



HAL
open science

Mousses élastomères en polyuréthane comme supports catalytiques structurés pour l'intensification de procédés chimiques

Laura Birba

► To cite this version:

Laura Birba. Mousses élastomères en polyuréthane comme supports catalytiques structurés pour l'intensification de procédés chimiques. Polymères. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1036 . tel-03827475

HAL Id: tel-03827475

<https://theses.hal.science/tel-03827475>

Submitted on 24 Oct 2022

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 : 2021LYSE1036

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 : Catalyse et Génie des procédés
Discipline : Chimie

Soutenue à huis clos le 23/02/2021, par :
Laura BIRBA

Mousses élastomères en polyuréthane comme supports catalytiques structurés pour l'intensification de procédés chimiques

Devant le jury composé de :

Caillol, Sylvain	Directeur de Recherche CNRS Université de Montpellier, ENSCM, ICGM	Président
Julcour, Carine	Directrice de Recherche CNRS, Université de Toulouse, ENSIACET, LGC	Rapporteuse
Pham-Huu, Cuong	Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, ICPEES	Rapporteur
Toury, Bérangère	Maître de Conférence, Université Lyon 1, LMI	Examinatrice
Edouard, David	Maître de Conférence, Université Lyon 1, LAGEPP	Directeur de thèse
Fongarland, Pascal	Professeur, Université Lyon 1, LGPC	Co-directeur de Thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Cette thèse a été une belle aventure de trois ans effectuée entre le LAGEPP et le LGPC. Cette expérience m'a permis de murir scientifiquement et personnellement. J'ai également eu la chance de faire de belles rencontres professionnelles et amicales. Je n'aurai pas pu effectuer cette thèse dans d'aussi bonnes conditions sans le soutien de mon entourage. Je tiens ici à remercier toutes ces personnes.

Je remercie mes directeurs de thèse Dr. David Edouard, Maître de Conférence à l'Université Lyon 1 et Pr. Pascal Fongarland, Directeur du LGPC, d'avoir cru en mes compétences et mes qualités. Merci pour l'enseignement et le soutien que vous m'avez apporté et pour votre confiance. Je remercie également Pr. Stéphanie Briançon, Directrice du LAGEPP de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Merci aux membres du jury, Dr. Carine Julcour, Dr. Bérangère Toury, Dr. Cuong Pham Huu, et Dr. Sylvain Caillol d'avoir accepté d'examiner ma thèse et pour l'intérêt porté à mes travaux.

Je tiens à remercier Dr. Dorothée Laurenti, Directrice de recherche à l'IRCELYON, qui a vu mon potentiel et grâce à qui j'ai pu obtenir cette thèse. Merci également à Dr. Antoine Daudin et Dr. Pierre-Louis Carette, Ingénieurs de recherche à l'IFPEN et anciens encadrants de stage de fin d'étude, pour m'avoir motivée à poursuivre ma carrière en recherche et pour leurs encouragements durant ma thèse.

Je remercie également Nadia Chapel et Virginie Messina, assistantes de directions du LAGEPP et du LGPC pour leur accueil. Merci de m'avoir épaulée dès mon arrivée au labo, pour votre bonne humeur et votre bienveillance. Merci à Frédéric Bornette et Fabrice Campoli, Ingénieurs de Projet du LGPC, pour leur précieuse contribution dans ce projet. Merci pour votre disponibilité, votre patience et réactivité malgré vos emplois du temps chargés. Merci également pour les nombreuses connaissances que vous m'avez apportées. Je remercie Stéphanie Pallier pour le temps qu'elle m'a accordée et la formation sur la préparation de catalyseurs. Je remercie également l'équipe technique du LAGEPP. Merci à Géraldine Agusti, Quentin Lelong et Jean-Pierre Valour, Maria pour leur soutien et l'intérêt porté à mon projet.

Merci à Dr. Loïc Jierry, Maître de Conférence et Pr. Vincent Ritleng, Professeur de l'Université de Strasbourg pour leurs conseils et leur soutien. Merci pour votre accueil au sein de l'équipe du projet ANR et pour nos échanges enrichissants. Je remercie également leurs étudiants, Miguel et Ahmed pour leur aide et leur sympathie.

Je remercie aux équipes du LGPC et du LAGEPP pour cette aventure inoubliable de trois ans. Merci à l'équipe DYCOPI, Dr. Yves Chevallier du LAGEPP, Dr. Claude de Bellefon, Dr. Régis Philippe et Dr. Valérie Meille du LGPC pour nos échanges scientifiques enrichissants, pour m'avoir partagé votre expérience et pour votre sympathie.

Je remercie mes collègues doctorants et ex-doctorants du LGPC et du LAGEPP : Louis, Benham, Romain, Océane, Joëlle, Maya, Maroua, Carla, Amanda, Tian, Greta, Valentina et Valentine, Anna-Lisa, Mohamad, Rita, Jean, Mattia, Sabrine, Manis, Pam, Francisco, Margot, Sabrina, Geoffrey. Merci à Haithem et Sabrine pour votre présence et votre soutien dans les moments heureux comme difficiles. Merci à Camille de m'avoir supportée, moi et mes vieilles blagues pendant ces trois longues années. Merci à Carole et Victoria pour vos sourires et votre énergie positive à toute épreuve. Merci à Youssef et Moon du « bureau du bout du LGPC » pour votre grande gentillesse et votre bienveillance. Merci à Laura, Vincent, Amaury, Alexis, Léo, Amira et Amine pour cette belle ambiance que nous avons su préserver au labo. Je remercie Clara Tosi, doctorante à l'ICBMS pour son aide précieuse pour les analyses ICP et sa disponibilité. Merci à mes stagiaires, Laabdia et Latafat, pour leur travail exemplaire, leur bonne humeur et l'intérêt porté au projet.

Enfin je remercie mes parents, pour leur soutien inconditionnel et leur présence à toute épreuve malgré la distance. Merci à toi papa, tu es ma source d'inspiration. *Mèci en pil et en chai* à Manue, Jahyan, Jessy et Davy et mes amis en métropole et aux Antilles Sara, Ranine, Clémentine, Léa et mes ex-voisines de Fort-de-France, Mireille et Sonia qui n'ont jamais cessé de croire en moi.

Résumé

Durant les vingt dernières années, le potentiel des mousses à cellules ouvertes comme support catalytique structuré a été mis en avant. Ces matériaux présentent un taux de vide élevé permettant de limiter les pertes de charges en procédés continus et une large surface spécifique favorisant les transferts de matière. Les réacteurs structurés composés d'un lit de mousse fixe (Fixed Foam Reactor, FFR) sont ainsi une intensification des réacteurs à lit ruisselant (Trickle Bed Reactor, TBR), classiquement employés dans l'industrie chimique et composés d'un lit de particules disposées de manière aléatoire. Une autre stratégie d'intensification des transferts en TBR consiste à mettre en œuvre des opérations en régime pseudo transitoire, par variation périodique des variables d'entrée du procédé (débits, pression, ...). Dans le cadre de cette thèse, un réacteur combinant ces deux stratégies a été développé : le réacteur à lit élastique (Elastic Foam Reactor, EFR). Un pilote de laboratoire a été développé. Il est composé d'un lit de mousse élastomère pouvant être comprimé et détendu *in situ* grâce à un piston mis en mouvement par un vilebrequin. Ce système permet d'augmenter les transferts gaz-liquide. Parallèlement, nous avons montré qu'il est possible de déposer de manière robuste et en conditions douces une phase active (catalyseur commercial ou synthétisé au laboratoire) sur la mousse élastomère mise en œuvre dans ce réacteur EFR. Les mousses ont été activées selon une méthode bio-inspirée des protéines synthétisées par les moules marines pour s'accrocher sur différents supports. Cette méthode consiste à enduire la mousse d'un polymère adhésif, la polydopamine. Les catalyseurs élastomères résultants peuvent supporter une large gamme de phases actives. Une application visée a été la production d'hydrogène pur à température ambiante par hydrolyse d'un hydrure grâce au dépôt de cobalt actif sur la mousse élastomère. Les mousses catalytiques présentent une activité satisfaisante et peuvent être recyclées sans désactivation ni détachement significatif de la phase active. L'immobilisation d'anhydrases carboniques a également été testée ainsi que des microparticules commerciales de palladium sur alumine (Pd/Al₂O₃). Ces matériaux catalytiques et élastomères permettent également de mettre en place de nouvelles stratégies de contrôle pour intensifier les réactions catalytiques gaz – liquide - solide en flux continu.

Mots-clés : Catalyse Hétérogène, Support Catalytique Structuré Elastomère, Mousses à cellule ouverte en Polyuréthane, Intensification des procédés, Réacteur à lit Elastique.

Abstract

From the last two decades, the potential of open cell foams as structured catalytic support was highlighted. These materials have a high void ratio limiting pressure drop in continuous processes and high surface area increasing mass transfers. Indeed, Fixed Foam Reactors (FFR) are an intensification of Trickle Bed Reactor (TBR), composed of randomly packed particles and usually employed in chemical industries. Another mass transfer intensification strategy consists in operating TBR in unsteady state regime by periodically varying input parameters (flowrates, pressure, ...). During this thesis, a breakthrough reactor combining both strategies was developed: The Elastic Foam Reactor (EFR). A laboratory scale pilot was set up. It consists in elastomeric foam bed which can be compressed and released *in situ* thanks to a piston moved by a crankshaft. This system allows increasing the gas-liquid transfers. In parallel, this work highlighted that it is possible to sustainably graft an active phase (laboratory synthesised or commercial catalyst), and in soft conditions, on the elastomeric foam implemented in EFR. The foams were activated using a bio-inspired method from proteins synthesized by sea mussels to graft on different supports. This method consists in coating the foam with an adhesive polymer, polydopamine. The resulting elastomeric catalysts can support a large range of active phases. An application was the production of pure hydrogen at room temperature thanks to the grafting of cobalt active particles on the elastomeric foam. The foams exhibited a satisfying activity and can be recycled without significant deactivation or leaching. Carbonic Anhydrases immobilisation and commercial palladium on alumina micro particles grafting were also tested. These elastomeric catalytic materials allow new control strategies to intensify gas-liquid-solid catalytic reaction in continuous flow.

Keywords: Heterogeneous Catalysis, Elastomeric Structured Catalytic Support, Open Cell Polyurethane Foams, Process Intensification, Elastic Foam Reactor.

Table des matières

Remerciements	5
Résumé.....	7
Abstract	8
Table des matières	9
Chapitre I. Introduction Générale	16
I.1 Les enjeux des procédés multiphasiques	17
I.2 Intensification des procédés : Vers une amélioration des phénomènes de transfert de matière	18
I.2.1 Supports catalytiques structurés	19
I.2.1.1 Monolithes	19
I.2.1.2 Mousses à Cellule Ouverte	20
I.2.2 Innovations technologiques sur les TBR	23
I.3 Un nouveau support catalytique : les mousses à Cellule Ouverte en Polyuréthane	25
I.3.1 Synthèse des mousses en polyuréthane	25
I.3.2 Propriétés mécaniques et physico-chimiques	26
I.3.3 Applications	27
I.3.4 Méthodes de fonctionnalisation de surface	30
I.4 Concept du Réacteur à Lit Elastique et objectifs de la thèse	32
I.5 Références	34
Chapitre II. Fonctionnalisation bio-inspirée de la surface d'une mousse à cellule ouverte en polyuréthane par synthèse d'un film de Polydopamine	53
II.1 Introduction	54
II.1.1 Mécanisme de bio-adhésion des moules marines.....	54
II.1.2 Fonctionnalisation de surfaces Bio-inspirée par les moules marines.....	55
II.1.3 Structure de la Polydopamine.....	57
II.1.4 Fonctionnalisation de surface par la Polydopamine et applications	58
II.1.5 Propriétés électrochimiques de la polydopamine et applications	60

II.1.5.1	Méiateur Rédox.....	60
II.1.5.2	Synthèse in situ de nanoparticules métalliques.....	61
II.1.6	Dépôt de Polydopamine sur mousse en polyuréthane pour la catalyse hétérogène.....	64
II.2	Matériel et méthodes.....	65
II.2.1	Matériel.....	65
II.2.2	Méthodes de caractérisation.....	66
II.2.3	Préparation de mousses en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine par dip-coating.....	66
II.2.3.1	Méthode Standard.....	67
II.2.3.2	Dépôt de polydopamine en présence de périodate de sodium (NaIO ₄).....	67
II.2.3.3	Dépôt de polydopamine en présence de sulfate de cuivre (CuSO ₄).....	67
II.2.3.4	Dépôt de polydopamine en présence de peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) comme initiateur de polymérisation.....	67
II.2.4	Préparation d'une poudre de polydopamine.....	68
II.2.5	Traitement du film de polydopamine par les ions Fe(+III).....	68
II.2.6	Test de stabilité du film de polydopamine en milieu aqueux en fonction du pH	68
II.3	Résultats et discussion.....	69
II.3.1	Caractérisation des mousses en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine.....	69
II.3.1.1	Etude qualitative des dépôts de polydopamine sur mousse en polyuréthane.....	69
II.3.1.2	Etude quantitative des dépôts de polydopamine sur mousse polyuréthane.....	72
II.3.2	Stabilité du film de polydopamine en solution aqueuse en fonction du pH.....	77
II.3.3	Etude du détachement du film de polydopamine en solution aqueuse basique (pH 13)	80
II.4	Conclusion.....	82
II.5	Références.....	83
Chapitre III. Activation des mousses en polyuréthane par dépôt de polydopamine suivi du greffage de particules de cobalt par réduction in situ.....		99

III.1	Introduction	100
III.1.1	Les enjeux de l'économie de l'hydrogène.....	100
III.1.1.1	La production d'hydrogène « vert »	101
III.1.1.2	Le stockage de l'hydrogène	101
III.1.2	Le cobalt : un élément clé pour la génération économique d'hydrogène décarboné.....	104
III.2	Matériel et méthodes.....	107
III.2.1	Matériel	107
III.2.2	Méthodes de caractérisation	107
III.2.3	Préparation des mousses en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine.....	107
III.2.4	Complexation de fer sur film de polydopamine	108
III.2.5	Préparation d'une poudre de polydopamine	108
III.2.6	Dépôt de particules métalliques (Co) par réduction <i>in situ</i>	108
III.2.6.1	Sans agent réducteur.....	108
III.2.6.2	Avec agent réducteur	109
III.2.7	Préparation de particules de cobalt non supportées	109
III.2.8	Protocole de test d'hydrolyse du tétrahydroborure de sodium.....	110
III.3	Résultats et discussion.....	111
III.3.1	Synthèse et caractérisation d'une poudre de polydopamine et des mousses fonctionnalisées par dépôt de cobalt.....	111
III.3.1.1	Caractérisation de la poudre de polydopamine	111
III.3.1.2	Caractérisation des mousses fonctionnalisées par dépôt de cobalt.....	112
III.3.2	Hydrolyse d'une solution de NaBH ₄ préparée à partir d'une poudre pure à 20 °C	121
III.3.3	Hydrolyse d'une solution de NaBH ₄ préparée à partir d'une solution commerciale alcaline à 20 °C	123
III.3.4	Etude de la désactivation du cobalt	126
III.3.4.1	Effet du lavage des mousses en solution aqueuse.....	126

III.3.4.2	Activité du film de polydopamine ?.....	131
III.3.5	Estimation de l'énergie d'activation apparente.....	134
III.4	Conclusion	140
III.5	Références	141
Chapitre IV. Fonctionnalisation des mousses par dépôt de particules commerciales de palladium sur alumine (Pd/Al₂O₃): Caractérisation et preuve de concept pour l'Hydrogénation par Transfert Catalytique.....		
IV.1	Introduction	154
IV.2	Matériel et méthodes.....	158
IV.2.1	Matériel.....	158
IV.2.2	Méthodes de caractérisation	158
IV.2.3	Préparation d'une suspension de Pd/Al ₂ O ₃	159
IV.2.4	Dépôt de particules de Pd/Al ₂ O ₃ sur mousses en polyuréthane par enduction de polydopamine.....	159
IV.2.5	Dépôt de particules de Pd/Al ₂ O ₃ sur mousses en acier inoxydable par dépôt d'un enduit catalytique (washcoat)	159
IV.2.6	Montage expérimental et caractérisation des transferts gaz-liquide en réacteur fermé	160
IV.2.7	Hydrogénation de l'alphaméthylstyrène (AMS)	162
IV.2.8	Réduction du paranitrophénol.....	163
IV.2.8.1	Par H ₂ gaz.....	163
IV.2.8.2	Par une poudre pure de borohydrure de sodium (NaBH ₄).....	163
IV.2.8.3	Par une solution stabilisée de tétrahydroborure de sodium (Redubore)	163
IV.2.8.4	Mesure de la production d'hydrogène gaz durant la réduction du paranitrophénol	163
IV.3	Quantification du palladium actif sur mousse polyuréthane par réaction d'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène.....	165
IV.3.1	Préparation et caractérisation des mousses activées par dépôt de particules de Pd/Al ₂ O ₃	165

