bibliographie.....	105
1. Intérêt de l'utilisation d'hydrogène.....	105
2. Différentes méthodes de production d'hydrogène	106
a. Production par vaporéformage	106
b. Production biologique	106
c. Production par électrolyse de l'eau	107

d.	Production chimique	107
III.	Protocole expérimental	108
1.	Système d'hydrolyse	108
2.	Préparation des échantillons	110
3.	Fonctionnalisation par la PDA	111
4.	Dépôt de Cobalt	112
5.	Etude cinétique.....	113
a.	Méthode de résolution numérique.....	115
b.	Loi d'Arrhenius	115
c.	Loi d'Eyring	116
IV.	Résultats et discussion	117
1.	Répétabilité des mesures	117
2.	Etude de l'hydrolyse du NaBH_4 non catalysée	118
a.	Influence de la température	118
b.	Etude cinétique	118
3.	Etude de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par la PDA	119
a.	Influence de la température	119
b.	Etude cinétique	119
4.	Etude de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par le cobalt	120
a.	Influence de la température	120
b.	Etude cinétique	120
5.	Etude de la Stabilité d'un échantillon	121
6.	Etude cinétique.....	122
a.	Loi d'Arrhenius	122
b.	Loi d'Eyring-Polanyi.....	124
c.	Activité relative	125
V.	Conclusion.....	126

Références bibliographiques	128
Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.....	130
I. Conclusions	131
1. Etude de la fonctionnalisation.....	131
2. Utilisation du support fonctionnalisé.....	133
II. Perspectives	134
1. Etude d'une réaction : Réduction du bleu de méthylène	135
a. Réacteur fermé	135
b. Réacteur ouvert	136
2. Etude d'une émulsion	137
Références bibliographiques	138
Annexe	140
Liste des travaux.....	140
Publications	140
Brevet	140
Congrès.....	140

Liste des figures

Figure I. 1 : Sphères (a), extrudés (b) et anneaux Raschig (c) pouvant servir de supports catalytiques.....	25
Figure I. 2 : Exemple de monolithes	26
Figure I. 3 : Synthèse du polyuréthane.....	28
Figure I. 4 : Photographie MEB d'une mousse de polyuréthane.....	30
Figure I. 5 : Molécule de dopamine (a) et exemple de motif de polydopamine (b).....	31
Figure I. 6 : Motif catéchol (a) et motif quinone (b).....	33
Figure II. 1 : Commercially available polyurethane open cell foam used in this work	46
Figure II. 2 : OCPUF coating with PDA (up), and SEM images of OCPUF (a) and OCPUF@PDA (b) (down).....	49
Figure II. 3 : Degradation/removal of MB with OCPUF and OCPUF@PDA: solution and foam color after 3 runs with OCPUF (a, c) and after 5 runs with OCPUF@PDA (b, d).....	50
Figure II. 4 : Percentage of MB removal (50 mL, 2×10^{-5} M) in function of time: (a) with OCPUF, (b) with OCPUF@PDA. $[\text{NaBH}_4] = 0.1$ M.....	50
Figure II. 5 : UV-Vis spectra of aqueous solutions of MB (2×10^{-5} M) and NaBH_4 (0.1 M) in the absence and in the presence of OCPUF@PDA after various reaction times	52
Figure II. 6 : Kinetic simplified model vs. experiments.....	53
Figure II. 7 : Recyclability of the OCPUF@PDA by simple exposure to air: (a) for 8 h at 67 °C, (b) for 6 days at RT. $[\text{MB}] = 5 \times 10^{-5}$ M, $[\text{NaBH}_4] = 0.1$ M, OCPUF@PDA: m = 173 mg (0.5 mg PDA).	54
Figure II. 8 : OCPUF@PDA doping with Ag NPs (a), SEM images of OCPUF@PDA@Ag (b), and the EDX spectra (c).....	56
Figure II. 9 : Percentage of MB removal (50 mL, 2.10^{-5} M).....	57
Figure III. 1 : Commercially available OCPUF (a) and OCPUF@PDA@AC (b) used in this work.....	70
Figure III. 2 : TGA plots of OCPUF, OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT (a) and magnification of high TGA temperature (b).....	74
Figure III. 3 : SEM images of OCPUF@PDA (a), OCPUF@PDA@AC (b and d), OCPUF@PDA@CNT (c and e), before and after tests	75

Figure III. 4 : Percentage of MB removal (50 mL, 2×10^{-5} M) versus time: (a) OCPUF@PDA@AC , (b) with OCPUF@PDA@CNT	76
Figure III. 5 : TEM images of carbon nanotubes before (a) and after (b) coating with PDA ..	77
Figure III. 6 : Desorption procedure for OCPUF@PDA@AC in acetone before (a) and after (b) the desorption of MB	78
Figure III. 7 : Percentage of MB removal (50 mL, 2×10^{-5} M) versus time OCPUF@PDA@AC	78
Figure IV. 1 : Pictures of OCPUF (A), OCPUF@PDA (B), OCMF (C) and OCMF@PDA (D)	91
Figure IV. 2 : Particle size distribution of the commercial Pd/Al ₂ O ₃ catalyst	92
Figure IV. 3 : Pictures of OCMF (A) and OCMF@C@Pd/Al ₂ O ₃ (B).....	92
Figure IV. 4 : Hydrogenation of AMS to cumene.....	94
Figure IV. 5 : Mahoney-Robinson reactor (A) and Suitable foams for the reactor: OCMF (B) and OCPUF (C).....	94
Figure IV. 6 : SEM pictures (x100) of OCPUF (A), OCPUF@PDA (B) OCPUF@PDA@Pd/Al ₂ O ₃ (C), OCPUF@PDA+Pd/Al ₂ O ₃ (D), OCPUF@PDA+Pd/Al ₂ O ₃ @Pd/Al ₂ O ₃ (E).....	95
Figure IV. 7 : Rates of different catalytic supports under the same operating conditions	97
Figure IV. 8 : Loss of catalyst activity for enriched foam	99
Figure IV. 9 : Leaching test for enriched foam (run 6)	100
Figure V. 1 : Diagramme représentant les différents stockages d'hydrogène	105
Figure V. 2 : Système expérimental d'hydrolyse.....	109
Figure V. 3 : Méthode de fonctionnalisation d'une mousse de polyuréthane - NaIO ₄	111
Figure V. 4 : Photographies MEB : OCPUF@PDA(NaIO ₄)	111
Figure V. 5 : Méthode de dépôt de particules de cobalt sur une mousse de polyuréthane fonctionnalisée par de la polydopamine	112
Figure V. 6 : (a) Photo MEB: OCPUF@PDA(NaIO ₄)@Co (b) Analyse élémentaire (EDX) à la surface de l'échantillon	112
Figure V. 7 : Répétabilité des mesures d'hydrolyse du NaBH ₄	117
Figure V. 8 : Etude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH ₄ non catalysée	118

Figure V. 9 : Etude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH ₄ catalysée par la PDA.....	119
Figure V. 10 : Etude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH ₄ catalysée par le cobalt	120
Figure V. 11 : Etude de la réutilisation d'un échantillon fonctionnalisé pour l'hydrolyse du NaBH ₄ à 20°C	121
Figure V. 12 : Loi d'Arrhenius pour l'hydrolyse du NaBH ₄	123
Figure V. 13 : Loi d'Eyring pour l'hydrolyse du NaBH ₄	124
Figure V. 14 : Evolution des constantes cinétiques normalisée (k') en fonction de la température.....	125
Figure VI. 1 : Photos MEB d'OCPUF (a), OCPUF@PDA (b) aux grossissements x400 et x6000.....	131
Figure VI. 2 : Analyse thermogravimétrique de nos échantillons (OCPUF et OCPUF@PDA)	132
Figure VI. 3 : Soustraction des spectres d'absorbance après 200h sous rayonnement UV	132
Figure VI. 4 : Etude de la réduction du BM en réacteur fermé.....	135
Figure VI. 5 : Etude de la réduction de BM en réacteur ouvert	136
Figure VI. 6 : Etude d'une émulsion	137

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Comparison of adsorption/reduction capacities of different adsorbents for MB at 298K	55
Tableau III. 1 : Mass of PDA and CM on the OCPUF	74
Tableau III.2 : Comparison of adsorption capacities of different adsorbents for MB at 298K	77
Tableau IV. 1 : Deposited catalyst mass on foam support	96
Tableau IV. 2 : Calculated intrinsic activity a_c and measured apparent activities \tilde{a} for known mass of Pd	98
Tableau V.1 : Récapitulatif de la répétabilité des mesures	117
Tableau V.2 : Récapitulatif de l'étude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 non catalysée.....	118
Tableau V.3 : Récapitulatif de l'étude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par la PDA.....	119
Tableau V.4 : Récapitulatif de l'étude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par le cobalt.....	120
Tableau V.5 : Récapitulatif de l'étude de la réutilisation d'un échantillon à 20°C.....	121
Tableau V.6 : Récapitulatif des constantes cinétiques de l'hydrolyse du NaBH_4	122
Tableau V.7 : Récapitulatif des paramètres de la loi d'Arrhenius	123
Tableau V.8 : Récapitulatif des paramètres de la loi d'Eyring-Polanyi.....	124

Chapitre 1 : Introduction et bibliographie

Développement et caractérisation de mousses
cellulaires élastomères pour l'intensification des
procédés

I. Introduction

Les procédés chimiques, sont de nos jours, de plus en plus assujettis à une amélioration des rendements et de l'efficacité de leurs procédés afin de contrer les contraintes économiques et se rapprocher d'une chimie verte plus respectueuse de l'environnement. Pour cela, il est important de connaître les différentes réactions chimiques et les manières de les améliorer. Cette thématique se nomme l'intensification des procédés.

Celle-ci tourne autour de plusieurs axes :

- Le choix de la phase active la plus efficace pour la réaction
- L'étude des propriétés des transports au sein du lit catalytique

L'objectif de cette thèse est de réaliser l'intensification des transferts au sein d'un lit fixe catalytique en utilisant des mousses cellulaires élastomères.

Pour cela, il nous a fallu, dans un premier temps, connaître les conditions d'utilisation des lits fixes et des différents supports dont ils sont faits.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la déposition du catalyseur sur les supports afin de connaître leurs limites d'application.

Par la suite, nous avons pu nous intéresser aux mousses élastomères en tant que supports catalytiques et leurs conditions d'utilisation.

Enfin, nous avons choisi d'utiliser une méthode de déposition innovante, utilisant la polydopamine, polymère bio-inspiré ayant des propriétés remarquables d'adhésion et de réduction.

La compréhension de ces différents éléments nous a permis, en les combinant, de mettre en œuvre un nouveau support catalytique structuré souple afin d'améliorer les propriétés de transport de matières dans un réacteur catalytique en jouant sur la compression et le mouvement de notre support.

II. Bibliographie

1. Lit fixe catalytique :

Un lit fixe peut se définir de la manière suivante :

« Empilement de particules solides pouvant être organisé ou aléatoirement disposé »

Dans notre étude, ce lit fixe aura deux utilisations possibles. D'un côté, il va servir à augmenter la surface de contact entre deux fluides, afin d'améliorer le transfert de matière. De l'autre côté, il va servir à supporter une phase active qui permettra la catalyse de réactions.

a. Généralités sur les lits fixes

Les lits fixes sont très utilisés dans l'industrie, ils permettent d'améliorer les cinétiques ou les rendements de réaction afin de participer à l'intensification de la production. Cependant, afin d'optimiser les conditions d'utilisation, ces lits sont étudiés dans la littérature depuis plus de cinquante ans.

Leurs études peuvent porter sur l'aspect hydrodynamique [1] mais aussi au niveau thermique (*i.e.* évacuation de la chaleur produite lors d'une réaction chimique [2].)

Ces lits fixes sont principalement utilisés dans des réacteurs multiphasiques [3], qu'ils soient à une phase fluide (échange entre le liquide et le solide représenté ici par le catalyseur) ou deux phases fluides (réaction entre le gaz et le liquide, en utilisant le solide comme catalyseur). Cependant, en complément des lits fixes, il est possible de trouver des réacteurs dans lesquels le support catalytique se trouve être mis en mouvement, soit, par l'énergie du fluide traversant le lit de particules comme le lit fluidisé, qui peut être utilisé pour le procédé de craquage catalytique du pétrole brut en lit transporté, soit, de manière mécanique afin de se servir du lit comme agitation du milieu[4].

b. Lits à flux pulsés

Afin d'avoir une influence sur les propriétés des lits et d'améliorer le transfert entre les réactifs, il est possible d'effectuer des pulsations du liquide ou du gaz en entrée du lit. Cela provoque des micros turbulences entre les fluides et permet donc l'augmentation du transfert [5], [6].

2. Supports

Au sein de ces réacteurs, le catalyseur est déposé sur un solide afin de pouvoir être mis en place facilement dans les réacteurs. Il y a deux grandes catégories de solides catalytiques : les solides divisés et les solides non divisés.

a. Solides divisés

Concernant les solides divisés, ce sont les supports catalytiques les plus présents dans l'industrie étant donné la facilité du dépôt catalytique sur leurs surfaces.



Figure I. 1 : Sphères (a), extrudés (b) et anneaux Raschig (c) pouvant servir de supports catalytiques

Les trois particules les plus communément utilisées sont les sphères, les extrudés et les anneaux de Raschig (ou cylindre creux) (Voir Figure I.1). Ils sont la plupart du temps réalisés en céramique (SiC ou Al_2O_3), ce qui permet une déposition de phase active plus facile, mais aussi, une optimisation des transferts de chaleur vers l'extérieur de la colonne [2], [7], [8].

b. Solides non divisés

La deuxième catégorie de solides pouvant être présente en tant que lit catalytique sont les solides non divisés. Ils sont considérés comme n'étant qu'une seule phase et sont structurés (comme les monolithes (voir Figure I.2) [9], [10] ou les mousses solides [11], [12], [13]).



Figure I. 2 : Exemple de monolithes

Ces solides non divisés possèdent des grands avantages pour leurs utilisations en tant que support catalytique, et, ainsi, concurrencer les solides divisés les plus communément utilisés. Ils ont plusieurs intérêts par rapport aux solides divisés. Tout d'abord, ils vont pouvoir développer une grande surface spécifique tout en ayant une porosité élevée. Zhao et al. [14] ont réalisé une étude sur les propriétés de transfert thermique dans des mousses cellulaires métalliques. Ils ont montré que dans le cas d'une convection forcée, les propriétés de transfert de chaleur étaient prometteuses pour utiliser de type de mousse dans des échangeurs thermiques.

Auparavant, Richardson et al. avaient étudié le transfert massique au sein d'une mousse métallique puis les pertes de charges engendrées par ces supports [15], [16]. Il a été montré que le coefficient de transfert de masse était similaire à des extrudés de surface spécifique équivalente. De plus, en comparaison à ces extrudés, les pertes de charges engendrées sont dix fois plus faibles.

Enfin, Wadley et al. [17] ont travaillé sur la préparation de ces matériaux cellulaires métalliques. La majeure partie de ces mousses solides est fabriquée à partir d'un modèle en mousse élastomère, recouvert du solide choisi. Par la suite, lors du traitement thermique de la mousse, ce modèle est dégradé.

c. Méthodes de dépositions classiques

Enfin, quel que soit le support, qu'il soit sous forme de sphères, mousses ou monolithes, les mêmes méthodes de déposition de phase active catalytique s'appliquent. Valérie Meille a réalisé un travail de revue sur ces différentes méthodes qui sont présentées ci-dessous [18]. Les dépositions se déroulent en deux étapes :

Tout d'abord, il y a le traitement de surface du support afin d'améliorer la capacité d'accroche du catalyseur. Cette étape peut s'effectuer de trois manières différentes.

Il y a l'oxydation anodique, méthode utilisée principalement pour des substrats en aluminium afin d'obtenir une couche d'alumine poreuse à la surface. Lorsque le support est plongé dans un électrolyte, en appliquant un courant directement, il y a une compétition entre la formation d'une couche oxydée et la dissolution du substrat, permettant d'obtenir une couche poreuse. [19]

Il y a l'oxydation thermique, méthode utilisée comme prétraitement de surface de substrat en alliage fer/chrome/aluminium (FeCrAl). A haute température, il y a une ségrégation et des oxydes d'aluminium se forment préférentiellement à la surface. [20]

Il y a le traitement chimique, méthode utilisée comme prétraitement de surface. Ce traitement est réalisé avec différents acides forts, venant attaquer la surface du substrat métallique. [21]

Une fois la surface du support traitée, elle est prête à recevoir le dépôt de phase active. Ces dépôts se réalisent de plusieurs manières différentes.

La première méthode est la suspension de catalyseur, méthode la plus couramment utilisée, qui consiste à préparer une suspension de la phase active à déposer avec de l'eau, un liant et de l'acide. Cette suspension est par la suite mise en contact avec le support de manière uniforme afin de réaliser le dépôt. [22]

La seconde méthode est la déposition sol/gel, qui se rapproche de la méthode en suspension mais avec une étape de gélification permettant une meilleure accroche à la surface du support. [23]

La troisième méthode est la déposition électrochimique, qui consiste à venir déposer une couche de métal à la surface du support par l'action d'un courant électrique. [24]

Enfin, la dernière méthode fréquemment utilisée est l'imprégnation. Cette méthode consiste à venir déposer une couche de phase active sur le support avant d'effectuer un traitement thermique venant stabiliser cette épaisseur de catalyseur en surface. Cette méthode se rapproche fortement de la méthode en suspension. La différence notable est la concentration de la préparation et les traitements complémentaires. [25]

3. Mousses élastomères

Les mousses élastomères sont par définition des mousses ayant des propriétés élastiques. Dans notre cas, l'élastomère utilisé est du polyuréthane (PU). Le polyuréthane a été découvert par Bayer en 1937, et, est un polymère possédant une structure très large et une grande modularité.

Ce polymère se synthétise par la réaction d'un isocyanate avec des groupements possédant un hydrogène mobile (polyol polyéther ou polyol polyester). Cette réaction, qui est du type polyaddition, se déroule entre le groupement hydroxyle (-OH) du polyol et le groupement isocyanate (-NCO). Le schéma simplifié de la réaction est donné en Figure I.3.

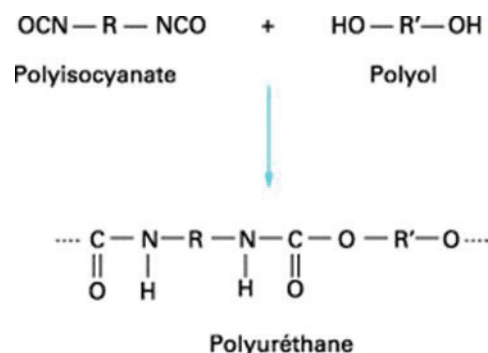


Figure I. 3 : Synthèse du polyuréthane

a. Avantage

i. Fabrication

Le premier avantage de l'utilisation de mousses de polyuréthane se trouve être dans sa fabrication. Les mousses pouvant être fabriquées à un niveau industriel, et ce, pour une gamme d'applications très large, elles se trouvent être disponibles à faible coût [26]. De plus, les mousses de polyuréthane étant utilisées comme modèle pour la fabrication de mousses solides, partagent les mêmes avantages au niveau des propriétés de transport. Elles induisent donc de faibles pertes de charge, un bon mélange des réactifs tout en gardant une surface spécifique importante. Cependant, le polyuréthane ayant une conductivité thermique moindre

que les matériaux utilisés pour les mousses solides, l'évacuation de la chaleur dans la structure s'en trouve amoindrie.

ii. Propriétés de compression

Le second avantage que possèdent ces mousses est leurs propriétés de compression. Gong et al. [27] ont effectué une étude sur les propriétés de compression des mousses cellulaires. Pour cela, des tests de compressions sont exécutés, permettant d'obtenir la contrainte subie par la mousse en fonction de sa compression. Il est remarqué qu'avec des mousses polymères, la mousse retrouve son état initial suivant une boucle d'hystérésis.

Plus récemment, Pardieu et al. [28] ont réalisé une étude sur l'influence de la répétition de cycle de compression d'une mousse de polyuréthane fonctionnalisée ($\text{TiO}_2@\text{PDA}@\text{OCPUF}$) sur la réponse d'un test de compression. Pour cela, un échantillon cubique de mousse a subi une compression à 75%, suivi de 5000 compressions à 25% avant de terminer par une compression à 75%. A la fin de ce test de fatigue, un test de compression a été réalisé afin de voir une éventuelle différence sur la réponse. N'ayant pas de différence significative, cela montre que la répétition de cycle de compression sur la mousse n'altère en rien ses propriétés.

b. Inconvénients

Les mousses élastomères ont des avantages structurels et de coût, cependant, elles ne sont pas ou peu utilisées en tant que support dans la catalyse. Cela s'explique par deux inconvénients majeurs.

i. Conditions d'utilisation

Le premier inconvénient réside dans le matériau. Le polyuréthane étant un polymère, sa structure aura une bien moins bonne résistance à la température que des matériaux cristallins tels que l'alumine, le carbure de silicium, le carbone, le dioxyde de titane ou le dioxyde de silicium. L'étude de la dégradation thermique d'un matériau cellulaire en polyuréthane a été réalisée par Lapgikova et al. [29]. Ils ont montré pour différentes caractéristiques de mousse (telles que la densité, la taille des cellules ou leurs méthodes de fabrication) que la dégradation du polyuréthane se déroule en deux parties. La première aux alentours de 250°C correspondant à la dégradation des diisocyanates et polyols. La seconde a lieu vers 350°C et correspond à la dégradation de la matière organique. Il en ressort donc que le matériau garde une stabilité jusqu'à des températures de 150 à 180°C. Cette gamme de température peut être un frein à l'utilisation de ce type de support pour de la catalyse, là où les réactions chimiques

peuvent être fortement exothermiques et avoir lieu à des températures pouvant grimper jusqu'à plus de 500°C.

ii. Dépôt de phase active

Le second inconvénient des mousses élastomères réside dans la capacité du matériau à supporter une phase active catalytique. Le principal défaut du polyuréthane dans notre cas est que sa surface se trouve être complètement lisse comme il est possible de le remarquer sur la Figure I.4. Cela ne favorise pas l'accroche de particules, que ce soit de taille micrométrique ou nanométrique.

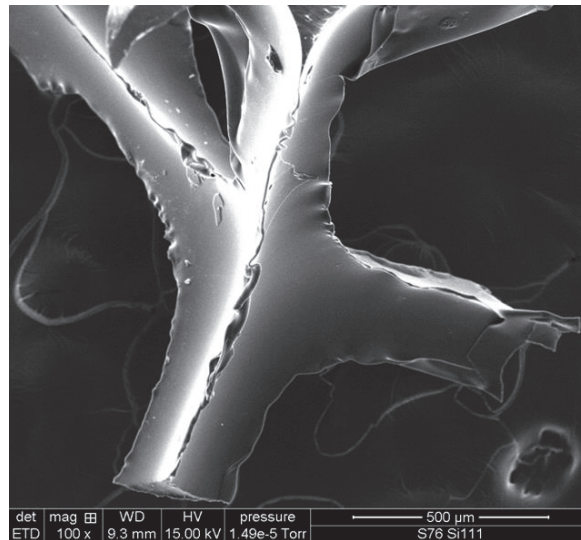


Figure I. 4 : Photographie MEB d'une mousse de polyuréthane

Cependant, différentes méthodes sont utilisées afin de pouvoir tout de même se servir des mousses en tant que support catalytique. Tout d'abord, Chen et al. [30] ont utilisé le support polymère afin de créer une mousse métallique ultralégère. Ils ont tout d'abord réalisé un greffage d'acide polyacrylique à la surface du polyuréthane, avant de venir déposer des ions métalliques puis, d'effectuer une calcination de leur support. Cette calcination permet de garder les propriétés structurelles de la mousse mais supprime les propriétés de compression de l'élastomère.

Le second greffage a été réalisé par Fournier et al. [31]. Dans ce cas, une cycloaddition dipolaire de différents composés azotures (N_3) a été effectuée sur des groupements alcynes préalablement fonctionnalisés sur les films de polyuréthane. Grâce à cela, les propriétés de surface du polyuréthane ont pu être modifiées afin d'obtenir des surfaces hydrophiles ou hydrophobes en fonction de l'azoture utilisé. De plus, cela étant réalisé dans une gamme de

température peu élevée (50°C) et dans un mélange de solvant peu agressif, aucune dégradation structurelle du polyuréthane n'a été observée.

Enfin, la dernière technique de greffage a été réalisée par Xiong et al. [32]. Cette méthode consiste à effectuer une silanisation de la surface du polyuréthane. Cela est rendu possible par la réaction des groupements hydroxyle d'une alcoxysilane avec les groupements iso cyanate présents à la surface du polyuréthane. Ce changement de surface provoque une hydrophobicité du matériau permettant de réaliser la séparation facile d'une huile et de l'eau.

4. Polydopamine

La solution utilisée au cours de cette thèse, afin de s'affranchir des difficultés des dépôts de phases actives sur le polyuréthane, a été d'utiliser une couche intermédiaire entre le polyuréthane et la phase active. Cette couche a été réalisée avec de la polydopamine.

a. Origine

La polydopamine est un polymère provenant du principe d'accroche des moules marines. Sa première utilisation remonte à une dizaine d'années, présentée par Messersmith et al. [33]. Au cours de cette étude, ils ont démontré que la dopamine (Figure I.5 a), dans des conditions alcalines proches des conditions marines, pouvait réaliser son auto-oxydation formant la polydopamine (Figure I.5 b).

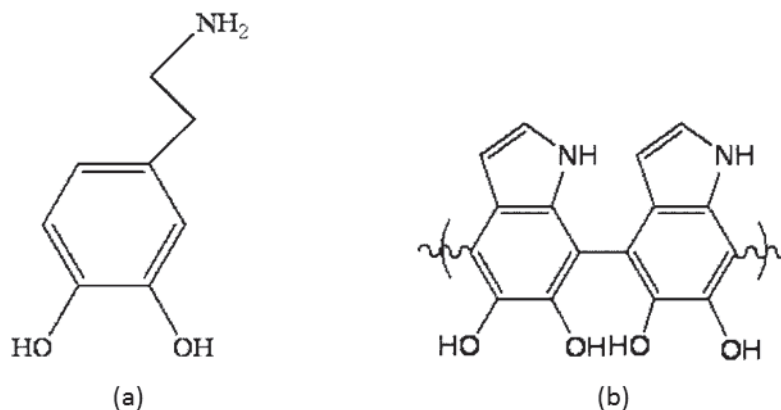


Figure I. 5 : Molécule de dopamine (a) et exemple de motif de polydopamine (b)

Il a été montré que cette polydopamine arrivait à se fixer sur différents substrats tels que des métaux, des verres ou des polymères formant un film uniforme de quelques dizaines de nanomètres.

Des travaux ont été réalisés par la suite par Dreyer et al. [34], [35] afin de mieux comprendre les phénomènes amenant à la polymérisation de la dopamine mais aussi aux opportunités qu'offraient un matériau comme celui-ci.

Enfin, en 2014, une étude complète recensant les travaux effectués jusqu'à présent sur la polydopamine a été réalisée par Liu et al.[36]. Ces travaux ont permis de mettre en avant quatre propriétés intéressantes de la polydopamine telles que l'adhésion, l'adsorption, la réduction et la protection.

b. Propriétés

i. Adhésion

Dans un premier temps, Yang et al. [37] ont confirmé les propriétés d'adhésion de la polydopamine. En plus de venir se fixer sur une multitude de substrats, la polydopamine peut avoir un double rôle permettant de venir fixer de manière durable différentes particules, inertes ou actives.

Par la suite, Faure et al. [38] ont montré que la présence du motif catéchol (voir Figure I.6 a) dans la polydopamine avait un rôle prépondérant pour les propriétés adhésives du polymère.

ii. Adsorption

La seconde propriété intéressante mise en avant par la polydopamine est sa capacité d'adsorption. Fu et al. [39], [40] ont montré que la polydopamine avait une affinité pour l'adsorption d'un colorant cationique lorsque le potentiel zêta (correspondant à la charge de surface) de la surface des particules était négatif. Le mécanisme expliquant cette adsorption est relié à des interactions électrostatiques entre le colorant chargé positivement et les fonctions quinone (voir Figure I.6 b) de la polydopamine pouvant être chargées négativement. Une étude similaire a été réalisée par Yang et al. [41] en utilisant des sphères creuses de polydopamine afin d'augmenter la surface spécifique de l'adsorbant.

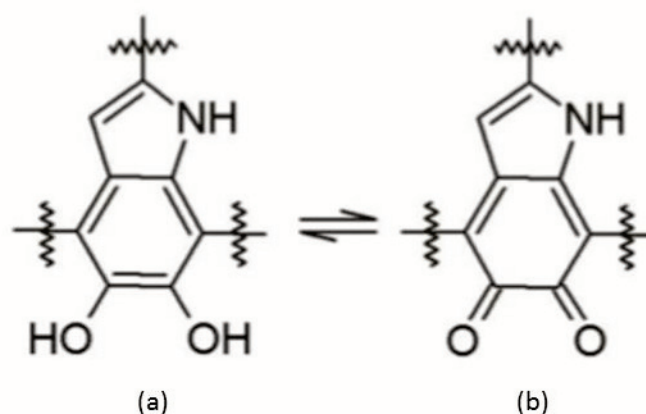


Figure I. 6 : Motif catéchol (a) et motif quinone (b)

iii. Réduction

La troisième propriété remarquable de la polydopamine est sa capacité de réduction. Elle peut être considérée de deux manières différentes, soit la réduction d'ions métalliques présents en solution à la surface formant des particules actives catalytiquement [42], soit la réduction de composés organiques tel qu'un colorant permettant une activité catalytique directement de la polydopamine [43].

Cette réduction s'explique par la présence de groupements catéchol dans la structure de la polydopamine. Ces groupements sont capables de donner un électron lorsqu'ils sont oxydés en groupement quinone. Cela permet de démarrer le processus de réduction des cations métalliques. De plus, lors de la synthèse de la polydopamine, l'oxydation de dopamine permet quant à elle de fournir deux électrons, permettant la déposition de polydopamine sur les sels métalliques réduits en particules.

iv. Protection

Finalement, la dernière propriété de la polydopamine est une propriété de protection du support recouvert lors de la déposition. Il a été montré par Cho et al. [44] que la polydopamine déposée sur un support en mousse polyuréthane permettait une protection et un retard à la dégradation du polyuréthane. Lorsqu'une mousse protégée par la polydopamine était mise en contact direct avec une flamme, il n'y avait pas une inflammation instantanée comme pour une mousse non protégée.

La seconde propriété de protection a été mise en avant par Sheng et al. [45] sur le vieillissement accéléré et sur le jaunissement du polyuréthane directement irradié par une

lumière ultraviolette. [46]. Lorsque du polyuréthane reste sous une source UV sans protection, des modifications dans la structure chimique du polyuréthane peuvent être observées par un suivi par spectroscopie infra-rouge. Il en résulte que les groupements CH_2 présents dans la structure subissent une photo-oxydation. La protection aux rayons UV induite par la polydopamine a été montrée par la protection d'une molécule sensible aux UV, qui, lorsqu'elle était encapsulée dans de la polydopamine, se trouvait être de moins en moins dégradée. De plus, plus l'épaisseur de polydopamine était grande, plus la molécule sensible se trouvait être protégée.

La dernière propriété de protection consiste en la protection contre la corrosion des métaux. Cette protection a été montrée dans un premier temps par Yu et al. [47] sur des surfaces en acier inoxydable 304. La protection peut être expliquée de deux manières différentes : une fonction de barrière empêchant la solution saline d'accéder directement à la surface de l'acier ou les propriétés redox de la polydopamine permettant la formation d'une passivation de la surface. Plus récemment, Chen et al. [48] ont montré eux aussi l'apport d'une couche de polydopamine concernant la corrosion. Dans cette étude, il a été montré qu'utiliser une couche de polydopamine entre un substrat en magnésium et un dépôt de particules de dioxyde de titane (TiO_2) permet une nette réduction de la densité de courant de corrosion et une protection allant jusqu'à 21 jours.

III. Problématique

Le travail de cette thèse s'est articulé autour de trois tâches principales :

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser la déposition de la polydopamine sur notre support. Pour cela, nous avons étudié les différents paramètres entrant en compte dans la polymérisation de cette molécule tels que le temps de polymérisation, l'oxydant utilisé ou la concentration en dopamine. De plus, une fois ces dépôts optimisés, nous avons effectué des dépositions de différentes phases actives (particules d'argent, de cobalt ou de palladium sur alumine) à la surface.

Dans un second temps, ces différents supports possédant des phases actives ont été testés dans différentes conditions (Liquide/Solide ou Gaz/Liquide/Solide) afin de montrer leurs efficacités. Ces études ont fait l'objet des chapitres 2 à 5.

Enfin, une fois que notre support catalytique a montré son efficacité pour ces différentes réactions, nous avons cherché un moyen de présenter l'intensification des procédés avec cette mousse élastomère. L'intensification se porte sur les propriétés de transfert de matière au sein de notre support. Les prémices de cette étude portant sur l'étude d'une réaction liquide/solide en réacteur fermé puis semi-fermé sont discutées en perspective de cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] M. Herskowitz et J. M. Smith, « Trickle-bed reactors: A review », *AIChE Journal*, vol. 29, n° 1, p. 1-18, janv. 1983.
- [2] D. J. Gunn et J. F. C. De Souza, « Heat transfer and axial dispersion in packed beds », *Chemical Engineering Science*, vol. 29, n° 6, p. 1363–1371, 1974.
- [3] M. P. Duduković, F. Larachi, et P. L. Mills, « Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends », *Catalysis Reviews*, vol. 44, n° 1, p. 123-246, août 2002.
- [4] F. Visscher, J. van der Schaaf, T. A. Nijhuis, et J. C. Schouten, « Rotating reactors – A review », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, n° 10, p. 1923-1940, oct. 2013.
- [5] L. D. Anadon, A. J. Sederman, et L. F. Gladden, « Mechanism of the trickle-to-pulse flow transition in fixed-bed reactors », *AIChE Journal*, vol. 52, n° 4, p. 1522-1532, avr. 2006.
- [6] J. Zalucky, T. Claußnitzer, M. Schubert, R. Lange, et U. Hampel, « Pulse flow in solid foam packed reactors: Analysis of morphology and key characteristics », *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, p. 339-352, janv. 2017.
- [7] D. J. Gunn, « Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 21, n° 4, p. 467–476, 1978.
- [8] G. Langer, A. Roethe, K.-P. Roethe, et D. Gelbin, « Heat and mass transfer in packed beds—III. Axial mass dispersion », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 21, n° 6, p. 751–759, 1978.
- [9] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner, et T. Turek, « Monoliths as multiphase reactors: A review », *AIChE Journal*, vol. 50, n° 11, p. 2918-2938, nov. 2004.
- [10] K. Pangarkar, T. J. Schildhauer, J. R. van Ommen, J. Nijhuis, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn, « Structured Packings for Multiphase Catalytic Reactors », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 10, p. 3720-3751, mai 2008.

- [11] M. J. Ledoux, J.-L. Guille, S. Hantzer, et D. Dubots, « Process for the production of silicon carbide with a large specific surface area and use for high-temperature catalytic reactions », 4914070, avr-1990.
- [12] T. T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, et D. Edouard, « Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 24, p. 5131-5142, déc. 2009.
- [13] M. Laroussi, « Modelisation du comportement des mousses solides a porosite ouverte : une approche micromecanique ».
- [14] C. Y. Zhao, « Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, n° 13-14, p. 3618-3632, juin 2012.
- [15] J. T. Richardson, D. Remue, et J.-K. Hung, « Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer », *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, n° 2, p. 319-329, sept. 2003.
- [16] J. T. Richardson, Y. Peng, et D. Remue, « Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop », *Applied Catalysis A: General*, vol. 204, n° 1, p. 19-32, 2000.
- [17] H. N. Wadley, « Cellular metals manufacturing », *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, n° 10, p. 726-733, 2002.
- [18] V. Meille, « Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces », *Applied Catalysis A: General*, vol. 315, p. 1-17, nov. 2006.
- [19] R. Födisch, D. Hönicke, Y. Xu, et B. Platzer, « Liquid phase hydrogenation of p-nitrotoluene in microchannel reactors », in *Microreaction Technology*, M. Matlosz, W. Ehrfeld, et J. P. Baselt, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, p. 470-478.
- [20] J. Camra, E. Bielańska, A. Bernasik, K. Kowalski, M. Zimowska, A. Białas, et M. Najbar, « Role of Al segregation and high affinity to oxygen in formation of adhesive alumina layers on FeCr alloy support », *Catalysis Today*, vol. 105, n° 3-4, p. 629-633, août 2005.

- [21] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, et P. Forzatti, « The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts », *Catalysis Today*, p. 8, 2001.
- [22] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn, « Preparation of monolithic catalysts », *Catalysis Reviews*, vol. 43, n° 4, p. 345-380, nov. 2001.
- [23] X. Xiaoding, H. Vonk, A. Cybulski, et J. A. Moulijn, « Alumina washcoating and metal deposition of ceramic monoliths », *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 91, p. 1069-1078, 1995.
- [24] H. Löwe et W. Ehrfeld, « State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications », *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 21-22, p. 3679-3689, juin 1999.
- [25] H.-G. Ahn et J.-D. Lee, « Performance of double wash-coated monolith catalyst in selective catalytic reduction of NO_x with propene », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 146, Elsevier, 2003, p. 701-704.
- [26] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, et J. Dormish, « Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n° 36, p. 9422-9441, sept. 2013.
- [27] L. Gong, S. Kyriakides, et W.-Y. Jang, « Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 42, n° 5-6, p. 1355-1379, mars 2005.
- [28] E. Pardieu, N. T. T. Chau, T. Dintzer, T. Romero, D. Favier, T. Roland, D. Edouard, L. Jerry, et V. Ritleng, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept », *Chemical Communications*, vol. 52, n° 25, p. 4691-4693, 2016.
- [29] B. Lapcikova et L. Lapcik, « TG and DTG study of decomposition of commercial PUR cellular materials », *Journal of Polymer Materials*, vol. 28, n° 3, p. 353, 2011.

- [30] N. Chen et Q. Pan, « Versatile Fabrication of Ultralight Magnetic Foams and Application for Oil–Water Separation », *ACS Nano*, vol. 7, n° 8, p. 6875-6883, août 2013.
- [31] D. Fournier, B. G. De Geest, et F. E. Du Prez, « On-demand click functionalization of polyurethane films and foams », *Polymer*, vol. 50, n° 23, p. 5362-5367, nov. 2009.
- [32] S. Xiong, Z. Zhong, et Y. Wang, « Direct silanization of polyurethane foams for efficient selective absorption of oil from water », *AIChE Journal*, vol. 63, n° 6, p. 2232-2240, juin 2017.
- [33] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, et P. B. Messersmith, « Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings », *Science*, vol. 318, n° 5849, p. 426-430, oct. 2007.
- [34] D. R. Dreyer, D. J. Miller, B. D. Freeman, D. R. Paul, et C. W. Bielawski, « Elucidating the Structure of Poly(dopamine) », *Langmuir*, vol. 28, n° 15, p. 6428-6435, avr. 2012.
- [35] D. R. Dreyer, D. J. Miller, B. D. Freeman, D. R. Paul, et C. W. Bielawski, « Perspectives on poly(dopamine) », *Chemical Science*, vol. 4, n° 10, p. 3796, 2013.
- [36] Y. Liu, K. Ai, et L. Lu, « Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields », *Chemical Reviews*, vol. 114, n° 9, p. 5057-5115, mai 2014.
- [37] F. K. Yang et B. Zhao, « Adhesion properties of self-polymerized dopamine thin film », *Open Surf. Sci. J*, vol. 3, n° 2, p. 115-122, 2011.
- [38] E. Faure, C. Falentin-Daudré, C. Jérôme, J. Lyskawa, D. Fournier, P. Woisel, et C. Detrembleur, « Catechols as versatile platforms in polymer chemistry », *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n° 1, p. 236-270, janv. 2013.
- [39] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, et Q. Xu, « Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis », *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, p. 53-61, janv. 2015.

- [40] J. Fu, Q. Xin, X. Wu, Z. Chen, Y. Yan, S. Liu, M. Wang, et Q. Xu, « Selective adsorption and separation of organic dyes from aqueous solution on polydopamine microspheres », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 461, p. 292-304, janv. 2016.
- [41] L. Yang, C. Wang, Z. Ye, P. Zhang, S. Wu, S. Jia, Z. Li, et Z. Zhang, « Anisotropic polydopamine capsules with an ellipsoidal shape that can tolerate harsh conditions: efficient adsorbents for organic dyes and precursors for ellipsoidal hollow carbon particles », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 35, p. 21686-21696, 2017.
- [42] V. Ball, « Polydopamine films and particles with catalytic activity », *Catalysis Today*, vol. 301, p. 196-203, mars 2018.
- [43] S. Du, Z. Liao, Z. Qin, F. Zuo, et X. Li, « Polydopamine microparticles as redox mediators for catalytic reduction of methylene blue and rhodamine B », *Catalysis Communications*, vol. 72, p. 86-90, déc. 2015.
- [44] J. H. Cho, V. Vasagar, K. Shanmuganathan, A. R. Jones, S. Nazarenko, et C. J. Ellison, « Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams », *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 19, p. 6784-6790, oct. 2015.
- [45] W. Sheng, W. Li, G. Zhang, Y. Tong, Z. Liu, et X. Jia, « Study on the UV-shielding and controlled-release properties of a polydopamine coating for avermectin », *New Journal of Chemistry*, vol. 39, n° 4, p. 2752-2757, 2015.
- [46] D. Rosu, L. Rosu, et C. N. Cascaval, « IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, n° 4, p. 591-596, avr. 2009.
- [47] F. Yu, S. Chen, Y. Chen, H. Li, L. Yang, Y. Chen, et Y. Yin, « Experimental and theoretical analysis of polymerization reaction process on the polydopamine membranes and its corrosion protection properties for 304 Stainless Steel », *Journal of Molecular Structure*, vol. 982, n° 1-3, p. 152-161, oct. 2010.
- [48] Y. Chen, S. Zhao, M. Chen, W. Zhang, J. Mao, Y. Zhao, M. F. Maitz, N. Huang, et G. Wan, « Sandwiched polydopamine (PDA) layer for titanium dioxide (TiO₂) coating on

magnesium to enhance corrosion protection », *Corrosion Science*, vol. 96, p. 67-73, juill. 2015.

**Chapitre 2 : Adsorption et réduction du
bleu de méthylène sur mousses de
polyuréthane et mousses de
polyuréthane fonctionnalisées**

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés dans un journal scientifique international à comité de lecture : « **Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate soft structured catalytic support (S2CS) for the reduction of dye** » Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 79–85.

Ces travaux ont également donné lieu à un brevet français : FR3054237.

I. Résumé des travaux

Dans ces travaux de thèse, nous avons combiné les avantages des mousses de polyuréthane à cellules ouvertes (OCPUF) avec les propriétés de la polydopamine (PDA).

Les mousses en polyuréthane ont déjà été utilisées en tant que support d'adsorption pour différents colorants comme le bleu de méthylène (BM). [15] Elles présentent les avantages suivants : un bon transfert de matière, des faibles pertes de charges et une séparation facile de la mousse et de l'effluent. Cependant, leurs capacités d'adsorption restent limitées ($23 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g}_{\text{OCPUF}}$) par rapport aux adsorbants les plus efficaces ($> 400 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$).

La polydopamine, quant à elle, peut jouer un double rôle. D'un côté, elle possède des propriétés d'adsorption [43], de l'autre, elle joue également le rôle de médiateur redox grâce à la présence de nombreux groupements catéchol à sa surface. [30]

Dans l'article suivant nous allons montrer comment le couplage des deux (OCPUF@PDA : mousse de polyuréthane et polydopamine) crée une synergie favorable pour l'adsorption et la réduction du bleu de méthylène.

Dans une première partie, nous avons procédé à une étude comparative entre l'OCPUF et OCPUF@PDA. Cette étude est ensuite complétée par une étude cinétique.

Finalement, une étude de stabilité et de réutilisation de notre support a été réalisée. Pour cela, nous avons cherché à atteindre la désactivation de notre support par une succession d'expériences de décoloration avant de le réactiver par l'oxydation des groupements catéchol à sa surface grâce à l'oxygène présent dans l'air.

La dernière partie de cette étude a consisté à synthétiser des nanoparticules d'argent sur la surface de la mousse (OCPUF@PDA@Ag) qui vont servir à catalyser la réaction de réduction du bleu de méthylène.

En conclusion, au cours de cette étude nous avons démontré l'efficacité d'un support OCPUF@PDA pour la dépollution d'un effluent coloré.

II. Article : Adsorption et réduction du bleu de méthylène en régime chimique

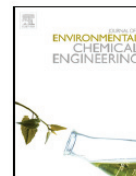
Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 79–85



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate *soft structured catalytic support (S₂CS)* for the reduction of dye

Louis Lefebvre^a, Julien Kelber^b, Loïc Jierry^b, Vincent Ritleng^{c,d}, David Edouard^{a*}

a. Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, UMR CNRS 5007, Université de Lyon 1, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France.

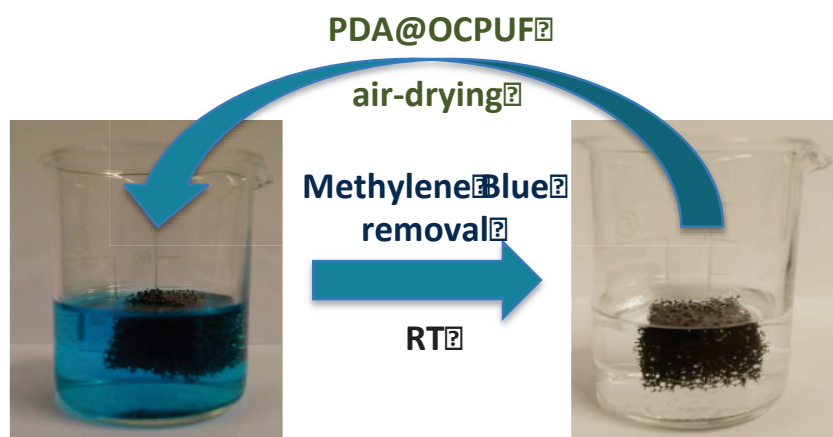
b. Institut Charles Sadron, UPR CNRS 022, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France.

c. Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée, UMR CNRS 7509, Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France.

d. Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75231 Paris, France.

* To whom all correspondence should be addressed: E-mail: david.edouard@univ-lyon1.fr

Graphical abstract



Inexpensive, easy-to-filtrate and easy-to-regenerate!

Abstract

Commercially available open cell polyurethane foams (OCPUF) are coated with polydopamine (OCPUF@PDA) and used as highly efficient Soft Structured Catalytic Support (S₂CS) for the removal of a methylene blue (MB) from aqueous solutions in the presence of sodium borohydride (NaBH₄). The process relies on the probable dual role of NaBH₄ that, on one hand, would allow MB to be adsorbed on the surface of OCPUF by forming an ionic pair, and on the other, would play the role of an electron-donor with the PDA layer acting as an electron relay toward the electron-acceptor dye. The catalytic activity of the PDA layer can be doped with Ag nanoparticles (NPs) by simple dipping the structured OCPUF@PDA in a solution of silver nitrate. All S₂CS prepared (OCPUF, OCPUF@PDA and OCPUF@PDA@Ag) were then evaluated and compared. The readily prepared OCPUF@PDA has potential application in wastewater treatment in the presence of NaBH₄.

Keywords:

Polyurethane Open Cell Foam – Polydopamine – Methylene blue – Reduction – Adsorption

1. Introduction

Various industrial sectors such as the textile, paper, rubber, plastic, leather, cosmetic, food and drug industries use dyes to color their products [1]. The textile industry, in particular, is one of the biggest producers of dye-containing effluents. Removal of these pigments plays a

significant role in wastewater treatment. Indeed dyes, such as methylene blue (MB) which is one of the most commonly used substance for dyeing cotton, wood and silk [2], interfere with the penetration of sunlight in water, retard photosynthesis, inhibit the growth of aquatic biota, and may be harmful to human health [3].

Various physicochemical methods have been developed to treat these dyes [4–13]. Among these processes, the adsorption technique is widely used in industry owing to its low cost and high removal rates [2], [3] and [5]. The efficiency of an adsorption process is directly linked to the adsorption capacity, availability, cost, and potential for reuse of the chosen adsorbent [14]. Thus, most adsorbents are based on activated charcoal, which is highly efficient and inexpensive. However, because of its powdery nature, it is not a convenient choice for the treatment of high flows. There is therefore a growing demand for low-cost structured materials capable of removing dyes from water. In this context, R. J. Cassella *et al.* [15] have shown that polyurethane foams (PUF) can be used as an alternative adsorbent of MB in the presence of anionic surfactant; the latter forming a hydrophobic ionic pair with the cationic dye that has a high affinity for PUF. An open cell polyurethane foam (OCPUF; see Figure II.1) approach is exciting since an open cell foam allows an important surface over volume ratio, a small pressure loss (even at high flow) [16,17], efficient mass transfers, an intimate mixing of the reagents[18,19], and an easy separation of the adsorbent (OCPUF) from the solution; no filtration step is required in contrast to powdery adsorbents. Moreover, OCPUF are lightweight structures, commercially available at low cost due to the large variety of applications involving their physical and mechanical properties [20].

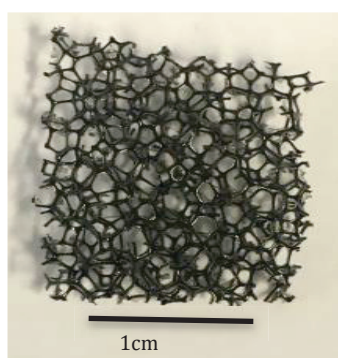


Figure II. 1 : Commercially available polyurethane open cell foam used in this work

The chemical reduction of dyes is also a fast, efficient and commonly used method for water decontamination. In most cases, metal and metal oxide nanoparticles (NPs) are used as

redox mediator (RM) catalysts to increase reduction rates in the presence of an electron source (usually a hydride) [21–23]. Indeed, RMs are composed of a redox couple with an intrinsically high electron transfer rate, which can assist the interaction between an electron donor and an electron acceptor by acting as an electron relay [23–25]

In 2007, Messersmith *et al.* [26] placed polydopamine (PDA) into the spotlight as a mussel-inspired coating material that can bind to virtually all kinds of inorganic and organic support, including three-dimensional materials such as OCPUF as shown by our recent works [27,28]. Furthermore, PDA is known as an environmentally friendly, non-toxic, and efficient redox mediator [29,30]. Thus, PDA possesses numerous catechol groups that are redox-active for a wide range of electrochemical applications [31–34], and can act as an electron acceptor at neutral and basic pH values because of the presence of semiquinone and quinone functional groups.

In this context, the work described herein illustrates the concept of *Soft Structured Catalytic Support* (S₂CS) modified by PDA in order to combine the remarkable features of OCPUF (elastic, lightweight, inexpensive) with both the strong adherence and redox properties of PDA. The resulting tool is evaluated for the decontamination of MB-containing wastewater in the presence of NaBH₄ [35–38].

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Commercial compounds were used as received. Dopamine hydrochloride, sodium borohydride, Methylene Blue, Tris base, and Silver nitrate were purchased from Alfa Aesar. Polyurethane open cell foams (Figure II.1) were purchased from FoamPartner. Their characteristics are as follows: mean strut size: 220 μm; mean window size: 779 μm; mean cell size: 2500 μm; density: 0.027-0.033, porosity: 0.94-0.97. Cubic samples of 8 cm³ (180 mg ± 20 mg) were used without prior treatment. The solutions are prepared with water purified by Synergy® Water Purification System (Millipore).

Polydopamine-coated open cell polyurethane foams (OCPUF@PDA) were prepared according to the reported procedure [27].

Scanning electron microscopy was performed with a Hitachi S800 FEG microscope at the “Centre Technologique des Microstructures” (CTμ) at the University of Lyon. Sample of OCPUF, OCPUF@PDA or OCPUF@PDA@Ag was deposited on a flat steel holder and

coated under vacuum by cathodic sputtering with platinum. The samples were observed by SEM under an accelerating voltage of 15 kV. Elemental analysis was performed with an EDS-SDD detector (SAMx) with an active area of 30 mm²

2.2. Ag-NPs doping of OCPUF@PDA: preparation of OCPUF@PDA@Ag

A cubic sample of OCPUF@PDA (8 cm³) was immersed for 24 h at room temperature in a stirred aqueous solution (50 mL) of AgNO₃ (0.425 g, 50 mM) in the dark. The resulting Ag-functionalized open cell foam (OCPUF@PDA@Ag) was then taken out of the solution, rinsed thoroughly with water, immersed in vigorously stirred water (70 mL) for 10 min, and air-dried. This washing procedure was repeated 5 times, and OCPUF@PDA@Ag was finally dried overnight in an oven at 67 °C.

OCPUF@PDA@Ag materials were characterized by SEM micrographs combined to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The mass of Ag NPs immobilized on OCPUF@PDA was estimated to be of *ca.* 3 mg by simply weighing the foams before after silver doping.

2.3. General procedure for the removal of methylene blue in water

In a typical experiment, an aqueous solution of MB (50 mL, 2x10⁻⁵ – 5x10⁻⁵M) was stirred at room temperature (500-700 rpm) in the presence of NaBH₄ (945mg/250 mL, 0.1 M) and of cubic sample (8 cm³) of OCPUF, OCPUF@PDA or OCPUF@PDA@Ag. The disappearance of MB was followed by measuring the decrease of its absorbance peak at 664 nm in the UV-visible spectra of the reaction solution in function of the time of reaction. The percentage of MB removed from the solution was calculated according to equation (1):

$$R (\%) = 100 \times [1 - (C(t)/C(0))] \quad (1)$$

where R is the removal percentage, $C(0)$ the initial concentration of MB in the solution, and $C(t)$ the concentration in the solution at time t is directly given by the Beer-Lambert's law and the associated calibration curve. According to Miller et al [39], the uncertainty (reproducibility, limits of quantitation, ...) for the R is given at $\pm 2\%$.

Between two successive runs, the foam was taken out of the reaction medium, rinsed with Milli-Q water and re-immersed in a fresh solution of MB and NaBH₄.

3. Results and discussion

3.1. Preparation and characterization of OCPUF@PDA

OCPUF@PDA were prepared by simple immersion of cubic samples of OCPUF at room temperature in an aqueous solution of dopamine buffered to a pH of 8.5 (Figure II.2), followed by thorough washings with water, according to our recently reported procedure[27]. Similarly to this work, low magnification scanning electron microscopy (SEM) images of OCPUF@PDA (Figure II.2 – 20 μm scale) revealed a coating of PDA on the whole surface of the 3D material at a macroscopic level. However, higher magnification SEM image (Figure II.2b – 2 μm scale) highlighted a rough film with the presence of dispersed aggregates as typically observed on flat surfaces [40]. The mass of PDA on a 8 cm^3 sample of OCPUF was evaluated to be of *ca.* 2 $\text{mg} \pm 0.5 \text{ mg}$.

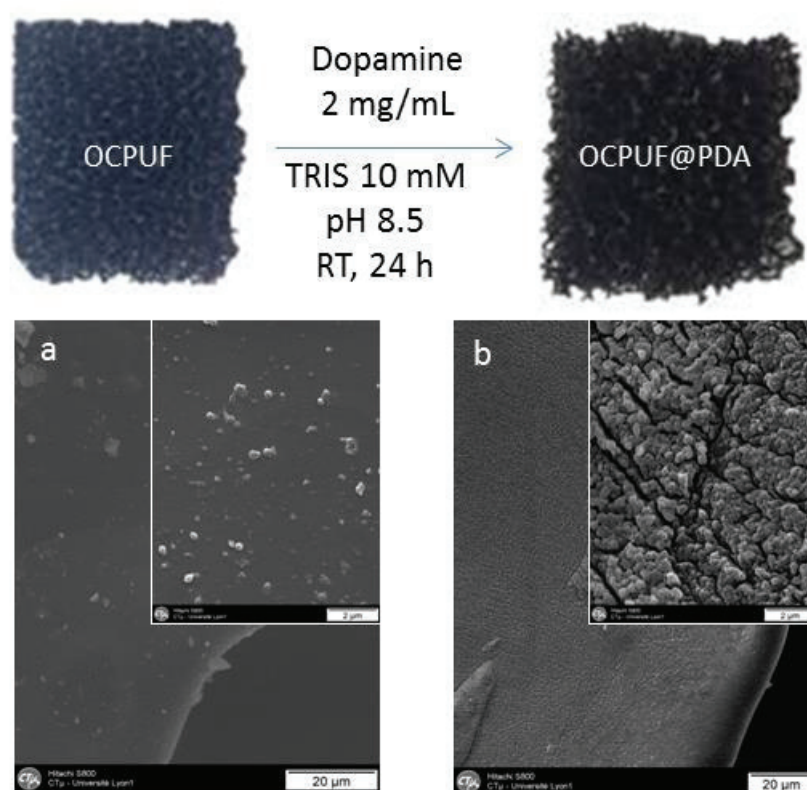


Figure II. 2 : OCPUF coating with PDA (up), and SEM images of OCPUF (a) and OCPUF@PDA (b) (down)

3.2. OCPUF vs. OCPUF@PDA for the adsorption/reduction of MB in water

The activity of these PDA-coated foams were then evaluated and compared to that of uncoated OCPUF for the adsorption/reduction of MB in water. Experiments were conducted

by simply immersing a sample of OCPUF or OCPUF@PDA in a stirred aqueous solution of MB (2×10^{-5} M) in the presence (or in the absence) of NaBH_4 as a hydride source (Figure II.3). The adsorption/reduction of MB was followed by the measure of the decrease of its absorbance peak at 664 nm in the UV-visible spectrum of the reaction medium. After a given time (25 min), the foams were reused by re-immersion in fresh solutions of MB and NaBH_4 . In Figure II.4, we show the percentage of MB adsorbed and/or reduced on the support with OCPUF (a) and OCPUF@PDA (b) in function of the reaction time.

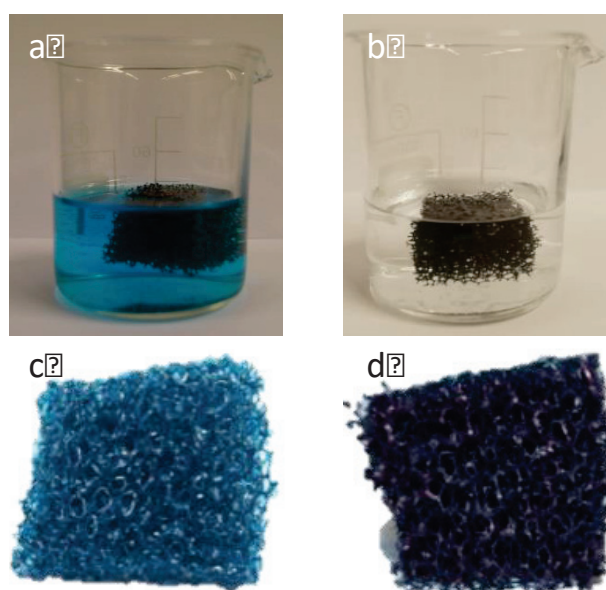


Figure II. 3 : Degradation/removal of MB with OCPUF and OCPUF@PDA: solution and foam color after 3 runs with OCPUF (a, c) and after 5 runs with OCPUF@PDA (b, d)

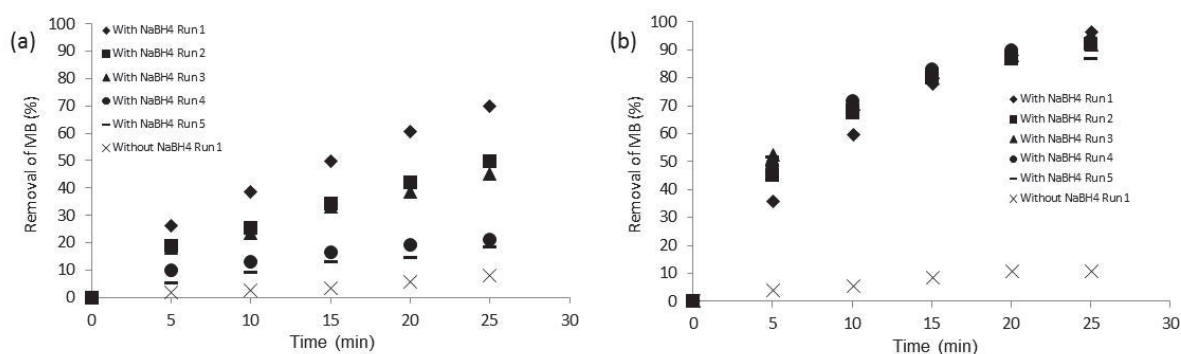


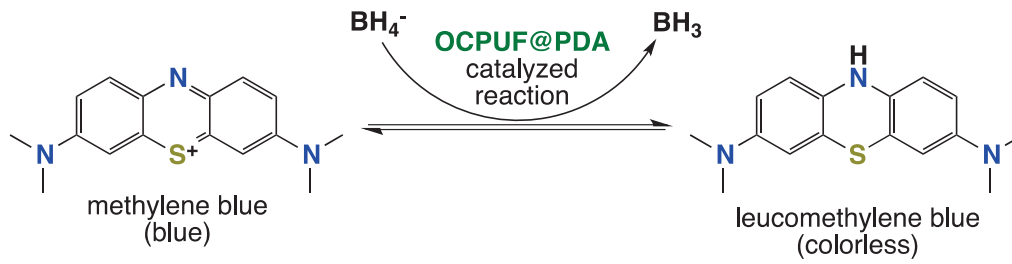
Figure II. 4 : Percentage of MB removal (50 mL, 2×10^{-5} M) in function of time: (a) with OCPUF, (b) with OCPUF@PDA. $[\text{NaBH}_4] = 0.1$ M

In the case of non-coated OCPUF (Figure II.4a), negligible disappearance of MB was observed after 25 min in the absence of NaBH_4 , most probably in reason of the weak affinity

of MB for polyurethane. In contrast, in the presence of a high concentration of NaBH_4 (0.1 M vs. 2×10^{-5} M of MB), about 70% of MB had been removed after 25 min (run 1). The amount of MB that was removed, however, decreased to *ca.* 50% in run 2, 40% in run 3, and 20% in run 4 (Figure II.4a). These results strongly suggest that a simple adsorption phenomenon occurs in these conditions. Thus, the amount of removed MB would dramatically decrease after 3 runs simply because the surface of OCPUF is saturated and the maximum adsorption capacity of MB has been reached (see the color of the OCPUF after 3 runs, Figure II.3c). Similar results were observed by R. J. Cassella *et al.* [15] for the adsorption of MB on PUF in the presence of sodium dodecylsulfate, the latter presumably forming an ionic pair with MB that would be the substance sorbed onto PUF. Hence, we assume that a similar phenomenon would occur here, with the ionic pair formed from the cationic dye and BH_4^- being sorbed onto our OCPUF.