IV.3.2	Caractérisation des transferts gaz – liquide en réacteur de type Mahoney-Robinson.....	167
IV.3.3	Quantification des sites actifs par mesure de l'activité pour l'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène.....	169
IV.4	Réduction du paranitrophénol par Pd/Al ₂ O ₃ sur mousses en polyuréthane : caractérisation du palladium et preuve de concept pour l'hydrogénation par transfert catalytique.....	173
IV.4.1	Evaluation de l'activité et de la stabilité du catalyseur.....	173
IV.4.2	Analyse mécanistique et cinétique de la réduction du paranitrophénol	181
IV.5	Conclusion	189
IV.6	Références	190
Chapitre V. Nouvelle technologie de réacteur continu pour l'intensification des réactions multiphasiques : le Réacteur à Lit Elastique.....		199
V.1	Introduction.....	200
V.2	Matériel et méthodes.....	205
V.2.1	Matériel.....	205
V.2.2	Méthodes de caractérisation	206
V.2.3	Immobilisation d'anhydrases carboniques bovines sur mousse en polyuréthane	206
V.2.3.1	Adsorption des anhydrases carbonique sur la polydopamine.....	206
V.2.3.2	Encapsulation des anhydrases carboniques dans la polydopamine	206
V.2.3.3	Immobilisation d'anhydrases carboniques via dépôt d'un agent de liaison sur la polydopamine.....	207
V.2.3.4	Immobilisation d'anhydrases carboniques sur polydopamine modifiée par polyéthylènimine ramifié	207
V.2.4	Mesure de l'activité enzymatique des anhydrases carboniques supportées par hydrolyse du paranitrophénylacétate.....	207
V.2.5	Description du montage Réacteur à Lit Elastique (Elastic Foam Reactor, EFR) et principe de fonctionnement.	209

V.2.6	Caractérisation des transferts gaz-liquide en Réacteur à Lit Elastique.....	213
V.2.7	Hydratation enzymatique du CO ₂ en Réacteur à Lit Elastique.....	214
V.2.8	Tests d'hydrolyse catalytique du tétrahydroborure de sodium (NaBH ₄) en Réacteur à Lit Elastique	214
V.2.8.1	Dépôt de particules de cobalt sur mousse à cellules ouvertes en polyuréthane ...	214
V.2.8.2	Evaluation de la diffusivité moléculaire en phase liquide durant l'hydrolyse catalytique du NaBH ₄	215
V.2.8.3	Contrôle de la réaction Hydrolyse du tétrahydroborure de sodium (NaBH ₄) en Réacteur à Lit Elastique	215
V.3	Résultats et discussion.....	218
V.3.1	Immobilisation d'anhydrases carboniques sur mousse en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine	218
V.3.2	Transferts gaz-liquide en Réacteur à lit Elastique	227
V.3.2.1	L'hydratation du CO ₂	227
V.3.2.2	Etude qualitative de l'hydratation du CO ₂ à débit liquide nul.....	229
V.3.2.3	Calcul du coefficient de transfert gaz-liquide (k _l a) en écoulement biphasique.....	231
V.3.3	Hydratation enzymatique du CO ₂ en réacteur à lit élastique	244
V.3.4	Nouvelle stratégie de contrôle d'une réaction catalytique en Réacteur à Lit Elastique	246
V.4	Conclusion	255
V.1	Références	256
Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives		270
VI.1	Conclusion générale	271
VI.2	Perspectives.....	274
VI.2.1	Fonctionnalisation des mousses à cellule ouverte en polyuréthane par dépôt de polydopamine (Chapitre II)	274
VI.2.2	Activation des mousses à cellule ouverte en polyuréthane par dépôt de polydopamine suivi du dépôt de cobalt par réduction <i>in situ</i> (Chapitre III).....	275

VI.2.3	Dépôt de particules Pd/Al ₂ O ₃ sur mousses à cellule ouverte en polyuréthane : caractérisation et preuve de concept pour l'hydrogénation par transfert catalytique (CTH) (Chapitre IV).....	276
VI.2.4	Le Réacteur à Lit Elastique : Nouvelle technologie de réacteur continu pour l'intensification de procédés (Chapitre V).....	277
VI.3	Références	279
Annexes	282	
	Annexe 1.....	283
	Annexe 2.....	284
	Annexe 3.....	285
	Annexe 4.....	286
	Annexe 5.....	287
	Annexe 6.....	288
	Annexe 7.....	289
	Annexe 8.....	292
	Liste des travaux.....	293

Chapitre I. Introduction Générale

I.1 Les enjeux des procédés multiphasiques

Les réacteurs multiphasiques sont au centre de nombreux procédés industriels : (i) raffinage des produits pétroliers ; (ii) synthèse de réactifs pour la chimie de spécialité, l'industrie pharmaceutique, la production d'herbicides et de pesticides, (iii) synthèse de matériaux et (iv) dépollution. La recherche et l'innovation dans le développement de catalyseurs de plus en plus performants est un enjeu majeur pour l'intensification et l'optimisation de réacteurs multiphasiques.^{1,2} Lorsque la vitesse réactionnelle est très élevée, les transferts de matière et de chaleur peuvent devenir les paramètres limitants. Ces paramètres dépendent des conditions opératoires et de la morphologie du garnissage catalytique. La perte de charge est également un paramètre clé à prendre en compte. Elle correspond à la dissipation d'énergie cinétique du fluide lors de sa circulation dans le réacteur et dépend du design interne du lit catalytique. Elle est d'autant plus importante qu'il y a d'obstacles et de forces de frottement lors du passage du fluide dans le réacteur. Lorsqu'un réacteur induit de fortes pertes de charge, son utilisation est alors limitée aux faibles débits.

Parmi les technologies de réacteurs multiphasiques, le réacteur à cuve agitée (Continuous Stirred-Tank Reactor, CSTR), la colonne à bulles (Slurry Bubble Column Reactor, SBCR) et le réacteur à lit fixe (Fixed Bed Reactor, FBR) sont les plus utilisés en particulier pour les réactions triphasiques. Les CSTR et SBCR font intervenir le catalyseur sous forme de particules fines en suspension (5 – 50 μm). Ces réacteurs permettent d'assurer une bonne mouillabilité du catalyseur et présentent de bons transferts dû à la faible taille des particules. Néanmoins, une unité de séparation liquide/solide doit être placée en aval du réacteur, ce qui augmente les coûts de production.^{3,4} De plus, des phénomènes de rétro-mélanges du liquide peuvent survenir lorsque ces réacteurs sont opérés en continu ce qui a pour conséquence une diminution de la conversion et de la sélectivité.⁵ Enfin, des phénomènes d'attrition du catalyseur peuvent être observés.

Les FBR sont des réacteurs mieux adaptés au mode continu que les CSTR et les SBCR. Les FBR sont constitués d'un catalyseur hétérogène solide immobilisé dans le corps du réacteur (c'est-à-dire, un garnissage catalytique fixe). Lorsque ce catalyseur est sous forme de lit de particules disposées de manière aléatoire, on parle de réacteur à lit tassé ou Packed Bed Reactor (PBR). Les réactifs liquides et gaz peuvent être approvisionnés du haut vers le bas de

la colonne (Trickle Bed Reactor, TBR) ou du bas vers le haut (Flooded-Bed Reactor, FBR).⁶ Contrairement aux réacteurs à cuves agités et colonnes à bulles, les particules catalytiques doivent être suffisamment larges afin de limiter les pertes de charges (i.e. 1 – 3 mm). Cependant, cela favorise les limitations de transferts de matière intra-particule, en particulier si le catalyseur utilisé est très performant.³ Les PBR sont donc généralement employés pour des réactions lentes.⁷ Néanmoins, les lits catalytiques sont faiblement poreux et peuvent présenter une tortuosité élevée. La perte de charge est d'autant plus importante que le débit est élevé et donc l'utilisation du PBR est limitée aux faibles débits et en co-courant ce qui peut limiter la mouillabilité du catalyseur, en particulier dans le cas des TBR.^{3,4,8} Enfin, les problèmes de transfert de chaleur sont également une limite de ces réacteurs. En effet, la faible porosité du lit catalytique limite l'évacuation de la chaleur de réaction et peut conduire à la formation de points chauds.⁹⁻¹² Cela peut causer une perte de sélectivité voire la désactivation du catalyseur.

1.2 Intensification des procédés : Vers une amélioration des phénomènes de transfert de matière

Les TBR présentent un certain nombre d'inconvénients : une mauvaise distribution des fluides dans le lit, des pertes de charges trop importantes, un transfert de matière et de chaleur limité. A cela s'ajoute leur coût élevé de fonctionnement et la complexité des opérations de maintenance (opérations de chargement/déchargement). Le caractère aléatoire de la disposition du catalyseur dans le réacteur ne permet pas toujours d'assurer une bonne reproductibilité. Dans ce contexte, des innovations technologiques ont été proposées pour pallier à ces inconvénients.

Par opposition au TBR classique, le réacteur à lit fixe structuré utilise un support catalytique structuré sur lequel le catalyseur est déposé. Ces supports catalytiques peuvent être en céramique, métalliques ou en carbone. Ceux-ci présentent en général de meilleurs transferts de matière et de chaleur, une meilleure distribution des fluides et moins de pertes de charge pour des surfaces spécifiques équivalentes. Ils permettent ainsi une intensification des TBR. Ceci est possible car ils offrent un degré de liberté supplémentaire pour le design du procédé. En effet, la disposition du catalyseur est un paramètre supplémentaire qu'il est possible de régler en choisissant la morphologie de support la plus adaptée aux besoins de la

réaction chimique. Le design du catalyseur supporté est alors intimement lié au design du réacteur ce qui rend plus simple leur adaptation à l'échelle industrielle (scale-up). L'utilisation de supports catalytiques structurés contribue à la mise au point de procédés plus sûrs et plus compacts. Il existe une large variété de supports catalytiques structurés : monolithes, membranes catalytiques, mousses cellulaires, feuilles striées, treillis métalliques, ...⁴ Certains sont déjà largement commercialisés et employés dans l'industrie (Katapak®, Mellapak®, Sulzer BX, ...).

Parmi les plus connus on peut citer deux supports catalytiques structurés : (i) les monolithes, technologie mature utilisée à grande échelle dans l'industrie et (ii) les mousses à cellules ouvertes qui, ces dix dernières années, ont prouvé leur potentiel pour l'intensification de procédés à l'échelle du pilote de laboratoire. En plus des réacteurs à lit structurés, d'autres stratégies ont été déployées afin d'intensifier les transferts. Ainsi, le changement périodique des variables d'entrée permet d'utiliser le réacteur en régime transitoire (unsteady-state mode). Ce mode opératoire a permis de dépasser certaines limites des TBR classiques lorsqu'ils sont opérés en régime permanent (steady-state mode). Nous verrons plus tard l'apport de cette technique dans l'intensification des procédés.

I.2.1 Supports catalytiques structurés

I.2.1.1 Monolithes

Le terme monolithe vient du latin *monolithus* traduit en « d'une seule pierre » emprunté du grec *mono-* « seule » et *-lithé* « pierre ». Les structures monolithiques consistent en un bloc céramique ou métallique parcouru d'un réseau de canaux, parallèles et verticaux séparés par des parois. Les transferts radiaux de réactifs donc sont inexistantes. Par conséquent, l'écoulement des fluides tend vers un écoulement piston idéal (plug-flow). Il est possible de contrôler les performances du réacteur en ajustant la géométrie et la densité de cellule du monolithe.^{13,14}

La densité de cellules d'un catalyseur monolithique correspond au nombre de canaux traversant une section par unité de surface. Les transferts sont d'autant plus importants que cette densité est élevée. La densité d'un monolithe se situe entre 15 et 20 canaux par cm^2 soit 100 à 1200 canaux par pouce carrés (chanel per squared inch, cps). La fraction de vide

(Open Frontal Area, OFA) de ces structures varie entre 0,5 et 0,9 soit un taux de vide entre 30 et 50%. Le catalyseur est présent sur les parois internes du monolithe.^{15,16}

Les transferts de matière dans un monolithe sont favorisés dans le cas d'un écoulement gaz-liquide segmenté dit écoulement de Taylor.^{17,18} Lors d'un écoulement segmenté, le gaz est sous forme de bulles entraînées par la phase liquide dans les canaux du monolithe et les deux phases s'écoulent de manière alternative. Chaque bulle de gaz présente un diamètre proche de celui du canal et une longueur supérieure à ce diamètre. Un film fin de liquide (30 à 70 μm) présent sur les parois du monolithe, assure la bonne mouillabilité du catalyseur.¹⁹ Le coefficient de transferts gaz-liquide ($k_L a$) dans un capillaire en écoulement de Taylor a été estimé par Irandoust et co-auteurs à $0,7 \text{ s}^{-1}$.²⁰ Les valeurs de coefficients de transfert de matière globaux dans un monolithe (honeycomb) publiés par Kreutzer et co-auteurs se situent entre $0,5$ et $1,5 \text{ s}^{-1}$.¹⁷ Les transferts de matière sont au moins 10 fois supérieurs à ceux d'un TBR ($0,06 \text{ s}^{-1}$ typiquement).²¹ La perte de charge est principalement causée par les forces de friction du fluide sur les parois du monolithe et reste donc limitée.^{14,22} Les réacteurs monolithiques présentent une sélectivité et une efficacité par unité de volume supérieures à celle des TBR classiques ce qui permet leur utilisation aussi bien en applications mobiles que stationnaires.^{14,21,23,24}

I.2.1.2 Mousses à Cellule Ouverte

Une mousse est un matériau multiphasique composé d'un gaz compressible dispersé dans une phase continue. Les mousses à cellule ouverte (Open Cell Foam, OCF) présentent une phase solide continue pouvant être métallique, céramique, polymérique ou en matière carbonée. Cette phase continue s'organise en réseau de ligaments appelés « brins » convergeant en nœuds. Les brins délimitent des volumes occupés par le gaz appelés « cellules » (Figure 1). Contrairement à leurs homologues à cellules fermées ou semi-ouvertes, les cellules des OCF sont connectées via des fenêtres appelés « pores ». Les pores peuvent mesurer entre 0,04 et 1,5 mm de diamètre. La densité d'une OCF est déterminée en fonction du nombre de pores par unité de longueur (Pore Per Inch, PPI). La densité d'une OCF est de l'ordre de 5 à 100 PPI. Ces OCF présentent un taux de vide élevé et sont donc très poreuses (80 à 97%).²⁵ Les OCF peuvent être périodiques ou stochastiques. Les mousses périodiques présentent un motif de réplication dans l'organisation spatial des cellules et des

brins. Ces mousses sont isotropes, contrairement aux OCF stochastiques anisotrope ou la répartition matière/vide est aléatoire.^{26,27} L'avantage des OCF stochastiques sur les catalyseurs monolithiques est qu'elles peuvent, être opérée aussi bien en réacteur à lit fixe (Packed-Foam Bed Reactor) qu'en réacteur à cuve agitée à mousse rotative (Rotating Foam Stirrer Reactor) ou stationnaire (Stationary Foam Stirred Reactor) grâce à une dispersion radiale non nulle.^{28–30}

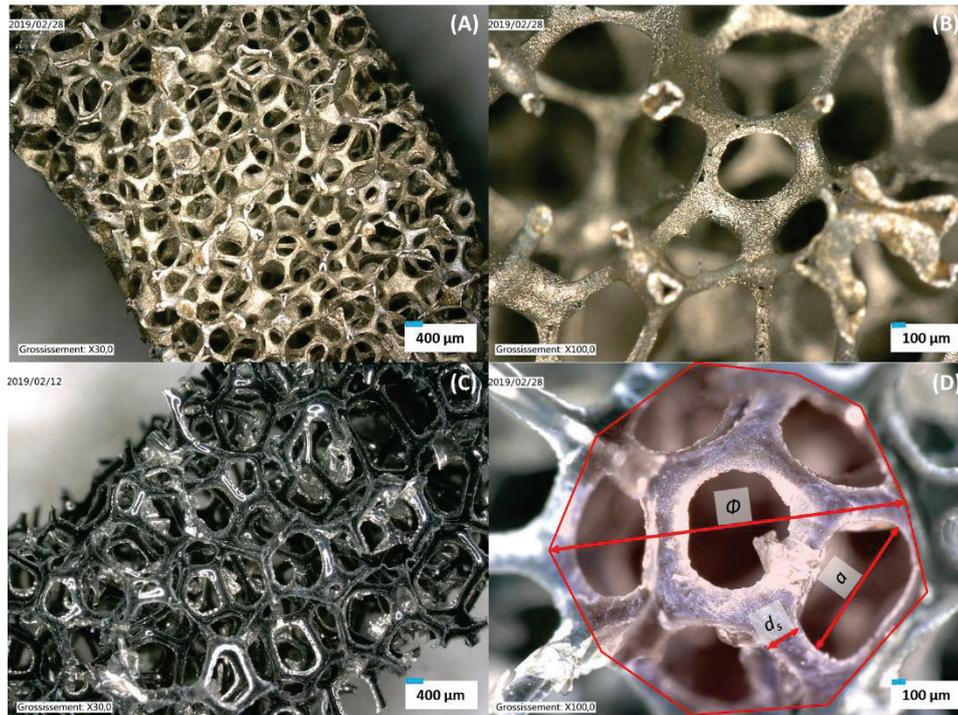


Figure 1 : Images de microscopie de mousses stochastiques (A)(B) métallique, (C) en polyuréthane et (D) zoom sur la cellule d'une mousse en polyuréthane où Φ est le diamètre d'une cellule, a , le diamètre d'une fenêtre et d_s , la largeur d'un brin.