In the case of OCPUF@PDA also, negligible disappearance of MB was observed in the absence of NaBH_4 (Figure II.4b), thus showing that the presence of PDA on the OCPUF surface does not significantly affect the adsorption of MB onto polyurethane. However, in the presence of a high concentration of NaBH_4 (0.1 mol.L^{-1}), complete removal of MB was observed within 25 min (Figure II.4b, run 1), and the PDA-coated open cell foam could be reused at least 5 times with an almost constant activity (Figure II.4b, runs 2 to 5). This is in agreement with the recent work of F. Zuo *et al.* [30], which has shown that PDA microparticles (MPs) have only little effect on the decolorization of MB in the absence of NaBH_4 , but can act as a good catalyst for the reduction of MB by NaBH_4 .

Based on these results and on those obtained with uncoated OCPUF, as well as on the above cited literature precedents [15,30], we believe that NaBH_4 plays a dual role here: on one hand BH_4^- would allow MB to be adsorbed on the surface of OCPUF by forming an ionic pair, and on the other, it would play the role of an electron-donor with the PDA layer acting as an electron relay toward the electron-acceptor dye (Scheme 1). Although being thermodynamically favorable, the reduction of MB with NaBH_4 is indeed kinetically restricted in the absence of a catalyst (or redox mediator) [30], as confirmed by the absence of decolorization of MB by NaBH_4 in the absence of OCPUF@PDA (Figure II.5).



Scheme II.1 : OCPUF@PDA-catalyzed reduction of MB by NaBH₄

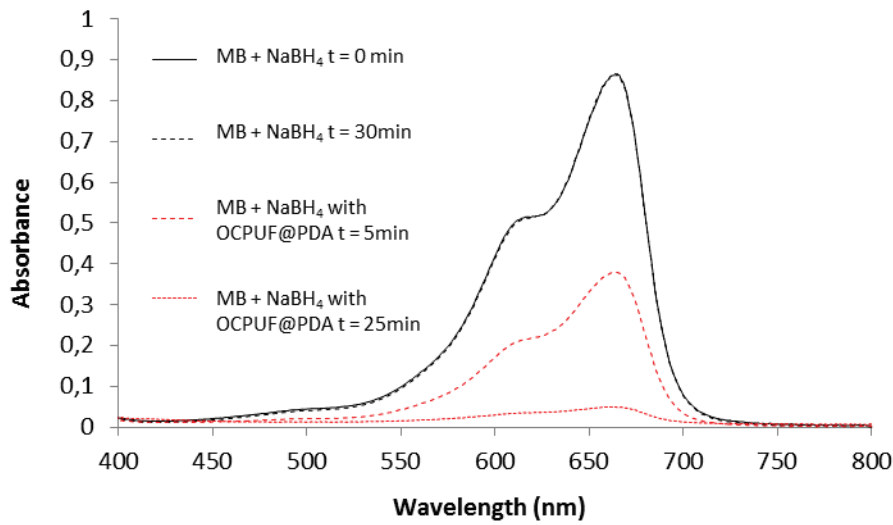


Figure II. 5 : UV-Vis spectra of aqueous solutions of MB (2×10^{-5} M) and NaBH₄ (0.1 M) in the absence and in the presence of OCPUF@PDA after various reaction times

For the OCPUF@PDA samples, the catalytic activity can be then quantitatively estimated. As the initial concentration of NaBH₄ was in large excess compared to that of MB, pseudo-first order reaction kinetics can be applied. Considering a simplified model, the concentration evolution ($C(t)$) of MB can be given by the following relations:

$$\begin{cases} \frac{dC(t)}{dt} = -v_{ads} + v_{des} \\ \frac{dC_{ads}(t)}{dt} = v_{ads} - v_{des} - v_{PDA} \end{cases}$$

$$v_{ads} = k_{ads}[C(t)], \quad v_{des} = k_{des}[C_{ads}(t)], \quad v_{PDA} = k_{PDA}[C_{ads}(t)] \quad (2)$$

with $C(t)$ and $C_{ads}(t)$ being the concentration of MB in the solution and that adsorbed on the open cell foam, respectively, and k_{ads} (adsorption constant) and k_{des} (desorption constant) being directly obtained from the adsorption measurement with OCPUF sample (Figure II.6).

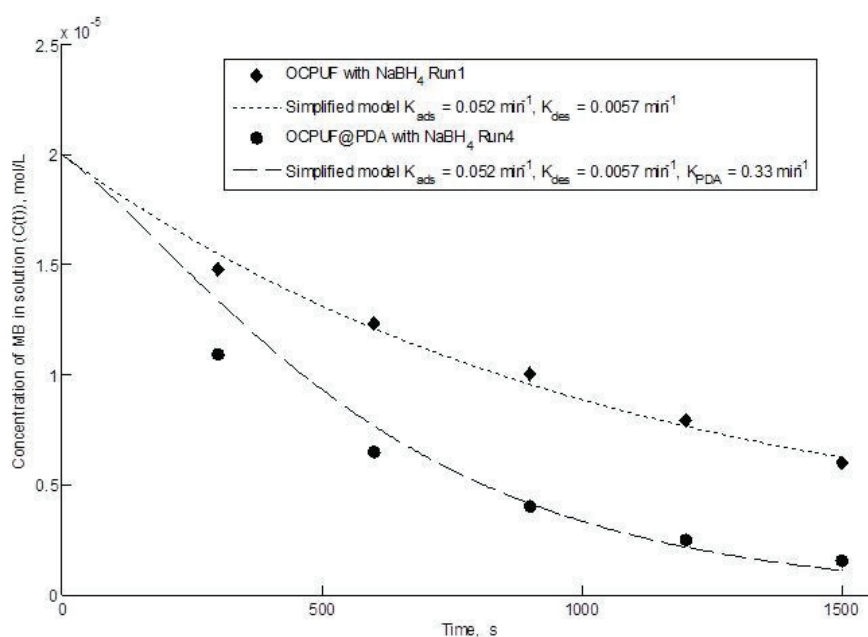


Figure II. 6 : Kinetic simplified model vs. experiments

In a first approximation, the agreement between the experimental values and the simplified model is satisfying in order to estimate the catalytic activity of the PDA layer. The best fit for the apparent rate constant of PDA (k_{PDA}) was found to be 0.33 min^{-1} , which is in very good agreement with the value of 0.328 min^{-1} found for the activity of unsupported PDA microparticles [30].

3.3. Stability and recyclability of the soft structured OCPUF@PDA

From an industrial point of view, the stability and recyclability of a catalytic material are key features. In this context, based on work of the F. Zuo *et al.* [30], which demonstrated (i) that quinone groups such as those of anthraquinone-2-sulfonate accelerate the electron transfer between NaBH_4 and MB, (ii) that the decrease in quinone content of PDA MPs (probably owing to an incomplete reduction/oxidation cycle between quinones and catechols during the electron transfer process) was the main reason for their deactivation, and (iii) that the quinone content, and hence the activity, of the PDA MPs can be increased by oxidation with NaIO_4 , we present here a simple procedure, *i.e.* air re-oxidation at room temperature, in order to ensure recyclability of our soft structured redox mediator catalyst, OCPUF@PDA.

Indeed, similarly to what was observed with PDA MPs, the removal rate of MB gradually decreased during the successive runs conducted with OCPUF@PDA (Figure II.4). Assuming

that this was also due to a decrease of the amount of quinone moieties, we decided to attempt to re-oxidize the resulting catechol groups by simple exposure of the foams to air. Gratifyingly after 8 h exposure at 67 °C, the activity re-increased from 31% removal after 25 min in run 10 to *ca.* 50% removal in run 11, but decreased again quickly in runs 12 and 13 (Figure II.7a). Novel exposure to air for then 6 days at room temperature between run 13 and 14 proved even more efficient since the activity of re-oxidized OCPUF@PDA was this time almost quantitatively recovered with over 81% removal of MB after 25 min (*vs.* 91% removal in run 1), and then decreased gradually in the successive runs (see Figure II.7b, run 13 to 18) at a rate similar to that observed in the first runs. These results unambiguously indicate that a dynamic equilibrium exists between quinone and catechol, and thus that the OCPUF@PDA RM can be efficiently regenerated by simple exposure to air at room temperature for several days.

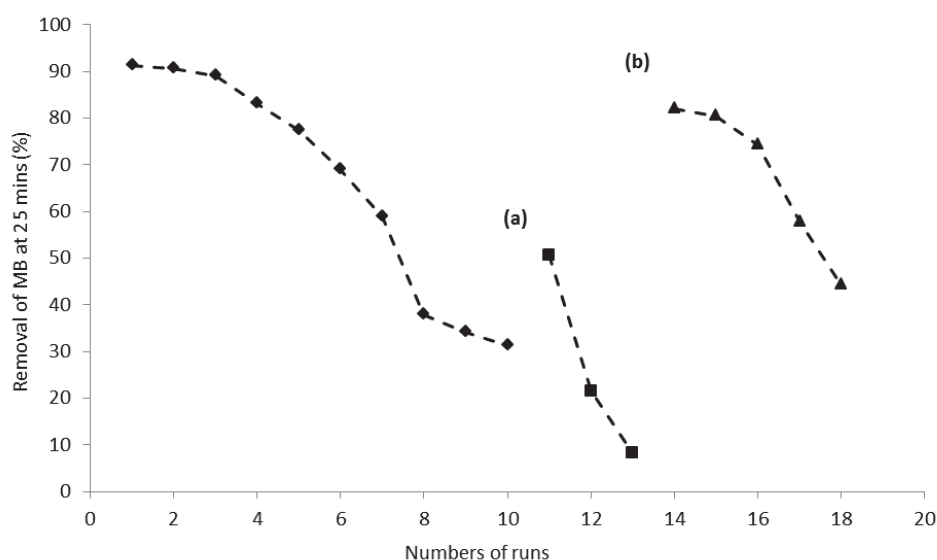


Figure II. 7 : Recyclability of the OCPUF@PDA by simple exposure to air: (a) for 8 h at 67 °C, (b) for 6 days at RT. [MB] = 5×10^{-5} M, $[\text{NaBH}_4]$ = 0.1 M, OCPUF@PDA: m = 173 mg (0.5 mg PDA).

Finally, we can compare the results obtained in this work (e.g. adsorption/reduction capacity – q) with other adsorbent and/or reductant obtained in previously reported works (see Tableau II.1) in similar aqueous solution of MB (i.e. equivalent concentration). It can be stated that the S₂CS are serious candidates.

Tableau II. 1 : Comparison of adsorption/reduction capacities of different adsorbents for MB at 298K

Adsorbents	q (mg/g)	Ref.
PDA Microspheres	90,7	[43]
Carbon nanotubes	35	[44]
OCPUF@PDA	30,2	This work
PUF + SDS	20,4	[15]
PUF	1,67	[45]

3.4. Silver NPs doping of the soft structured OCPUF@PDA redox mediator: catalytic activity of OCPUF@PDA@Ag

The ability of PDA to reduce some noble metal ions such as Ag^+ is well known [44]. This property has been used recently to prepare uniformly distributed multilayer Ag NPs on the surface of a PDA-coated polyethylene film by simple alternative immersion in silver nitrate and dopamine solutions [45]. The obtained material demonstrated interesting catalytic activity for the decoloration of MB in the presence of NaBH_4 .

On this basis, we doped our structured OCPUF@PDA redox mediator with Ag NPs by simple dipping a sample in a stirred 50 mM silver nitrate solution for 24 h at room temperature (Figure II.8a). The presence of Ag NPs on the obtained OCPUF@PDA@Ag material was confirmed by SEM micrographs combined to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) (Figure II.8b and 8c). The SEM images showed that the Ag NPs were not uniformly distributed but were rather present as dispersed aggregates of several micrometric clusters randomly dispersed all over the surface of the modified 3D material, similarly to what we observed with TiO_2 NPs in previous works [27, 28]. The mass of Ag NPs immobilized on OCPUF@PDA was estimated to be of *ca.* 3 mg by simply weighing the foams before after silver doping.

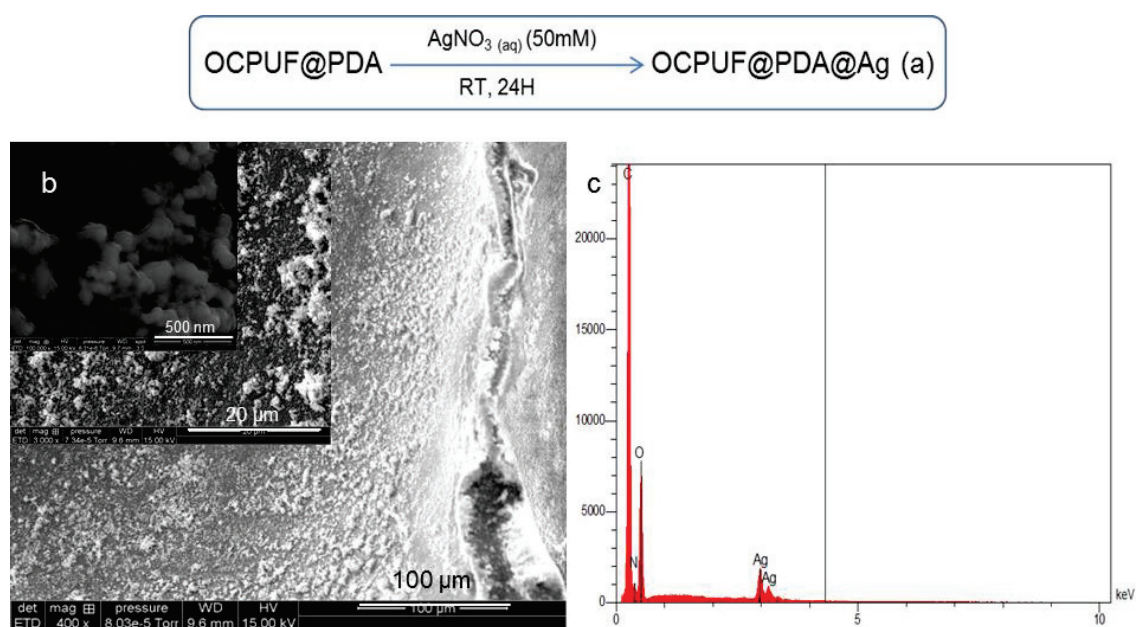


Figure II. 8 : OCPUF@PDA doping with Ag NPs (a), SEM images of OCPUF@PDA@Ag (b), and the EDX spectra (c)

The activity of these soft structured catalytic OCPUF@PDA@Ag materials were then evaluated and compared to that of uncoated OCPUF and OCPUF@PDA for the adsorption/reduction of MB in water. Experiments were conducted similarly than for the latter. As can be seen from Figure II.9, a net beneficial effect of Ag NPs on the removal of the MB was observed. Thus, over 95% removal of MB was observed after 25 min for consecutive 6 runs. Moreover, until the third run, the use of OCPUF@PDA@Ag led to about 90% decontamination after only 15 min instead of 25 min for OCPUF@PDA. From run 4 to 6, the rate of MB decontamination observed with OCPUF@PDA@Ag became however similar to that observed with OCPUF@PDA, which may suggest a deactivation of the Ag NPs at this stage.

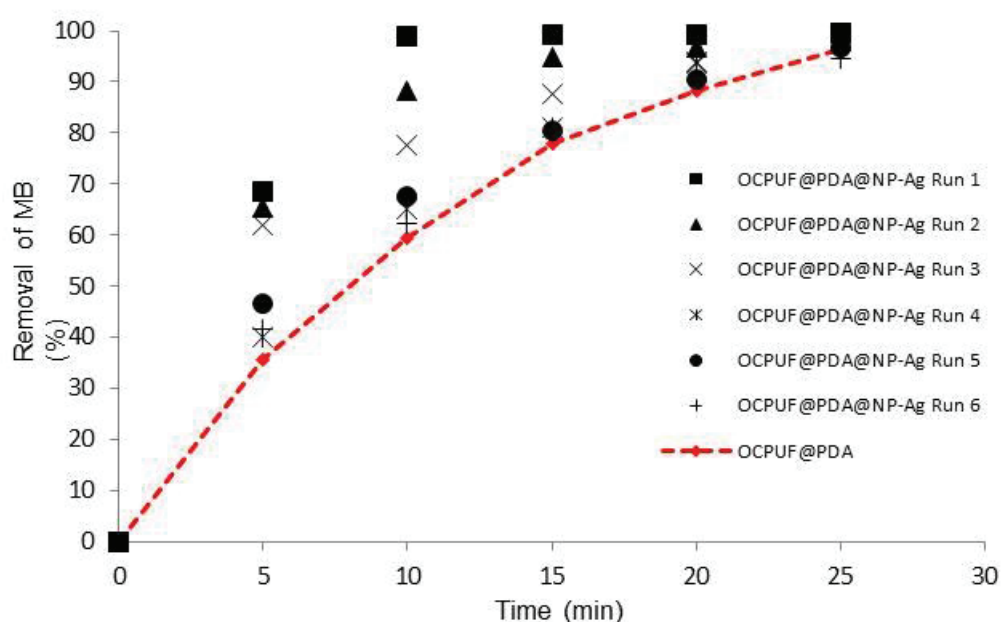


Figure II. 9 : Percentage of MB removal (50 mL, 2.10⁻⁵ M)

4. Conclusion

In summary, we have demonstrated that our recently introduced *Soft Structured Catalytic Support* (S₂CS) [27,28] based on a bioinspired coating of OCPUF by PDA is an efficient support for the reduction of dye. The thin film of PDA onto the OCPUF surface provides RM (Redox Mediator) properties to the open cell foam. Moreover, the RM properties of the OCPUF@PDA can be efficiently regenerated by simple exposure to air at room temperature. Finally, it is possible to dope the catalytic activity of the S₂CS after immobilization of Ag NPs on the OCPUF@PDA's surface by simple dipping in a AgNO₃ solution. In conclusion, the strategy presented in this work provides a facile, green approach towards designing *Soft Structured Catalytic Supports*. However, more experimental data (i.e. in real waste water system) are needed in order to give better support at this new tool for general biological and environmental applications.

Acknowledgements

The authors would like to thank the ANR 2016 PRCE 'POLYCATPUF' and the University of Lyon 1 for financial support during this work.

Références bibliographiques

- [1] C. Pearce, J. R. Lloyd, et J. T. Guthrie, « The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review », *Dyes and Pigments*, vol. 58, n° 3, p. 179-196, sept. 2003.
- [2] Mohd. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, et A. Ahmad, « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, n° 1-3, p. 70-80, mai 2010.
- [3] A. T. Paulino, M. R. Guilherme, A. V. Reis, G. M. Campese, E. C. Muniz, et J. Nozaki, « Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 301, n° 1, p. 55-62, sept. 2006.
- [4] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, et S. Agarwal, « Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview », *RSC Advances*, vol. 2, n° 16, p. 6380, 2012.
- [5] I. Ali, « New Generation Adsorbents for Water Treatment », *Chemical Reviews*, vol. 112, n° 10, p. 5073-5091, oct. 2012.
- [6] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, et S. Babel, « Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals », *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, n° 1-2, p. 83-98, mai 2006.
- [7] P. Le-Clech, V. Chen, et T. A. G. Fane, « Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment », *Journal of Membrane Science*, vol. 284, n° 1-2, p. 17-53, nov. 2006.
- [8] V. López-Grimau et M. C. Gutiérrez, « Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light », *Chemosphere*, vol. 62, n° 1, p. 106-112, janv. 2006.
- [9] P. R. Gogate et A. B. Pandit, « A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions », *Advances in Environmental Research*, vol. 8, n° 3-4, p. 501-551, mars 2004.

- [10] P. R. Gogate et A. B. Pandit, « A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods », *Advances in Environmental Research*, vol. 8, n° 3-4, p. 553-597, mars 2004.
- [11] B. Cui, H. Peng, H. Xia, X. Guo, et H. Guo, « Magnetically recoverable core-shell nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity », *Separation and Purification Technology*, vol. 103, p. 251-257, janv. 2013.
- [12] V. Prigione, I. Grosso, V. Tigini, A. Anastasi, et G. Varese, « Fungal Waste-Biomasses as Potential Low-Cost Biosorbents for Decolorization of Textile Wastewaters », *Water*, vol. 4, n° 4, p. 770-784, oct. 2012.
- [13] M. Zaied, E. Chutet, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, M. Dachraoui, et A. Chaussé, « Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO_2 », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 107, n° 1-2, p. 42-51, août 2011.
- [14] S. A. Figueiredo, R. A. Boaventura, et J. M. Loureiro, « Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental », *Separation and Purification Technology*, vol. 20, n° 1, p. 129-141, 2000.
- [15] E. E. Baldez, N. F. Robaina, et R. J. Cassella, « Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, n° 2-3, p. 580-586, nov. 2008.
- [16] D. Edouard, M. Lacroix, C. P. Huu, et F. Luck, « Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, n° 2, p. 299-311, oct. 2008.
- [17] T. T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, et D. Edouard, « Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 24, p. 5131-5142, déc. 2009.

- [18] J. T. Richardson, D. Remue, et J.-K. Hung, « Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer », *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, n° 2, p. 319-329, sept. 2003.
- [19] L. Giani, G. Groppi, et E. Tronconi, « Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 14, p. 4993-5002, juill. 2005.
- [20] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, et J. Dormish, « Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n° 36, p. 9422-9441, sept. 2013.
- [21] W. Peng, F. Zhang, G. Zhang, B. Liu, et X. Fan, « Selective reduction of 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulfonic acid catalyzed by supported nano-sized gold with sodium formate as hydrogen source », *Catalysis Communications*, vol. 12, n° 6, p. 568-572, févr. 2011.
- [22] Y. Li, Y. Cao, J. Xie, D. Jia, H. Qin, et Z. Liang, « Facile solid-state synthesis of Ag/graphene oxide nanocomposites as highly active and stable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol », *Catalysis Communications*, vol. 58, p. 21-25, janv. 2015.
- [23] M. M. Khan, J. Lee, et M. H. Cho, « Au@TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: An electron relay effect », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, n° 4, p. 1584-1590, juill. 2014.
- [24] Z. Xi, J. Guo, J. Lian, H. Li, L. Zhao, X. Liu, C. Zhang, et J. Yang, « Study the catalyzing mechanism of dissolved redox mediators on bio-denitrification by metabolic inhibitors », *Bioresource Technology*, vol. 140, p. 22-27, juill. 2013.
- [25] H. Lu, H. Zhang, J. Wang, J. Zhou, et Y. Zhou, « A novel quinone/reduced graphene oxide composite as a solid-phase redox mediator for chemical and biological Acid Yellow 36 reduction », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 88, p. 47297-47303, sept. 2014.

- [26] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, et P. B. Messersmith, « Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings », *Science*, vol. 318, n° 5849, p. 426-430, oct. 2007.
- [27] E. Pardieu, N. T. T. Chau, T. Dintzer, T. Romero, D. Favier, T. Roland, D. Edouard, L. Jierry, et V. Ritleng, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept », *Chemical Communications*, vol. 52, n° 25, p. 4691-4693, 2016.
- [28] D. Edouard, V. Ritleng, L. Jierry, et N. T. T. Chau, « Procédé de modification des propriétés de surface de mousses cellulaires élastomères », WO 2016012689 A2.
- [29] J. H. Kim, M. Lee, et C. B. Park, « Polydopamine as a Biomimetic Electron Gate for Artificial Photosynthesis », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, n° 25, p. 6364-6368, juin 2014.
- [30] S. Du, Z. Liao, Z. Qin, F. Zuo, et X. Li, « Polydopamine microparticles as redox mediators for catalytic reduction of methylene blue and rhodamine B », *Catalysis Communications*, vol. 72, p. 86-90, déc. 2015.
- [31] Y. Tan, W. Deng, Y. Li, Z. Huang, Y. Meng, Q. Xie, M. Ma, et S. Yao, « Polymeric Bionanocomposite Cast Thin Films with In Situ Laccase-Catalyzed Polymerization of Dopamine for Biosensing and Biofuel Cell Applications », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n° 15, p. 5016-5024, avr. 2010.
- [32] M.-H. Ryou, D. J. Lee, J.-N. Lee, Y. M. Lee, J.-K. Park, et J. W. Choi, « Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-Inspired Polydopamine-Coated Separators », *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n° 6, p. 645-650, juin 2012.
- [33] T.-T. Zheng, R. Zhang, L. Zou, et J.-J. Zhu, « A label-free cytosensor for the enhanced electrochemical detection of cancer cells using polydopamine-coated carbon nanotubes », *The Analyst*, vol. 137, n° 6, p. 1316-1318, 2012.

- [34] S. Lhenry, Y. R. Leroux, et P. Hapiot, « Use of Catechol As Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations », *Analytical Chemistry*, vol. 84, n° 17, p. 7518-7524, sept. 2012.
- [35] Y. Xie, B. Yan, H. Xu, J. Chen, Q. Liu, Y. Deng, et H. Zeng, « Highly Regenerable Mussel-Inspired Fe₃O₄@Polydopamine-Ag Core-Shell Microspheres as Catalyst and Adsorbent for Methylene Blue Removal », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, n° 11, p. 8845-8852, juin 2014.
- [36] S. Zhang, Y. Zhang, G. Bi, J. Liu, Z. Wang, Q. Xu, H. Xu, et X. Li, « Mussel-inspired polydopamine biopolymer decorated with magnetic nanoparticles for multiple pollutants removal », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 270, p. 27-34, avr. 2014.
- [37] Y. Yu, J. G. Shapter, R. Popelka-Filcoff, J. W. Bennett, et A. V. Ellis, « Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 273, p. 174-182, mai 2014.
- [38] A. Ma, Y. Xie, J. Xu, H. Zeng, et H. Xu, « The significant impact of polydopamine on the catalytic performance of the carried Au nanoparticles », *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 8, p. 1469-1471, 2015.
- [39] J. N. Miller et J. C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th éd. Pearson, 2010.
- [40] R. A. Zangmeister, T. A. Morris, et M. J. Tarlov, « Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine », *Langmuir*, vol. 29, n° 27, p. 8619-8628, juill. 2013.
- [41] Y. Liu, K. Ai, et L. Lu, « Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields », *Chemical Reviews*, vol. 114, n° 9, p. 5057-5115, mai 2014.
- [42] M. Sureshkumar, P.-N. Lee, et C.-K. Lee, « Stepwise assembly of multimetallic nanoparticles via self-polymerized polydopamine », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 33, p. 12316, 2011.

- [43] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, et Q. Xu, « Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis », *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, p. 53-61, janv. 2015.
- [44] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, et Z. Zhu, « Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 9, p. 3040-3046, mai 2010.
- [45] M. M. Góes, M. Keller, V. Masiero Oliveira, L. D. G. Villalobos, J. C. G. Moraes, et G. M. Carvalho, « Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption », *Industrial Crops and Products*, vol. 85, p. 149-158, juill. 2016.

**Chapitre 3 : Matériaux hybrides :
mousses de polyuréthane
fonctionnalisées par un matériau
carboné.**

**Exemple d'application : adsorption du
bleu de méthylène**

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans un journal scientifique international à comité de lecture : « *Adsorption of dye with carbon media supported on polyurethane open cell foam* » *Catalysis Today* 301 (2018) 98–103

I. Résumé des travaux

Dans l'étude précédente, nous avons montré qu'une mousse de polyuréthane fonctionnalisée avec de la polydopamine (OCPUF@PDA) était un support efficace pour l'adsorption et la réduction d'un colorant [15]. L'objectif de cette partie est d'utiliser les propriétés d'adhésion de la polydopamine afin d'obtenir un matériau hybride : mousse de polyuréthane fonctionnalisée avec un matériau carboné, efficace notamment pour l'adsorption de colorant en milieu aqueux. Pour cela, différents matériaux carbonés (charbon actif et nanotubes de carbone commerciaux) ont été déposés sur notre support. Les deux nouveaux supports obtenus sont nommés OCPUF@PDA@AC et OCPUF@PDA@CNT.

Dans un premier temps, une caractérisation des supports a été réalisée afin de connaître la quantité de matériaux déposés et leurs disponibilités à la surface de notre support mousse.

Dans un deuxième temps, une étude comparative entre les deux matériaux carbonés déposés a été exécutée afin de connaître l'efficacité de nos supports et de pouvoir les comparer avec les matériaux carbonés non supportés [22-24].