La géométrie de ces matériaux peut être déterminée par tomographie X d'un échantillon ou par modélisation.^{31–35} La connaissance de leur géométrie est importante pour la compréhension et la prédiction de l'hydrodynamique de ces matériaux. Gibson et Ashby ont mis en avant un certain nombre de modèles où les OCF sont considérées comme un assemblage régulier de cellules polyédriques (prismes triangulaires, rectangulaires ou hexagonaux, dodécaèdres rhombique, ...). La géométrie dodécaèdre serait la plus appropriée aux vu des propriétés de ces mousses.^{25,35,36}

Les OCF peuvent être de natures différentes (métal, céramique, matières carbonées, verre, polymères). Cependant celles utilisées comme supports catalytiques sont essentiellement

métalliques ou céramiques.³⁶⁻⁴⁰ Celle-ci peuvent être préparée par moussage ou procédé d'infiltration d'un liquide précurseur (métal liquide ou pâte céramique). Ces mousses peuvent également être obtenues par moulage à partir d'une mousse polymère (Polyuréthane, polyvinylchloride, polystyrène, ...) avec la morphologie souhaitée. La mousse polymère est nettoyée, enduite d'une pâte céramique ou métallique, puis éliminée par traitement thermique à haute température.^{26,41-43}

Les méthodes de dépôt de catalyseur sur mousses métalliques ou céramiques se fait essentiellement par dépôt d'un washcoat.^{15,44-46} Les mousses faites de matériaux mésoporeux (SiC, Al₂O₃, ...) peuvent être traitées par imprégnation à sec.⁴⁷ Les OCF métalliques peuvent être fonctionnalisées et même régénérées par électrodéposition.^{26,48,49}

Les OCF présentent une surface spécifique élevée permettant d'une part, le dépôt de phases actives en quantités satisfaisantes et d'autre part, l'intensification des transferts de matière et de chaleur. L'agencement aléatoire des brins au sein de la mousse permet de créer des turbulences lors de l'écoulement des fluides dans le matériau.⁴⁴ Ceci favorise le contact entre les différentes phases en réaction multiphasique. Cette morphologie permet également l'évacuation et l'apport des calories dans le cas de réactions exothermiques et endothermiques respectivement.^{50,51} La surface géométrique des mousses est d'autant plus élevée que les brins de la mousse sont fins.^{35,52} Les transferts externes (gaz-liquide) dans un Packed-Foam Bed Reactor sont principalement impactés par la vitesse du liquide plutôt que la vitesse superficielle du gaz. Ceux-ci sont d'autant plus élevés que la vitesse du liquide est élevée.^{28,32,44,53} La densité de la mousse a un impact légèrement positif mais négligeable sur les transferts. Les coefficients de transferts de matière globaux sont très élevés se situent entre 0,3 et 18 s⁻¹.^{28,32,53} Le rendement spatio-temporel du Packed-Foam Bed Reactor est supérieur à celui d'un PBR classique.⁴⁴ En accord avec les observations de Vonrickenback et co-auteurs, le transfert de matière interne (transfert liquide-solide) devient limitant lorsque le transfert externe est efficace grâce à la mousse. Les transferts internes seraient d'autant plus faibles que la surface spécifique du washcoat est élevée ou pour une faible épaisseur de dépôt.^{44,54} En réacteur à cuve agité, les OCF présentent également de meilleures propriétés de transferts qu'un lit à billes dû à la porosité élevée conférant une aire trans-sectionnelle plus importante au passage du fluide.

Richardson et co-auteurs ont été les premiers à étudier les pertes de charge en OCF et à mettre en avant le potentiel de ces matériaux en génie des procédés.³⁶ L'étude porte sur des mousses céramiques ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) présentant différentes porosités entre 10 et 65 PPI. La perte de charge des OCF est calculée à partir du modèle classique d'Ergun.⁵⁵ Edouard et co-auteurs montrent que la perte de charge au sein d'une mousse SiC peut-être dix fois inférieure à celle générée dans un lit de billes. La forte porosité de la mousse ($\epsilon = 0,87$) comparée à celle du lit de billes ($\epsilon = 0,5$) permet de limiter la perte de charge même à vitesse élevée du fluide.⁵⁶ Lorsque le nombre de PPI augmente, le taux de vide diminue. Or la perte de charge est d'autant plus faible que le taux de vide est élevé. Par conséquent, la perte de charge diminue également avec le nombre de PPI et la taille des pores.^{36,37,57,58} Le dépôt d'un washcoat permet d'augmenter la surface spécifique en générant de la rugosité à la surface de la mousse. Par conséquent, la perte de charge générée par la mousse augmente également avec l'épaisseur du washcoat.³⁶

En dépit de leur fort potentiel en génie des procédés, l'utilisation de ces mousses est limitée au pilote de laboratoire. En effet, la principale limite de ces matériaux est leur coût très élevé. Ainsi, les mousses en aluminium semblent être les meilleur-marchés avec des tarifs allant de 16 à 150 €/kg. Les mousses en cuivre, nickel ou en titane ont un coût pouvant dépasser les 1500 €/kg mais celles-ci sont plutôt dédiées à des applications spécifiques (pièces antichoc, prothèses médicales, stockage d'énergie électrique, ...).⁵⁹ Aussi, les procédés de fabrication de ces mousses sont particulièrement complexes et atteignent tout juste un niveau de maîtrise satisfaisant. Cependant, celles-ci peuvent encore présenter un certain nombre de défauts tels que des cellules fermées, facteur d'incertitudes sur les données hydrodynamiques.⁶⁰ De plus, ces OCF rigides sont sujettes à la déformation et aux fissures sous l'effet de chocs mécaniques.⁶¹ Néanmoins, pour le moment, ces supports catalytiques structurés offrent des perspectives intéressantes en milli-réacteurs ou pour des applications embarquées.^{53,62-65}

I.2.2 Innovations technologiques sur les TBR

L'emploi d'un support catalytique structuré constitue une intensification du TBR. Cependant d'autres stratégies peuvent être mises en place pour l'intensification des procédés. Ces stratégies consistent à varier cycliquement les paramètres opératoires ou variables d'entrées

durant la réaction afin de travailler en régime transitoire. Ces paramètres peuvent être le débit d'alimentation, la concentration des réactifs, la température, la pression ou la direction d'écoulement.⁶⁶⁻⁷⁰ La variation périodique de la concentration en réactif ou du débit liquide a un effet bénéfique sur l'évacuation de la chaleur dans le cadre de réactions exothermique opérées en TBR. En effet, les zones de stagnation du réactif liquide peuvent être éliminées ce qui limite l'apparition de points chauds dans le lit et la désactivation par frittage du catalyseur.^{66,71,72} La conversion en TBR peut être ainsi améliorée. Plusieurs chercheurs ont relevé l'impact supérieur de la modulation du débit liquide comparé au débit de gaz sur les transferts.⁷³⁻⁷⁵ Cela s'explique par une meilleure distribution du liquide sur le catalyseur. En appliquant un débit liquide pulsé, le réacteur se vide partiellement de manière périodique ce qui permet d'éliminer la couche de liquide entourant le catalyseur. Par conséquent, la résistance au transfert des espèces en phase gazeuse diminue. Localement, l'écoulement biphasique se rapprocherait de l'écoulement segmenté dans les canaux millimétriques d'un monolithe.^{66,71,72,75,76} L'opération cyclique des réacteurs permet d'augmenter le degré de liberté d'un procédé. En effet, il est possible d'intensifier les transferts par choix du/des paramètre(s) dynamique(s), l'amplitude et la fréquence de variation ainsi que la fonction de variation périodique (sinusoïdale, créneau, ...).^{72,75-77} Cependant, la variation dynamique de la rétention liquide est hétérogène au sein du réacteur. L'effet du débit pulsé s'atténue de l'entrée vers la sortie et la déplétion du liquide peut être observée.^{71,75,77}

Breveté en 1935, le réacteur à flux inversé (Reverse-flow reactor, RFR) est d'abord introduit en tant qu'échangeur de chaleur.⁷⁸ Il est utilisé pour la première fois pour des réactions multiphasiques dans les années 50.⁷⁹ Aujourd'hui c'est une technologie mature, utilisée à l'échelle industrielle. C'est un TBR dans lequel le sens de l'écoulement du fluide peut être inversé de manière périodique. Cette technique permet une uniformisation de la température du procédé lors d'une réaction exothermique par optimisation des transferts thermiques au sein du réacteur.^{70,80-82}

Le réacteur à lit incliné rotatif (Inclined Rotating Fixed Bed Reactor, IRR) a montré son potentiel pour l'intensification des transferts. Cette technologie consiste en un réacteur à lit fixe incliné en révolution autour d'un axe. Ce mouvement périodique de la colonne du

réacteur conduit à une modulation spatiale de la rétention liquide à l'origine d'une augmentation de la vitesse apparente de réaction. Néanmoins, la technologie est trop complexe voire impossible pour les colonnes de grandes tailles avec un dimensionnement tout aussi complexe.⁸³

Gelhausen et co-auteur ont introduit le réacteur à siphon. Ce réacteur triphasique comprend un lit fixe dans un réservoir à siphon alternativement rempli et vidangé. Il permet ainsi d'optimiser les contacts entre les différentes phases tout en assurant une rétention liquide homogène dans tout le réacteur, contrairement au TBR à débit pulsé. Cependant, il est difficile de travailler en continu avec ce type de réacteur.⁸⁴

I.3 Un nouveau support catalytique : les mousses à Cellule Ouverte en Polyuréthane

I.3.1 Synthèse des mousses en polyuréthane

Le polyuréthane est un copolymère dont les chaînes macromoléculaires organiques sont liées via des liaisons uréthanes ou carbamates. Découvertes en 1849 par Charles Adolphe Wurtz, ces liaisons uréthane résultent de la réaction entre un isocyanate et un alcool. En 1937, Professeur Otto Bayer et collaborateurs ont synthétisé les premiers polyuréthanes en Allemagne dans les laboratoires I.G Farben à Leverkusen.^{85,85} Ce polymère polyvalent a suscité un vif intérêt dans l'industrie durant et après la deuxième guerre mondiale car la présence des fonctions uréthanes dans sa structure chimique lui confère une très bonne tenue mécanique. Les polyuréthanes sont obtenus par polyaddition d'un polyisocyanate avec un polyol en phase liquide.⁸⁶⁻⁸⁸ Un catalyseur aminé ou organométallique et d'autres additifs tels que agents gonflants, surfactants, colorants, allongeurs de chaînes, peuvent être ajoutés à la mixture selon les propriétés souhaitées pour le matériau final.⁸⁹⁻⁹¹ Il existe donc diverses formulations possibles de polyuréthanes selon les monomères et additifs employés.⁹¹⁻⁹⁴

Un polyisocyanate est une molécule présentant au moins deux fonctions isocyanate c'est-à-dire de type $-N=C=O$. Le polyisocyanate utilisé peut-être aliphatique ou aromatique comme le Diphénylméthane diisocyanate (MDI) et le Toluène Diisocyanate (TDI).^{95,96} Avec leurs dérivés respectifs, le MDI et TDI constituent les deux principaux types de polyisocyanates utilisés.⁹⁶ Un polyol est une molécule organique contenant au moins deux fonctions

hydroxylées c'est-à-dire des fonction –OH primaires. Des polyols à chaînes linéaires ou ramifiées peuvent être utilisés pour la synthèse du polyuréthane. Le polyol joue le rôle de squelette et détermine, de par son degré de ramification, les propriétés physiques du polyuréthane final. En effet, plus le polyol est ramifié, plus le polyuréthane sera rigide. Il existe deux grandes familles de polyuréthanes : les polyuréthanes préparés à partir d'un Polyol Polyester (PIR) et ceux préparés à partir d'un Polyol Polyéther (PUR). Les polyuréthanes de type PUR sont préférés à ceux de type PIR car étant plus résistants à l'hydrolyse, moins visqueux donc plus facile à mettre en œuvre et meilleurs marchés.⁹⁴

Les mousses polyuréthanes cellulaires sont obtenues par ajout d'un agent gonflant ou agent d'expansion. Deux stratégies d'expansion peuvent être employées : l'expansion chimique ou l'expansion physique. L'expansion chimique utilise le CO₂ gazeux, formé *in situ* comme agent d'expansion. En effet, ce CO₂ est un produit secondaire de la formation de fonctions polyuréées par réaction d'hydratation des polyisocyanates lorsque de l'eau est ajoutée au mélange de monomères.^{86,97} L'expansion physique fait intervenir des agents d'expansion externes. Ce sont des espèces organiques très volatiles telles que les Fluoroalcanes, le pentane, le chlorure de méthylène ou le CO₂ supercritique. Ces espèces chimiquement inertes sont introduites avec les réactifs et vaporisées au cours de la polymérisation.⁹⁷ L'expansion du polymère débute par la nucléation des premières bulles de gaz suivi de leur croissance et se conclue par la densification des parois des cellules. Ce processus conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de cellules polyédriques ouvertes dans le cas de mousses souples ou fermées dans le cas des mousses rigides.⁹⁴ Dans cette thèse, on s'intéressera plus particulièrement aux mousses à cellule ouverte en polyuréthanes (Open Cell Polyurethane Foams, OCPUF). En effet, d'une part, leur taux de vide élevé est essentiel à la mise en œuvre de procédés en flux continu, et d'autre part, leur élasticité constitue une propriété pouvant être exploitée dans le cadre d'une nouvelle gamme de procédés dynamiques.

I.3.2 Propriétés mécaniques et physico-chimiques

Les polyuréthanes sont des élastomères c'est-à-dire des matériaux élastiques capables de reprendre leur forme initiale suite à une déformation. Ils sont qualifiés de copolymères en bloc, c'est-à-dire que les chaînes macromoléculaires se composent d'une suite alternative de

deux unités de répétition appelés « segments » séparés par une fonction uréthane. Certains segments sont qualifiés de segments « durs » vitreux ou cristallin. Ces segments sont composés de fonctions aromatiques apportées par les diisocyanates (MDI ou TDI par exemple) séparés par des allongeurs de chaîne et des fonctions urées ou uréthanes. Les autres sont qualifiés de « souples » et consistent en de longues chaînes aliphatiques apportées par les polyols faiblement ramifiés. La présence de ces deux types de segments au sein du même matériau peut donner lieu à une séparation de phases. La structure de la macromolécule s'organise donc en régions nanométriques riches en segments durs conférant au polymère sa résistance mécanique et d'autres riches en segments souples, responsables de la flexibilité du matériau à température ambiante.^{98,99} La température de transition de phase T_g des fractions riches en polyisocyanate se situe entre 40 et 80 °C et celle des fractions polyol vers -40 °C.¹⁰⁰

Les mousses en polyuréthane commerciales se dégradent entre 200 et 400 °C.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ Le polyuréthane est un matériau chimiquement complexe. Sa dégradation thermique se produit donc en plusieurs étapes et peut causer la libération de gaz toxiques. Ainsi, les composés les plus faiblement liés à la matrice polymérique se dissocient entre 110 et 170 °C. De nombreuses ruptures de liaisons chimiques dont celles des groupements uréthanes s'opèrent ensuite à partir de 200 °C.^{101,102} Par conséquent, il est recommandé d'utiliser les mousses en polyuréthane à des températures inférieures à 90 °C sous air et en milieu peu humide.

La dégradation chimique des mousses en polyuréthane affecte également la tenue mécanique du matériau. Ainsi, plusieurs études ont montré que les polyuréthanes polyester sont sensibles à l'hydrolyse lorsqu'ils sont mis en contact prolongé en milieu aqueux ou très humide.^{94,105} Les polyuréthanes polyéther sont sujets à la photo-oxydation par exposition aux rayonnements UV.^{106,107} La dégradation chimique du polymère peut mener à une augmentation de la température de transition à l'origine de la perte d'élasticité.¹⁰⁵

I.3.3 Applications

Les Polyuréthanes sont des matériaux largement utilisés dans la vie quotidienne et ont fortement contribué à améliorer les conditions de vie. La consommation de polyuréthanes

s'élève à 60,5 milliard de dollars US en 2017 et pourrait atteindre 79 milliard de dollars US en 2021.¹⁰⁸ En 2016, la consommation de polyuréthane représentait 9% de la consommation globale de matières plastiques.¹⁰⁹ Les mousses en polyuréthane ont de nombreuses applications domestiques et industrielles du fait de : (i) la maturité des procédés de fabrication, (ii) leur faible coût, (iii) leur disponibilité commerciale et (iv) de la possibilité d'usage à long terme.⁸⁸ La consommation de polyuréthane se fait donc majoritairement sous forme de mousses. En 2016, près de 31% du polyuréthane est utilisé sous forme de mousses flexibles et 25% sous forme de mousses rigides.¹⁰⁸ De plus, les propriétés des mousses polyuréthanes sont facilement réglables selon l'application voulue. Ainsi, les mousses polyuréthane composites consistent en une matrice polyuréthane classique à laquelle des nanoparticules sont greffées par inclusion ou par dépôt en surface. Ces nanoparticules peuvent être des matières carbonées (graphène, nanotubes de carbone, ...) améliorant la résistance mécanique, les propriétés électrique et thermo-conductrice de la mousse.^{110,111} Le dépôt de nanoparticules d'argent sur la mousse permet l'obtention d'un filtre antibactérien pour le traitement des eaux.^{112,113} Les nanoparticules de Fe_3O_4 peuvent également être encapsulées afin d'utiliser leurs propriétés magnétiques.^{114,115} D'autres nanoparticules telles que le TiO_2 ou l'hydroxyapatite permettent l'obtention de propriétés morphologiques et mécaniques supérieures telles que les mousses à mémoire de forme.^{116,117}

Les mousses en polyuréthane et leurs dérivés composites constituent des matériaux clés dans le domaine de l'aérospatial. En effet, leur faible masse est un atout pour toute application mobile. Leur résistance mécanique et physique en fait un matériau de choix pour cette application en conditions drastiques (très basses températures, chocs mécaniques importants, ultra vide, ...).¹¹⁸ Elles sont d'ailleurs largement employées dans l'automobile, notamment pour la conception de sièges et finitions intérieures. En plus de leur faible masse et de leur capacité d'adsorption des chocs, elles sont d'excellents atténuateurs de bruit.¹¹⁹⁻
¹²² Elles sont utilisées comme garnissage pour panneaux sandwich employés dans l'atténuation d'ondes radar et d'interférences électromagnétiques.^{123,124} Les mousses en polyuréthane présentent une faible conductivité thermique. Les brins en polyuréthane présentent une conductivité thermique de l'ordre de $0.1 - 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, et l'air, composant principal des mousses, est très peu conducteur ($\lambda = 0.0146 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Elles sont donc un matériau d'intérêt pour l'isolation thermique dans le secteur du

bâtiment.^{125,126} Néanmoins, leur structure cellulaire est également une limite car elles sont de ce fait très facilement inflammables. De nombreuses études se penchent sur l'amélioration des propriétés ignifuges des mousses notamment pour le packaging et l'ameublement.^{101,127-130} Enfin, les mousses polyuréthane présentent une biocompatibilité, une bio stabilité et une résistance mécanique et chimique permettant leur utilisation dans le domaine biomédical.¹³¹

En revanche, ces mousses à cellules ouvertes en polyuréthane sont peu usuelles dans les domaines de la catalyse hétérogène et du génie des procédés. Les études sur l'utilisation de matériaux en polyuréthane comme supports catalytiques sont très récentes et datent seulement des cinq dernières années.^{132,133} Elles émergent suite aux nombreuses études mettant en avant le potentiel des mousses à cellule ouverte rigides (métalliques ou céramiques) en génie de procédés catalytiques. En effet, le polyuréthane présente deux principales limites pouvant rendre son utilisation moins attractive en catalyse hétérogène comparé aux matériaux usuels :

- La gamme de température d'utilisation est très étroite, autour de la température ambiante, ce qui exclut les procédés et traitements à hautes températures (distillations, procédés de raffinage du pétrole, réactions très exothermiques ou endothermiques, calcinations, synthèses hydrothermales, ...)
- Les techniques classiques de dépôt de catalyseurs hétérogènes nécessitent une grande surface spécifique. Cependant, les brins solides de la mousse en polyuréthane ne sont pas poreux et présentent une très faible surface spécifique.

Néanmoins, les mousses à cellules ouvertes en polyuréthanes ont déjà montré leur potentiel dans l'accroche d'enzymes et de micro-organismes. En effet, le polyuréthane convient pour des applications telles que la biocatalyse requérant des conditions douces (température ambiante, solvant aqueux, ...).¹³⁴⁻¹⁴¹ Ces méthodes consistent à incorporer des phases actives dans la matrice polymérique de la mousse. Cette incorporation se fait *in situ*, par polymérisation du polyuréthane en présence de la phase active ou par pré-fonctionnalisation d'un des monomères.^{114,115,136,138} Cette méthode est relativement efficace mais complexe à mettre en œuvre. Les mousses ainsi produites sont très spécifiques. Leur gamme d'application est donc plus étroite ce qui peut impacter leur disponibilité

commerciale et leur coût. De plus, l'incorporation de ces espèces actives dans la matrice polymérique peu modifier les propriétés mécaniques de la mousse.¹¹⁰ L'utilisation de mousses à cellule ouverte en polyuréthane comme support catalytique structuré nécessite le développement de méthodes de fonctionnalisation de surface adaptées aux propriétés physico-chimiques du polyuréthane et sans modification des propriétés mécaniques de la mousse.

I.3.4 Méthodes de fonctionnalisation de surface

Le polyuréthane présente une bonne tenue mécanique, une durabilité et biocompatibilité qui lui ouvrent de nombreuses applications, notamment dans le domaine du biomédical. De nombreuses méthodes de fonctionnalisation de surface ont été développées par les chercheurs afin d'améliorer la biocompatibilité du polymère sans dégrader ses propriétés physiques. Les motivations sont diverses, de l'amélioration de l'hydrophilie ou l'hémocompatibilité du polyuréthane à l'immobilisation de biomolécules. Ces modifications de surface peuvent se faire par méthode physique et/ou chimique. L'irradiation par ultraviolet (UV), par rayonnement gamma (RG) ou par plasma ainsi que le bombardement ionique font partie de l'ensemble des stratégies de modification physique du polyuréthane. Ces modifications permettent d'augmenter la réactivité du polyuréthane en générant des défauts en surface (radicaux, augmentation de la rugosité). Ainsi, Fujimoto et co-auteur utilisent un traitement par décharge luminescente à basse température afin d'opérer la polymérisation de polyacrylamide en surface du polyuréthane.¹⁴² Le traitement par plasma permet de générer des radicaux en surface du polyuréthane servant d'initiateur de polymérisation.^{142,143} Dejun & al., publient une technique de bombardement du polyuréthane par ions Si^+ permettant d'augmenter l'hémocompatibilité du polymère.¹⁴⁴

Les techniques de modification physique du polyuréthane se font souvent en amont d'une modification chimique. Celles-ci consistent au greffage covalent d'un agent de liaison permettant l'immobilisation de molécules bioactives.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ Ainsi, Alves et co-auteurs ont publié une méthode de modification par UV et RG permettant de générer des radicaux en surface du polyuréthane pour le greffage de poly(éthylène glycol) (PEG), d'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA), d'hexaméthylène diamine (HMD) ou de chitosan (CT).¹¹¹ Ces polymères riches en fonctions hydroxy ou amine permettent de régler l'hydrophilie du

polyuréthane pour l'adhésion des cellules.^{111,148} Aksoy et al., publient l'immobilisation covalente d'héparine, un agent anticoagulant, par traitement du polyuréthane par plasma suivi du greffage d'acide acrylique comme agent de liaison.¹⁴⁹ Les composés organosilicés, tels que amino propyl trimethoxy silane sont d'excellents agents de liaison pour l'immobilisation covalente de molécules organiques ou de nanoparticules.^{150,151}

Néanmoins les principales limites de ces méthodes sont l'application d'un traitement physique énergivore, complexe et couteux. De plus, certains de ces traitements peuvent affecter les propriétés mécaniques telle que l'exposition aux UV. Au final les rendements de greffage sont relativement faibles (autour de 10%).¹¹¹ Le dépôt de particules rigides tels que TiO₂ par greffage d'organosilanes en surface du polyuréthane peut affecter l'élasticité. La cause serait une trop forte interaction entre la matrice polymérique et les nanoparticules en surface.¹⁵⁰

La méthode de dip-coating est une méthode plus simple à mettre en œuvre pour la fonctionnalisation de surface du polyuréthane. Cette méthode a été utilisée par Huang et Xu pour le dépôt de PEG sur membranes en polyuréthane en solvant organique.¹⁴⁶ Il est également possible d'immobiliser des nanoparticules d'argent sur mousses polyuréthane pour l'obtention de filtres antibactériens. Une solution de nanoparticules est préparée à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO₃) puis la mousse en polyuréthane est trempée dans la solution colloïdale sans traitement préalable.^{112,113} Cette méthode de fonctionnalisation a pour avantage d'être simple, bon marché et peu toxique.

Plus récemment, la découverte de la polydopamine (PDA) comme solution de traitement de surface bio-inspirée, polyvalente, simple et économique a permis d'optimiser ces méthodes de fonctionnalisation.¹⁵² En effet, la PDA est une des substances dérivées des molécules émises par les moules marines pour s'accrocher sur une large gamme de supports (bois, coque de bateau, rocher,...). Elle peut être synthétisée sur une surface solide par polymérisation d'une solution aqueuse de dopamine à pH légèrement alcalin et à température ambiante en présence du support à enduire. La PDA se présente alors sous forme d'un film fin homogène légèrement rugueux. Cette substance adhésive présente également des propriétés oxydo-réductrices permettant la réduction spontanée de certains métaux à température ambiante et sans ajout d'un agent réducteur.¹⁵² Lefèbvre et co-

auteurs utilisent cette méthode pour la réduction *in situ* de nanoparticules d'argent sur mousses cellulaires en polyuréthane enduites par PDA.¹³³ Pardieu et co-auteurs ont également prouvé que le dépôt de PDA sur mousses en polyuréthane permet le dépôt de particules de TiO₂ sans perte d'élasticité du polymère.¹³²

I.4 Concept du Réacteur à Lit Elastique et objectifs de la thèse

Précédemment dans ce chapitre, deux stratégies d'intensification des procédés TBR ont été décrites (i) l'utilisation de supports catalytiques structurés permettent d'opérer en flux continu sans générer de fortes pertes de charge et favorisant les phénomènes de transfert de chaleur et de matière et (ii) le développement de technologies (régime pulsé, lit inclinés, ...) permettant d'optimiser l'écoulement hydrodynamique bi-phasique et par conséquent les rendements chimiques.

Inspirée de cet état de l'art, cette thèse a pour but la conception et la caractérisation d'un réacteur pouvant combiner ces deux stratégies d'intensification avec une innovation technologique majeure : la possibilité de varier périodiquement le volume du lit catalytique comme variable intrinsèque du réacteur. Ce réacteur, que nous avons nommé « Réacteur à Lit Elastique » (Elastic Bed Reactor, EBR) est un TBR comprenant comme garnissage, un support catalytique structuré compressible et extensible. Ce support catalytique est relié à un piston servant à réaliser des cycles de compression et détente du garnissage « *in situ* ». Le volume de catalyseur de l'EBR peut donc être varié périodiquement ou séquentiellement durant la réaction toujours sous flux continu. La mise en place d'une telle technologie implique l'utilisation d'un matériau flexible et présentant des propriétés de transport permettant l'opération en procédé continu. Ainsi, les mousses à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF) présentées dans ce chapitre semblent être d'excellentes candidates pour cette technologie. Comme les mousses cellulaires rigides déjà utilisées en génie des procédés, elles présentent une morphologie permettant l'opération en flux continu et l'intensification des transferts. Elles sont ainsi qualifiées de *Soft Structured Catalytic Support (S₂CS)* en référence à leur élasticité.¹³²

L'utilisation des propriétés élastiques des OCPUF a déjà été testée au sein de réacteurs seringue en phase liquide. Il existe peu d'études sur cette approche, mais les résultats

encourageants reportent l'intensification des transferts de matière par pulsation de la mousse durant la réaction. Ainsi, Hu & al., ont utilisé un Réacteur à Lit Dynamique (Dynamic Bed Reactor, DBR) comme système d'agitation et de recirculation pour tester l'activité enzymatique d'anhydrases carboniques. Les anhydrases carboniques sont immobilisées sur OCPUF par copolymérisation.¹⁵³ Ces enzymes sont connues pour leur activité intrinsèque élevée.¹⁵⁴ Le transfert de matière est donc souvent limitant lorsqu'elles sont utilisées d'où la nécessité de mettre en place d'un système d'agitation performant. Le DBR a ensuite été breveté en 1996 par ces mêmes chercheurs.¹⁵⁵ Il consiste en une seringue garnie d'une mousse en polyuréthane fonctionnalisée, comprimée et détendue à l'aide d'un piston (Figure 2). Le piston assure également le pompage des réactifs dans la seringue et la vidange.^{153,155} Les résultats montrent une accélération de la biodégradation de polluants organiques liquides par microorganismes immobilisés sur OCPUF dans le DBR.¹⁵⁵ Malheureusement, ces travaux n'ont fait l'objet d'aucun approfondissement durant les vingt années suivant leur publication. La principale limite de cette technologie étant la méthode de fonctionnalisation des mousses qui est complexe à mettre en œuvre et limite le champ d'application. Ce verrou a été levé suite à la découverte des méthodes de traitement de surface par la PDA permettant une fonctionnalisation simple et polyvalente d'OCPUF.^{132,152}

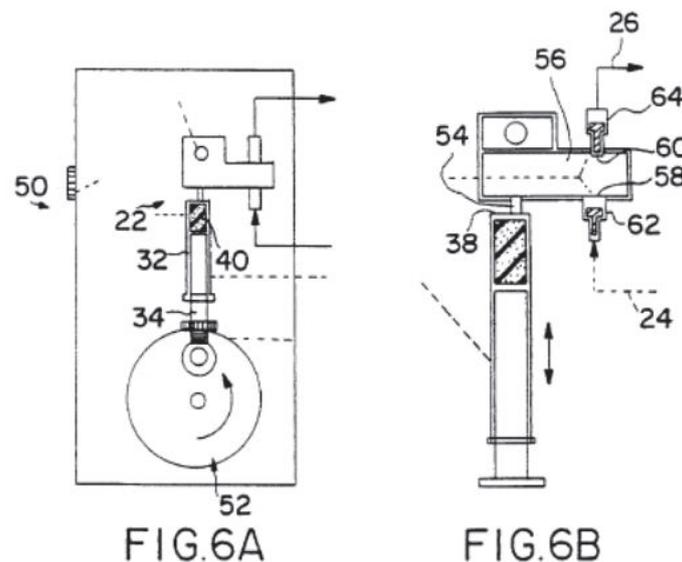


Figure 2: Schéma du réacteur à lit dynamique (DBR) breveté par Stormo.¹⁵⁵

Le développement de cette méthode de fonctionnalisation en vue de l'utilisation d'OCPUF comme support catalytique structuré est la thématique principale traitée par le projet ANR POLYCATPUF depuis 2016. De nombreux travaux effectués dans le cadre de ce projet ont démontré la faisabilité d'un procédé catalytique basé sur ces S₂CS.^{132,133,156-159}

Cette thèse vise donc d'une part à approfondir ces travaux de fonctionnalisation d'OCPUF, et d'autre part d'assurer leur mise en œuvre en tant que garnissage élastique dans l'EFR. Basé sur les travaux antérieurs publiés, le dépôt de film adhésif de polydopamine est la stratégie adoptée pour la fonctionnalisation du support OCPUF. Une caractérisation du dépôt de PDA sur mousse OCPUF sera d'abord effectuée. Puis, nous procéderons au dépôt de phases actives sur support catalytique (OCPUF@PDA). La polyvalence de ce support sera discutée. Pour cela, nous avons procédé à l'accroche de phases actives fréquemment utilisées en catalyse hétérogène : (i) des particules ou nanoparticules métalliques, (ii) des catalyseurs sur matériau divisé commercial, (iii) des enzymes. Parallèlement, la caractérisation des transferts gaz/liquide dans l'EFR en maquette froide sera effectuée expérimentalement et quantifié via un modèle connu. Enfin, les résultats obtenus en lit fixe (mousses non comprimées) seront comparés aux résultats obtenus avec une mousse pulsée. L'effet des différents paramètres opératoires (débits du gaz et du liquide, fréquence de pulsation, ...) sera discuté. Enfin, les performances de l'EFR sont évaluées dans le cadre d'une réaction chimique en présence d'un catalyseur hétérogène supporté sur mousse OCPUF.

I.5 Références

- (1) Dudukovic, M. P.; Larachi, F.; Mills, P. L. Multiphase Reactors – Revisited. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54* (13–14), 1975–1995. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00367-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00367-4).
- (2) Duduković, M. P.; Larachi, F.; Mills, P. L. Multiphase Catalytic Reactors: A Perspective on Current Knowledge and Future Trends. *Catal. Rev.* **2002**, *44* (1), 123–246. <https://doi.org/10.1081/CR-120001460>.
- (3) Chaudhari, R. V.; Ramachandran, P. A. Three Phase Slurry Reactors. *AIChE J.* **1980**, *26* (2), 177–201. <https://doi.org/10.1002/aic.690260202>.

- (4) Pangarkar, K.; Schildhauer, T. J.; van Ommen, J. R.; Nijenhuis, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Structured Packings for Multiphase Catalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (10), 3720–3751. <https://doi.org/10.1021/ie800067r>.
- (5) Yu, W.; Wang, T.; Liu, M.; Song, F. Investigation of Operation Regimes in a Multistage Internal-Loop Airlift Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (22), 11752–11759. <https://doi.org/10.1021/ie100746z>.
- (6) Al-Dahhan, M. H.; Larachi, F.; Dudukovic, M. P.; Laurent, A. High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (8), 3292–3314. <https://doi.org/10.1021/ie9700829>.
- (7) Pass, G.; Holzhauser, C.; Akgerman, A.; Anthony, R. G. Methanol Synthesis in a Trickle-Bed Reactor. *AIChE J.* **1990**, *36* (7), 1054–1060. <https://doi.org/10.1002/aic.690360712>.
- (8) Chaudhari, R. V.; Jaganathan, R.; Mathew, S. P.; Julcour, C.; Delmas, H. Hydrogenation of 1,5,9-Cyclododecatriene in Fixed-Bed Reactors: Down- vs. Upflow Modes. *AIChE J.* **2002**, *48* (1), 16.
- (9) Boelhouwer, J. G. Nonsteady Operation of Trickle-Bed Reactors: Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer. **2004**, 1.
- (10) Boelhouwer, J. G.; Piepers, H. W.; Drinkenburg, A. A. H. Particle–Liquid Heat Transfer in Trickle-Bed Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (3), 1181–1187. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00338-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00338-9).
- (11) Hanika, J.; Sporcka, K.; Růžička, V.; Hrstka, J. Measurement of Axial Temperature Profiles in an Adiabatic Trickle Bed Reactor. *Chem. Eng. J.* **1976**, *12* (3), 193–197. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(76\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0300-9467(76)87012-8).
- (12) Jejurkar, S. Y.; Khanna, A.; Verma, N. Maldistribution Effects in an Industrial-Scale Trickle Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (16), 7405–7415. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00115>.