Enfin, pour notre support le plus efficace, un recyclage de l'échantillon a été effectué. Cette étape a permis de procéder, tout d'abord, à une désorption du colorant avant d'effectuer une nouvelle série d'adsorptions [25].

En conclusion, nous avons pu démontrer qu'il était possible d'utiliser les propriétés d'adhésion de la polydopamine pour supporter un matériau carboné permettant l'adsorption d'un colorant. Cependant, nous avons pu observer que le matériau carboné supporté obtient une capacité d'adsorption légèrement inférieure comparé au matériau carboné non supporté. Cela peut s'expliquer par une surface d'adsorption disponible plus faible à cause de la fonctionnalisation par la polydopamine. Enfin, malgré cette perte d'efficacité, il est important de noter que le fait de supporter ces matériaux carbonés permet une facilité dans leur mise en œuvre notamment pour les phases de séparation entre l'adsorbant et l'effluent à traiter.

II. Article

Catalysis Today 301 (2018) 98–103



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



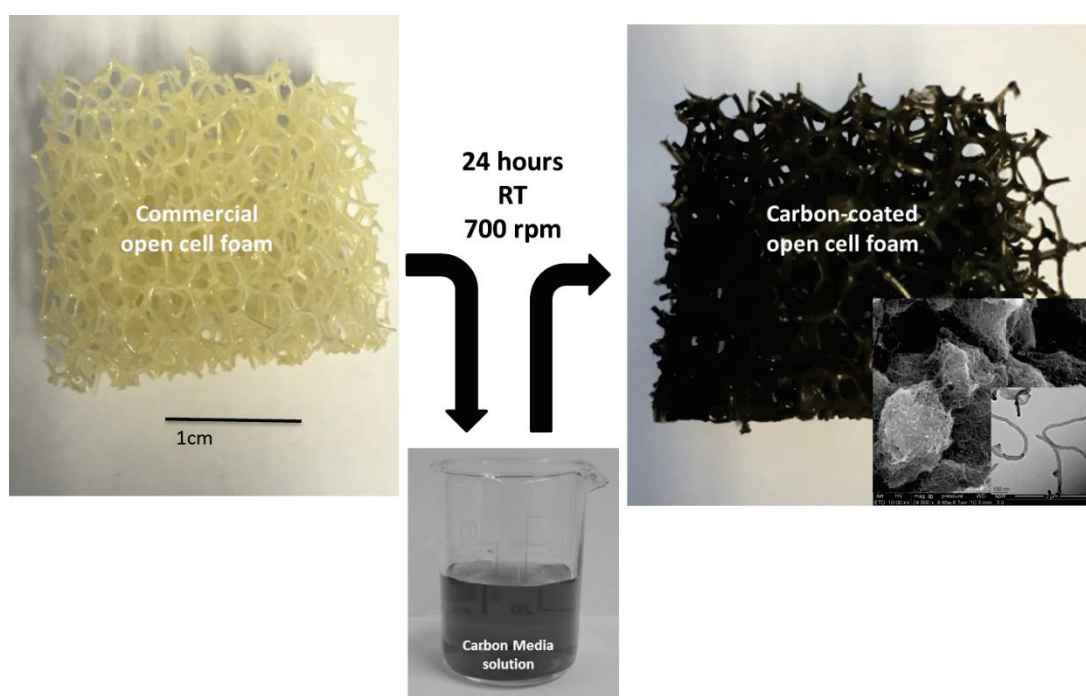
Adsorption of dye with carbon media supported on polyurethane open cell foam

Louis Lefebvre^a, Géraldine Agusti^a, Alissa Bouzegane, David Edouard^{a*}

a. Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, LAGEP UMR 5007, 43
boulevard du 11 novembre 1918, F-69100, VILLEURBANNE, France.

* To whom all correspondence should be addressed: E-mail: david.edouard@univ-lyon1.fr

Graphical abstract



Easy-to-use new filters based of Carbon Media supported on open cell foam

Abstract

The use of a combined polydopamine polyurethane open cell foam (OCPUF@PDA - recently introduced in open literature) with carbon media, is for the first time used for the dye (methylene blue) adsorption in an aqueous solution. The carbon media used in this work is activated charcoal and/or carbon nanotubes that are supported on the foam's surface. These new tools obtained (OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT) are evaluated and compared to OCPUF@PDA and to the non-supported carbon media. The adsorption efficiency ($245 \text{ mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{carbon}}$ for OCPUF@PDA@AC *versus* $10 \text{ mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{PDA}}$ for OCPUF@PDA) and easy-to-use of these new tools, open real perspective in wastewater treatment.

Keywords:

Polyurethane Open Cell Foam – Carbon nanotubes– Methylene blue – Activated Charcoal – Adsorption

1. Introduction

Dyes are mainly used in food products, printing, cosmetics, but especially in the textile industries thanks to their chemical stability and their simplicity of synthesis [1]. Over the last decades, these dyes have contributed severely to water pollution once they have been discharged into the environment. A model dye is methylene blue (MB) which is composed of various highly carcinogenic and mutagenic amino-aromatic groups [2-3].

In order to treat these polluted waters, numerous methods have been developed in decontamination processes, such as photocatalytic discoloration [4-5], adsorption [6-7] and oxidation [8-9].

Among these processes, the adsorption technique is the most popular in the industry for economic reasons and its high rate of removing. The efficiency of the adsorption process is directly linked to the choice of the suitable support, particularly its adsorption capacity, its cost, its availability on the market and its potential for reuse.

Activated Carbon (AC) and Carbon Nanotubes (CNTs), which have been the subject of numerous studies [10–13], have proved to be a very effective adsorbent. However, they are

essentially under powder form, which is not viable for the treatment of high flux effluent (e.g. pressure drop).

Polyurethane foams (or polydopamine coated foams) have been recently used for decontamination of water by adsorption [14] or reduction [15].

In this work, we propose to combine polyurethane foams characteristics (important surface over volume ratio, small pressure loss and good transport properties [16-19]) and adsorption efficiency of carbon media. This new tool (Figure III.1) which consists in carbon media supported on polydopamine open cell polyurethane foam (OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT) is successfully used in order to improve the removal of a dye from water.

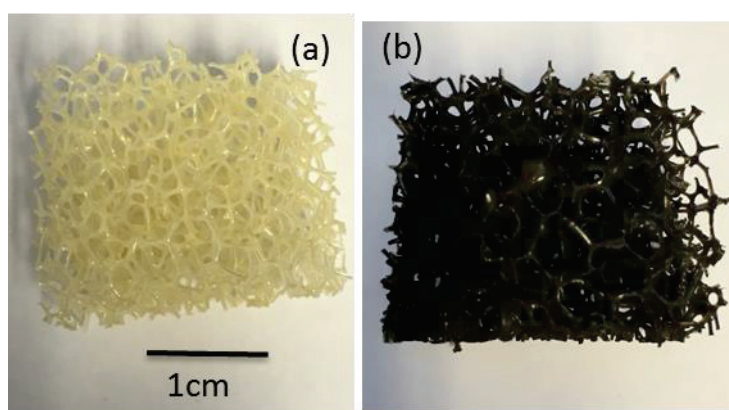


Figure III. 1 : Commercially available OCPUF (a) and OCPUF@PDA@AC (b) used in this work

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Dopamine hydrochloride, methylene blue and Tris base were purchased from Alfa Aesar and used without any further purification. Carbon nanotubes (CNTs) ($\text{\O} 10 \text{ nm}$, purity 95%) were purchased from Nanocyl. Activated Charcoal (AC) was purchased from Arkopharma. Polyurethane open cell foams (Figure III.1) were purchased from FoamPartner (Regicell 20 PPI). Cubic samples of 8 cm^3 ($180 \text{ mg} \pm 20 \text{ mg}$) were used without prior treatment. The solutions are prepared with water purified by Synergy[®] Water Purification System (Millipore).

Textural characterization of AC and CNT was determined from adsorption isotherms at 77 K using a Micrometrics ASAP 202 Surface Area Analyzer. The BET surface area was respectively 254 and 239 m².g⁻¹.

Thermogravimetric analysis (TGA) of OCPUF, OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT was performed with a TG 209 Netzsch apparatus. Alumina crucibles were filled with accurately weighted samples of about 20 mg. The temperature program ranged from 25 °C to 500 °C at a heating rate of 10 °C/min. All experiments were conducted under nitrogen atmosphere (flow: 20ml/min). The weight loss was recorded as a function of temperature and time.

Scanning electron microscopy, was performed with a Hitachi S800 FEG microscope at the “Centre Technologique des Microstructures” (CTμ) at the University of Lyon. Sample of OCPUF, OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT was deposited on a flat steel holder and coated under vacuum by cathodic sputtering with platinum. The samples were observed by SEM under an accelerating voltage of 10 kV.

Transmission Electron Microscopy (TEM), was performed with a Philips CM120 microscope at the “Centre Technologique des Microstructures” (CTμ) at the University of Lyon (Villeurbanne, France). A small drop of suspension was deposited on a microscope grid (copper support covered with carbon) and slowly dried in open air. The dry samples were observed by TEM under 120 kV acceleration voltages. Observations were made directly on the aqueous suspensions diluted with water.

2.2. Preparation of the carbon media

Before the deposition on the foam, the carbon media (CM) was treated in order to insure a better grip on the foam's surface. According to Serp et al. [20], acidic treatment is realized in order to functionalize the surface of the CM. The standard procedure is the following: five grams of carbon media was reacted with 250 mL of nitric acid (65%) at 120°C for 8 h under stirring. Then the media was filtered on a hot fritted glass funnel and washed with distilled water until a stable pH value was obtained. The media are then dried at 120°C during 2 days and crushed to a powder.

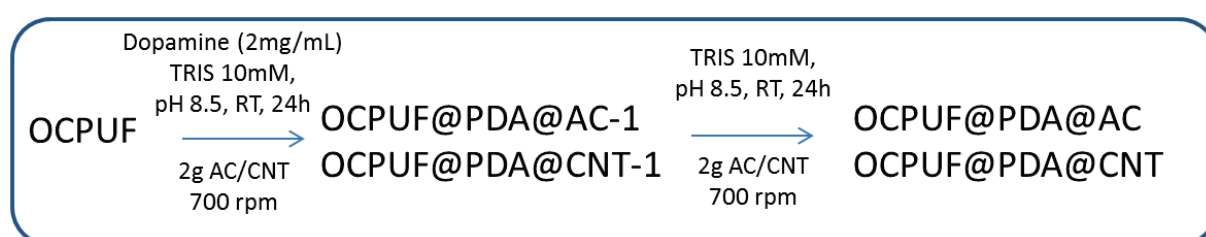
2.3. Deposition of the CM.

The deposition of the CM was made in two steps:

First, a deposition of the CM was made at the same time as the deposition of polydopamine on the foam. This method, namely 'combined method' consists to do an immersion of cubic samples of OCPUF at room temperature in an alkaline aqueous solution of dopamine buffered to a pH of 8.5 [21] completed with 2 grams of CM functionalized, followed by thorough washings with water, according to our recently reported procedure [15].

Next, a new deposition of CM functionalized was realized on the polydopamine-coated foam surface (see for instance [21]). This second step allows to increase the mass of the CM deposited on the OCPUF. These steps were followed by washing with water and sonication to remove all CM not well gripped.

These procedures are summarized in Scheme 1.



Scheme III.1 : Deposition method of carbon media

2.4. General procedure for the removal of methylene blue in water

According to Lefebvre et al. [15], an aqueous solution of MB (50 mL, 2.10^{-5} M) was stirred at room temperature (700 rpm) with cubic sample (8 cm^3) of OCPUF, OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC or OCPUF@PDA@CNT. The disappearance of MB was measured by the decrease of its absorbance peak at 664 nm in the UV-visible spectra in the solution as a function of the time [see for instance 15]. The dye percent removal (R (%)) was calculated using the following equation (1) :

$$R (\%) = \left[100 \times \left[1 - \frac{C(t)}{C(0)} \right] \right] \pm 2\% \quad (1)$$

Where R is the removal percentage, $C(0)$ the initial concentration of MB in the solution, and $C(t)$ the concentration in the solution at time t .

Between two successive runs, the foam was taken out of the solution and re-immersed in a fresh solution of MB.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of the CM supported on the open cell foam

3.1.1 Thermo Gravimetric Analysis

The deposition of the CM on the foam is analyzed by the Thermo Gravimetric Analysis (TGA). This method consists in heating 20 mg of our samples up to 500 °C. At this temperature, OCPUF and OCPUF@PDA are almost entirely decomposed while the CM deposited on the foam does not decompose (Figure III.2). Tableau III.1 shows mass increase of PDA and carbon media on our samples. Higher amount of CNT can be explained by aggregates of CNT with PDA during deposition step.

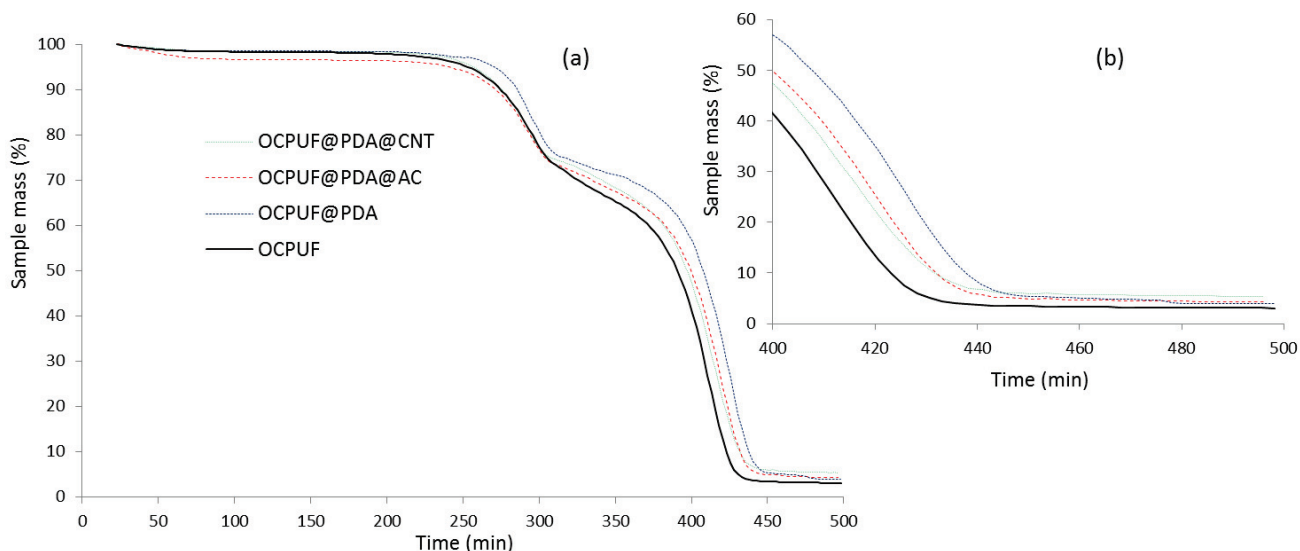


Figure III. 2 : TGA plots of OCPUF, OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT (a) and magnification of high TGA temperature (b)

Tableau III. 1 : Mass of PDA and CM on the OCPUF

Sample	Mass increase (%)
OCPUF	-
OCPUF@PDA	1,1 %
OCPUF@PDA@AC	3,4 %
OCPUF@PDA@CNT	4,9 %

3.1.2 Scanning Electron microscopy

The catalytic layer was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Images of OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT before and after utilization are shown in (Figure III.3). According to Pardieu et al. [21], we have a rough layer of PDA with presence of aggregates (Figure III.3 a). We can see Figure III.3 b and c that it is possible to obtain a good deposition of micrometric particles of charcoal and agglomerated carbon nanotubes with the procedure in two steps proposed above. After the adsorptions of MB, (Figure III.3 d and e) an important difference can be seen, consequently we can think that the adsorption phenomenon may change the adherence of carbon media particles on the PDA's layer.

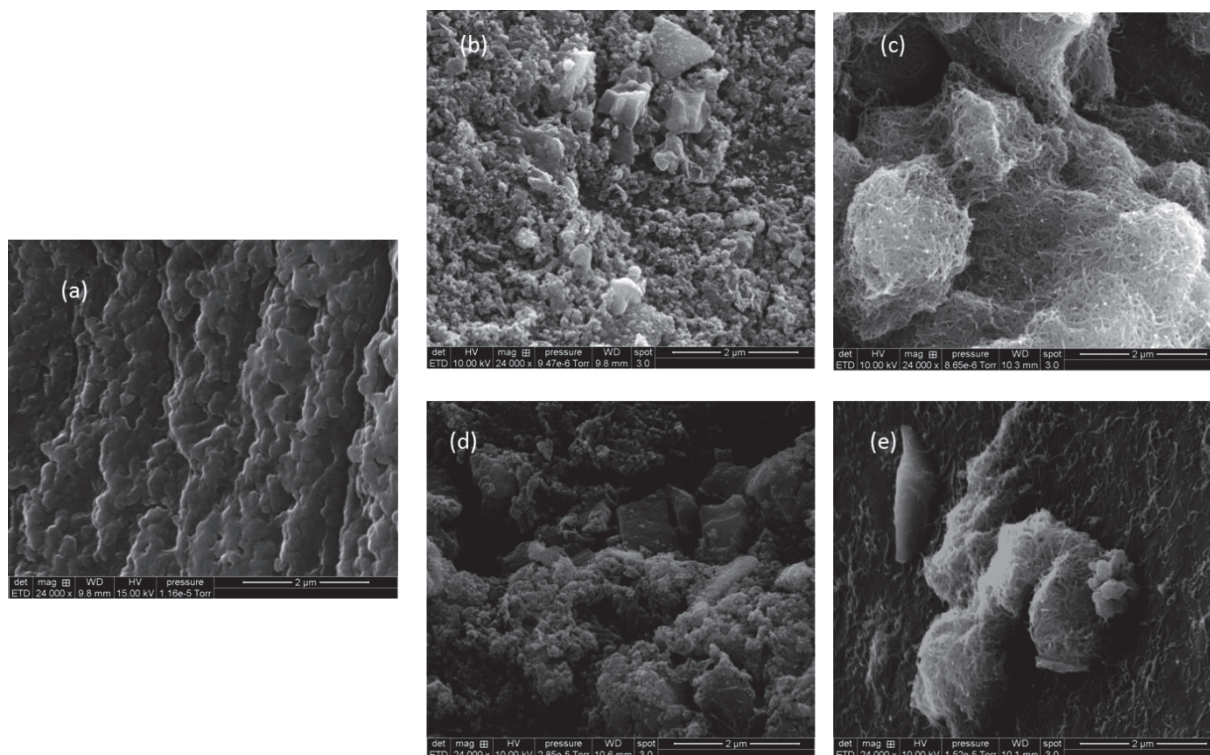


Figure III. 3 : SEM images of OCPUF@PDA (a), OCPUF@PDA@AC (b and d), OCPUF@PDA@CNT (c and e), before and after tests

3.2. Comparison between OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT for MB adsorption in water.

The activity of these different foams is then evaluated with the adsorption of MB in water. Experiments were conducted by simply immersing of OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@AC and OCPUF@PDA@CNT samples in a stirred aqueous solution of MB ($2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). After 25 min, the foams were reused by re-immersion in fresh solutions of MB. The evolution of MB adsorbed by OCPUF@PDA@AC (a) or OCPUF@PDA@CNT (b) *versus* time is given in Figure III.4.

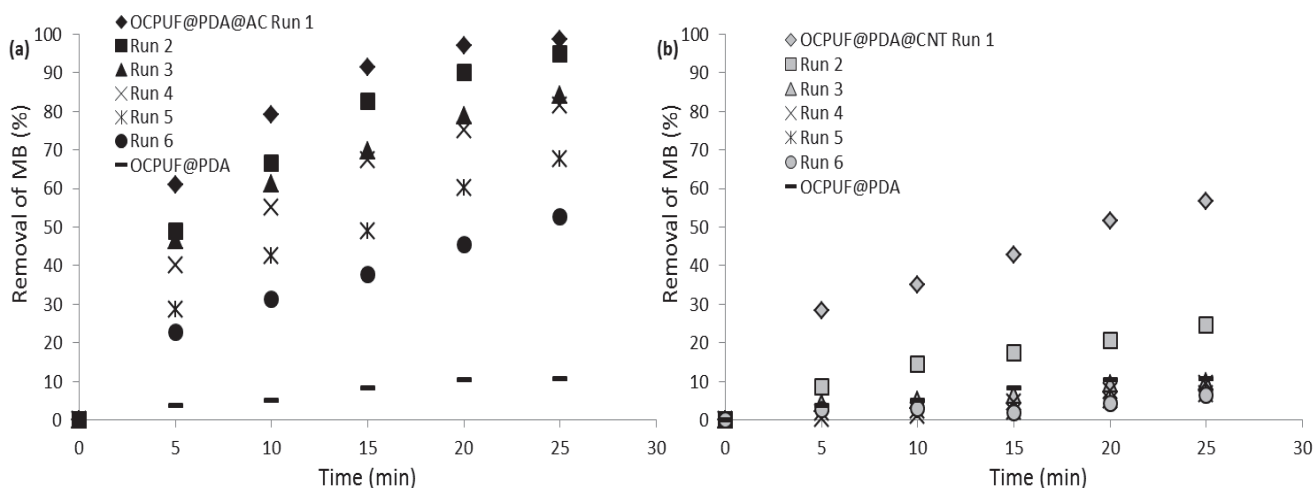


Figure III. 4 : Percentage of MB removal (50 mL, 2×10^{-5} M) versus time: (a) OCPUF@PDA@AC , (b) with OCPUF@PDA@CNT

In the case of OCPUF@PDA@AC (Figure III.4a), all of MB in solution had been removed after 25 min (run 1 and 2). Because the adsorption capacity of the CM decreases after those two first runs, the amount of MB removed decreased from 95% in run 2 to 50% in run 6. This progressive decrease is due to the well-known saturation of Activated Charcoal [23].

In the case of OCPUF@PDA@CNT (Figure III.4b), the removal of MB is less than OCPUF@PDA@AC (56% vs 99%). However, it is still better than an OCPUF@PDA sample [15]. In this procedure, we add the fresh MB for each run, so it is then possible to calculate the adsorption capacity ($\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{PDA}}$ or $\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{carbon}}$) for different foam samples. The results (based on only 6 runs of adsorption) are summarized in Table 2. We can see that for AC, PDA microspheres and CNTs non-supported (i.e. under powder form) the adsorption capacity is always better than supported CM on open cell foam. The adsorption capacity of non-supported CM used in this work is in line with the range of capacity given in open literature [12, 13, 22–24]. However, the adsorption capacity of supported CM on open cell foam stays important and interesting for wastewater treatments.

The difference between supported and non-supported CM can be explained by the fact that the available specific surface area for adsorption of MB is lower in the case of the supported *versus* non-supported. Moreover, it is possible that a thin PDA's film recovers some surface of CM during the first deposition step (combined method, see paragraph 2.3.). This assumption can be illustrated by the Figure III.5, where it is easy to see that a thin film of PDA is present on surface NTC.

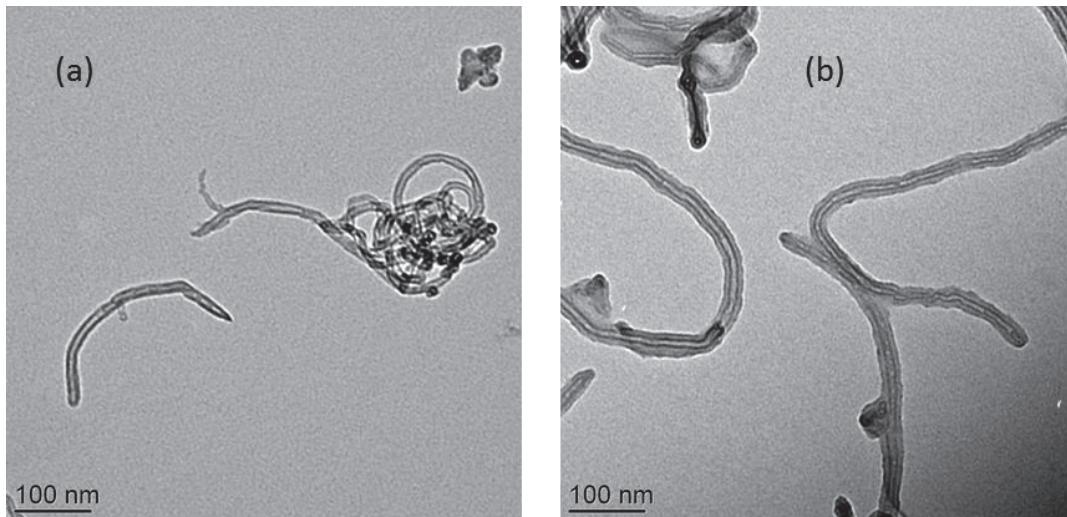


Figure III. 5 : TEM images of carbon nanotubes before (a) and after (b) coating with PDA

Tableau III.2 : Comparison of adsorption capacities of different adsorbents for MB at 298K

Sample	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
PDA microspheres	50	[6]
AC	294-375	[22-23]
CNT	35-120	[12-13, 24]
AC	400	
CNT	40	
OCPUF@PDA	10	This work
OCPUF@PDA@AC	245	
OCPUF@PDA@CNT	32	

3.3. Re-use of Activated Charcoal supported on open cell foam

After 6 runs, according to Chern et al. [25], the MB desorption (for OCPUF@PDA@AC) can be realized in acetone solution. Illustration is given in Figure III.6.

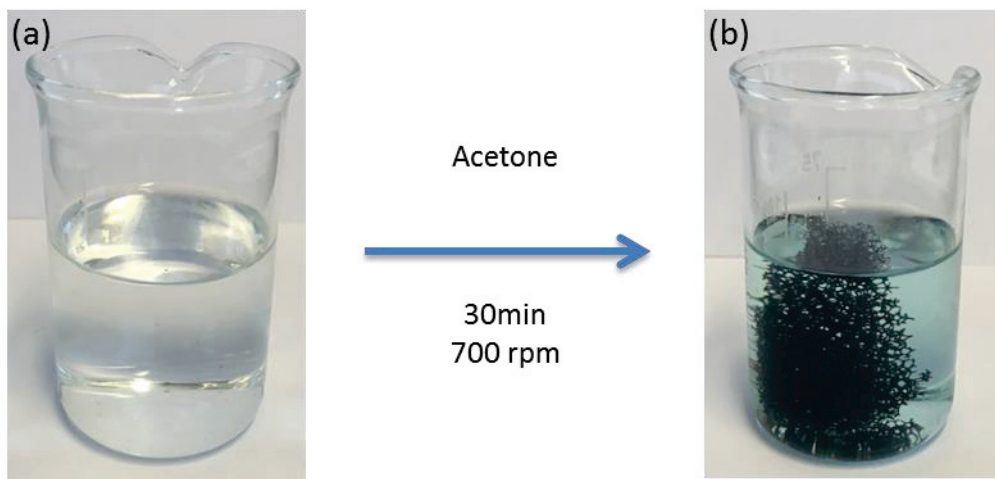


Figure III. 6 : Desorption procedure for OCPUF@PDA@AC in acetone before (a) and after (b) the desorption of MB

In Figure III.7, we can see that after the MB desorption, the OCPUF@PDA@AC is able to absorb MB with the same capacity as the run 5 or 6. In order to verify that this MB adsorption's capacity decreasing is due to the bad desorption and not the loss of AC mass; a leaching test (remove the sample from the solution during 12 minutes then immerse it again) is realized. In Figure III.7, it is easy to see that no leaching of AC is measured (run8). According to Chern et al. [25] we can claim that the MB desorption in acetone is not completed and consequently, the next work would be to optimize desorption technique in order to reuse this interesting new tool.

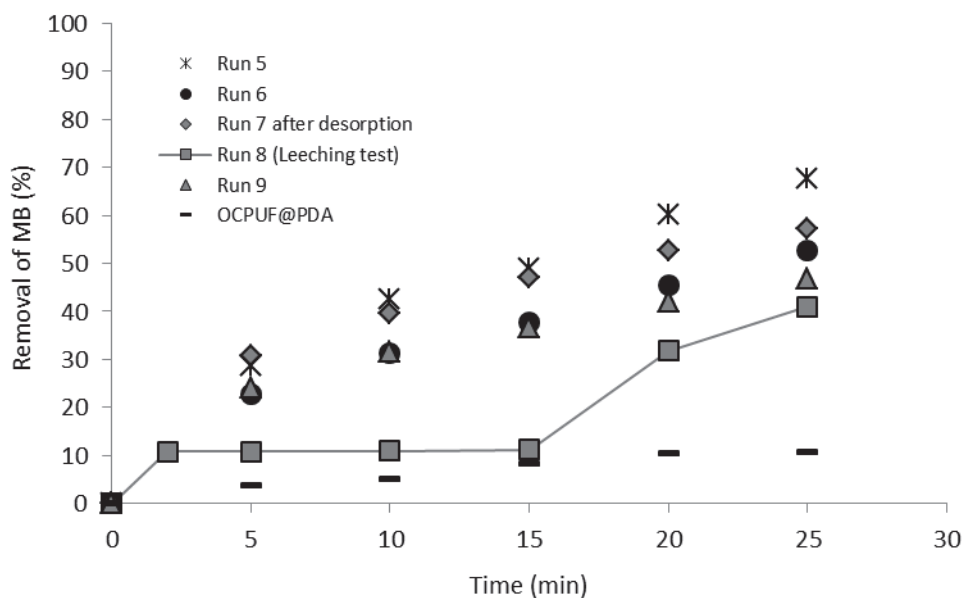


Figure III. 7 : Percentage of MB removal (50 mL, 2×10^{-5} M) versus time OCPUF@PDA@AC

4. Conclusion

The combined polydopamine polyurethane open cell foam (OCPUF@PDA) with commercial carbon media, is an efficient and easy-to-use new tool for dye adsorption in aqueous solution. For the first time, a simple procedure is presented for supported carbon media on open cell foam. The resulting foam present a good adsorption capacity and it is possible to partially regenerate it by simple desorption in a polar solvent. In other words, this work provides an easy way to use carbon media properties for the dye adsorption without all carbon media drawbacks.

Acknowledgements

We are grateful to the University of Lyon 1 for financial support.

Références bibliographiques

- [1] C. Pearce, J. R. Lloyd, et J. T. Guthrie, « The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review », *Dyes and Pigments*, vol. 58, n° 3, p. 179-196, sept. 2003.
- [2] Mohd. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, et A. Ahmad, « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, n° 1-3, p. 70-80, mai 2010.
- [3] L. Hu, F. Yang, W. Lu, Y. Hao, et H. Yuan, « Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 134-135, p. 7-18, mai 2013.
- [4] Z. Ji, X. Shen, J. Yang, Y. Xu, G. Zhu, et K. Chen, « Graphene Oxide Modified Ag₂O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation: Graphene Oxide Modified Ag₂O Nanocomposites », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, n° 36, p. 6119-6125, déc. 2013.
- [5] R. Luo, L. Tang, J. Wang, Y. Zhao, Q. Tu, Y. Weng, R. Shen, et N. Huang, « Improved immobilization of biomolecules to quinone-rich polydopamine for efficient surface functionalization », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 106, p. 66-73, juin 2013.
- [6] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, et Q. Xu, « Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis », *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, p. 53-61, janv. 2015.
- [7] Z. Hasan et S. H. Jhung, « Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, p. 329-339, févr. 2015.
- [8] B. Cui, H. Peng, H. Xia, X. Guo, et H. Guo, « Magnetically recoverable core-shell nanocomposites γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂-Ag with enhanced photocatalytic activity and

antibacterial activity », *Separation and Purification Technology*, vol. 103, p. 251-257, janv. 2013.

[9] S. Yuan, Y. Fan, Y. Zhang, M. Tong, et P. Liao, « Pd-Catalytic In Situ Generation of H_2O_2 from H_2 and O_2 Produced by Water Electrolysis for the Efficient Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B », *Environmental Science & Technology*, vol. 45, n° 19, p. 8514-8520, oct. 2011.

[10] V. Gómez, M. S. Larrechi, et M. P. Callao, « Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon », *Chemosphere*, vol. 69, n° 7, p. 1151-1158, oct. 2007.

[11] L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, G. Sekaran, et K. Kayalvizhi, « Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, n° 1, p. 134-143, oct. 2007.

[12] J. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M. Yang, J. Luan, Y. Tang, H. Fan, Z. Yuan, et J. Chen, « Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, n° 11, p. 5749-5760, nov. 2012.

[13] S. Zohre, S. G. Ataallah, et A. Mehdi, « Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes », *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, vol. 2, n° 2, p. 016-028, 2010.

[14] E. E. Baldez, N. F. Robaina, et R. J. Cassella, « Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, n° 2-3, p. 580-586, nov. 2008.

[15] L. Lefebvre, J. Kelber, L. Jierry, V. Ritleng, et D. Edouard, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate soft structured catalytic support (S2CS) for the reduction of dye », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, n° 1, p. 79-85, févr. 2017.

[16] D. Edouard, M. Lacroix, C. P. Huu, et F. Luck, « Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, n° 2, p. 299-311, oct. 2008.

- [17] T. T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, et D. Edouard, « Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 24, p. 5131-5142, déc. 2009.
- [18] J. T. Richardson, D. Remue, et J.-K. Hung, « Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer », *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, n° 2, p. 319-329, sept. 2003.
- [19] L. Giani, G. Groppi, et E. Tronconi, « Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 14, p. 4993-5002, juill. 2005.
- [20] A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, et P. Serp, « MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation », *Carbon*, vol. 46, n° 9, p. 1194-1207, août 2008.
- [21] E. Pardieu, N. T. T. Chau, T. Dintzer, T. Romero, D. Favier, T. Roland, D. Edouard, L. Jierry, et V. Ritleng, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept », *Chemical Communications*, vol. 52, n° 25, p. 4691-4693, 2016.
- [22] B. H. Hameed, A. L. Ahmad, et K. N. A. Latiff, « Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust », *Dyes and Pigments*, vol. 75, n° 1, p. 143-149, janv. 2007.
- [23] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, et S. Gaspard, « Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, n° 1-3, p. 1029-1039, juin 2009.
- [24] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, et Z. Zhu, « Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 9, p. 3040-3046, mai 2010.

[25] P.-J. Lu, H.-C. Lin, W.-T. Yu, et J.-M. Chern, « Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, n° 2, p. 305-311, mars 2011.

**Chapitre 4 : Nouveaux catalyseurs à
base de mousse de polyuréthane et de
phase active commerciale : Pd/Al₂O₃
(OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃)**

**Exemple d'application : hydrogénation
de l' α -méthyl styrène**

Les résultats présentés dans cette partie doivent être complétés avant de pouvoir être publiés dans un journal scientifique international à comité de lecture : «*Soft structured catalytic support based on polydopamine coated open cell polyurethane foams*»

I. Résumé des travaux

L'objectif de cet article est de réaliser un dépôt d'une phase active (Pd/Al₂O₃ commercial) sur notre support de mousse de polyuréthane à cellules ouvertes fonctionnalisée avec de la polydopamine (OCPUF@PDA). Une fois ce dépôt effectué et caractérisé, ce nouveau support catalytique (OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃) a été comparé avec un support fréquemment trouvé dans la littérature (OCMF@C@Pd/Al₂O₃). La comparaison de ces différents supports a été effectuée grâce à la réaction d'hydrogénation de l'alfa-méthylstyrène en cumène.

Pour cela, nous présentons les différentes méthodes de déposition utilisées au cours de cette étude (imprégnation, film de PDA, suspension) et quantifions ces différents dépôts. Nous avons donc pu remarquer que l'utilisation d'un film de PDA permet un dépôt faible (environ quarante fois inférieur) par rapport aux dépôts réalisés sur des mousses métalliques avec une méthode d'imprégnation classique. Les différentes expériences ont été mises en place dans un réacteur à panier Robinson-Mahoney. Nos échantillons sont découpés sous forme d'un cylindre creux, ce qui permet à l'agitateur de passer au milieu afin d'assurer ainsi une bonne agitation. Le réacteur est relié à une réserve d'hydrogène sous pression et sa consommation nous permet d'effectuer un suivi de la réaction.

Par la suite, les différents échantillons ont été comparés selon leurs vitesses de réaction et leurs activités catalytiques. Nous pouvons remarquer qu'une mousse métallique imprégnée obtient une vitesse de réaction maximum dans nos conditions réactionnelles. Cependant, lorsque l'on se rapporte en activité catalytique apparente (mol.s⁻¹.g_{cat}⁻¹), nous pouvons voir que la majeure partie du catalyseur présent sur le support métallique n'est pas actif, ce qui peut être expliqué par des problèmes de diffusion dans la couche de catalyseur.

Pour le support métallique, nous avons obtenu des valeurs d'activité apparente en accord avec la littérature (0,001 mol.g_{Pd}⁻¹.s⁻¹) alors que pour notre nouveau support, nous obtenons des valeurs jusqu'à vingt fois supérieures (0,02 mol.g_{Pd}⁻¹.s⁻¹).

Enfin, un test de lixiviation du catalyseur est réalisé sur notre support OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ afin de s'assurer de la bonne adhésion du catalyseur à sa surface.

En conclusion, nous avons pu montrer que l'utilisation de la polydopamine permettait d'obtenir un dépôt efficace et stable de particules catalytiques commerciales sur un support en mousse de polyuréthane. Cependant, cette méthode ne permet pas, contrairement à l'imprégnation sur des mousses métalliques, de dépôt en grande quantité. Cela risque donc de limiter l'utilisation de ces supports à des réactions rapides (réactions limitées par le transfert de matière entre la phase continue et le catalyseur).

II. Article

SOFT STRUCTURED CATALYTIC SUPPORT BASED ON POLYDOPAMINE COATED OPEN CELL POLYURETHANE FOAMS

L. Birba^a, L. Lefebvre, T. Chilingaryan^b, P. Fongarland^b, V. Meille^b, D. Edouard^{a*}

a. Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, LAGEP UMR 5007, 43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69100, VILLEURBANNE, France.

b. Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, Université de Lyon, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France

* To whom all correspondence should be addressed: E-mail: david.edouard@univ-lyon1.fr

Highlights

PDA functionalized OCPUF can host a solid catalytic layer

The catalytic OCPUF is used in multiphase conditions

The catalytic activity remains after several runs: No leaching of catalyst

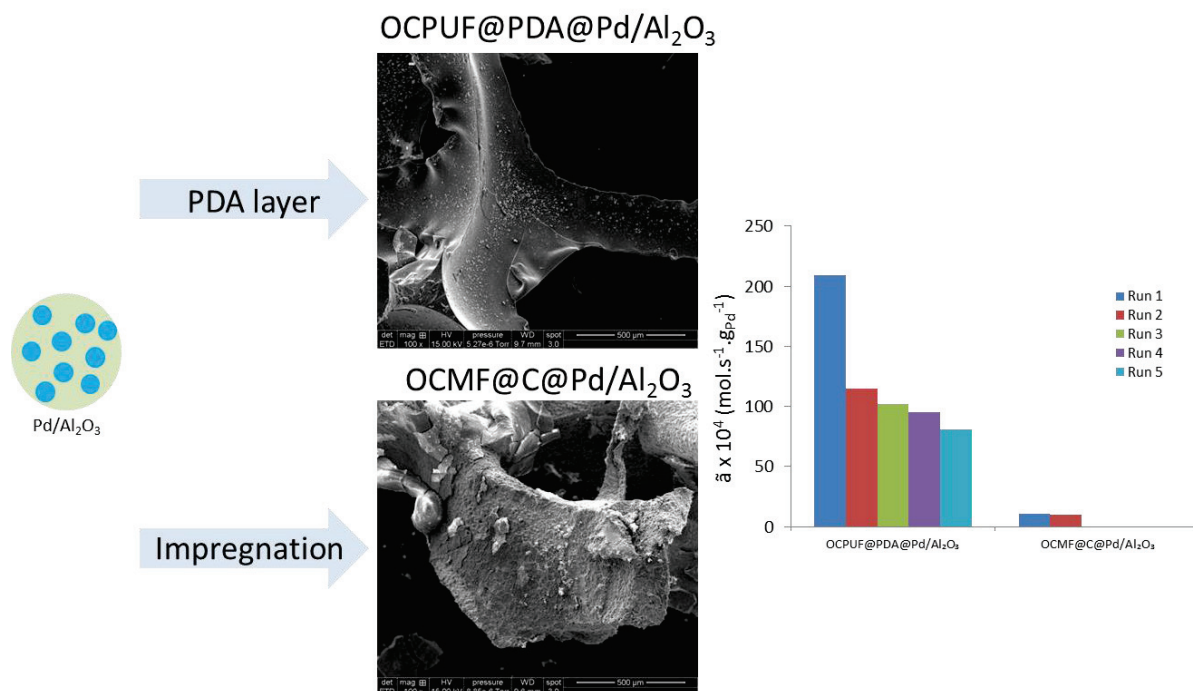
Weak loading of catalyst: well-adapted for fast reaction avoiding mass transfer limitation

Abstract

The use of a combined polydopamine polyurethane open cell foam (OCPUF@PDA - recently introduced in open literature) with commercial catalyst is tested in multiphase conditions.

The catalyst used in this work is Pd/Al₂O₃ that is milled and then supported on the foam surface thanks to the PDA layer adhesive properties. This new obtained tool (OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃) is evaluated and compared to the usual catalytic foam (OCMF@C@Pd/Al₂O₃). The higher apparent activity (0.02 mol.g_{Pd}⁻¹.s⁻¹ for OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ *versus* 0.001 mol.g_{Pd}⁻¹.s⁻¹ for OCMF@C@Pd/Al₂O₃) and easier-to-prepare of this new tool, open real perspective in fast kinetic multiphase reaction.

Graphical abstract



Keywords:

Open cell catalytic Polyurethane foams • Polydopamine • Soft structured Catalytic support
•G-L Hydrogenation

1. Introduction

Since many years, the emergence of open cell foams as new structured catalytic supports (SCS) provides potentially new tools for the development of multiphasic catalytic process technologies [1]. The open cell foams are solid and highly porous (void fraction ranging from 70 to 98 %) monolithic media with a continuous cross-linked strut network. It is well known that these structures enable a considerable reduction of pressure drop [2] combined to a high geometrical specific surface area [3] and a good radial mixing [4] beneficial for both heat and mass transfers [5]. These solid foams can be produced in a large palette of materials: ceramics (Al_2O_3 , SiC), metals (Ni, Cu, Al), alloys (FeCrAlloy, NiCr).

In recent years, several papers were published dealing with the use of ceramic or metallic foams for catalytic chemical processes. All these investigations, reporting G-L flows through a variety of open cell foam reactors, point out beneficial properties of foams in comparison with conventional packings and honeycomb structures. Thanks to good mass and heat transfers properties coupled with an extended operational process window due to very low friction factors, it also indicates a clear potential for process intensification. These studies concern the continuous tubular reactor [6], platelet milli-reactor [7] or rotating reactors [8].

The preparation of these catalytic foams requires several steps (*e.g.* washcoat layer), and the physisorption of metallic active particles a thermic treatment at very high temperature [9]. This expensive and energy consuming preparation way represents an important drawback in the development of this kind of catalyst, especially when taking into account the current economic and ecological constraints. Moreover these foams present a number of drawbacks inherent to their structure: (i) they are not flexible and usually display micro-cracks, which render them breakable [10], (ii) often, they present many closed cells [11], which renders the reproducibility unpredictable, and (iii) the recovery of the expensive catalyst adsorbed on the foam often necessitates numerous chemical treatments in highly corrosive media [12].

In this context, Pardieu et al. [13] introduced for the first time, the concept of the soft structured catalytic support (S_2CS) based on open cell polyurethane foam (OCPUF). Polymeric open cell foams, and in particular polyurethane foams, are well known materials and are commercially available at low cost for a large variety of applications involving their physical and mechanical properties [14]. Furthermore, they are also used as templates for the fabrication of ceramic and metallic open cell foams, and thus present similar morphological aspects and transport properties, and their high mechanical resistance and elastic properties have been studied [14]. Thus, the uses of these OCPUF as structured catalyst supports present

a significant technologic, economic, and ecologic interest. Pardieu et al. [13] used a polydopamine coating in order to modify the flat surface of the OCPUF.

This layer of PDA (OCPUF@PDA) allows the grafting of inorganic (nano) particles, as well as the covalent anchoring of metallic complexes[13,15,16]. The coating process is very interesting because it operates at room temperature under “green conditions” [13].

In this work, for the first time, an active S₂CS (based on commercial catalyst - Pd/Al₂O₃ powder) is successfully tested under multiphase conditions. The hydrogenation of α -methylstyrene was considered as a model reaction to examine the performance of the S₂CS. Catalytic cylindrical open cell foams have been used in a Mahoney-Robinson basket [17]. The adherence of the catalyst layer, the absence of leaching and stability were discussed for different experiments. Finally, the performances of the S₂CS are compared with catalytic metallic open cell foam obtained by typical way (calcination [18]).

2. Experimental

2.1. Materials

Open cell polyurethane foam (OCPUF) was obtained from Foampartener (Regicell@20). Stainless steel foam (OCMF) (40PPI) was purchased from Porvair Advanced Materials – Selee Corp. The OCPUF is cut by a cutter and the OCMF is cut by electric discharge method (EDM). As pre-treatment, hollow cylinder sample of OCPUF (1900 mg \pm 100 mg) was immersed in 10 mM TRIS solution (500 mL deionized water, 0.6g tris, pH=8.5) for 6 h . Dopamine hydrochloride, Tris(hydroxymethyl) aminomethane, Pd/Al₂O₃ (5% wt. Pd) were purchased from Alfa Aesar. Alpha-methylstyrene (AMS) purchased from Aldrich was reagent grade (99 % purity). Methylcyclohexane was purchased from Laurylab.

Solutions were prepared with water purified by Synergy® Water Purification System (Millipore). Scanning Electron Microscopy, SEM, was performed with a FEI Quanta 250 FEG microscope at the “Centre Technologique des Microstructures” (CT μ) at the University of Lyon (Villeurbanne, France). Samples of OCPUF, OCPUF@PDA or OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ were deposited on a flat steel holder and coated under vacuum by cathodic sputtering with platinum. The samples were observed by SEM under an accelerating voltage of 15 kV.

2.2. Coating

2.2.1. Preparation of OCPUF@PDA and OCMF@PDA

According to Pardieu et al. or Lefebvre et al. [13,16], a 2mg/mL dopamine solution was prepared by dissolving 1g of dopamine in 500 mL TRIS buffer (10mM, pH=8.5), for coating the flat surface of the polyurethane or metallic foam. The open cell foam samples were immersed in the solution and stirred for 24h at room temperature, after the samples were rinsed and dried. With this method, we obtained both the polydopamine coated polyurethane foam and metallic foam, namely respectively, *OCPUF@PDA* and *OCMF@PDA*. (Figure IV.1)

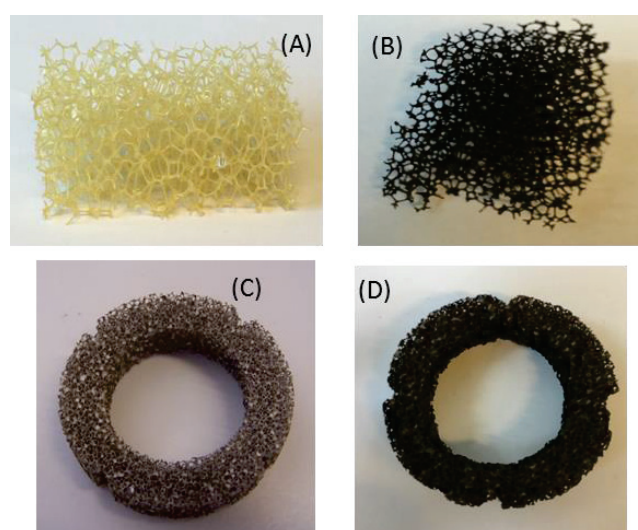


Figure IV. 1 : Pictures of OCPUF (A), OCPUF@PDA (B), OCMF (C) and OCMF@PDA (D)

2.2.2. Preparation of catalyst suspension

The catalyst suspension was prepared by adding 5 g of commercial γ -alumina powder (Pd/Al₂O₃) in a solution of 0.8 ml Nitric Acid (HNO₃) in 6 g DI water. Then the mixture was ball milled for 1 h at 300 rpm. For more details, see Meille et al. [19].

Catalyst particle size was characterized by Mastersizer 3000 from Malvern. We can see in Figure IV.2 that we have a monodisperse particle size of catalyst smaller than 10 μ m.

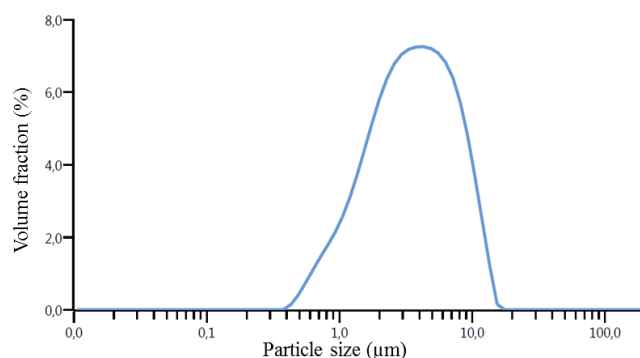


Figure IV. 2 : Particle size distribution of the commercial Pd/Al₂O₃ catalyst

2.2.3. Coating of the catalyst on different substrates with PDA grafting (OCPUF) or classical coating followed by calcination (possible for OCMF only).

(i) Classical coating method for OCMF

According to Rodriguez et al [20], the OCMF was pre-treated at 500 °C for 8 h to obtain a superficial oxide layer.

Catalyst suspension was deposited on the treated OCMF by impregnation method. This method involves at first the immersion of OCMF in the catalyst suspension for 5 minutes and then a drying step at RT for 24h [19]. The last step for the deposition is the calcination at 500°C for 8 hours. We obtained catalytic OCMF named OCMF@C@Pd/Al₂O₃. From Figure IV.3, the dark coloration of the sample is a proof of the catalyst deposition.

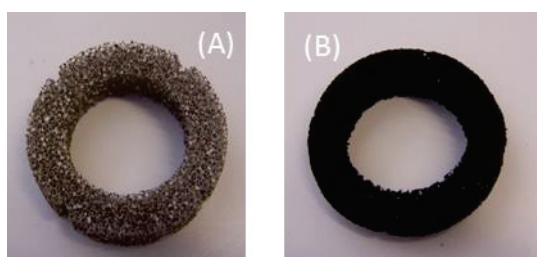


Figure IV. 3 : Pictures of OCMF (A) and OCMF@C@Pd/Al₂O₃ (B).

(ii) Coating of the catalyst with the help of PDA grafting

Different solutions have been studied to take benefit of a grafting by PDA. PDA can be used as an intermediary layer (two pot method), or mixed with the catalyst layer (one pot method) or mixed with the catalyst and a further supplementary coating with the catalyst (enriched method). Those methods are detailed below.

- Two pot method:

The OCPUF@PDA was immersed into the catalyst suspension (0.6 g tris, 500 mL DI water, pH=8.5, 5g catalyst suspension) for 24 h. Then it was rinsed with 400 ml distilled water for 5 times (each for 10 minutes) and dried. The sample is named OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ and for OCMF it is named OCMF@PDA@Pd/Al₂O₃. For more details of two-pot deposition technic, see Pardieu et al. [13]. With this method, it is possible to know the exact mass of active phase deposited on the support.

- One pot method:

The same catalytic suspension (0.6 g tris, 500 ml DI water, pH=8.5, 5g catalyst suspension) is directly added during the preparation of the OCPUF@PDA (see 2.2.1). After, the obtained sample was rinsed and dried. This new method allows a direct deposition of catalytic phase; we obtain: OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃ or OCMF@PDA+Pd/Al₂O₃.

However, this direct method does not allow to know the exact mass of active phase deposited on the foam substrate but only the total mass of PDA + Pd/Al₂O₃.

- Enriched method:

This method starts with the previous one pot method, forming OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃ as an intermediary compound. A further impregnation by the catalytic suspension allows to increase the catalyst content of the sample; finally the sample obtained is named: OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃@Pd/Al₂O₃.

2.3. Hydrogenation of α -methylstyrene

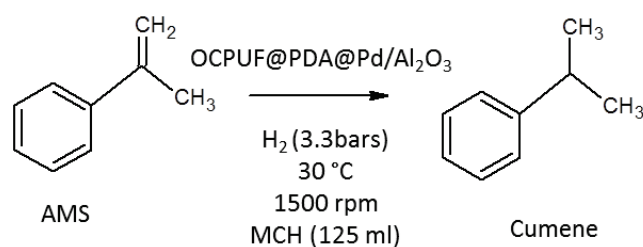


Figure IV. 4 : Hydrogenation of AMS to cumene

The hydrogenation of α -methylstyrene (AMS) to cumène (Figure IV.4) was realized in a semi batch Top Industries autoclave [17].

The catalytic open cell foam was introduced with 125 mL of methylcyclohexane (solvent) in a stainless steel (AISI316) batch reactor of 300 mL (Figure IV.5 A). A gas-inducing turbine (TOP industrie) at a stirring rate of 1400 rpm [21] was used for all the experiments. The catalytic cylinder (Figure IV.5 B and C) was used instead of a Mahoney-Robinson basket. For this, the sample needs to be cut into a hollow cylinder shape (internal diameter 28 mm, external diameter 46mm, height 70 mm). The catalyst was pre-activated under pure hydrogen during 30 minutes at the same temperature (30°C) and pressure (3.4 bars) than the catalytic test. Then α -methylstyrene (10 mL) was added to the mixture through a pressurized addition funnel. Hydrogen was supplied from an upstream-calibrated reservoir and was fed to the reactor at constant pressure via a pressure regulator. The pressure in the tank decrease and thus provided the hydrogen consumption rate and consequently the reaction rate ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$). In order to take into account the different preparations of the catalytic supports and thus the coating thicknesses or the active mass of the Pd, the catalytic activity ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$) is presented. Chromatography analyses by GC were carried out to check the 100 % selectivity of AMS to cumene.

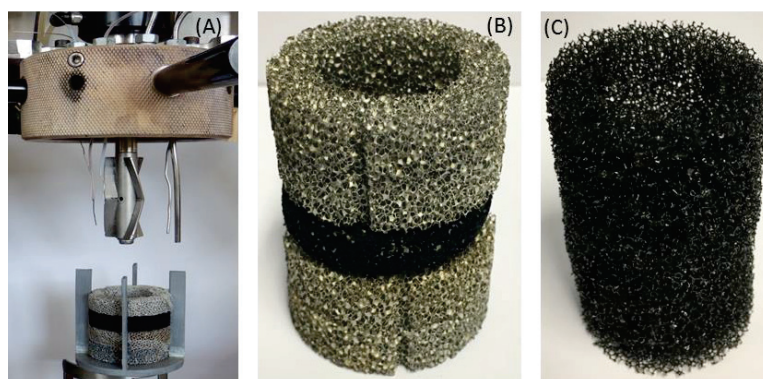


Figure IV. 5 : Mahoney-Robinson reactor (A) and Suitable foams for the reactor: OCMF (B) and OCPUF (C)

2.4. Characterization

2.4.1. Scanning Electron microscopy

The catalyst layer was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Images of OCPUF with different deposition methods are shown in Figure IV.6.

According to Lefebvre et al. [16], a regular and complete coating of PDA on OCPUF was checked (Figure IV.6 B).

The presence of Pd/Al₂O₃ particles can be observed for all the coating methods. The spreading of the catalyst particle of Pd/Al₂O₃ on the PDA surface seems to be uneven for the OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ sample (Figure IV. 6C).

The catalyst particles can be distinguished (for example on Figure IV.6D) and their size is in accordance with the granulometry shown in Figure IV.2 (2.5-3.5 μm). Finally, in the cases where Pd/Al₂O₃ is deposited together with PDA (one-pot and enriched methods – Figure IV.6 D and E), we observe a better deposition of particles. The enriched method shows more supplementary catalyst particles on the mixed layer.

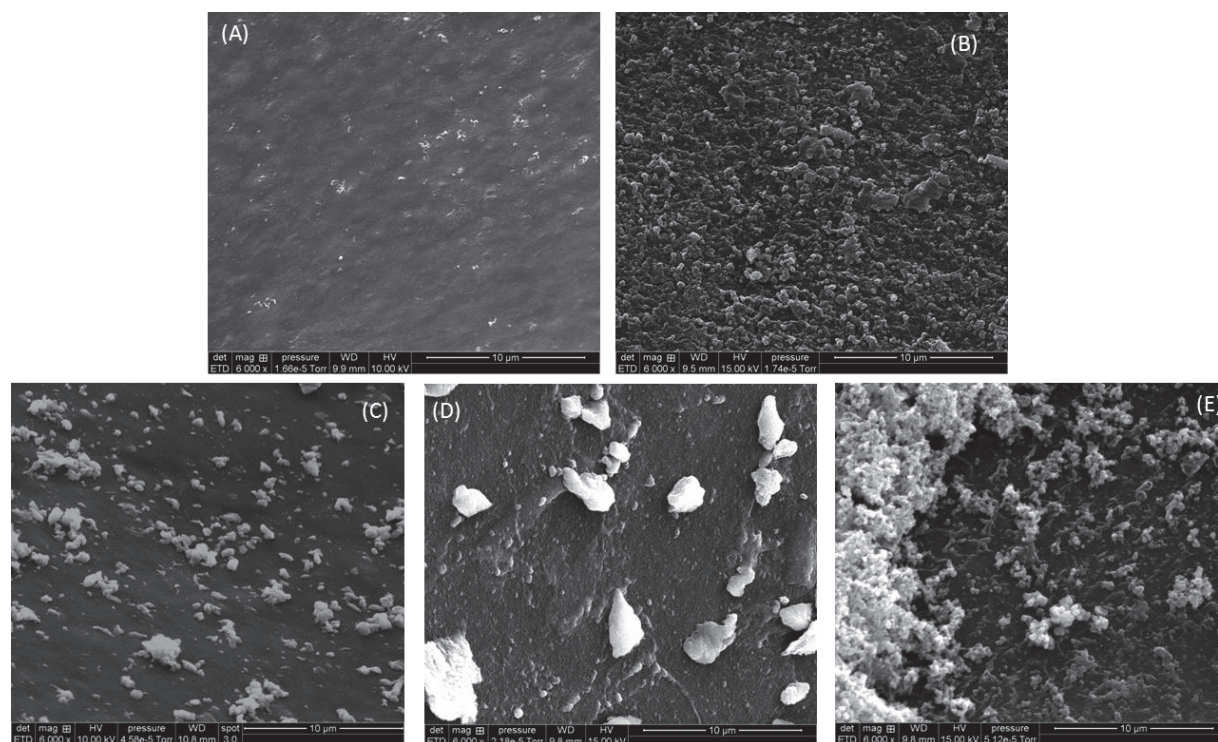


Figure IV. 6 : SEM pictures (x100) of OCPUF (A), OCPUF@PDA (B) OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ (C), OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃ (D), OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃@Pd/Al₂O₃ (E)

2.4.2. Catalyst and PDA mass

Catalyst mass deposited was measured for each S₂CS. See Table 1.

Tableau IV. 1 : Deposited catalyst mass on foam support

Support	Method of deposition	Foam supports	PDA mass (mg)	Catalyst mass (Pd/Al ₂ O ₃) (mg)	Total mass (mg)
OCPUF	Two Pots	OCPUF@PDA@Pd/Al ₂ O ₃	128.55	29.6	158.15
	One Pot	OCPUF@PDA+Pd/Al ₂ O ₃	-	-	73.74
	Enriched	OCPUF@PDA+Pd/Al ₂ O ₃ @Pd/Al ₂ O ₃	-	28.92 (two pots)	82.72
	Direct coating without PDA	OCPUF@Pd/Al ₂ O ₃	-	0	0
OCMF	Two Pots	OCMF@PDA@Pd/Al ₂ O ₃	10.34	12.81	23.15
	One Pot	OCMF@PDA+Pd/Al ₂ O ₃	-	-	23.88
	Calcinated	OCMF@C@Pd/Al ₂ O ₃	0	1241	1241

From Table 1, it can be seen that the PDA mass on OCPUF is higher compared to OCMF.

This result can be explained by difficult stirring of OCMF with magnetic stirrer.

Without PDA, no catalyst mass is measured on the OCPUF support after immersion into the catalyst solution. According to Meille [9] and Lali [18], with the calcination method, we have a one hundred time bigger of catalyst deposit on the foam.

3. Results and discussion

In order to check the reproducibility and the stability of different samples, numbers of experiments were realized under the same operating conditions: -125 ml methylcyclohexane (solvent), 10 ml (77mmol) AMS (reagent), hydrogen pressure (3.4 bar), temperature 30 °C, stirring rate 1400 rpm.