- (13) Koopmans, R.-J.; Nandyala, V. R.; Pavesi, S.; Batonneau, Y.; Beauchet, R.; Maleix, C.; Schwentenwein, M.; Spitzbart, M.; Altun, A. A.; Scharlemann, C. Comparison of HTP Catalyst Performance for Different Internal Monolith Structures. *Acta Astronaut.* **2019**, *164*, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.07.010>.
- (14) Cornejo, I.; Nikrityuk, P.; Hayes, R. E. Effect of Substrate Geometry and Flow Condition on the Turbulence Generation after a Monolith. *Can. J. Chem. Eng.* **2020**, *98* (4), 947–956. <https://doi.org/10.1002/cjce.23687>.
- (15) Balzarotti, R.; Cristiani, C.; Francis, L. F. Combined Dip-Coating/Spin-Coating Depositions on Ceramic Honeycomb Monoliths for Structured Catalysts Preparation. *Catal. Today* **2019**, *334*, 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.037>.
- (16) Hosseini, S.; Moghaddas, H.; Soltani, S. M.; Kheawhom, S. Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A Review. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *133*, 286–300. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.020>.
- (17) Kreutzer, M.; Du, P.; Heiszwolf, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Mass Transfer Characteristics of Three-Phase Monolith Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 6015–6023. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00271-8).
- (18) Bauer, T.; Haase, S. Comparison of Structured Trickle-Bed and Monolithic Reactors in Pd-Catalyzed Hydrogenation of Alpha-Methylstyrene. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169* (1–3), 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.033>.
- (19) Irandoust, S.; Gahne, O. Competitive Hydrodesulfurization and Hydrogenation in a Monolithic Reactor. *AIChE J.* **1990**, *36* (5), 746–752. <https://doi.org/10.1002/aic.690360511>.
- (20) Irandoust, S.; Ertlé, S.; Andersson, B. Gas-Liquid Mass Transfer in Taylor Flow through a Capillary. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, *70* (1), 115–119. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450700116>.
- (21) Cybulski, A.; Moulijn, J. A. *Structured Catalysts and Reactors*; CRC Press, 2005.

- (22) Satterfield, C. N.; Özel, F. Some Characteristics of Two-Phase Flow in Monolithic Catalyst Structures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1977**, *16* (1), 61–67. <https://doi.org/10.1021/i160061a014>.
- (23) Stankiewicz, A. Process Intensification in In-Line Monolithic Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 359–364. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00236-0).
- (24) Kim, H.; Song, S. Concept Design of a Novel Reformer Producing Hydrogen for Internal Combustion Engines Using Fuel Decomposition Method: Performance Evaluation of Coated Monolith Suitable for on-Board Applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45* (16), 9353–9367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.227>.
- (25) Gibson, L. J.; Ashby, M. F. *Cellular Solids: Structure & Properties*, 1st ed.; Pergamon Press: Oxford [Oxfordshire] ; New York, 1988.
- (26) Dairon, J. Mousse métalliques - Structures et procédés de fabrication. **2015**, *33*.
- (27) Inayat, A.; Schwerdtfeger, J.; Freund, H.; Koerner, C.; Singer, R. F.; Schwieger, W. Periodic Open-Cell Foams: Pressure Drop Measurements and Modeling of an Ideal Tetraikadehedra Packing. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (12), 2758–2763. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.031>.
- (28) Stemmet, C. P.; Meeuwse, M.; van der Schaaf, J.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. Gas–Liquid Mass Transfer and Axial Dispersion in Solid Foam Packings. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (18–20), 5444–5450. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.016>.
- (29) Leon, M. A.; Tschentscher, R.; Nijhuis, T. A.; van der Schaaf, J.; Schouten, J. C. Rotating Foam Stirrer Reactor: Effect of Catalyst Coating Characteristics on Reactor Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (6), 3184–3193. <https://doi.org/10.1021/ie101962g>.
- (30) Benamara, N.; Assoua, D.; Jaffeux, L.; Vanoye, L.; Simescu-Lazar, F.; Zanota, M.-L.; Bornette, F.; Meille, V.; Pitault, I. A New Concept of Stirred Multiphase Reactor Using a Stationary Catalytic Foam. *Processes* **2018**, *6* (8), 117. <https://doi.org/10.3390/pr6080117>.

- (31) Ambrosio, G.; Bianco, N.; Chiu, W. K. S.; Iasiello, M.; Naso, V.; Oliviero, M. The Effect of Open-Cell Metal Foams Strut Shape on Convection Heat Transfer and Pressure Drop. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *103*, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.085>.
- (32) Zapico, R. R.; Marin, P.; Diez, F. V.; Ordonez, S. Liquid Hold-up and Gas-Liquid Mass Transfer in an Alumina Open-Cell Foam. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *143*, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.008>.
- (33) Bracconi, M.; Ambrosetti, M.; Maestri, M.; Groppi, G.; Tronconi, E. A Systematic Procedure for the Virtual Reconstruction of Open-Cell Foams. *Chem. Eng. J.* **2017**, *315*, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.069>.
- (34) Wehinger, G. D.; Heitmann, H.; Kraume, M. An Artificial Structure Modeler for 3D CFD Simulations of Catalytic Foams. *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 543–556. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.014>.
- (35) Huu, T. T.; Lacroix, M.; Pham Huu, C.; Schweich, D.; Edouard, D. Towards a More Realistic Modeling of Solid Foam: Use of the Pentagonal Dodecahedron Geometry. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64* (24), 5131–5142. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.028>.
- (36) Richardson, J. T.; Peng, Y.; Remue, D. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Pressure Drop. *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *204* (1), 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00508-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00508-1).
- (37) Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (14), 4993–5002. <https://doi.org/10.1021/ie0490886>.
- (38) Nguyen, P.; Nhut, J.-M.; Edouard, D.; Pham, C.; Ledoux, M.-J.; Pham-Huu, C. Fe₂O₃/β-SiC: A New High Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of H₂S into Elemental Sulfur. *Catal. Today* **2009**, *141* (3), 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.047>.
- (39) Nguyen, P.; Edouard, D.; Nhut, J.-M.; Ledoux, M. J.; Pham, Ch.; Pham-Huu, C. High Thermal Conductive β-SiC for Selective Oxidation of H₂S: A New Support for Exothermal

Reactions. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, 76 (3), 300–310.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.06.007>.

(40) Lacroix, M.; Dreibine, L.; de Tymowski, B.; Vigneron, F.; Edouard, D.; Bégin, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Savin-Poncet, S.; Luck, F.; Ledoux, M.-J.; Pham-Huu, C. Silicon Carbide Foam Composite Containing Cobalt as a Highly Selective and Re-Usable Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, 397 (1), 62–72.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.012>.

(41) Montanaro, L.; Jorand, Y.; Fantozzi, G.; Negro, A. Ceramic Foams by Powder Processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18 (9), 1339–1350. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00063-6).

(42) Raju, V.; Johnson, R.; Khanra, A. K. Preparation and Comparative Evolution of Mechanical Behavior of Fe and Fe₂O₃ Foams and Their Polymer Composites. *J. Alloys Compd.* **2018**, 750, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.389>.

(43) Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis. *CATTECH* **2001**, 5 (4), 226–246.
<https://doi.org/10.1023/A:1014092930183>.

(44) Lali, F.; Böttcher, G.; Schöneich, P.-M.; Haase, S.; Hempel, S.; Lange, R. Preparation and Characterization of Pd/Al₂O₃ Catalysts on Aluminum Foam Supports for Multiphase Hydrogenation Reactions in Rotating Foam Reactors. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, 94, 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.08.012>.

(45) Rodriguez, P.; Simescu-Lazar, F.; Meille, V.; Bah, T.; Pallier, S.; Fournel, I. Carbon-Coated Structured Supports. Preparation and Use for Nitrobenzene Hydrogenation. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, 427–428, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.031>.

(46) Simescu-Lazar, F.; Chaieb, T.; Pallier, S.; Veyre, L.; Philippe, R.; Meille, V. Direct Coating of Carbon-Supported Catalysts on Monoliths and Foams – Singular Behaviour of Pd/MWCNT. *Appl. Catal. Gen.* **2015**, 508, 45–51.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.042>.

- (47) Klegova, A.; Inayat, A.; Indyka, P.; Grybos, J.; Sojka, Z.; Pacultova, K.; Schwieger, W.; Volodarskaja, A.; Kustrowski, P.; Rokicinska, A.; Fridrichova, D.; Obalova, L. Cobalt Mixed Oxides Deposited on the SiC Open-Cell Foams for Nitrous Oxide Decomposition. *Appl. Catal. B-Environ.* **2019**, *255*, 117745. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117745>.
- (48) Ho, P. H.; Ambrosetti, M.; Groppi, G.; Tronconi, E.; Fornasari, G.; Vaccari, A.; Benito, P. Electrodeposition of CeO₂ and Pd-CeO₂ on Small Pore Size Metallic Foams: Selection of Deposition Parameters. *Catal. Today* **2019**, *334*, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.005>.
- (49) Simescu-Lazar, F.; Meille, V.; Bornette, F.; Campoli, F.; de Bellefon, C. In Situ Electrochemical Regeneration of Deactivated Coated Foam Catalysts in a Robinson–Mahoney Basket Reactor: Example of Pd/C for Nitrobenzene Hydrogenation. *Catal. Today* **2015**, *249*, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.046>.
- (50) Fan, X.; Ou, X.; Xing, F.; Turley, G. A.; Denissenko, P.; Williams, M. A.; Batail, N.; Pham, C.; Lapkin, A. A. Microtomography-Based Numerical Simulations of Heat Transfer and Fluid Flow through Beta-SiC Open-Cell Foams for Catalysis. *Catal. Today* **2016**, *278*, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.012>.
- (51) Visconti, C. G.; Groppi, G.; Tronconi, E. Highly Conductive “Packed Foams”: A New Concept for the Intensification of Strongly Endo- and Exo-Thermic Catalytic Processes in Compact Tubular Reactors. *Catal. Today* **2016**, *273*, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.060>.
- (52) Edouard, D.; Truong Huu, T.; Pham Huu, C.; Luck, F.; Schweich, D. The Effective Thermal Properties of Solid Foam Beds: Experimental and Estimated Temperature Profiles. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2010**, *53* (19), 3807–3816. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.04.033>.
- (53) Nguyen, T.-S.; Swesi, Y.; Edouard, D.; Fongarland, P. Platelet Millireactor Filled with Open Cell Foam-Supported Pt Nanoparticles for a Three-Phase Catalytic System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (22), 9352–9361. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01438>.

- (54) von Rickenbach, J.; Lucci, F.; Narayanan, C.; Dimopoulos Eggenschwiler, P.; Poulidakos, D. Effect of Washcoat Diffusion Resistance in Foam Based Catalytic Reactors. *Chem. Eng. J.* **2015**, *276*, 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.132>.
- (55) Ergun, S. Fluid Flow through Packed Columns. *Chem. Eng. Prog.* **1952**, *48* (2), 89–94.
- (56) Edouard, D.; Lacroix, M.; Pham-Huu, C.; Luck, F. Pressure Drop Modeling on SOLID Foam: State-of-the Art Correlation. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 299–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.007>.
- (57) Lacroix, M.; Nguyen, P.; Schweich, D.; Pham Huu, C.; Savin-Poncet, S.; Edouard, D. Pressure Drop Measurements and Modeling on SiC Foams. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (12), 3259–3267. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.027>.
- (58) Du Plessis, P.; Montillet, A.; Comiti, J.; Legrand, J. Pressure Drop Prediction for Flow through High Porosity Metallic Foams. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49* (21), 3545–3553. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00170-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00170-7).
- (59) Gaillard, Y. Mousse métalliques - Applications industrielles. **2015**, 24.
- (60) Saber, M.; Pham-Huu, C.; Edouard, D. Axial Dispersion Based on the Residence Time Distribution Curves in a Millireactor Filled with β -SiC Foam Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (46), 15011–15017. <https://doi.org/10.1021/ie3017829>.
- (61) Fusheng, H.; Zhengang, Z. The Mechanical Behavior of Foamed Aluminum. **1998**, 9.
- (62) Frey, M.; Édouard, D.; Roger, A.-C. Optimization of Structured Cellular Foam-Based Catalysts for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation in a Platelet Milli-Reactor. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, *18* (3), 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.01.002>.
- (63) Liu, Y.; Edouard, D.; Nguyen, L. D.; Begin, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Pham-Huu, C. High Performance Structured Platelet Milli-Reactor Filled with Supported Cobalt Open Cell SiC Foam Catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.066>.

- (64) Liu, Y.; Podila, S.; Nguyen, D. L.; Edouard, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Methanol Dehydration to Dimethyl Ether in a Platelet Milli-Reactor Filled with H-ZSM5/SiC Foam Catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *409–410*, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.035>.
- (65) Banús, E. D.; Ulla, M. A.; Miró, E. E.; Milt, V. G. Co,Ba,K/ZrO₂ Coated onto Metallic Foam (AISI 314) as a Structured Catalyst for Soot Combustion: Catalytic Activity and Stability. *Appl. Catal. Gen.* **2011**, *393* (1), 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.018>.
- (66) Lange, R.; Hanika, J.; Stradiotto, D.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L. Investigations of Periodically Operated Trickle-Bed Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49* (24), 5615–5621. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00363-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00363-7).
- (67) Nikačević, N.; Todić, B.; Mandić, M.; Petkovska, M.; Bukur, D. B. Optimization of Forced Periodic Operations in Milli-Scale Fixed Bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catal. Today* **2020**, *343*, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.032>.
- (68) Perng, C. C. Y.; Easterling, V. G.; Harold, M. P. Fast Lean-Rich Cycling for Enhanced NO_x Conversion on Storage and Reduction Catalysts. *Catal. Today* **2014**, *231*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.026>.
- (69) Al-Naimi, S. A.; Al-Sudani, F. T.; Al-Rawi, G. D. A. Performance Enhancement of Trickle Bed Reactor for the Removal of Organic Compounds from Petroleum Industrial Wastewater. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; 2019; Vol. 579. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/012015>.
- (70) Marín, P.; Díez, F. V.; Ordóñez, S. Reverse Flow Reactors as Sustainable Devices for Performing Exothermic Reactions: Applications and Engineering Aspects. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2019**, *135*, 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.019>.
- (71) Castellari, A. T.; Haure, P. M. Experimental Study of the Periodic Operation of a Trickle -Bed Reactor. *AIChE J.* **1995**, *41* (6), 1593–1597. <https://doi.org/10.1002/aic.690410624>.

- (72) Boelhouwer, J. G.; Piepers, H. W.; Drinkenburg, A. A. H. Liquid-Induced Pulsing in Trickle-Bed Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *13*.
- (73) Turco, F.; Hudgins, R.; Silveston, P.; Sicardi, S.; Manna, L.; Banchemo, M. Modelling of Trickle-bed Reactors in Foaming Regime. *Can. J. Chem. Eng.* **2001**, *79*, 438–443. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450790317>.
- (74) Turco, F.; R. Hudgins, R.; L. Silveston, P.; Sicardi, S.; Manna, L.; Banchemo, M. Investigation of Periodic Operation of a Trickle-Bed Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (4), 1429–1434. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00367-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00367-5).
- (75) Banchemo, M.; Manna, L.; Sicardi, S.; Ferri, A. Experimental Investigation of Fast-Mode Liquid Modulation in a Trickle-Bed Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (19), 4149–4154. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.048>.
- (76) Dietrich, W.; Anadon, L.; Sederman, A.; Gladden, L.; Agar, D. Simulation Studies on the Performance Enhancement in Periodically Operated Trickle-Bed Reactors Based on Experimental Local Liquid Distribution Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (4), 1672–1679. <https://doi.org/10.1021/ie200827c>.
- (77) Boelhouwer, J. G.; Piepers, H. W.; Drinkenburg, B. A. H. Advantages of Forced Non-Steady Operated Trickle-Bed Reactors. *Chem Eng Technol* **2002**, *4*.
- (78) Cottrell, F. G. Purifying Gases and Apparatus Therefor. US2121733A, June 21, 1938.
- (79) Houdry, E. J. Catalytic Treatment of Gas Streams. US2946651A, July 26, 1960.
- (80) Zagoruiko, A. N. The Reverse-Flow Operation of Catalytic Reactors: History and Prospects. *18*.
- (81) Zheng, B.; Liu, Y.; Sun, P.; Meng, J.; Liu, R. Dehydrogenation Characteristics of Lean Methane in a Thermal Reverse-Flow Reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, 5137–5142. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.109>.