As the negative effect of water on this reaction has been shown by Meille and De Bellefon [21], the solvent solution was treated by 3 Å molecular sieves to remove traces of water.

All S₂CS mentioned above were tested 5 times, namely run 1 to run 5.

3.1 Rates and activities of different samples

According to Meille et al. [22], a high stirring rate is used in this work, in order to avoid any mass transfer limitation. In Figure IV.7, the rates of reactions are shown (for known Pressure and Temperature) for the different supports.

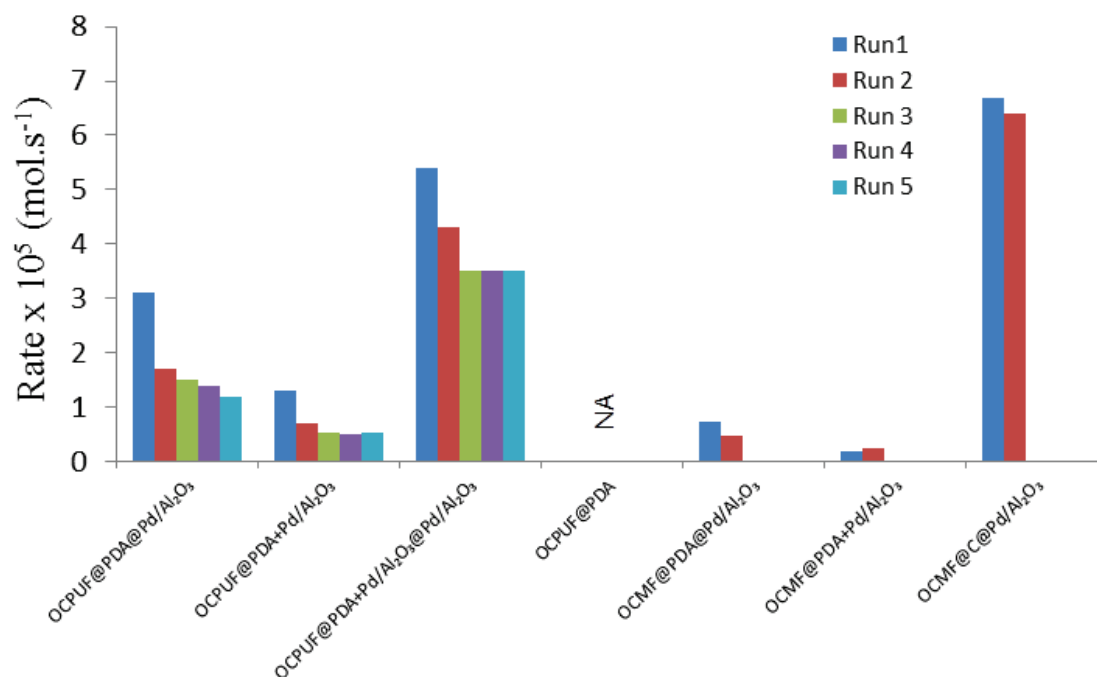


Figure IV. 7 : Rates of different catalytic supports under the same operating conditions

OCPUF@PDA was prepared only with PDA to check that the PDA itself did not play any role in hydrogenation of AMS.

We can see that the rate decrease between first and third run. This result can be explained by the loss of the matter of S₂CS for all polyurethane catalytic foams. Effectively, because the OCPUF have been cut by a cutter, it is possible that small matter of polyurethane (with catalyst) unhooks during handling of the foam. In contrast, only negligible loss is measured with metallic foam. A possible deactivation can be explained so this observation. After third run we can see that rate becomes more stable. In first approximation, the reaction rate of the enriched foam (OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃@Pd/Al₂O₃) is the same as the sum of rate for one-pot and two-pot methods. The reaction rate is the highest for the calcinated foam OCMF@C@Pd/Al₂O₃ which was expected from the high mass of catalyst deposition.

According to Meille et al. [22], calculation of Intrinsic Activity (a_c) was done from equation (1) for known k_0 , E_a and K_H and measurement of Apparent Activity (\tilde{a}) was done from known mass of Pd.

$$a_c(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}) = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \frac{K_H C_H}{(1 + \sqrt{K_H C_H})^2} \quad (1)$$

$$C_H(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = 1.3 \times (0.0145 \cdot T - 1.6985) \times P(\text{bar}) \quad (2)$$

$$k_0(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}) = 8.5 \times 10^6$$

$$E_a(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 38.7$$

$$K_H(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.4 \times 10^{-2}$$

This result is shown in Table 2.

Tableau IV. 2 : Calculated intrinsic activity a_c and measured apparent activities \tilde{a} for known mass of Pd

Foam	a_c ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	\tilde{a} ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
OCPUF@PDA@Pd/Al ₂ O ₃	0.1520	0.0209
OCMF@PDA@Pd/Al ₂ O ₃		0.0115
OCMF@C@Pd/Al ₂ O ₃		0.00108

We can see in Table 2 that the apparent activities are better for foams using polydopamine as a deposition method (10 to 20 times higher than for calcinated foam). This difference can be explained by a better mass transfer (internal diffusion) in the catalytic layer for the OCPUF. Effectively, the layer of PDA is approximately of 20nm [23] while for the OCMF obtained by the classical method, the washcoat layer thickness is close to 20 μ m.

The apparent activity for OCMF@C@Pd/Al₂O₃ is in agreement with results shown by Lali et al [18] (i.e. 0.001 mol.g⁻¹.s⁻¹).

Considering the apparent activity for the first run as the maximum activity for each foam samples, we can estimate the amount of active Pd for each foams and runs. Furthermore, we also can calculate the amount of catalyst present on the surface of the foam by simply weighting samples after each runs. The evolution of this present or active mass of palladium for the enriched foam in respect of runs is shown in Figure IV.8. We can see that we have a little loss of catalyst during the two first runs (20%) while we have less active palladium on the surface (65%).

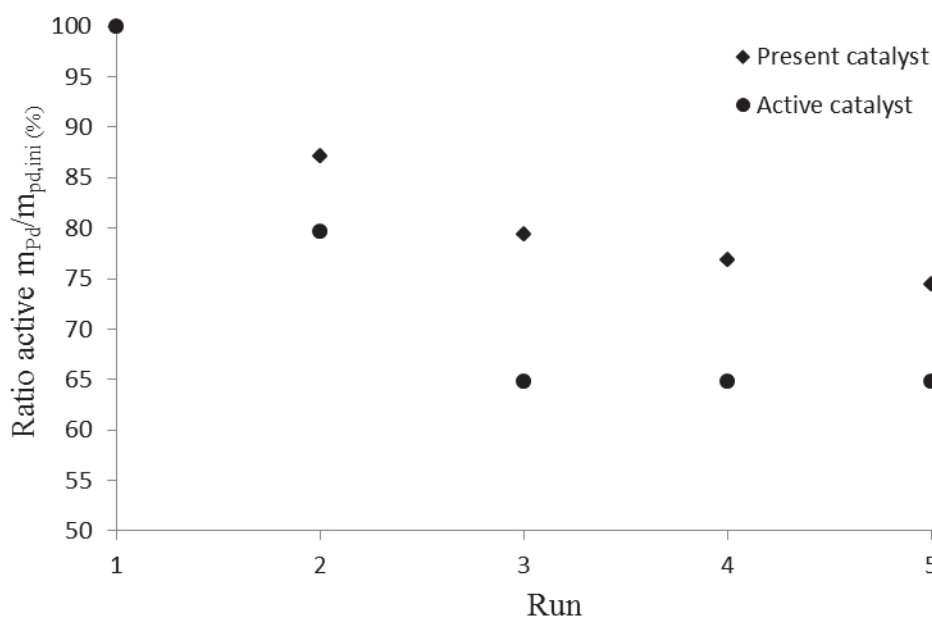


Figure IV. 8 : Loss of catalyst activity for enriched foam

3.2 Leaching test

After the fifth run, the sample OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃@Pd/Al₂O₃ was stored at room temperature. After 2 months, to check adhesion of catalyst on the foam, one experiment was done with 3 steps:

- Step 1 reaction was done with catalytic foam, then foam was removed of the reactor,
- Step 2, reaction was continued without foam.
- Step 3 the same foam was reintroduced into the reactor with the same reaction conditions.

The result of this test is shown in Figure IV.8. We can see that there is very low leaching during the step without the foam and the activity of OCPUF@PDA+Pd/Al₂O₃@Pd/Al₂O₃ remain stable after two months. This result is consistent with the result shown in Figure IV.9 which means that the catalyst has a good stability on the PDA layer.

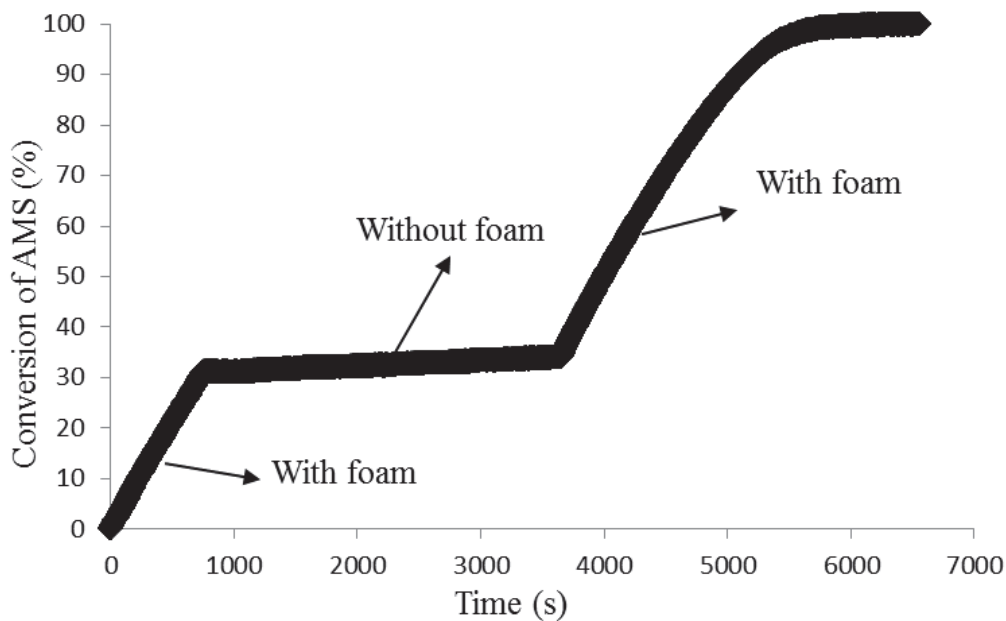


Figure IV. 9 : Leaching test for enriched foam (run 6)

4. Conclusion

The aim of this work was to test for the first time an active S_2CS under multiphase conditions. We were able to show that the use of polydopamine made commercial catalyst deposition on a soft support possible and efficient. However, this method does not allow, unlike the impregnation on metal foams, deposits in large quantities. This may therefore limit the use of these supports for rapid reactions, not being limited by mass transfer to the catalyst.

We also show that the catalytic deposition stays efficient for several tests, even after two months of storage.

Acknowledgements

The authors would like to thank the ANR 2016 PRCE 'POLYCATPUF' and the University of Lyon 1 for financial support during this work.

Références bibliographiques

- [1] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, et J. Dormish, « Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n° 36, p. 9422-9441, sept. 2013.
- [2] D. Edouard, M. Lacroix, C. P. Huu, et F. Luck, « Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, n° 2, p. 299-311, oct. 2008.
- [3] T. T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, et D. Edouard, « Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 24, p. 5131-5142, déc. 2009.
- [4] J. H. Vincent, R. J. Aitken, et D. Mark, « Porous plastic foam filtration media: penetration characteristics and applications in particle size-selective sampling », *Journal of Aerosol Science*, vol. 24, n° 7, p. 929933-931944, 1993.
- [5] J. T. Richardson, D. Remue, et J.-K. Hung, « Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer », *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, n° 2, p. 319-329, sept. 2003.
- [6] Y. Liu, D. Edouard, L. D. Nguyen, D. Begin, P. Nguyen, C. Pham, et C. Pham-Huu, « High performance structured platelet milli-reactor filled with supported cobalt open cell SiC foam catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis », *Chemical Engineering Journal*, vol. 222, p. 265-273, avr. 2013.
- [7] J. Lévêque, R. Philippe, M.-L. Zanota, V. Meille, F. Sarrazin, L. Baussaron, et C. de Bellefon, « Hydrodynamics and mass transfer in a tubular reactor containing foam packings for intensification of G-L-S catalytic reactions in co-current up-flow configuration », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 109, p. 686-697, mai 2016.
- [8] F. Visscher, J. van der Schaaf, T. A. Nijhuis, et J. C. Schouten, « Rotating reactors – A review », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, n° 10, p. 1923-1940, oct. 2013.

- [9] V. Meille, « Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces », *Applied Catalysis A: General*, vol. 315, p. 1-17, nov. 2006.
- [10] H. Fusheng et Z. Zhengang, « The mechanical behavior of foamed aluminum », *Journal of materials science*, vol. 34, n° 2, p. 291-299, 1999.
- [11] M. Saber, T. T. Huu, C. Pham-Huu, et D. Edouard, « Residence time distribution, axial liquid dispersion and dynamic-static liquid mass transfer in trickle flow reactor containing β -SiC open-cell foams », *Chemical Engineering Journal*, vol. 185-186, p. 294-299, mars 2012.
- [12] M. Lacroix, L. Dreibine, B. de Tymowski, F. Vigneron, D. Edouard, D. Bégin, P. Nguyen, C. Pham, S. Savin-Poncet, F. Luck, M.-J. Ledoux, et C. Pham-Huu, « Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer-Tropsch synthesis catalyst », *Applied Catalysis A: General*, vol. 397, n° 1-2, p. 62-72, avr. 2011.
- [13] E. Pardieu, N. T. T. Chau, T. Dintzer, T. Romero, D. Favier, T. Roland, D. Edouard, L. Jierry, et V. Ritleng, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept », *Chemical Communications*, vol. 52, n° 25, p. 4691-4693, 2016.
- [14] L. Gong, S. Kyriakides, et W.-Y. Jang, « Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 42, n° 5-6, p. 1355-1379, mars 2005.
- [15] V. Ball, « Polydopamine films and particles with catalytic activity », *Catalysis Today*, vol. 301, p. 196-203, mars 2018.
- [16] L. Lefebvre, J. Kelber, L. Jierry, V. Ritleng, et D. Edouard, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate soft structured catalytic support (S2CS) for the reduction of dye », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, n° 1, p. 79-85, févr. 2017.
- [17] F. Simescu-Lazar, V. Meille, F. Bornette, F. Campoli, et C. de Bellefon, « In situ electrochemical regeneration of deactivated coated foam catalysts in a Robinson-Mahoney

basket reactor: Example of Pd/C for nitrobenzene hydrogenation », *Catalysis Today*, vol. 249, p. 52-58, juill. 2015.

[18] F. Lali, G. Böttcher, P.-M. Schöneich, S. Haase, S. Hempel, et R. Lange, « Preparation and characterization of Pd/Al₂O₃ catalysts on aluminum foam supports for multiphase hydrogenation reactions in rotating foam reactors », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 94, p. 365-374, févr. 2015.

[19] V. Meille, S. Pallier, et P. Rodriguez, « Reproducibility in the preparation of alumina slurries for washcoat application—Role of temperature and particle size distribution », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 336, n° 1-3, p. 104-109, mars 2009.

[20] P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, et M. Ali Al Sawah, « Deposition and characterisation of TiO₂ coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors », *Applied Catalysis A: General*, vol. 360, n° 2, p. 154-162, juin 2009.

[21] V. Meille et C. De Bellefon, « Effect of Water on α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 82, n° 1, p. 190-193, 2004.

[22] V. Meille, C. de Bellefon, et D. Schweich, « Kinetics of α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 7, p. 1711-1715, avr. 2002.

[23] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, et P. B. Messersmith, « Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings », *Science*, vol. 318, n° 5849, p. 426-430, oct. 2007.

**Chapitre 5 : OCPUF@PDA@Co pour la
production d'hydrogène à basse
température**

Dans la première étude réalisée au cours de cette thèse (voir Chapitre 2), le support, en mousse de polyuréthane, fonctionnalisé avec de la polydopamine a été utilisé en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4). Nous avons remarqué, au cours de cette étude, la formation de bulles à la surface de notre support lors de son ajout dans une solution contenant du NaBH_4 .

Ces bulles correspondant à un dégagement de dihydrogène provoqué par l'hydrolyse du NaBH_4 en présence de polydopamine (PDA) dans l'eau. Ces résultats ont été protégés par un brevet français [1]. Par la suite, il nous a semblé intéressant d'étudier plus profondément la cinétique de l'hydrolyse du NaBH_4 afin de montrer l'intérêt de la PDA.

I. Bibliographie

1. Intérêt de l'utilisation d'hydrogène

De nos jours, les problèmes de pollutions atmosphériques par le dégagement de gaz à effet de serre suscitent un intérêt croissant [2]. Afin de pouvoir commencer à résoudre ce problème, il est important de remplacer les énergies fossiles utilisées en grande partie actuellement par de nouvelles sources d'énergies plus propres [3]. Ces sources d'énergies sont très nombreuses mais un problème majeur se pose : l'énergie ne pouvant pas être utilisée totalement, il sera donc nécessaire de le stocker. Aujourd'hui, la méthode la plus répandue pour le stockage de l'énergie est de la transformer en hydrogène. L'hydrogène est par la suite stocké via les différentes méthodes présentées Figure V.1 [4]–[6].

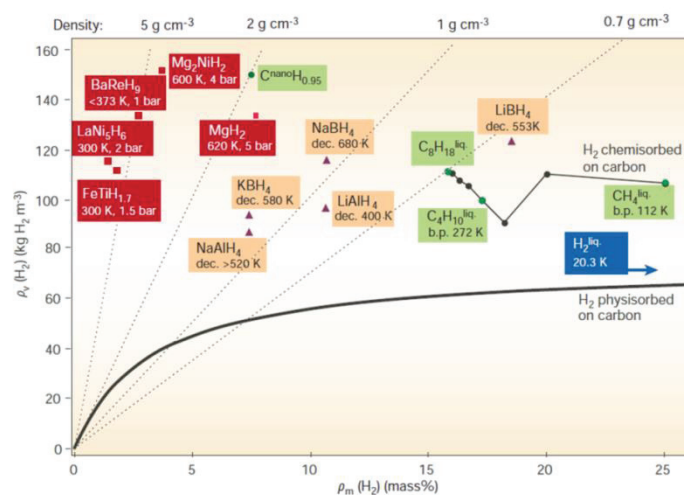


Figure V. 1 : Diagramme représentant les différents stockages d'hydrogène

Ce stockage peut être divisé en quatre grandes parties :

Les composés carbonés (rectangle vert) : ils ne sont pas utilisés pour stocker l'hydrogène produit de nos jours mais sont une des sources majeures de réserve d'hydrogène.

Les matériaux poreux à grande surface spécifique (trait noir) : ils permettent un stockage purement physique de l'hydrogène, les molécules d'hydrogène s'adsorbent à la surface des matériaux poreux (charbon actif ou de zéolites). Cette capacité de stockage reste faible à température ambiante et par conséquent n'est pas communément utilisée.

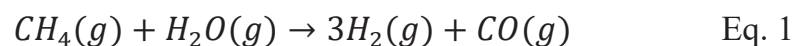
Dans les hydrures métalliques (rectangle rouge), l'hydrogène occupe des sites interstitiels formant un nouveau composé avec le métal (par exemple, MgH_2). Cette méthode permet la plus grande capacité de stockage. Ils constituent une solution prometteuse de par cette grande capacité réversible mais aussi de par leur stabilité.

Dans les hydrures chimiques (rectangle beige), l'hydrogène forme une liaison covalente avec l'aluminium ou le bore pour former des alanates ou des borohydrures. Ces hydrures peuvent libérer l'hydrogène de deux manières : soit par thermolyse, soit par hydrolyse.

2. Différentes méthodes de production d'hydrogène

a. Production par vaporéformage

A ce jour, la méthode la plus répandue pour la production d'hydrogène est le vaporéformage. Cette méthode consiste à une conversion catalytique d'hydrocarbures avec de l'eau sous forme vapeur à une température d'environ 900°C et sous une pression d'environ 15 bar [7]. Un exemple de réaction (vaporéformage du méthane) est donné Eq. 1.

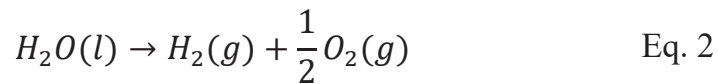


b. Production biologique

Une seconde méthode de production d'hydrogène est la production biologique. Elle utilise le procédé de photosynthèse permettant de travailler à haut taux de conversion. Une alternative à la photosynthèse est la fermentation de la biomasse dans le noir par des bactéries anaérobiques [8].

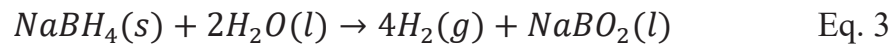
c. Production par électrolyse de l'eau

La troisième méthode de production est l'électrolyse de l'eau. Cette méthode est assez répandue pour produire de l'hydrogène à partir d'énergie renouvelable. L'énergie provenant des systèmes éoliens ou photovoltaïques ne pouvant pas être stockée facilement, l'énergie électrique produite viendra alimenter l'électrolyse de l'eau. Cet hydrogène produit peut ensuite être stocké avant d'être réutilisé par la suite. Ce dispositif produit actuellement 4% de la production mondiale d'hydrogène malgré un rendement assez limité allant de 50 à 60% [9].



d. Production chimique

Le quatrième moyen existant pour la production d'hydrogène et utilisé dans la suite de cette étude est la production chimique. Cette production consiste, dans notre cas, à réaliser l'hydrolyse d'un hydrure chimique (plus précisément appelée réaction de média mutation). L'hydrure le plus utilisé dans la littérature [10], et qui sera utilisé par la suite, est le borohydrure de sodium ($NaBH_4$). L'équation générale représentant la réaction est donnée Eq. 3.



III. Protocole expérimental

1. Système d'hydrolyse

Afin d'étudier l'hydrolyse du NaBH_4 et l'influence de nos différents paramètres, un système d'hydrolyse a été mis en place. La réaction étant très exothermique, il a été très important d'avoir un système avec une bonne régulation de la température. Dans un premier temps, le système complet sera présenté avant de détailler la procédure expérimentale mise en place.

Le montage utilisé est présenté Figure V.2.

Les différents éléments sont les suivants :

Réacteur : notre réacteur est un erlenmeyer de volume utile 500 mL contenant un volume d'eau de 150 mL. Le mélange réactionnel est maintenu uniforme grâce à un barreau aimanté et fermé de manière hermétique par un bouchon en verre comprenant deux joints en téflon.

Enceinte thermostatée : cette enceinte est constituée d'un cristalliseur rempli d'eau dont la température est régulée par un serpentín en cuivre dans lequel circule un fluide caloporteur (mélange eau + éthanol) à une température comprise entre 0 et 40 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Un barreau aimanté assure l'agitation de l'eau contenue dans l'enceinte afin d'assurer une température uniforme dans le milieu réactionnel. Le réacteur est plongé dans cette enceinte de telle manière que le volume réactionnel soit en dessous du volume de l'enceinte.

Sonde de température : cette sonde est un thermocouple permettant de mesurer la température de l'enceinte thermostatée au cours de la réaction.

Bouchon de collecte de gaz : ce bouchon permet une bonne étanchéité du réacteur et récupère l'hydrogène vers la colonne d'eau.

Burette (colonne d'eau) : cette burette est d'une capacité maximale de 50 mL. Elle est remplie d'eau. Le niveau dans la colonne est directement relié au volume d'hydrogène produit lors de la réaction ($\pm 0,5$ mL).

Les hydrolyses ont été réalisées en réacteur fermé. La poudre de NaBH_4 est introduite dans le milieu réactionnel maintenu à la température souhaitée. Le réacteur est par la suite fermé par

le bouchon étanche permettant de collecter le gaz produit lors de la réaction. Cette fermeture définit le temps initial de la réaction ($t=0$) et le niveau d'eau dans la colonne est mesuré en fonction du temps par acquisition manuelle. La température de 20°C a été choisie comme référence pour étudier l'efficacité de nos supports afin de rester dans les conditions définies par le brevet FR3054237 [1].

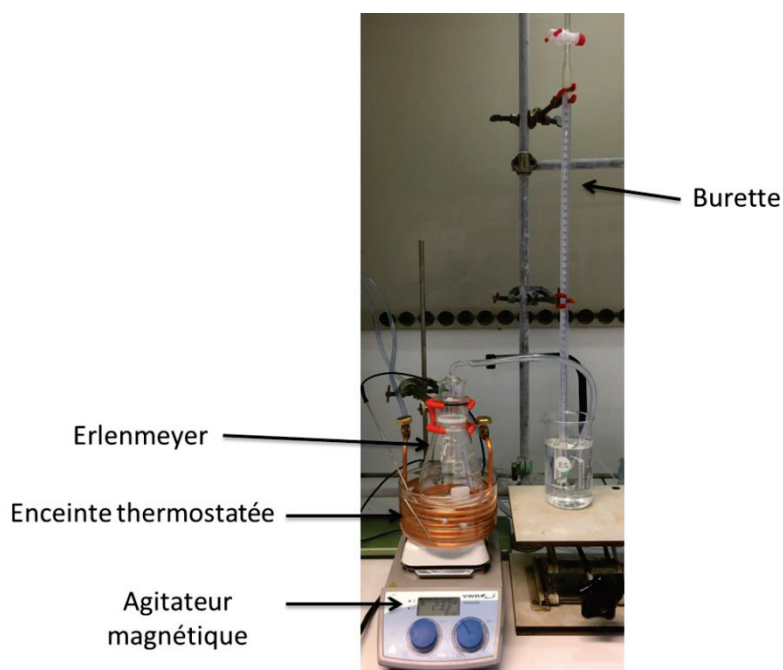


Figure V. 2 : Système expérimental d'hydrolyse

Le système d'hydrolyse, présenté Figure V.2, nous a permis d'effectuer les hydrolyses en maîtrisant les paramètres suivants :

- L'agitation permet d'assurer l'uniformité du milieu réactionnel
- La température du milieu réactionnel qui permet d'effectuer une étude cinétique de l'hydrolyse du NaBH_4 pour différents catalyseurs
- Le système de mesure constitué du bécher d'eau et de la burette qui permet de suivre la réaction par la mesure du volume d'hydrogène généré en fonction du temps

Ces données ont par la suite été exploitées afin d'évaluer l'efficacité catalytique de nos différents échantillons.

2. Préparation des échantillons

Au cours de l'étude de l'hydrolyse du NaBH_4 , plusieurs échantillons ont été étudiés. Les expériences peuvent être classées en quatre parties :

- Blanc : ces hydrolyses réalisées sans échantillon ont été effectuées afin d'avoir :
 - une référence dans les différentes conditions étudiées mais aussi afin de s'assurer la bonne répétabilité lors de l'expérimentation
 - de déterminer la constante cinétique en fonction de la température de la réaction d'hydrolyse ayant lieu en solution.
- OCPUF : ces expériences réalisées avec l'ajout uniquement de notre support en mousse de polyuréthane à cellules ouvertes non fonctionnalisées serviront aussi de références et permettront de vérifier l'influence d'un support inerte sur l'hydrolyse du NaBH_4 .
- OCPUF@PDA(NaIO_4) : ces expériences effectuées avec les supports fonctionnalisés par de la polydopamine selon une méthode permettant un dépôt important (NaIO_4), (voir 2.3.) permettront d'étudier l'efficacité catalytique de la polydopamine sur l'hydrolyse du NaBH_4 et de déterminer les constantes cinétiques en fonction de la température de la réaction.
- OCPUF@PDA(NaIO_4)@Co : ces expériences réalisées avec les supports fonctionnalisés par de la polydopamine puis dopés par des particules de cobalt (catalyseur connu de l'hydrolyse du NaBH_4), (voir 2.4) permettront d'étudier l'efficacité catalytique globale de la polydopamine et du cobalt.

3. Fonctionnalisation par la PDA

La méthode de fonctionnalisation de nos mousses de polyuréthane est une méthode développée par Pardieu et al. [11], [12] puis modifiée selon les travaux de Ponzio et al. [13]. Jusqu'à présent, l'oxydant utilisé était l'oxygène dissout dans la solution de dopamine, à l'équilibre thermodynamique avec l'oxygène dans l'air. Cependant, la quantité d'oxygène dissoute étant très faible, il peut être remplacé par différents oxydants permettant une polymérisation de la dopamine plus efficace. Dans notre cas, nous avons travaillé avec le périodate de sodium (NaIO_4) qui a présenté une bonne efficacité sur les films de polydopamine [13]. Le principe de cette méthode est résumé Figure V.3. Pour cela, un échantillon de mousse à cellules ouvertes est placé dans une solution de dopamine sous agitation pendant 24 h. La polymérisation de la dopamine va recouvrir entièrement la surface de la mousse.

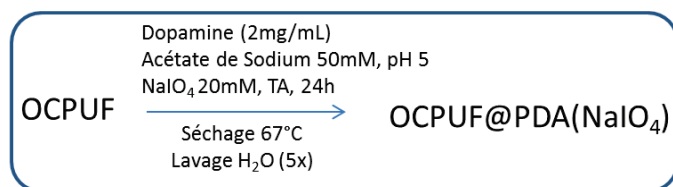


Figure V. 3 : Méthode de fonctionnalisation d'une mousse de polyuréthane - NaIO_4

Cette méthode nous a permis d'obtenir des dépôts de polydopamine significativement plus importants (environ 10 mg contre 1 mg avec la méthode initiale) sur notre support en mousse de polyuréthane. Nous pouvons observer, Figure V.4, une photo MEB d'un échantillon d'une mousse fonctionnalisée avec une épaisseur de polydopamine importante.

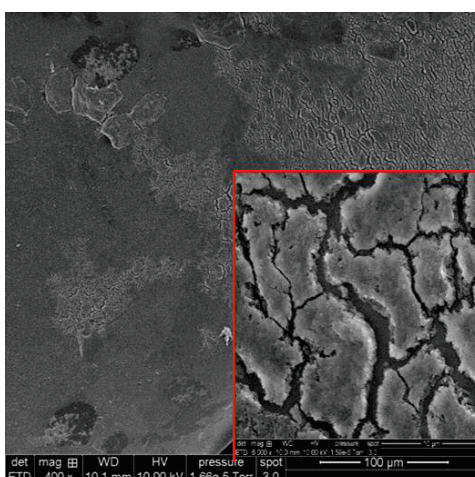


Figure V. 4 : Photographies MEB : OCPUF@PDA(NaIO_4)

4. Dépôt de Cobalt

La phase active que nous avons choisi d'étudier pour l'hydrolyse du NaBH_4 est le cobalt. Ce métal de transition a des propriétés catalytiques connues pour la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 [14]. Cette méthode est inspirée des travaux d'Arthur et al. [15] en réduisant le cobalt présent en solution directement à la surface de la polydopamine. Le principe de cette méthode est résumé Figure V.5. Pour cela, un échantillon préalablement fonctionnalisé avec de la polydopamine est mis dans une solution aqueuse de nitrate de cobalt sous agitation pendant 24 h. Les propriétés réductrices de la polydopamine vont venir réduire les ions cobalt en solution en nanoparticules de cobalt à la surface de notre support.

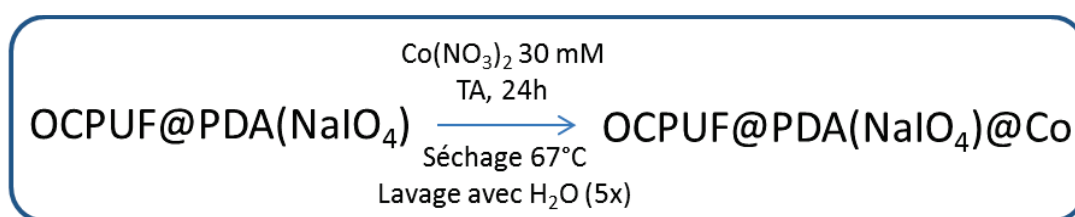


Figure V. 5 : Méthode de dépôt de particules de cobalt sur une mousse de polyuréthane fonctionnalisée par de la polydopamine

Nous pouvons voir Figure V.6, une photo d'un échantillon, prise au microscope électronique à balayage, après un dépôt de particules de cobalt. L'analyse élémentaire confirme bien la présence de cobalt à la surface de notre support.

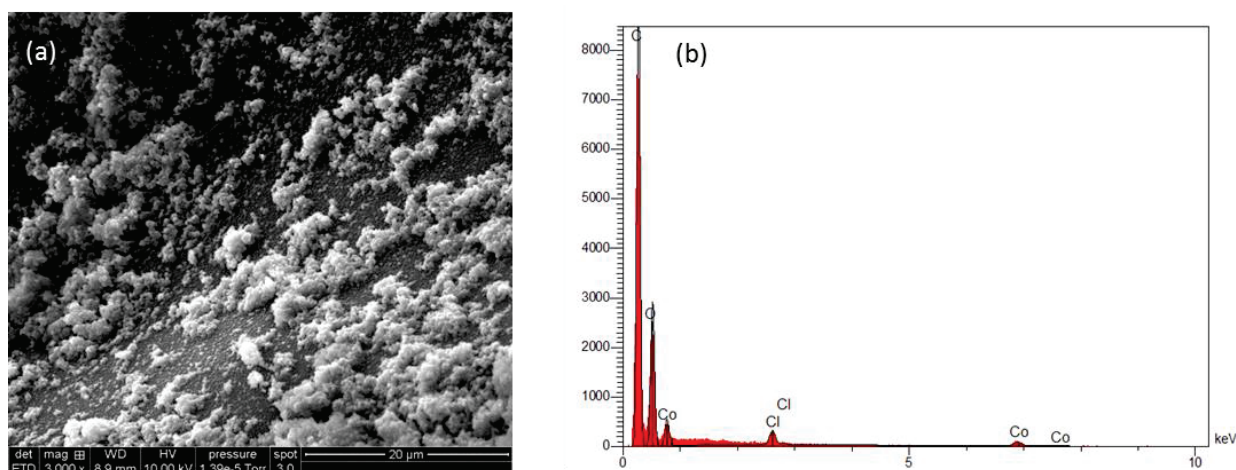


Figure V. 6 : (a) Photo MEB: $\text{OCPUF@PDA(NaIO}_4)\text{@Co}$ (b) Analyse élémentaire (EDX) à la surface de l'échantillon

5. Etude cinétique

La réaction de l'hydrolyse du NaBH_4 s'écrit de la manière suivante :



Dans le système des mousses OCPUF@PDA(NaIO_4)@Co, la réaction d'hydrolyse peut avoir lieu dans la phase liquide, et à la surface du support, catalysée par la PDA et le cobalt. On suppose que la mousse OCPUF est recouverte totalement de PDA.

Le bilan matière sur l'hydrogène est le suivant : (Eq. 5)

$$\frac{dn_{\text{H}_2,\text{g}}}{dt} = r_{\text{H}_2} \quad \text{Eq. 5}$$

La vitesse de réaction de production r_{H_2} en $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ est la contribution de plusieurs vitesses de réaction : la réaction ayant lieu dans le liquide : $r_{\text{H}_2, \text{Liq}}$ en $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ et les réactions ayant lieu à la surface du catalyseur : $r_{\text{H}_2, \text{PDA}}$ et $r_{\text{H}_2, \text{Co}}$ en $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$:

$$r_{\text{H}_2} = r_{\text{H}_2,\text{liq}} + r_{\text{H}_2,\text{PDA}} + r_{\text{H}_2,\text{Co}}$$

L'ordre global de réaction est supposé être zéro car :

- l'excès d'eau (solvant) nous permet d'appliquer la dégénérescence d'Oswald par rapport à l'eau : $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{cste}$
- les conditions expérimentales (temps de réaction pour toutes les expériences) correspondent à un volume produit d'hydrogène constant équivalant à un taux de conversion du NaBH_4 très faible (3,2 %). Cette faible variation du taux de conversion permet d'assumer que la concentration de NaBH_4 reste constante dans nos conditions opératoires ($C_{\text{NaBH}_4} = \text{cste}$). L'ordre de la réaction par rapport à NaBH_4 peut donc être aussi posé à zéro.

Les vitesses de réaction s'écrivent donc de manière générale comme suit :

$$r_{\text{H}_2,j} = k_j \text{ (mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{) avec } j=\text{liq, PDA et Co.}$$

L'intégration de l'Eq. 5 donne l'équation Eq. 6 pour un ordre 0:

$$n_{\text{H}_2,t} - n_{\text{H}_2,0} = k_{(T)} t \quad \text{Eq. 6}$$

Avec $k_{(T)} = k_{liq} + k_{PDA} + k_{Co}$ en mol/min.

Les constantes cinétiques k_j sont déterminées indépendamment par différentes expériences :

- La constante k_{liq} est estimée avec des expériences en phase liquide sans mousse (blanc): OCPUF
- La constante k_{PDA} est estimée avec des expériences en phase liquide et avec de la mousse recouverte de PDA : OCPUF@PDA(NaIO₄)
- La constante k_{Co} est estimée avec des expériences en phase liquide et avec de la mousse recouverte de PDA et de cobalt : OCPUF@PDA(NaIO₄)@Co

Nous obtenons, pour chaque expérience, une évolution que l'on peut considérer comme linéaire de la production d'hydrogène en fonction du temps à l'exception des expériences à faible température. Cela peut s'expliquer par un équilibre thermodynamique plus stable.

Les données que nous utilisons au cours de l'expérimentation de l'hydrolyse étant le volume d'hydrogène dégagé, la conversion de ce volume en nombre de moles est effectuée grâce à la loi du gaz parfait (Eq. 7)

$$n_{H_2} = \frac{PV_{H_2}}{RT} \quad \text{Eq. 7}$$

a. Méthode de résolution numérique

Afin d'obtenir les constantes cinétiques de réaction, la méthode des moindres carrés ordinaires a été appliquée. Elle consiste, pour une régression linéaire, à minimiser la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et théoriques.

$$\min \left[\sum_{i=0}^t (n_{H_2,théo,i} - n_{H_2,exp,i})^2 \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Grâce à cette méthode, il nous est possible, pour chaque température, de déterminer les constantes cinétiques inhérentes à chaque support.

Dans l'ordre suivant, à l'aide d'une simple régression linéaire, les constantes cinétiques en mol/s ont été obtenues : la constante cinétique k_{liq} , la constante cinétique k_{PDA} et enfin la constante cinétique k_{Co} . Pour finir les essais concernant la mousse seule OCPUF ont permis d'obtenir la constante cinétique k_{Sup} . Cette constante a été ensuite comparée à celle correspondant à la mousse plus PDA (OCPUF@PDA(NaIO₄)).

b. Loi d'Arrhenius

D'après Arrhenius, une réaction chimique, quelle que soit son ordre de réaction, est un phénomène thermiquement activé, et sa vitesse de réaction k est une fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius (Eq. 9).

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 9}$$

Où E_a est l'énergie d'activation de cette réaction et R la constante des gaz parfaits.

Il est possible de linéariser cette équation afin d'obtenir une droite directement proportionnelle à l'énergie apparente d'activation de la réaction d'hydrolyse.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad \text{Eq. 10}$$

c. Loi d'Eyring

La dernière étude réalisée sur l'hydrolyse du NaBH_4 porte sur l'équation d'Eyring-Polanyi.

Cette équation, définie ci-dessous, relie, comme la loi d'Arrhenius, la vitesse de réaction k à la température. Cependant, dans ce cas, elle découle d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique.

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Eq. 11}$$

ΔG étant l'enthalpie libre d'activation, elle peut s'exprimer en fonction de l'entropie d'activation (ΔS) et de l'enthalpie d'activation (ΔH).

$$\Delta G^\ddagger = -T\Delta S^\ddagger + \Delta H^\ddagger \quad \text{Eq. 12}$$

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{Eq. 13}$$

En réalisant la linéarisation de l'équation et en traçant $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$, il nous est possible de déterminer l'enthalpie d'activation à partir de la pente de la droite obtenue, et l'entropie d'activation à partir de l'ordonnée à l'origine.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Eq. 14}$$

IV. Résultats et discussion

1. Répétabilité des mesures

Avant de s'intéresser à la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 en elle-même, il nous a fallu nous assurer que l'utilisation du montage expérimental était répétable sur plusieurs expériences consécutives. Pour cela, nous avons effectué plusieurs hydrolyses du NaBH_4 consécutives, sans support catalytique, dans les conditions opératoires suivantes :

Volume : 150 mL

Concentration en NaBH_4 : 0.1 mol.L^{-1}

Température : $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Nous pouvons observer une bonne répétabilité des mesures à $\pm 3\%$. Cela nous permettra donc de mieux constater l'influence des différents paramètres étudiés par la suite.

Tableau V.1 : Récapitulatif de la répétabilité des mesures

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Volume déplacé (mL)	43	43,8	42,7
Temps (min)	25,5	26,67	24,75
Débit moyen (mL/min)	$1,69 \pm 0,04$	$1,64 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,04$

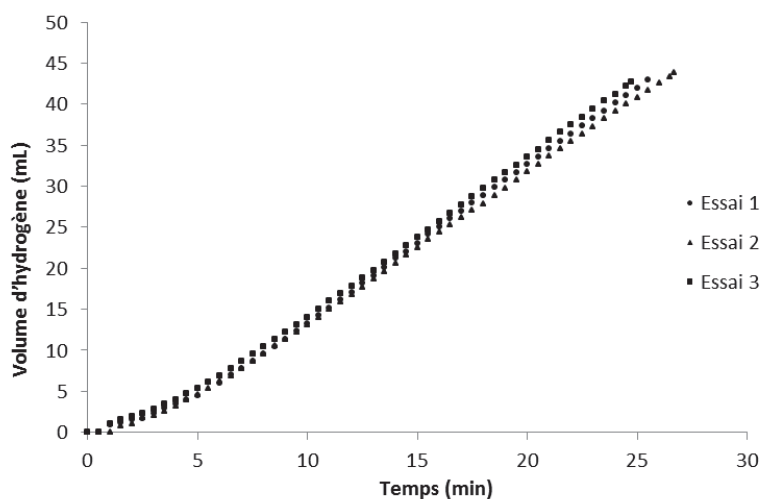


Figure V. 7 : Répétabilité des mesures d'hydrolyse du NaBH_4

2. Etude de l'hydrolyse du NaBH₄ non catalysée

Dans un second temps, une étude de l'hydrolyse du NaBH₄ non catalysée a été effectuée afin de servir de référence pour les études suivantes.

a. Influence de la température

Ces expériences ont été réalisées pour 5 températures différentes sur une plage de 0 à 40 °C. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer qu'il y a bien une accélération de la cinétique de l'hydrolyse avec l'augmentation de la température de la solution.

Tableau V.2 : Récapitulatif de l'étude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH₄ non catalysée

	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Volume déplacé (mL)	35,3	44,2	43	45,6	49,3
Temps (min)	120	59,5	25,5	8,5	4,25
Débit moyen (mL/min)	0,29	0,74	1,69	5,31	11,6

b. Etude cinétique

En utilisant les équations 6 et 8, il nous a été possible d'obtenir les constantes cinétiques de la réaction non catalysée, en fonction de la température de la solution.

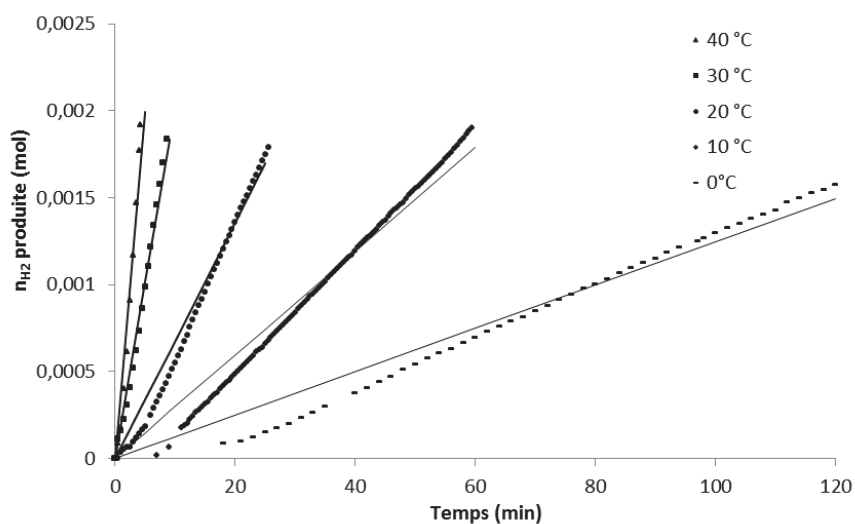


Figure V. 8 : Etude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH₄ non catalysée

3. Etude de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par la PDA

Dans un troisième temps, nous avons étudié l'influence de la présence de polydopamine sur notre support en tant que catalyseur de l'hydrolyse du NaBH_4 .

a. Influence de la température

Tableau V.3 : Récapitulatif de l'étude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par la PDA

	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Volume déplacé (mL)	44,5	49,3	46,6	48,7	49,5
Temps (min)	114	52	20	7,4	3,4
Débit moyen (mL/min)	0,39	0,95	2,33	6,55	14,5

b. Etude cinétique

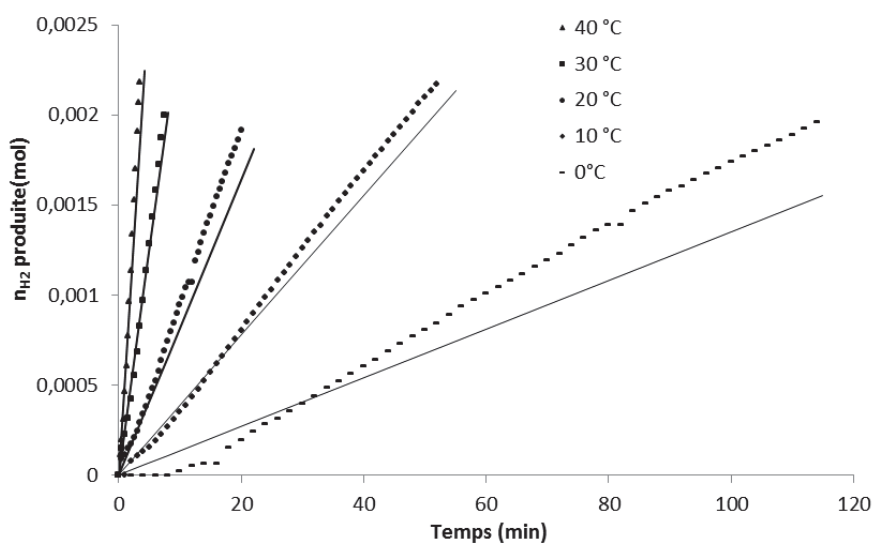


Figure V. 9 : Etude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par la PDA

4. Etude de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par le cobalt

Dans un quatrième temps, nous avons étudié l'influence de la présence de particules de cobalt sur notre support en tant que catalyseur de l'hydrolyse du NaBH_4 .

a. Influence de la température

Tableau V.4 : Récapitulatif de l'étude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par le cobalt

	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Volume déplacé (mL)	41,5	49,5	46,4	50	50
Temps (min)	80	43	14,5	5,9	2,7
Débit moyen (mL/min)	0,52	1,15	3,19	8,48	18,5

b. Etude cinétique

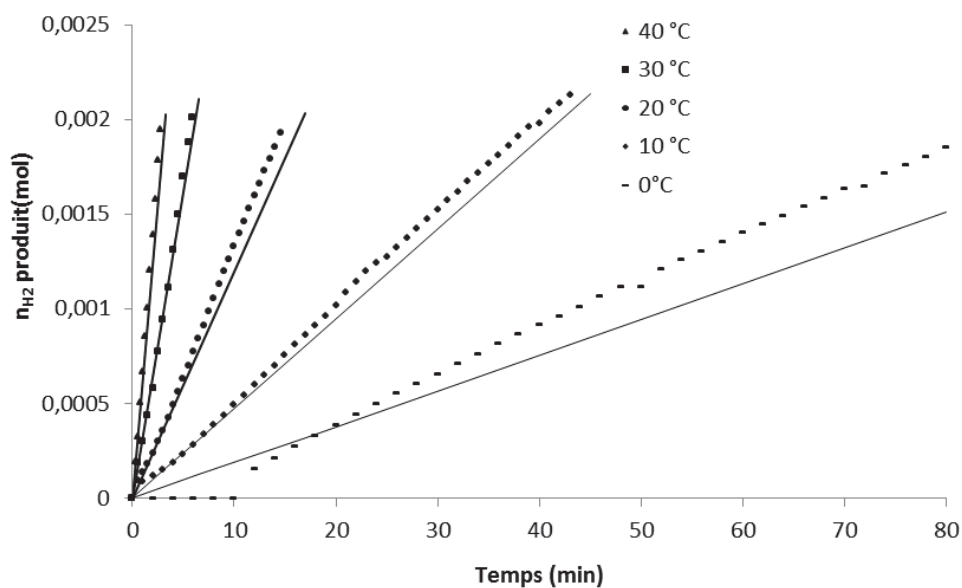


Figure V. 10 : Etude de l'influence de la température sur l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par le cobalt

5. Etude de la Stabilité d'un échantillon

Dans un cinquième temps, nous avons voulu étudier la stabilité d'un échantillon. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser l'échantillon le plus efficace (OCPUF@PDA(NaIO₄)@Co et d'effectuer des expériences consécutives afin d'observer une possible désactivation de la polydopamine ou du cobalt présent à la surface. Cette étude a été réalisée à 20°C.

Tableau V.5 : Récapitulatif de l'étude de la réutilisation d'un échantillon à 20°C

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Volume déplacé (mL)	46,4	48,3	48,0	47,8
Temps (min)	14,55	15	17,5	19
Débit moyen (mL/min)	3,19	3,22	2,74	2,52

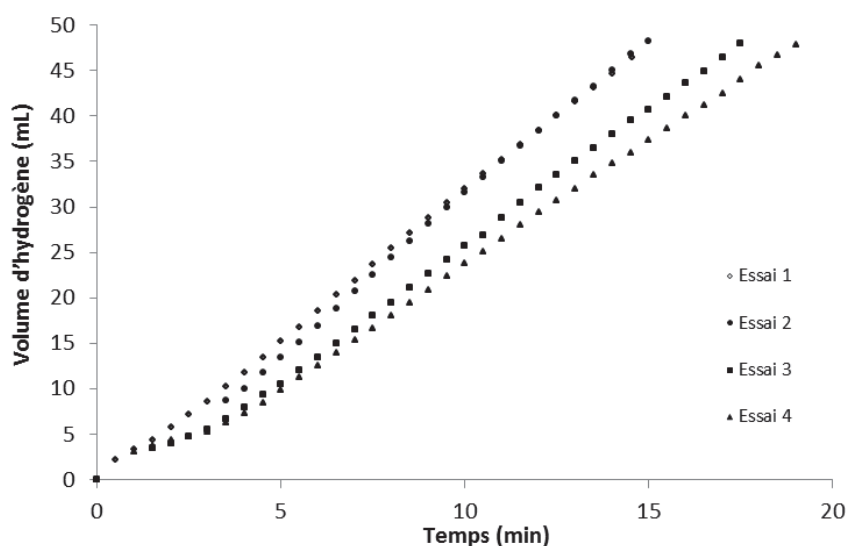


Figure V. 11 : Etude de la réutilisation d'un échantillon fonctionnalisé pour l'hydrolyse du NaBH₄ à 20°C

Nous pouvons remarquer que lorsque notre échantillon est réutilisé une seconde fois, il n'y a pas de perte d'efficacité catalytique. Cependant, lors du troisième puis du quatrième test consécutif, un ralentissement relatif de la production d'hydrogène peut être observé. Ceci peut être expliqué de deux manières différentes : désactivation des différentes phases active (PDA, Co) ou lixiviation des particules de cobalt. Afin de déterminer quel phénomène est prépondérant, une analyse des solutions finales sera nécessaire afin de savoir s'il y a eu lixiviation des particules catalytiques.

6. Etude cinétique

a. Loi d'Arrhenius

La dernière partie de cette étude a consisté à réaliser l'étude cinétique de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par nos différents échantillons. Pour cela, le nombre de moles d'hydrogène produit en fonction du temps, nous a permis d'obtenir des constantes cinétiques variant selon deux paramètres : la température du milieu réactionnel et l'échantillon étudié.

Travaillant en très large excès de NaBH_4 dans l'eau, au cours de notre étude, le taux de conversion se trouve être faible (3%). Or, si l'étude d'hydrolyse s'effectue à faible taux de conversion (<50%), l'étude cinétique peut s'effectuer selon un ordre 0 de réaction. C'est pour cela que nous avons choisi d'étudier seulement cet ordre le plus simple (*i.e. la production d'hydrogène n'est pas fonction de la concentration en NaBH_4 dans la solution*) [16].

Ce traitement de données a été réalisé pour les différentes températures étudiées nécessaires pour l'étude de la loi d'Arrhenius pour nos supports.

Nous obtenons tout d'abord une référence avec l'hydrolyse du NaBH_4 non catalysé. Cela va nous servir à calculer les constantes cinétiques de production d'hydrogène relatives aux catalyseurs. Nous pouvons remarquer que l'hydrolyse est bien catalysée par la PDA et le cobalt. La constante cinétique du cobalt étant plus importante que celle de la PDA, cela peut s'expliquer par la forte disponibilité et la grande surface active des particules de cobalt.

Les différentes valeurs des constantes cinétiques sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau V.6 : Récapitulatif des constantes cinétiques de l'hydrolyse du NaBH_4

T (°C)	0	10	20	30	40
k_{liq} (mol.min ⁻¹)	1,24 10 ⁻⁵	2,98 10 ⁻⁵	6,80 10 ⁻⁵	2,03 10 ⁻⁴	3,99 10 ⁻⁴
k_{pda} (mol.min ⁻¹)	1,00 10 ⁻⁶	8,98 10 ⁻⁶	1,43 10 ⁻⁵	4,77 10 ⁻⁵	1,29 10 ⁻⁴
k_{co} (mol.min ⁻¹)	5,39 10 ⁻⁶	8,64 10 ⁻⁶	3,72 10 ⁻⁵	7,27 10 ⁻⁵	9,54 10 ⁻⁵

Le tracé de la loi d'Arrhenius linéarisée (Eq. 10) est donné en Figure V.12. Nous pouvons obtenir l'énergie d'activation de la réaction à partir de la pente et le facteur pré-exponentiel à partir de l'ordonnée à l'origine et cela pour nos différents supports. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau V.7.

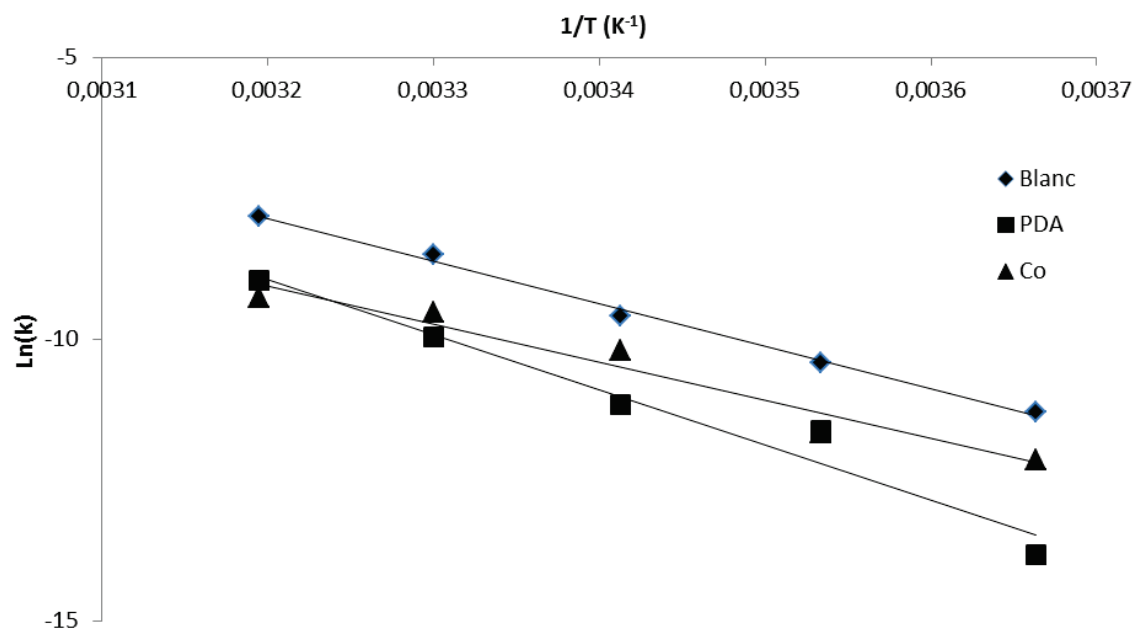


Figure V. 12 : Loi d'Arrhenius pour l'hydrolyse du NaBH₄

Tableau V.7 : Récapitulatif des paramètres de la loi d'Arrhenius

	Blanc	OCPUF@PDA(NaIO ₄)	OCPUF@PDA(NaIO ₄)@Co
k₀ (mol.min⁻¹)	1,28 10 ⁷	5,01 10 ⁹	2,86 10 ⁵
E_A (kJ.mol⁻¹)	62,9	81,2	56,2

Nous pouvons remarquer que pour les expériences non catalysées, la valeur d'énergie d'activation est similaire aux valeurs de la littérature [14]. Concernant l'hydrolyse catalysée par la polydopamine, nous obtenons une cinétique plus rapide, mais, étant plus difficile à activer. Enfin, pour l'hydrolyse catalysée par le cobalt, nous avons une cinétique toujours très rapide, combinée à une énergie d'activation bien plus faible.

b. Loi d'Eyring-Polanyi

La dernière étude a porté sur la loi d'Eyring-Polanyi. Celle-ci a été réalisée uniquement sur l'hydrolyse non catalysée du NaBH_4 , l'objectif étant de vérifier l'enthalpie d'activation et de la comparer à la littérature.

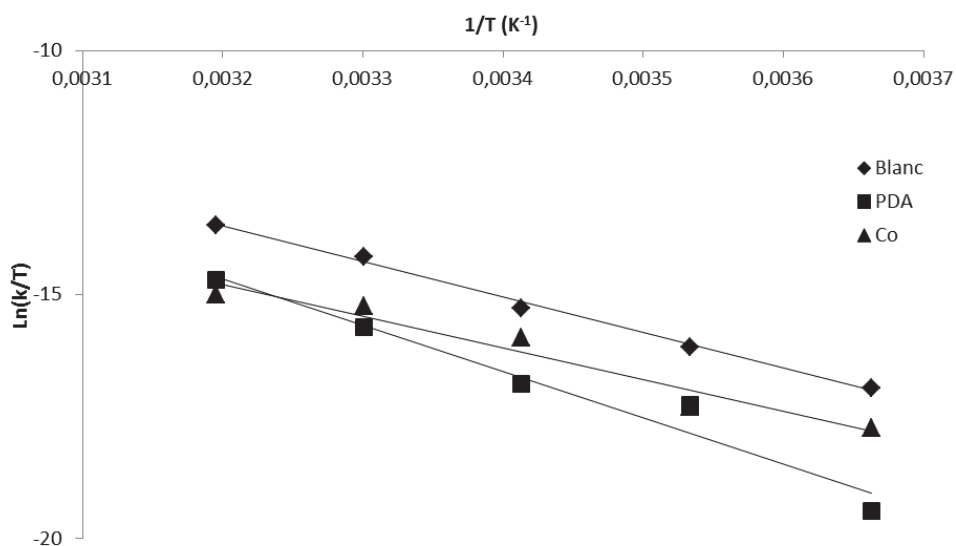


Figure V. 13 : Loi d'Eyring pour l'hydrolyse du NaBH_4

Le tracé de l'équation linéarisée (Eq. 14) est donné en Figure V.13. Nous obtenons, pour l'hydrolyse non catalysée, à partir de la pente de la droite l'enthalpie d'activation ΔH ($60,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et à partir de l'ordonnée à l'origine l'entropie d'activation ΔS ($-117 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ces résultats sont conformes à l'hydrolyse du borohydrure de sodium [17]. Cette faible valeur d'enthalpie d'activation combinée à cette grande et négative entropie d'activation démontre la spontanéité de la réaction [18]. En comparant avec la loi d'Arrhenius, nous pouvons voir que l'enthalpie d'activation et l'énergie d'activation sont très proches (4%) et conforme aux valeurs de la littérature.