- (82) Edouard, D.; Schweich, D.; Hammouri, H. Observer Design for Reverse Flow Reactor. *AIChE J.* **2004**, *50* (9), 2155–2166. <https://doi.org/10.1002/aic.10128>.
- (83) Härting, H.-U.; Lange, R.; Larachi, F.; Schubert, M. A Novel Inclined Rotating Tubular Fixed Bed Reactor Concept for Enhancement of Reaction Rates and Adjustment of Flow Regimes. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 931–944. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.092>.
- (84) Gelhausen, M. G.; Yang, S.; Cegla, M.; Agar, D. W. Cyclic Mass Transport Phenomena in a Novel Reactor for Gas-Liquid-Solid Contacting. *AIChE J.* **2017**, *63* (1), 208–215. <https://doi.org/10.1002/aic.15532>.
- (85) Bayer, O. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angew. Chem.* **1947**, *59* (9), 257–272. <https://doi.org/10.1002/ange.19470590901>.
- (86) Ashida, K. *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2007.
- (87) Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K, 2005.
- (88) Engels, H.-W.; Pirkl, G.; Albers, R.; Albach, R.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. ChemInform Abstract: Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2013**, *52*. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
- (89) Lipatova, T. E.; Bakalo, L. A.; Niselsky, Y. N.; Sirotinskaya, A. L. On the Mechanism of Polyurethane Formation Catalyzed by Metal Chelates and Organotin Compounds. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1970**, *4* (8), 1743–1758. <https://doi.org/10.1080/00222337008059519>.
- (90) Chen, R.; Spence, E.; Tyler, D. R. Kinetics of Polyurethane Formation in Polymerization Reactions Using the Organometallic Diol (H5-C5H4CH2CH2OH)2Mo2(CO)6. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15* (2), 221–230. <https://doi.org/10.1007/s10904-005-5538-0>.

- (91) Gama, N. V.; Silva, R.; Costa, M.; Barros-Timmons, A.; Ferreira, A. Statistical Evaluation of the Effect of Formulation on the Properties of Crude Glycerol Polyurethane Foams. *Polym. Test.* **2016**, *56*, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.006>.
- (92) Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes, First Edition*; CRC Press, 1999.
- (93) Król, P. *Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*; CRC Press, 2008.
- (94) Berthier, J.-C. Polyuréthanes PUR. **2009**, *Matériaux, Plastiques et composites*, 27.
- (95) Sousa, A. F.; Matos, M.; Pinto, R. J. B.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D. One-Pot Synthesis of Biofoams from Castor Oil and Cellulose Microfibers for Energy Absorption Impact Materials. *Cellulose* **2014**, *21* (3), 1723–1733. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0229-z>.
- (96) *MDI and TDI: A Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide*; Allport, D. C., Gilbert, D. S., Outterside, S. M., Eds.; J. Wiley: New York, 2003.
- (97) Singh, S. N. *Blowing Agents for Polyurethane Foams*; iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- (98) Carrega, M.; Verney, V. *Matières plastiques - 4e éd.*; Dunod, 2017.
- (99) Hsu, T.-F.; Lee, Y.-D. Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Containing Liquid Crystalline Chain Extender (I) Synthesis and Properties of Hard Segments. *Polymer* **1999**, *40* (3), 577–587. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00331-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00331-0).
- (100) Turi, E. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Elsevier, 2012.
- (101) Ravey, M.; Pearce, E. M. Flexible Polyurethane Foam. I. Thermal Decomposition of a Polyether-Based, Water-Blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63* (1), 47–74. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970103\)63:1<47::AID-APP7>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970103)63:1<47::AID-APP7>3.0.CO;2-S).

- (102) Shufen, L.; Zhi, J.; Kaijun, Y.; Shuqin, Y.; Chow, W. K. Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2006**, *45* (1), 95–108. <https://doi.org/10.1080/03602550500373634>.
- (103) Roberts, B. C.; Jones, A. R.; Ezekoye, O. A.; Ellison, C. J.; Webber, M. E. Development of Kinetic Parameters for Polyurethane Thermal Degradation Modeling Featuring a Bioinspired Catecholic Flame Retardant. *Combust. Flame* **2017**, *177*, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.12.014>.
- (104) Rao, R. R.; Mondy, L. A.; Long, K. N.; Celina, M. C.; Wyatt, N.; Roberts, C. C.; Soehnel, M. M.; Brunini, V. E. The Kinetics of Polyurethane Structural Foam Formation: Foaming and Polymerization. *AIChE J.* **2017**, *63* (7), 2945–2957. <https://doi.org/10.1002/aic.15680>.
- (105) Pellizzi, E.; Lattuati-Derieux, A.; Lavédrine, B.; Cheradame, H. Degradation of Polyurethane Ester Foam Artifacts: Chemical Properties, Mechanical Properties and Comparison between Accelerated and Natural Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *107*, 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.018>.
- (106) Rosu, D.; Rosu, L.; Cascaval, C. N. IR-Change and Yellowing of Polyurethane as a Result of UV Irradiation. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (4), 591–596. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.013>.
- (107) Wilhelm, C.; Gardette, J.-L. Infrared Analysis of the Photochemical Behaviour of Segmented Polyurethanes: 1. Aliphatic Poly(Ester-Urethane). *Polymer* **1997**, *38* (16), 4019–4031. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00984-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00984-6).
- (108) Polyurethane Production, Pricing and Market Demand – Plastics Insight.
- (109) Palm, E.; Myrin, E. S. Mapping the Plastics System and Its Sustainability Challenges. **2018**, 37.
- (110) Kausar, A. Polyurethane Composite Foams in High-Performance Applications: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2018**, *57* (4), 346–369. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329433>.

- (111) Alves, P.; Coelho, J. F. J.; Haack, J.; Rota, A.; Bruinink, A.; Gil, M. H. Surface Modification and Characterization of Thermoplastic Polyurethane. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45* (5), 1412–1419. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.02.011>.
- (112) Jain, P.; Thalappil, P. Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam as an Antibacterial Water Filter. *Biotechnol Bioeng. Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 59–63. <https://doi.org/10.1002/bit.20368>.
- (113) Phong, N. T. P.; Thanh, N. V. K.; Phuong, P. H. Fabrication of Antibacterial Water Filter by Coating Silver Nanoparticles on Flexible Polyurethane Foams. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *187*, 012079. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012079>.
- (114) Nikje, M. M. A.; Moghaddam, S. T.; Noruzian, M.; Nikje, M. M. A.; Moghaddam, S. T.; Noruzian, M. Preparation of Novel Magnetic Polyurethane Foam Nanocomposites by Using Core-Shell Nanoparticles. *Polímeros* **2016**, *26* (4), 297–303. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2193>.
- (115) Zhou, L.; Li, G.; An, T.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Fe₃O₄/Polyurethane Foam Composite Applied to the Carrier of Immobilized Microorganisms for Wastewater Treatment. *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36* (3), 277–288. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0134-5>.
- (116) Fidancevska, E.; Ruseska, G.; Bossert, J.; Lin, Y.-M.; Boccaccini, A. R. Fabrication and Characterization of Porous Bioceramic Composites Based on Hydroxyapatite and Titania. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103* (1), 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.015>.
- (117) Xie, R.; Hu, J.; Ng, F.; Tan, L.; Qin, T.; Zhang, M.; Guo, X. High Performance Shape Memory Foams with Isocyanate-Modified Hydroxyapatite Nanoparticles for Minimally Invasive Bone Regeneration. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (6), 4794–4802. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.216>.

- (118) Liu, Y.; Du, H.; Liu, L.; Leng, J. Shape Memory Polymers and Their Composites in Aerospace Applications: A Review. *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23* (2), 023001. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/2/023001>.
- (119) Patten, W.; Sha, S.; Mo, C. A Vibration Model of Open Celled Polyurethane Foam Automotive Seat Cushions. *J. Sound Vib. - J SOUND VIB* **1998**, *217*, 145–161. <https://doi.org/10.1006/jsvi.1998.1760>.
- (120) Deng, R.; Davies, P.; Bajaj, A. K. Flexible Polyurethane Foam Modelling and Identification of Viscoelastic Parameters for Automotive Seating Applications. *J. Sound Vib.* **2003**, *262* (3), 391–417. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00104-4](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00104-4).
- (121) Dahlke, B.; Larbig, H.; Scherzer, H. D.; Poltrock, R. Natural Fiber Reinforced Foams Based on Renewable Resources for Automotive Interior Applications: *J. Cell. Plast.* **2016**. <https://doi.org/10.1177/0021955X9803400406>.
- (122) Sung, G.; Kim, J. W.; Kim, J. H. Fabrication of Polyurethane Composite Foams with Magnesium Hydroxide Filler for Improved Sound Absorption. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *44*, 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.014>.
- (123) Hunjra, M.; Fakhar, M.; Naveed, K.; Subhani, T. Polyurethane Foam-Based Radar Absorbing Sandwich Structures to Evade Detection. *J. Sandw. Struct. Mater.* **2016**, *19*. <https://doi.org/10.1177/1099636216635856>.
- (124) Zhang, H.-B.; Yan, Q.; Zheng, W.-G.; He, Z.; Yu, Z.-Z. Tough Graphene–Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (3), 918–924. <https://doi.org/10.1021/am200021v>.
- (125) Lee, S.-T.; Ramesh, N. S. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*; CRC Press, 2004.
- (126) Clemitson, I. R. *Castable Polyurethane Elastomers*; CRC Press, 2015.

- (127) Chen, M.-J.; Shao, Z.-B.; Wang, X.-L.; Chen, L.; Wang, Y.-Z. Halogen-Free Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foam with a Novel Nitrogen–Phosphorus Flame Retardant. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (29), 9769–9776. <https://doi.org/10.1021/ie301004d>.
- (128) Zammarano, M.; Krämer, R. H.; Harris, R.; Ohlemiller, T. J.; Shields, J. R.; Rahatekar, S. S.; Lacerda, S.; Gilman, J. W. Flammability Reduction of Flexible Polyurethane Foams via Carbon Nanofiber Network Formation. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19* (6), 588–595. <https://doi.org/10.1002/pat.1111>.
- (129) Qian, L.; Feng, F.; Tang, S. Bi-Phase Flame-Retardant Effect of Hexa-Phenoxy-Cyclotriphosphazene on Rigid Polyurethane Foams Containing Expandable Graphite. *Polymer* **2013**, *55*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.015>.
- (130) Cho, J. H.; Vasagar, V.; Shanmuganathan, K.; Jones, A. R.; Nazarenko, S.; Ellison, C. J. Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6784–6790. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03013>.
- (131) Netti, P. A. *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications*; Elsevier, 2014.
- (132) Pardieu, E.; Chau, N. T. T.; Dintzer, T.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (25), 4691–4693. <https://doi.org/10.1039/C6CC00847J>.
- (133) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S2CS) for the Reduction of Dye. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (134) Cabulis, U.; Kirpluks, M.; Stirna, U.; Lazzeri, A.; Cinelli, P.; Lopez, M. J. L.; Estrella, F. S.; Casco, J. M.; Garcia, M. del C. V. Mousses rigides et flexibles de polyurethane comme composite obtenues a partir de matieres premieres de bois et a utiliser comme support pour immobiliser des micro-organismes produisant des enzymes lignolytiques. EP2677030A1, December 25, 2013.

- (135) Cui, C.; Tao, Y.; Li, L.; Chen, B.; Tan, T. Improving the Activity and Stability of *Yarrowia Lipolytica* Lipase Lip2 by Immobilization on Polyethyleneimine-Coated Polyurethane Foam. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2013**, *91*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.03.001>.
- (136) Hartdegen, F. J.; Swann, W. E. Proteins Immobilized on Polyurethane Foam. CA1076027A, April 22, 1980.
- (137) Verhelst, G. Method for Preparing Polyurea - Polyurethane Flexible Foams. US5314928A, May 24, 1994.
- (138) Wood, L. L.; Hartdegen, F. J.; Hahn, P. A. Use of Enzymes Bound to Polyurethane. US3929574A, December 30, 1975.
- (139) Facin, B. R.; Valério, A.; Bresolin, D.; Centenaro, G.; de Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Improving Reuse Cycles of *Thermomyces Lanuginosus* Lipase (NS-40116) by Immobilization in Flexible Polyurethane. *Biocatal. Biotransformation* **2018**, *36* (5), 372–380. <https://doi.org/10.1080/10242422.2018.1458842>.
- (140) Kuhn, G. de O.; Silva, M. F.; Mulinari, J.; Golunski, S.; Dallago, R. M.; Dalla Rosa, C.; Valério, A.; Oliveira, D. de; Oliveira, J. V.; Mossi, A. J.; Treichel, H. *Aspergillus Niger* Inulinase Immobilized in Polyurethane Foam and Treated in Pressurized LPG: A Potential Catalyst for Enzymatic Synthesis of Fructooligosaccharides. *Biocatal. Biotransformation* **2016**, *34* (6), 291–294. <https://doi.org/10.1080/10242422.2016.1247826>.
- (141) Nyari, N. L. D.; Fernandes, I. A.; Bustamante-Vargas, C. E.; Steffens, C.; de Oliveira, D.; Zeni, J.; Rigo, E.; Dallago, R. M. In Situ Immobilization of *Candida Antarctica B* Lipase in Polyurethane Foam Support. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2016**, *124*, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.12.003>.
- (142) Fujimoto, K.; Tadokoro, H.; Ueda, Y.; Ikada, Y. Polyurethane Surface Modification by Graft Polymerization of Acrylamide for Reduced Protein Adsorption and Platelet Adhesion. *Biomaterials* **1993**, *14* (6), 442–448. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(93\)90147-T](https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90147-T).

- (143) Cho, D. L.; Yasuda, H. Influence of Geometric Factors of the Substrate on Hydrophilic Surface Modification of Polyurethane Sponges by Plasma Treatment. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1986**, *4* (5), 2307–2316. <https://doi.org/10.1116/1.574068>.
- (144) Dejun, L.; Jie, Z.; Hanqing, G.; Mozhu, L.; Fuqing, D.; Qiqing, Z. Surface Modification of Medical Polyurethane by Silicon Ion Bombardment. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **1993**, *82* (1), 57–62. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95082-G](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95082-G).
- (145) Sartori, S.; Rechichi, A.; Vozzi, G.; D'Acunto, M.; Heine, E.; Giusti, P.; Ciardelli, G. Surface Modification of a Synthetic Polyurethane by Plasma Glow Discharge: Preparation and Characterization of Bioactive Monolayers. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68* (3), 809–821. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.12.002>.
- (146) Huang, J.; Xu, W. Zwitterionic Monomer Graft Copolymerization onto Polyurethane Surface through a PEG Spacer. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (12), 3921–3927. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.051>.
- (147) Zhu, Y.; Gao, C.; He, T.; Shen, J. Endothelium Regeneration on Luminal Surface of Polyurethane Vascular Scaffold Modified with Diamine and Covalently Grafted with Gelatin. *Biomaterials* **2004**, *25* (3), 423–430. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00549-0).
- (148) Park, K. D.; Kim, Y. S.; Han, D. K.; Kim, Y. H.; Lee, E. H. B.; Suh, H.; Choi, K. S. Bacterial Adhesion on PEG Modified Polyurethane Surfaces. *Biomaterials* **1998**, *19* (7), 851–859. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00245-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00245-7).
- (149) Aksoy, A. E.; Hasirci, V.; Hasirci, N. Surface Modification of Polyurethanes with Covalent Immobilization of Heparin. *Macromol. Symp.* **2008**, *269* (1), 145–153. <https://doi.org/10.1002/masy.200850918>.
- (150) Sabzi, M.; Mirabedini, S. M.; Zohuriaan-Mehr, J.; Atai, M. Surface Modification of TiO₂ Nano-Particles with Silane Coupling Agent and Investigation of Its Effect on the Properties of Polyurethane Composite Coating. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *65* (2), 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.006>.

- (151) Lin, J.-C.; Wu, C.-H. Surface Characterization and Platelet Adhesion Studies on Polyurethane Surface Immobilized with C60. *Biomaterials* **1999**, *20* (17), 1613–1620. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00068-X).
- (152) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (153) Hu, Z.-C.; Korus, Roger A.; Stormo, Keith E. Characterization of Immobilized Enzymes in Polyurethane Foams in a Dynamic Bed Reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *39* (3). <https://doi.org/10.1007/BF00192080>.
- (154) Meldrum, N. U.; Roughton, F. J. W. Carbonic Anhydrase. Its Preparation and Properties. *J. Physiol.* **1933**, *80* (2), 113–142. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1933.sp003077>.
- (155) Stormo, K. E. Dynamic Bed Reactor. US5531897A, July 2, 1996.
- (156) Lefebvre, L. Développement et caractérisation de mousses cellulaires élastomères pour l'intensification des procédés. phdthesis, Université de Lyon, 2019.
- (157) Lefebvre, L.; Agusti, G.; Bouzeggane, A.; Edouard, D. Adsorption of Dye with Carbon Media Supported on Polyurethane Open Cell Foam. *Catal. Today* **2018**, *301*, 98–103.
- (158) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Mao, X.; Ponzio, F.; Agusti, G.; Vigier-Carrière, C.; Ball, V.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Borohydride-Functionalized Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as a Reusable Soft Structured Material for Reduction Reactions: Application to the Removal of a Dye. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2019**, *38* (2), 329–335.
- (159) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.