Tableau V.8 : Récapitulatif des paramètres de la loi d'Eyring-Polanyi

	Blanc	PDA	Cobalt
ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	-117	-67	-148
ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60,5	78,8	53,7

c. Activité relative

Il nous est possible de normaliser nos deux supports catalytiques par la masse totale de catalyseur déposé afin de mettre en exergue l'efficacité d'une phase active par rapport à l'autre.

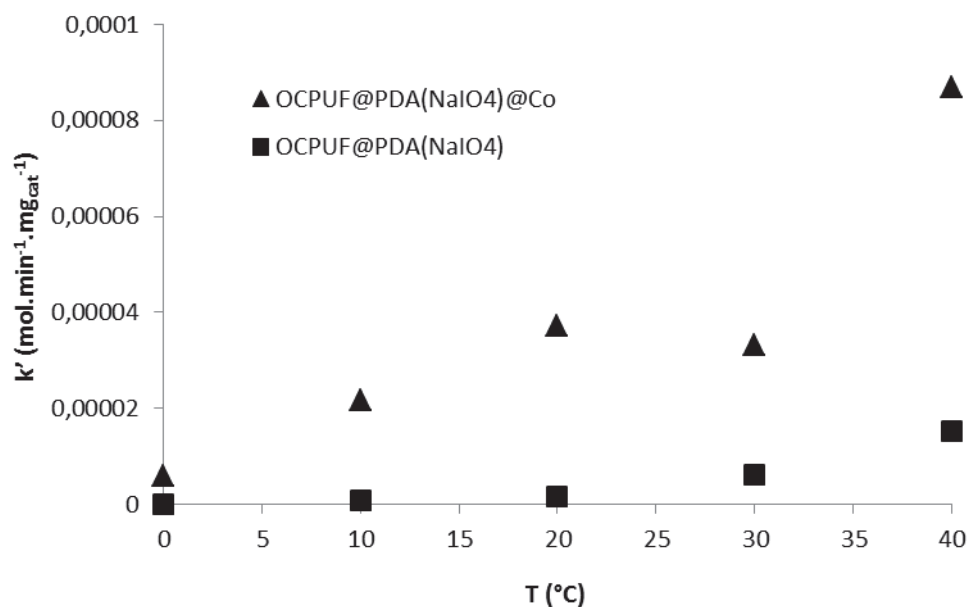


Figure V. 14 : Evolution des constantes cinétiques normalisée (k') en fonction de la température

Nous pouvons voir Figure V.14 que la cinétique du support possédant du cobalt est plus rapide que le support possédant uniquement la polydopamine. Malgré une quantité de cobalt faible comparée à la polydopamine (<20 %), la constante cinétique est, quant à elle, au moins 5 fois supérieure. Cela montre la meilleure activité catalytique du cobalt par rapport à la polydopamine et nous confirme que malgré une légère activité, la polydopamine aura surtout un intérêt dans son rôle de couche supportant une phase active.

V. Conclusion

En conclusion, au cours de cette étude, nous avons pu mettre en avant différents points concernant la production d'hydrogène par l'hydrolyse du borohydrure de sodium.

Dans un premier temps, nous avons démontré l'efficacité d'une couche de polydopamine afin de supporter une phase active catalysant cette réaction (dans notre cas, des nanoparticules de cobalt). Cette méthode, appliquée à notre support en mousse de polyuréthane, est une méthode très simple, utilisant les propriétés réductrices de la polydopamine afin de venir réduire directement les ions métalliques à la surface. Ce procédé pourra s'exporter sur différents autres supports afin d'avoir une utilisation optimale de la production d'hydrogène.

Dans un second temps, nous avons pu étudier la production d'hydrogène à faible température. L'utilisation d'une température de solution faible ($<10\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet une meilleure stabilité du NaBH_4 et donc une production catalytique d'hydrogène plus efficace. Nous avons fait l'étude cinétique de cette réaction ce qui nous a permis de mettre en avant la légère activité catalytique de la couche de polydopamine mais surtout celle des particules de cobalt dans nos conditions d'utilisation.

Nous obtenons une valeur d'énergie d'activation de $56,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour nos échantillons avec les particules de cobalt contre $62,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la réaction non catalytique. Cette diminution montre une amélioration de la cinétique de réaction par les particules de cobalt. Concernant la cinétique de la réaction catalytique uniquement par la PDA, l'énergie d'activation se trouve être bien supérieure ($81,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) malgré une cinétique plus efficace. Cela peut s'expliquer par une dégradation de la PDA lors de la réaction, mais aussi par une trop grande disparité de la quantité de PDA présente dans nos différents échantillons.

Nomenclature :

Lettre romaine :

E_a	kJ.mol^{-1}	Energie d'activation
h	J.s	Constante de Planck
k	mol.min^{-1}	Constante cinétique d'ordre 0
k'	$\text{mol.min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Constante cinétique d'ordre 0 normée par la quantité de phase active
k_b	J.K^{-1}	Constante de Boltzmann
n	mol	Nombre de moles
P	Pa	Pression
R	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Constante des gaz parfaits
t	min	Temps de la réaction
T	K	Température du milieu réactionnel

Lettre Grecque :

ΔG^\ddagger	kJ.mol^{-1}	Enthalpie libre d'activation
ΔH^\ddagger	kJ.mol^{-1}	Enthalpie d'activation
ΔS^\ddagger	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Entropie d'activation

Abréviations :

H_2	Dihydrogène
NaBH_4	Borohydrure de sodium
PDA	Polydopamine
OCPUF	Open Cell Polyurethane Foam

Indices et exposants :

0	Etat initial
t	Etat à l'instant t
théo	valeur théorique
exp	valeur expérimentale

Références bibliographiques

- [1] D. Edouard, L. Lefebvre, L. Jierry, V. Ritleng, et J. Kelber, « Kit de réduction, composition reductrice et leur utilisation », WO 2018/020146 A1.
- [2] M. Nawal, « Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable », PhD Thesis, Université du Littoral-Côte-d'Opale, 2015.
- [3] G. Gahleitner, « Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 5, p. 2039-2061, févr. 2013.
- [4] L. Schlapbach et A. Züttel, « Hydrogen-storage materials for mobile applications », in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, p. 265-270.
- [5] B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim, et M. Hirscher, « Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆ », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 9, p. 1121-1140, juin 2007.
- [6] F. L. Darkrim, P. Malbrunot, et G. P. Tartaglia, « Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, n° 2, p. 193-202, 2002.
- [7] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, et S. Servili, « Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review », *Energy*, vol. 33, n° 4, p. 554-570, avr. 2008.
- [8] X. M. Guo, E. Trably, E. Latrille, H. Carrère, et J.-P. Steyer, « Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 19, p. 10660-10673, oct. 2010.
- [9] K. Zeng et D. Zhang, « Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n° 3, p. 307-326, juin 2010.

- [10] Ç. Çakanyıldırım et M. Gürü, « Hydrogen cycle with sodium borohydride », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 17, p. 4634-4639, sept. 2008.
- [11] E. Pardieu, N. T. T. Chau, T. Dintzer, T. Romero, D. Favier, T. Roland, D. Edouard, L. Jierry, et V. Ritleng, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept », *Chemical Communications*, vol. 52, n° 25, p. 4691-4693, 2016.
- [12] D. Edouard, V. Ritleng, L. Jierry, et N. T. T. Chau, « Procédé de modification des propriétés de surface de mousses cellulaires élastomères », WO 2016012689 A2.
- [13] F. Ponzio, J. Barthès, J. Bour, M. Michel, P. Bertani, J. Hemmerlé, M. d'Ischia, et V. Ball, « Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings », *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 13, p. 4697-4705, juill. 2016.
- [14] R. Retnamma, A. Q. Novais, et C. M. Rangel, « Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 16, p. 9772-9790, août 2011.
- [15] E. E. Arthur, F. Li, F. W. Y. Momade, et H. Kim, « Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using cobalt nanocluster catalyst supported on polydopamine functionalized multiwalled carbon nanotube », *Energy*, vol. 76, p. 822-829, nov. 2014.
- [16] A. Hung, S. Tsai, Y. Hsu, J. Ku, Y. Chen, et C. Yu, « Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 21, p. 6205-6215, nov. 2008.
- [17] J. C. Ingersoll, N. Mani, J. C. Thenmozhiyal, et A. Muthaiah, « Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst », *Journal of Power Sources*, vol. 173, n° 1, p. 450-457, nov. 2007.
- [18] R. E. Mesmer et W. L. Jolly, « The Hydrolysis of Aqueous Hydroborate », *Inorganic Chemistry*, vol. 1, n° 3, p. 608-612, août 1962.

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

I. Conclusions

Cette thèse est axée sur l'utilisation de mousses cellulaires élastomères pour l'intensification des procédés. Elle est composée de plusieurs parties distinctes :

1. Etude de la fonctionnalisation

Dans un premier temps, l'étude de la fonctionnalisation des mousses cellulaires élastomères a été réalisée. Pour cela, un protocole existant a été utilisé [1] afin de modifier les propriétés de surface de notre élastomère (polyuréthane) grâce à un polymère possédant des propriétés d'adhésion significatives : la polydopamine (PDA). A la suite de ce premier dépôt, les propriétés de la PDA ont permis d'effectuer des dépôts de différentes phases actives qui ont été utilisées par la suite (particules métalliques (argent, cobalt), matériaux carbonés, catalyseur commercial). Il a été possible d'effectuer une quantification et une qualification de ces dépôts. A cet égard, plusieurs techniques d'analyse ont été employées.

La première méthode est la pesée de l'échantillon, nous permettant de quantifier les dépôts de polydopamine allant de 1 à 10 mg pour une masse initiale d'échantillon d'environ 200mg (soit de 0,5 à 5% de la masse de nos échantillons) en fonction de la méthode utilisée (oxydation par l'oxygène (voir chapitres 2 à 4) ou oxydation par le NaIO_4 (voir chapitre 5).)

La seconde méthode, qui est une méthode qualitative et non quantitative, est la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette méthode nous a permis d'observer la surface de nos différents types d'échantillons afin de voir les différences provoquées par les fonctionnalisations. (Voir Figure VI.1)

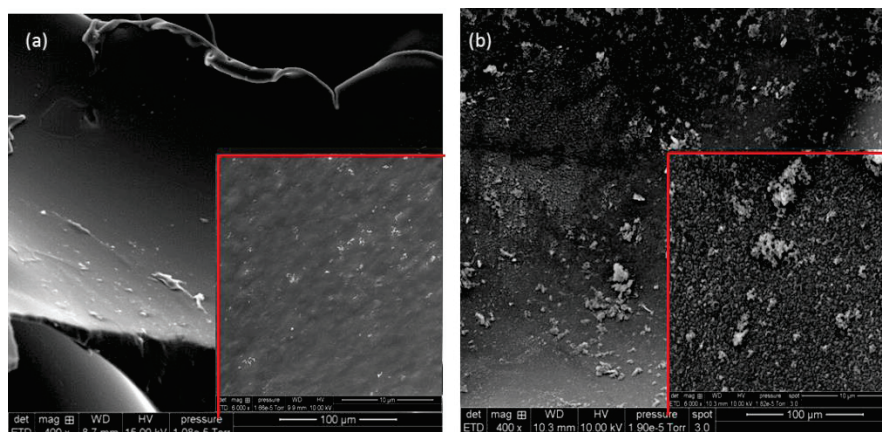


Figure VI. 1 : Photos MEB d'OCPUF (a), OCPUF@PDA (b) aux grossissements x400 et x6000

La troisième méthode est l'analyse thermogravimétrique de l'échantillon. En chauffant une partie de mousse ou de mousse fonctionnalisée, et, en effectuant le suivi de la masse perdue en fonction du temps (voir Figure VI.2), nous avons observé un léger retard à la dégradation du polyuréthane provoqué par la présence de polydopamine en surface [2].

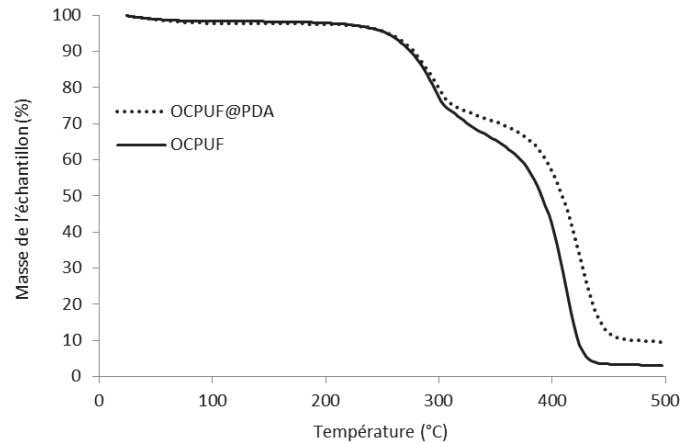


Figure VI. 2 : Analyse thermogravimétrique de nos échantillons (OCPUF et OCPUF@PDA)

Enfin la quatrième et dernière méthode d'analyse a été l'utilisation de la spectrométrie infrarouge. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence la protection par rapport à une lumière à rayonnement UV de la mousse en polyuréthane par le dépôt de polydopamine.

Nos deux échantillons ont été placés sous le rayonnement d'une lampe UV-A (1,165 mW.cm⁻²) pendant 200h. Nous voyons, Figure VI.3, d'importantes modifications provoquées par ce rayonnement UV sur les liaisons C-N et les cycles aromatiques sont observées par spectroscopie, alors que pour un échantillon fonctionnalisé par la polydopamine, aucune variation n'est observée [3].

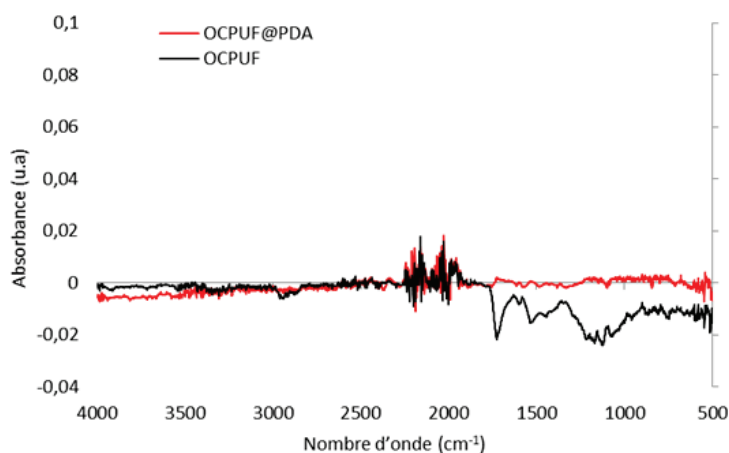


Figure VI. 3 : Soustraction des spectres d'absorbance après 200h sous rayonnement UV

2. Utilisation du support fonctionnalisé

Dans un second temps, les supports préparés ont été utilisés dans différentes conditions opératoires.

La première étude a été menée sur l'utilisation de nos supports OCPUF et OCPUF@PDA pour l'adsorption et la réduction d'un colorant modèle, le bleu de méthylène. Cette étude nous a permis de démontrer l'efficacité d'un support OCPUF@PDA en présence d'une source d'hydrure (NaBH_4) pour la dépollution d'un effluent coloré. Il nous a même été possible d'améliorer la cinétique de décoloration de l'effluent en « dopant » notre support par des particules d'argent. Cette étude a fait l'objet d'une publication scientifique [4]. De plus, l'utilisation de cette source d'hydrure nous a permis de mettre en évidence une réaction avec la polydopamine. Celle-ci nous a permis de créer un support réducteur qui nous a donné le moyen de nous affranchir de l'utilisation d'hydrure directement en solution. Cette idée a été protégée par le dépôt d'un brevet international [5] et son utilité a été démontrée dans un article scientifique [6]. De plus, ces résultats ont été présentés, dans un congrès national (SFGP 2017) et dans un congrès international (WCCE 10).

La deuxième étude a traité de l'utilisation de nos supports fonctionnalisés avec des matériaux carbonés pour l'adsorption de ce même colorant. Nous avons pu démontrer qu'il était possible d'utiliser les propriétés d'adhésion de la polydopamine pour supporter un matériau carboné permettant l'adsorption d'un colorant. Le fait de supporter ces adsorbants permet de réaliser la purification de l'eau de manière plus efficace, n'ayant plus besoin d'effectuer une séparation entre l'effluent à traiter et l'adsorbant. Cette étude a été présentée lors d'un congrès international (Carbocat VII) puis a été suivie d'une publication scientifique [7].

La troisième étude a été axée sur l'utilisation de nos supports fonctionnalisés par une phase active commerciale pour l'étude d'une réaction catalytique triphasique (Gaz – Liquide – Solide) : l'hydrogénation de l'alfa-méthylstyrène. Nous avons pu montrer que la polydopamine permettait une nouvelle méthode de déposition de catalyseur commercial sur des mousses, polymères ou métalliques. Nous avons obtenu des activités catalytiques très intéressantes, ce qui nous montre que nos supports sont très peu limitant pour la diffusion vers le catalyseur. Cependant, les dépôts catalytiques étant bien moindre que par une méthode classique, dès lors qu'il y aura une désactivation du catalyseur, nos supports préparés avec de

la polydopamine perdront en efficacité plus rapidement que les supports préparés par une méthode classique.

La quatrième et dernière étude a été orientée sur l'utilisation de notre support fonctionnalisé par des particules catalytiques de cobalt pour la production d'hydrogène à basse température. Au cours de cette étude, nous avons démontré une nouvelle fois que la polydopamine avait des propriétés permettant la réduction *in-situ* de particules métalliques. De plus, nous avons montré que la polydopamine avait un rôle catalytique dans l'hydrolyse du NaBH_4 , ce qui confirme qu'une réaction a bien lieu entre cet hydrure et les catéchols présents dans la polydopamine. Enfin, nous avons mis en évidence l'activité catalytique du cobalt sur l'hydrolyse du NaBH_4 à faible température, ce qui pourra être intéressant dans le futur pour la production d'hydrogène.

II. Perspectives

La dernière partie de la thèse a consisté en la mise en place d'un nouveau type de réacteur grâce aux propriétés élastiques de notre support OCPUF@PDA. Celui-ci est un réacteur tubulaire, garni de notre support en mousse élastomère, dont son volume utile peut varier grâce à la compression de la mousse. Ces cycles de compression/détente de la mousse permettent d'assurer un régime pulsé au sein du réacteur.

Plusieurs expérimentations ont été réalisées afin de démontrer l'intensification du transfert de matière au sein de notre réacteur au cours de ces cycles.

Deux études ont été effectuées sur la réduction du bleu de méthylène avec notre support réducteur présenté précédemment. La dernière étude, quant à elle, a été réalisée avec un support non fonctionnalisé afin de tester l'efficacité d'un mélange de deux liquides non miscibles.

1. Etude d'une réaction : Réduction du bleu de méthylène

a. Réacteur fermé

La première partie a conduit en l'étude d'un réacteur fermé. Nous avons réalisé une comparaison entre une agitation magnétique et une agitation provoquée par les cycles de compression/détente.

La première série d'expériences a été opérée à température ambiante dans un bécher de 100 mL. Ces expériences ont été conduites pour trois vitesses d'agitation différentes (200, 700 et 1000 tr/min) afin de trouver un optimal de vitesse d'agitation de la solution.

La seconde série d'expériences a été réalisée à température ambiante dans une colonne en verre de 100 mL et de diamètre 32 mm. Une première expérience est réalisée sans compression de la mousse. Une seconde expérience est réalisée en effectuant une compression uniforme de la mousse dans la colonne à l'aide d'un cylindre en plastique. Ces cycles de compression/détente à 50% ont une période de 20 secondes et permettent ainsi de remplacer une agitation magnétique. Dans les deux cas, le nombre de moles de bleu de méthylène à réduire est ajusté afin d'obtenir un ratio $n_{BM}/m_{support}$ équivalent.

Nous pouvons voir Figure VI.4 qu'une vitesse d'agitation de 200 tr/min conduit à une conversion de 72% en BM réduit en 20 minutes, et de 100% avec une agitation au moins égale à 700 tr/min. Avec ces cycles de compression à 50%, nous observons une conversion de 95% en BM réduit en l'espace de 20 minutes (contre 52% pour une compression nulle) soit très proche de l'optimum atteint sous agitation à ≥ 700 tr/min. Ces premiers résultats nous montrent qu'un mouvement de compression à 50% permet de remplacer une agitation optimale à 700 tr/min.

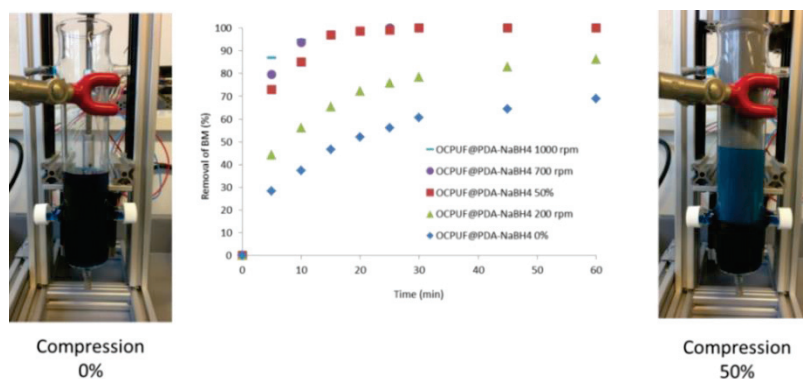


Figure VI. 4 : Etude de la réduction du BM en réacteur fermé

b. Réacteur ouvert

La deuxième partie a permis l'étude d'un réacteur ouvert. Nous avons utilisé le même réacteur que la première partie, cependant, cette fois-ci, un flux continu a été imposé à travers notre garnissage (Voir Figure VI.5). Au cours de cette étude, deux paramètres ont été étudiés : l'influence de la compression fixe de notre support (entre 0 et 80%) puis l'influence de la fréquence du cycle de compression de la mousse (cycles d'une durée de 20 secs ou de 330 secs). Le débit faible (10 mL/min) permet de mettre en évidence l'intensification du transfert de matière provoquée par la compression.

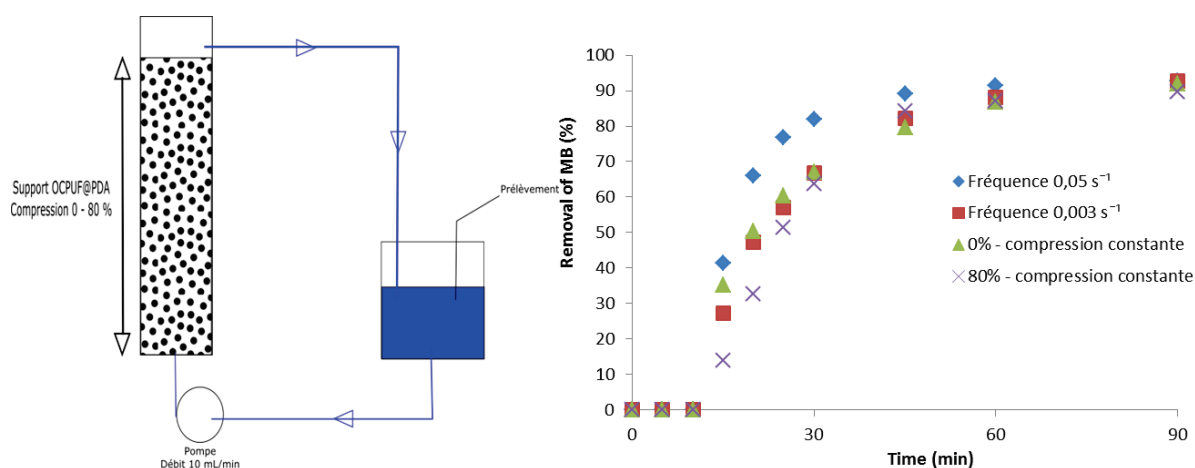


Figure VI. 5 : Etude de la réduction de BM en réacteur ouvert

Concernant la compression fixe, nous avons pu observer qu'en appliquant une compression de la mousse catalytique, la cinétique de réduction du bleu de méthylène diminuait. Cela s'explique par le changement du temps de contact entre la solution et le support lors de la compression.

Concernant l'étude de la fréquence du cycle de compression, nous pouvons observer que pour une fréquence élevée, le même support est plus efficace que sans compression. Ceci est une première preuve de l'intensification du transfert de matière entre la solution et le support catalytique.

Cette ébauche d'étude doit-être complétée avec une caractérisation complète de la colonne (étude hydrodynamique, variation de la porosité du support, que ce soit en fonction de la compression ou de la vitesse de mouvement du piston.)

2. Etude d'une émulsion

La dernière étude a porté sur la stabilisation d'une émulsion. Des mesures du temps maximum de stabilité d'une émulsion eau (coloré en bleu) / toluène (translucide) ont été accomplies pour les cas suivants :

- Réacteur piston sans garnissage
- Réacteur piston garni d'une mousse
- Agitation magnétique

Dans le cas de l'agitation magnétique, après 30 secondes d'agitation à 700 tr/min, l'agitation est stoppée puis le temps de démixtion est mesuré.

Dans le cas du réacteur piston, 7 cycles de compression / détente à 75% du volume de la seringue ont été effectués manuellement en 30 secondes puis le temps de démixtion est mesuré.

Nous obtenons une émulsion stable pendant 15 secondes dans le cas d'une seringue vide, de 30 secondes dans le cas d'une seringue garnie d'une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes et de 20 secondes dans le cas d'une agitation magnétique élevée.

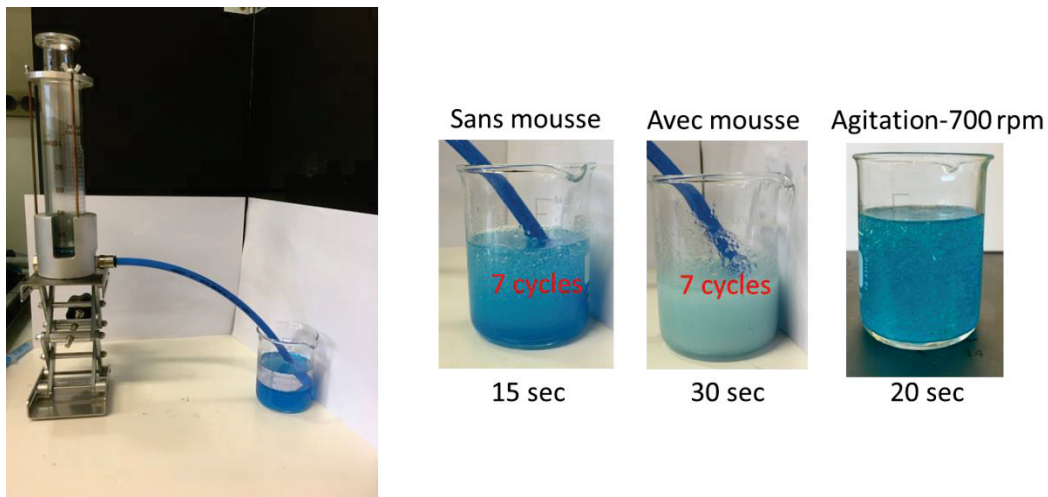


Figure VI. 6 : Etude d'une émulsion

Références bibliographiques

- [1] E. Pardieu, N. T. T. Chau, T. Dintzer, T. Romero, D. Favier, T. Roland, D. Edouard, L. Jierry, et V. Ritleng, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept », *Chemical Communications*, vol. 52, n° 25, p. 4691-4693, 2016.
- [2] J. H. Cho, V. Vasagar, K. Shanmuganathan, A. R. Jones, S. Nazarenko, et C. J. Ellison, « Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams », *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 19, p. 6784-6790, oct. 2015.
- [3] W. Sheng, W. Li, G. Zhang, Y. Tong, Z. Liu, et X. Jia, « Study on the UV-shielding and controlled-release properties of a polydopamine coating for avermectin », *New Journal of Chemistry*, vol. 39, n° 4, p. 2752-2757, 2015.
- [4] L. Lefebvre, J. Kelber, L. Jierry, V. Ritleng, et D. Edouard, « Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate soft structured catalytic support (S2CS) for the reduction of dye », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, n° 1, p. 79-85, févr. 2017.
- [5] D. Edouard, L. Lefebvre, L. Jierry, V. Ritleng, et J. Kelber, « Kit de réduction, composition reductrice et leur utilisation », WO 2018/020146 A1.
- [6] L. Lefebvre, J. Kelber, X. Mao, F. Ponzio, G. Agusti, C. Vigier-Carrière, V. Ball, L. Jierry, V. Ritleng, et D. Edouard, « Borohydride-functionalized polydopamine-coated open cell polyurethane foam as a reusable soft structured material for reduction reactions: Application to the removal of a dye », *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 38, n° 2, p. 329-335, mars 2019.
- [7] L. Lefebvre, G. Agusti, A. Bouzeggane, et D. Edouard, « Adsorption of dye with carbon media supported on polyurethane open cell foam », *Catalysis Today*, vol. 301, p. 98-103, mars 2018.

Annexe

Liste des travaux

Publications

1. Louis Lefebvre, Julien Kelber, Loïc Jierry, Vincent Ritleng, David Edouard*
« **Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate soft structured catalytic support (S2CS) for the reduction of dye** »
Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 79–85.
2. Louis Lefebvre, Géraldine Agusti, Alissa Bouzeggane, David Edouard*
« **Adsorption of dye with carbon media supported on polyurethane open cell foam** »
Catalysis Today 301 (2018) 98–103
3. Louis Lefebvre, Julien Kelber, Xiyu Mao, Florian Ponzio, Géraldine Agusti, Cécile Vigier-Carrière, Vincent Ball, Loïc Jierry*, Vincent Ritleng*, David Edouard*
« **Borohydride-functionalized polydopamine-coated open cell polyurethane foam as a reusable soft structured material for reduction reactions: application to the removal of a dye** » *Environmental Progress Sustainable Energy* 38 (2019) 329-335.

Brevet

1. David Edouard, Louis Lefebvre, Loïc Jierry, Vincent Ritleng, Julien Kelber
« **Kit de réduction, composition réductrice et leur utilisation** », WO2018/020146 A1

Congrès

1. Carbocat VII
Improvement of removing liquid effluent (dye) with polydopamine coated on polyurethane open cell foam (OCPUF)
Louis Lefebvre - Géraldine Agusti - David Edouard
2. SFGP 2017
Mousses de polyuréthane a cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structure souple (scs2) pour la réduction de colorants
Louis Lefebvre - Loïc Jierry - Vincent Ritleng - David Edouard
3. WCCE 10
A new efficient reducing Soft Structured Catalytic Support for chemical reduction of Methylene blue in wastewater
Louis Lefebvre - Loïc Jierry - Vincent Ritleng - David Edouard