Chapitre II. Fonctionnalisation bio-
inspirée de la surface d'une mousse à
cellule ouverte en polyuréthane par
synthèse d'un film de Polydopamine

II.1 Introduction

II.1.1 Mécanisme de bio-adhésion des moules marines

Les moules marines tels que la *Mytilus Edulis* (Figure 1) sont capables de s'accrocher de manière robuste sur une large gamme de supports en immersion dans une solution aqueuse, même en conditions peu hospitalières (houles, marées, ...) Cela est possible grâce à son « pied », organe en contact avec le support et relié à un réseau de filaments. Ces filaments, sécrétés par leur glande byssale, possèdent des extrémités très adhésives.¹ Ces propriétés adhésives viennent de la polymérisation de scléroprotéines polyphénoliques. Ce procédé nommé « Curing » ou « Hardening » est possible grâce à la présence de molécules portant une fonction catéchol et/ou de catéchol oxydases.² Les filaments bissaux présentent de fortes concentrations en collagène, en protéines polyphénoliques, en tyrosine et en catéchol oxydase.³⁻⁵ La tyrosine est un acide aminé dont l'hydroxylation par une enzyme polyphénoloxydase (la tyrosinase) donne la 3,4-Dihydroxy-L-phénylalanine (DOPA).⁶ La DOPA possède un groupe catéchol capable de s'oxyder en quinone, plus réactif et responsable de la stabilité de l'adhésion en milieu aqueux.^{7,8} Lorsque la DOPA forme des complexes avec des ions métalliques tels que Fe^{3+} , Mn^{3+} , elle permet l'accroche sur des minéraux ou céramiques (roche, verre).⁹ L'accroche des moules marines dépend également de nombreux paramètres environnementaux tels que la salinité, la température et le pH de l'eau, la nature du substrat ainsi que des facteurs biologiques (âge et le métabolisme du mollusque).³⁻⁵ Ces facteurs biologiques contrôlent la sécrétion de protéines polyphénoliques adhésives spécifiques aux filaments bissaux de la moule connues sous la dénomination Mefp (*Mytilus Edulis Foot Protein*). Aujourd'hui, six types de Mefp (Mefp-1 à Mefp-6) dérivées de la DOPA, ont été identifiées dans le byssus des *Mytilus Edulis*.^{10,11}



Figure 3: Moule marine (*Mytilus Edulis*) accrochée à un support

II.1.2 Fonctionnalisation de surfaces Bio-inspirée par les moules marines

La DOPA des protéines Mefp a bien été identifiée comme étant responsable des propriétés adhésives des moules marines.^{7,8,12} Dès lors, de nombreuses études ont porté sur ses dérivés comme molécules d'intérêt pour le traitement de surfaces. Dès 1998, les travaux de Yu et co-auteurs ont permis de mettre en exergue le pouvoir adhésif d'une gamme de polymères dérivés de la DOPA et de la L-Lysine. La formation d'un réseau polymérique réticulé a été observée en surface de divers substrats (Aluminium, verre, acier ou matières plastiques) par ajout d'un oxydant (O_2 , tyrosinase, H_2O_2 ou IO_4^-).⁷ De nouvelles stratégies de greffage de fonctions chimiques ont émergé comme le montrent les travaux de Statz et al., portant sur la synthèse d'un polymère anti-souillure bifonctionnel.¹³ Ce polymère consiste en une combinaison covalente d'un peptide adhésif bio inspiré de la Mefp-5 des moules marines et d'un peptide anti-souillure. D'autres chercheurs ont utilisé la dopamine (DA) comme agent liant pour le greffage de fonctions chimiques spécifiques à la surface de particules de ferrite magnétiques.¹⁴ L'utilisation de DA est plus avantageuse car se fait sans modification des propriétés magnétiques de la ferrite et est également plus modulable. De plus, elle permet une accroche quasi irréversible sur les oxydes métalliques grâce à sa fonction catéchol capable de se lier aux sites métalliques lacunaires présents en surface.¹⁵ L'étude approfondie des mécanismes d'accroche de la DOPA ont permis de mettre en avant l'effet de l'oxydation de la molécule sur ses propriétés adhésives. En effet, l'oxydation du groupement catéchol en quinone se fait en milieu alcalin. La DOPA sous forme de quinone se réticule ensuite avec d'autres protéines adhésives via des réactions de couplage carbone-carbone ou additions de type Michael formant des polycatéchols ou polyquinones. Ces espèces sont également liées de manière covalente au support qu'il soit organique ou inorganique.¹⁶

Basés sur ces études, Messersmith et al. ont publié dans *Science* une méthode simple et innovante de modification de surface utilisant la dopamine (DA) comme protéine précurseur. En effet, la DA est une catécholamine dérivée de la DOPA. La DA a également l'avantage d'être une molécule simple, disponible commercialement et relativement peu chère. Elle polymérise spontanément en polydopamine (PDA) par auto oxydation à température ambiante (Figure 4). La PDA obtenue est donc considérée comme un bio-polymère qui se caractérise par un film brun qui peut se fixer sur des solides immergés à température ambiante pendant 24 h dans une solution aqueuse de DA tamponnée à pH 8,5.¹⁷ Cette méthode standard de dépôt par dip-coating utilise l'oxygène dissout en solution aqueuse à température ambiante et pression atmosphérique comme agent oxydant. La modification de surface par dépôt de PDA est possible sur une très large gamme de substrats :

- Les polymères naturels (cellulose, soie)^{18,19} comme artificiels (Polystyrène, Polypropylène, Polyuréthane, Polyvinylalcool, Nylon) y compris le Téflon (Polytétrafluoroéthylène, PTFE) sous forme de membranes, nanofibres ou microtubes.^{17,20-22}
- Les matières carbonées (oxyde de graphène, nanotubes de carbones, diamant).²³⁻²⁵
- Les oxydes métalliques (SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Al_2O_3) sous forme de particules et nanoparticules.^{17,26-28}
- Les nano et micro particules métalliques (acier, Fe, Pd, Ag, Cu, Al).^{17,29-31}
- Les minéraux cristallins (hydroxyapatite, mica, quartz).^{17,29,32}
- Des microorganismes (Virus, Bactéries).³³
- Des hydrogels.³⁴

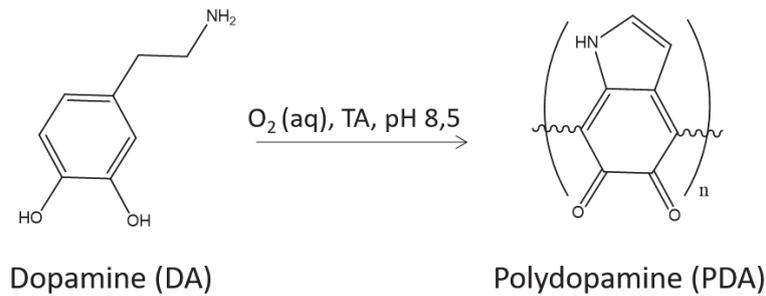


Figure 4: Polymérisation oxydante de la dopamine en polydopamine et structures chimiques.

Par la suite, de nombreuses études ont porté sur l'optimisation de cette méthode de dépôt, visant essentiellement à mieux contrôler la formation du film de PDA. Ainsi, le dépôt de polydopamine peut également se faire par spray,³⁵ par électropolymérisation,³⁶ par synthèse hydrothermale à pH acide³⁷ et par synthèse sous rayonnement UV³⁸ ou microondes³⁹. La méthode standard d'auto oxydation de DA par dip-coating fait intervenir une quantité limitée de O₂ fixée par l'équilibre thermodynamique de dissolution du gaz en solution aqueuse. Par conséquent, l'épaisseur du film de PDA est généralement limitée (20 - 50 nm en 24 h). L'utilisation d'un oxydant chimique inorganique a pour principal avantage de permettre le dépôt de films plus épais et un meilleur contrôle de la réaction d'oxydation de la DA. L'Ammonium Peroxodisulfate ((NH₄)₂S₂O₈) et le sulfate de cuivre (CuSO₄), et ont été largement étudiés.^{22,40-42} Le Périodate de Sodium (NaIO₄) est l'oxydant chimique le plus utilisé en dip-coating. En effet, la présence de NaIO₄ en concentration inférieures à 30 mM permet une synthèse plus rapide et des dépôts de PDA, plus homogènes et plus épais (65 nm en 1 h).⁴⁰ L'ajout d'un bio-catalyseur comme les laccases augmente également la vitesse de polymérisation de la DA à pH légèrement acide (pH 6).⁴³ D'autres paramètres tels que la concentration en DA, la nature du tampon, le pH et la présence d'ions métalliques en solution peuvent impacter la synthèse du film de PDA et ses propriétés finales.⁴⁴⁻⁴⁶

II.1.3 Structure de la Polydopamine

Comme mentionné précédemment, la PDA est formée par polymérisation auto oxydante d'une solution de DA à pH alcalin et à température ambiante. Cette technique de modification de surface, simple, et éco-responsable (synthèse en conditions dites douces ou vertes) est possible pour de nombreux supports. Cette polyvalence rend cette fonctionnalisation intéressante pour différents domaines scientifiques. Cependant, le

mécanisme de polymérisation et la structure finale de la PDA ne sont pas encore clairement élucidés. La seule certitude réside dans l'amorçage du processus de polymérisation de la DA. La polymérisation débiterait par l'oxydation de la DA en dopamine-quinone par l'oxygène dissout en solution à pH basique. Cela est confirmé par le fait qu'aucune réaction n'est observée en condition anaérobie. La dopamine-quinone se transforme ensuite en 5,6-dihydroxyindole (DHI) par réaction de cyclisation nucléophile intramoléculaire. La formation de ces deux intermédiaires réactionnels est à la base de la plupart des postulats. La présence de groupements catéchol, amine, quinone et indole dans les chaînes macromoléculaires de la PDA est communément admise. Les divergences proviennent du mode de coordination des oligomères au sein de l'hétéropolymère. On distingue deux approches théoriques. La première considère que la PDA est composée d'oligomères catéchol-amine-quinone-indole liés de manière covalente par oxydation du DHI. Le seconde postule que la PDA est un assemblage de ces oligomères coordonnés par des interactions faibles (liaisons hydrogène et π - π stacking).⁴⁶⁻⁵²

D'autres hypothèses font intervenir à la fois des liaisons covalentes et non covalentes dans la coordination des oligomères.⁵³ La recherche dans ce domaine est encore très active. De nombreux chemins réactionnels sont proposés sans qu'aucun consensus ne soit encore établi. **Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous intéresserons pas à établir les processus clefs dans sa synthèse et sa structure mais aux techniques disponibles de fonctionnalisation par la PDA et aux différentes applications possibles, notamment en catalyse.**

II.1.4 Fonctionnalisation de surface par la Polydopamine et applications

Bien que la structure de la PDA n'a pas encore été élucidé, la technique de modification de surface par dépôt de PDA ouvre des perspectives d'applications très intéressantes. En plus d'être une solution polyvalente et robuste pour l'adhésion sur divers types de support, la PDA est également une plateforme pour le greffage de fonctions chimiques. D'une part, la PDA peut être un ciment pour l'élaboration de matériaux composites. D'autre part, elle apporte au support original sa réactivité de surface grâce, entre autre, à son groupement catéchol. La fonctionnalisation des supports via dépôt de PDA peut se faire selon trois stratégies.

- La première consiste en une post-fonctionnalisation du support après l'étape de dépôt de PDA. Lors de cette seconde étape de traitement du support@PDA, il est possible de greffer des groupements thiol et amine par additions de Michael ou de bases de Schiff sur le film de PDA déposé.^{17,54} Les groupements catéchol (rédox) étant en équilibre oxydo-réducteur avec les fonctions quinones, la PDA est capable de réduire *in situ* certains ions métalliques sans ajout d'un agent réducteur externe et sans électrodéposition.^{17,55} Grâce à ses propriétés redox, le film de PDA peut-être le siège de transferts d'électrons et agit dans certaines conditions comme un médiateur redox⁵⁶⁻⁵⁸ ou photo-initiateur de polymérisation lorsqu'il est exposé aux rayonnements UV²⁹. La PDA est également capable de donner des interactions faibles avec des molécules d'intérêt permettant leur adsorption en surface du support.⁵⁹
- La seconde méthode est la co-fonctionnalisation qui implique la fonctionnalisation du film de PDA pendant sa formation sur le support. Les molécules et/ou additifs sont ajoutés à la solution initiale de DA. Ces additifs sont alors inclus dans le film de PDA via des liaisons covalentes ou non covalentes. Ce procédé a déjà été appliqué pour le greffage de fonctions amines,⁶⁰ thiol,⁶¹ carboxyl,⁶² des silanes⁶³ ou pour l'inclusion de polymères tels que le dextran.⁶⁴ L'ajout de tels additifs conduit à la synthèse de films de PDA hybrides avec des morphologies et propriétés différentes de celles du film standard.
- La troisième technique est la pré-fonctionnalisation qui consiste à fonctionnaliser le groupement phénol de la DA avant sa polymérisation en PDA. Le monomère en résultant présente à la fois les propriétés adhésives de la DA et celle conférée par la fonction chimique greffée. Ainsi, en greffant des atomes initiateurs de polymérisation radicalaire (Atom-Transfer Radical Polymerisation, ATRP) à la DA par pré-fonctionnalisation, il est possible d'opérer le greffage d'un polymère généré *in situ* par polymérisation radicalaire en surface du support.⁶⁵

Au vu, de ces études, il est à noter que la PDA offre une solution polyvalente et simple à mettre en œuvre pour la modification/fonctionnalisation de surface. Les applications concernent le domaine médical (car la PDA est bio-compatible),⁶⁶⁻⁶⁹ la synthèse de surfaces antimicrobiennes et de matériaux antiallure,⁵⁹ le traitement ignifugeant de mousses

polyuréthanes,⁷⁰ des applications en électrochimie (la PDA est appliquée sur des membranes de batterie Li-ions, comme électrolyte ou comme matériau pour les cathodes).^{57,71,72} La fonctionnalisation de support via la PDA est également intéressante en traitement des eaux. D'une part, la PDA rend possible le dépôt de nanoparticules d'oxydes métalliques (Fe_3O_4 , SiO_2) ou fonctions organiques (n-dodecyl-mercaptan) conférant au matériau des propriétés superhydrophobes efficaces pour la séparation eau/huiles.^{11,73} D'autre part, le dépôt de photocatalyseurs ou de matériaux adsorbants permet la neutralisation de polluants organiques solubles dans l'eau.^{55,74,75} Grâce à ses propriétés de médiateur redox, il est possible d'accélérer certaines réactions d'oxydoréduction telles que la réduction du bleu de méthylène, sans ajout de catalyseurs.^{55,56} Enfin, la PDA permet une technique innovante de fonctionnalisation de support pour des catalyseurs hétérogènes comme le montre Munirathinam et co-auteurs avec les catalyseurs CoMoS d'hydrotraitement de produits pétroliers.^{76,77} Elle convient parfaitement à l'immobilisation d'enzymes.⁷⁸⁻⁸⁰

II.1.5 Propriétés électrochimiques de la polydopamine et applications

II.1.5.1 Médiateur Rédox

Dès 2007, PDA est révélée comme matériau d'intérêt pour ses propriétés adhésives mais également pour ses propriétés électrochimiques. Ces propriétés découlent de l'équilibre électrochimique entre la forme catéchol, semi-quinone et quinone de la PDA.¹⁷ Cette caractéristique fait de la PDA une interface intéressante pour le transfert d'électrons. Celle-ci intervient donc dans le domaine de l'électrochimie allant des biocapteurs/photocapteurs aux piles à combustibles et batteries pour la production d'énergie électrique.

Park et co-auteurs ont exploité la PDA comme photocatalyseur pour la photosynthèse, réaction de couplages à deux électrons. La photosynthèse se fait par des transferts d'électrons entre un centre générateur d'oxygène et la chlorophylle via des espèces riches en fonctions quinone. La PDA déposée à la surface de nanotubes de carbone permet de mimer le photosystème naturel impliqué dans le procédé de photosynthèse.⁸¹

La PDA est aussi étudiée en tant qu'immunocapteur et biocapteur.^{82,83} Après avoir enduit une bactérie (*S. Xiamenensis*) par PDA, Liu et co-auteur démontrent le potentiel du biopolymère comme médiateur rédox insoluble et biocompatible pour le transfert

d'électrons extracellulaire.⁸⁴ Dans ce contexte, la PDA intervient comme matériau semi-conducteur pour accélérer les transferts électroniques au sein de piles à combustibles microbiennes.^{85,86}

Couplée à des matériaux carbonés conducteurs tels que les nanotubes de carbone, elle permet d'augmenter la densité de courant dans les piles à combustible par oxydation du méthanol. L'électrocatalyseur Pt⁰-PDA/CNT alors utilisé, présente une meilleure surface spécifique électrochimique active (ESCA) et contribue à une meilleure stabilité de la pile.⁸⁷ Les propriétés électrochimiques de la PDA sont également utilisées pour optimiser la production d'énergie électrique via batteries Li-ions. Ainsi la PDA à la surface d'une cathode de batterie Li-O₂ sert de film de protection contre la corrosion de l'électrode et permet de réduire le potentiel électrique total du dispositif.^{88,89}

II.1.5.2 Synthèse in situ de nanoparticules métalliques

Découlant des propriétés électrochimiques de la PDA, une méthode innovante de synthèse de nanoparticules a émergé. Simple et peu énergivore, cette méthode consiste à réduire des ions métalliques directement sur la PDA en post-fonctionnalisation en utilisant uniquement son potentiel électrique de surface. Ceci est possible grâce à la présence de groupements catéchol non oxydés. Cette particularité de la PDA est dès lors mise en avant par Lee et co-auteur en 2007. Ceux-ci réalisent la réduction spontanée et à température ambiante de nanoparticules Ag (0) et Cu (0) sur les substrats enduits de PDA par simple dip-coating. Les supports avec leur film de PDA sont immergés dans le nitrate d'argent et le chlorure de cuivre, leurs solutions ioniques respectives, sans dépôt électrolytique ou ajout d'un agent réducteur externe.¹⁷ Cette technique est largement employée pour la préparation de catalyseurs métalliques supportés car présente de nombreux avantages : *i)* la PDA sert de film adhésif empêchant l'agglomération des nanoparticules métalliques supportées. Ce type de post-traitement garanti d'ailleurs le greffage durable de la phase active sur le film de PDA ; *ii)* la PDA peut promouvoir l'activité catalytique de ces nanoparticules ou contribuer à leur stabilité. Ainsi, Lefebvre et co-auteur ont observé une réactivation partielle des nanoparticules d'Ag supportées sur mousse en polyuréthane enduite de PDA après une exposition de six jours à température ambiante sous air⁵⁵ ; *iii)* la PDA peut elle-même présenter une activité intrinsèque, en l'absence de catalyseurs métalliques.^{55,90}

Néanmoins cette technique de synthèse de nanoparticules métalliques sur PDA n'est applicable qu'à une gamme limitée de métaux. En effet, les groupement catéchol de la PDA ont un faible pouvoir réducteur. Le potentiel rédox de la PDA est environ + 0,3 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et ne pourrait excéder +0,5 V à pH 7.^{91,92} Les couples rédox pour lesquels cette méthode a été validée et les références correspondantes sont précisés Tableau 1.⁹³

Tableau 1: Potentiels Redox Standards de couples oxydoréducteurs d'ions métalliques pouvant être réduits *in situ* par un film de PDA ou des particules de PDA

Couple Rédox	Potentiel redox standard (/ESH) en volt	Référence
$[\text{PtCl}_6]^{2-}/\text{Pt}^0$	+ 1,41	94
$\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$	+1,0	95,96
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$	+ 0,99	97
Ag^+/Ag^0	+ 0,80	17,55
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	+ 0,34	17

Même si elle ne peut réduire seule *in situ* les ions métalliques dont le potentiel redox est supérieur, la PDA peut faire office de ligand organique et chélate certains ions métalliques. Lefèbvre et co-auteurs arrivent ainsi à greffer entre 2 et 2,5% m/m de NaBH_4 sur PDA synthétisée en présence de NaIO_4 sur mousse à cellule ouverte en polyuréthane. Le solide en résultant exhibe une meilleure activité que la mousse avec PDA seule pour la réduction du bleu de méthylène.⁹⁸ Mia et co-auteurs ont préparé des fibres de soie enduites de PDA sur lesquelles ont été complexés du Fer pour la dégradation de polluants organiques hydrosolubles. La complexation se fait par co- et post-fonctionnalisation. L'espèce active serait un complexe de Fe(+II) capable de générer des radicaux en contact avec H_2O_2 pour l'oxydation du bleu de méthylène.⁹⁹ Des optimisations de cette méthode de dépôt de nanoparticules métalliques sur PDA par réduction *in situ* ont été parallèlement développées. Par exemple, la modification de surface des particules de PDA (Self Assembled Monolayer-modified PDA, SAM-PDA) par ajout d'un thioalcanes avec une fonction acide carboxylique terminale mène à un meilleur contrôle des charges de surface de la particule ce qui permet le greffage de nanoparticules de Pd^0 plus fine et mieux dispersées.¹⁰⁰ Combinée aux propriétés redox de la PDA, l'utilisation d'un agent réducteur tel que NaBH_4 en présence

d'une solution de Pd^{2+} permet également la synthèse de nanoparticules de Pd^0 supportées.¹⁰¹

II.1.6 Dépôt de Polydopamine sur mousse en polyuréthane pour la catalyse hétérogène

Comme mentionné au Chapitre I, la mise en œuvre du Réacteur à Lit Élastique (EBR) nécessite un matériau poreux et élastomère comme support catalytique structuré. Les mousses cellulaires souples en polyuréthane (OCPUF) sont des candidates intéressantes pour cette application à condition de pouvoir y déposer un catalyseur hétérogène actif. Comme démontré par Lee et co-auteurs, le dépôt de PDA est applicable sur polyuréthane.¹⁷ Cette technique a été brevetée pour la fonctionnalisation de surface des mousses à cellules ouvertes en polyuréthane par dépôt d'un catalyseur.¹⁰² Le matériau résultant, une mousse à cellule ouverte en polyuréthane enduite de polydopamine (notée OCPUF@PDA) est un matériau polyvalent qui peut être fonctionnalisé par divers types de catalyseurs hétérogènes. L'originalité de ce travail est démontrée par Pardieu et al. qui montrent que les propriétés élastiques de la mousse polyuréthane originale ne sont pas affectées ni par la synthèse du film de PDA en surface, ni par le dépôt de particules actives de TiO₂. En effet, les tests de fatigue montrent une bonne tenue mécanique du matériau après fonctionnalisation.⁷⁴ Les mousses OCPUF@PDA présentent des résultats intéressants pour le dépôt de microparticules et nanoparticules commerciales que ce soit des oxydes métalliques (TiO₂) ou particules carbonées (Charbon actif et nanotubes de carbone).^{74,75} Les propriétés rédox de la PDA ont été utilisées pour le greffage de nanoparticules d'argent sur OCPUF@PDA par réduction in situ, sans ajout d'agents réducteurs.⁵⁵ Ces propriétés redox ont également servi pour la chélation de NaBH₄, agent réducteur pour la neutralisation du bleu de méthylène.⁹⁸ Récemment, Ait-Khouya et co-auteurs ont réalisé un greffage covalent d'un complexe organique (DMAP) sur OCPUF@PDA.¹⁰³ Pour compléter ces études, l'immobilisation d'enzymes ou de phases actives commerciales supportées (support Al₂O₃, par exemple) est nécessaire pour généraliser cette approche et élargir le champ d'application de ces nouveaux catalyseurs élastiques (OCPUF@PDA). Dans ce contexte, **l'approfondissement de la technique de dépôt de microparticules actives commerciales et de réduction in situ de nanoparticules métalliques sur OCPUF@PDA ainsi qu'une étude préliminaire du potentiel de ces supports pour la catalyse enzymatique sera développée au cours de cette thèse.**

Dans la suite de ce chapitre nous allons décrire la méthode de modification de surface des mousses à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF, Figure 3) employées durant la thèse.

Comme développé précédemment, cette méthode fait appel à l'enduction par dip-coating des mousses par un film fin de PDA par polymérisation auto-oxydante d'une solution aqueuse de DA à température ambiante. L'effet de la nature de l'oxydant sera étudié ainsi que la stabilité chimique en solution aqueuse de la PDA résultante. La capacité du film à résister en présence de solution pH basiques sera évaluée car les applications visées au cours de la thèse font intervenir des réactions chimiques à pH moyennement à fortement alcalins.

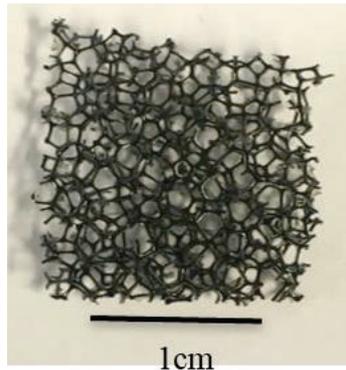


Figure 5: Mousse à Cellule Ouverte en Polyuréthane (OCPUF) utilisée durant cette thèse

II.2 Matériel et méthodes

II.2.1 Matériel

Les réactifs commerciaux sont utilisés tels quels. Le Chlorhydrate de de Dopamine, le Tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS), l'acétate de sodium sont fournis par Alfa Aesar. Le périodate de sodium, l'hydroxyde de sodium, le peroxyde d'hydrogène (30 % v/v dans l'eau), le chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \geq 97\%$) et l'acide chloridrique (HCl, 37%) proviennent de Sigma Aldrich. Le sulfate de cuivre provient de Acros Organics (Fisher Scientific). L'éthanol 96% et éthanol absolu viennent de VWR. Les solutions sont préparées à partir d'eau déionisée purifiée par système de purification de l'eau Synergy® (Millipore). Les mousses à cellules ouvertes en polyuréthane sont achetées chez FoamPartner. Les caractéristiques de ces mousses sont les suivantes : taille moyenne des brins : 220 μm ; taille moyenne des fenêtres : 780 μm ; taille moyenne des cellules : 2500 μm ; densité 0,027 – 0,033, porosité : 0,94 – 0,97. Des échantillons de mousse de 7 cm^3 (194 $\text{mg} \pm 21 \text{mg}$) sont découpés et lavés en solvant Eau/Ethanol (2 : 1), 1h sous agitation magnétique (300 rpm) à température ambiante puis séchés à 70 °C.

II.2.2 Méthodes de caractérisation

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est effectuée par un microscope Hitachi S800 FEG au Centre Technologique des Microstructures (CTμ) de l'Université de Lyon. Les échantillons de OCPUF et OCPUF@PDA sont déposés sur un support lisse en acier et enduit sous vide par pulvérisation cathodique au platine. Les échantillons sont observés en MEB sous une tension d'accélération de 15 kV. L'analyse élémentaire est effectuée par détecteur à analyse en énergie dispersive (EDS-SDD, SAMx) avec une surface active de 30 mm². La spectroscopie photo électronique par rayon X (XPS) est réalisée par la Plateforme Analytique de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178) à Strasbourg. Les spectres sont récoltés par VGMultilabESCA300 (Thermo Fischer) sous ultra vide. La ligne de base est soustraite du spectre, la calibration est effectuée par du carbone à 284,8 V et les données sont traitées par le logiciel CASAXPS version 2.3.15. L'analyse infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform InfaRed spectroscopy, ATR-FTIR) est réalisée à l'aide d'un appareil IS50 Thermo Scientific. Les spectres UV-visible sont obtenu à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu UV1800.

II.2.3 Préparation de mousses en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine par dip-coating

La méthode de dip-coating utilisée s'inspire des travaux de Lee et co-auteurs. La procédure générale consiste à incuber les mousses dans une solution aqueuse tamponnée de dopamine (2 mg/mL, 10,6 mM) à température ambiante et sous agitation magnétique (300 rpm). Ensuite, les mousses sont séchées sous vide (100 à 200 mbar) à 70 °C pendant 3 à 4 h, suivi de trois lavages à l'eau déionisée pendant 10 min à température ambiante et sous agitation magnétique (300 rpm). Enfin, les mousses sont passées aux ultrasons (40 kHz, 600 W, 30 °C) pendant 5 min et séchées sous vide à 70 °C. La masse du dépôt de PDA est estimée par bilan massique. Les mousses sont donc pesées grâce à une balance de précision avant et après cette procédure. L'enduction de PDA est effectuée en présence ou non d'un oxydant chimique ou d'un initiateur de polymérisation, en solvant aqueux ou organique. Les oxydants chimiques étudiés sont NaIO₄ et CuSO₄. L'introduction de H₂O₂ comme initiateur de polymérisation et le rôle de l'eau sont étudiés. L'effet de ces différents paramètres sur la morphologie et les propriétés du dépôt de PDA sur mousse à cellule ouverte en

polyuréthane (OCPUF) est observé. Plus précisément, la stabilité des dépôts de PDA obtenus est testée en solutions aqueuses alcalines. Les résultats observés dans ces différentes configurations seront comparés à ceux obtenus par la méthode de dip-coating standard.

II.2.3.1 Méthode Standard

Le protocole standard de préparation des mousses OCPUF@PDA est inspirée des travaux précurseurs de Lee et collaborateurs.¹⁷ Une solution tampon TRIS-HCl (10 mM) à pH 8,5 est préparée par ajout d'une poudre de TRIS dans l'eau déionisée. Le pH est ajusté par ajout goutte à goutte d'une solution d'HCl (1 M). Puis la poudre de dopamine est ajoutée. Les mousses sont incubées dans cette solution durant 40 min ou 24 h, séchées puis lavées. Les solides obtenus par méthode standard sont notés OCPUF@PDA(TRIS).

II.2.3.2 Dépôt de polydopamine en présence de périodate de sodium (NaIO_4)

Une solution tampon acétate de sodium (50 mM) à pH 5 est préparée par ajout d'une poudre d'acétate de sodium dans l'eau déionisée. Le pH est ajusté par ajout goutte à goutte d'une solution d'HCl (1 M). La poudre de NaIO_4 est ajoutée (20 mM) suivie de la dopamine.⁴⁰ Les mousses y sont ensuite incubées durant 40 min ou 24 h, séchées puis lavées. Les solides obtenus par cette méthode sont notés OCPUF@PDA(NaIO_4).

II.2.3.3 Dépôt de polydopamine en présence de sulfate de cuivre (CuSO_4)

Une solution tampon acétate de sodium (50 mM) à pH 5 est préparée par ajout d'une poudre d'acétate de sodium dans l'eau déionisée. Le pH est ajusté par ajout goutte à goutte d'HCl (1 M). Une poudre de CuSO_4 (5 ou 20 mM) est ajoutée suivie de la poudre de dopamine.^{40,41} Les mousses sont incubées 40 min ou 24 h en solution, séchées puis lavées. Les solides ainsi obtenus sont notés OCPUF@PDA(CuSO_4).

II.2.3.4 Dépôt de polydopamine en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme initiateur de polymérisation

Afin d'étudier l'effet d'un initiateur de polymérisation radicalaire, une solution de peroxyde d'hydrogène (19,6 mM) est ajoutée à la solution tamponnée de dopamine (2 mg/mL) durant l'étape de dip-coating des mousses OCPUF par PDA.⁴² Les mousses y sont laissées 40 min à

température ambiante et sous agitation magnétique (300 rpm). Cette procédure est appliquée avec ou sans oxydant chimique (i. e. en présence ou non de CuSO_4 ou NaIO_4).

II.2.4 Préparation d'une poudre de polydopamine

La poudre de polydopamine est préparée selon la procédure suivante. Une solution tampon d'acétate de sodium (50 mM) à pH 5 est préparée, puis de NaIO_4 (20 mM) et la dopamine (2 mg/mL) sont ajoutés. La solution est laissée sous agitation magnétique (300 rpm) pendant 24 h à température ambiante. Il se forme alors une suspension brunâtre contenant des agglomérats de particules de PDA de tailles différentes. Les particules de PDA sont séparées de la solution par centrifugation (10 min, 7000 rpm), lavées trois fois avec un solvant eau/éthanol (1 :1) puis une fois avec de l'éthanol seul. Les particules sont enfin séchées à 70 °C, broyées puis tamisées à 40 μm . Les particules de PDA ainsi préparées sont notées PDA(NaIO_4)

II.2.5 Traitement du film de polydopamine par les ions Fe(+III)

Selon les travaux de Kim et co-auteurs, le dépôt de PDA peut être traité par une solution de chlorure de fer FeCl_3 afin d'augmenter sa résistance en milieu très alcalin.¹⁰⁴ Les mousses OCPUF@PDA(TRIS) sont donc immergées dans une solution d'éthanol (96%) contenant une du FeCl_3 à une concentration de 10 mM, pendant une heure et à température ambiante. Les mousses sont ensuite séchées sous vide (200 mbar) à 70 °C pendant 3 à 4 heures. Les échantillons ainsi traités sont notés OCPUF@PDA(TRIS)/Fe.

II.2.6 Test de stabilité du film de polydopamine en milieu aqueux en fonction du pH

La résistance chimique des films de PDA sur mousses OCPUF en solution aqueuse est testée pour des pH allant de 6 à 13. Les mousses OCPUF ou OCPUF@PDA sont plongées 1 h dans 60 mL d'une solution aqueuse tamponnée à pH 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 13 sous agitation magnétique et à température ambiante. La composition, le pH mesuré et la concentration des solutions utilisées sont spécifiés dans le Tableau 2. Les mousses sont ensuite séchées à 70 °C. Celles-ci sont ensuite passées deux fois au ultrasons (40 kHz, 600 W, 30 °C) à température ambiante pendant 10 min.

Tableau 2: Données sur les solutions utilisées pour le test de résistance au pH

pH	pH mesuré	solution	concentration (mM)
6	5,94	Acétate	10
7	6,99	TRIS	10
8	8,05	TRIS	10
9	9,08	TRIS	10
10	9,96	TRIS	10
11	10,99	NaOH	0,001
13	12,95	NaOH	0,1

II.3 Résultats et discussion

II.3.1 Caractérisation des mousses en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine

Les mousses notées OCPUF@PDA(TRIS), OCPUF@PDA(NaIO₄) et OCPUF@PDA(CuSO₄), préparées selon les trois méthodes décrites précédemment sont étudiées. Dans cette section, l'effet des différents paramètres opératoires pouvant impacter le dépôt de PDA sur ces mousses en polyuréthane est étudié. Les paramètres retenus sont la nature de l'oxydant et sa concentration dans le cas d'un oxydant chimique, le temps de synthèse par dip-coating du film PDA sur la mousse, et l'ajout ou non d'un initiateur de polymérisation.

II.3.1.1 Etude qualitative des dépôts de polydopamine sur mousse en polyuréthane

La polymérisation de la dopamine cause un changement de couleur de la solution aqueuse dans laquelle sont immergées les mousses. Comme reporté dans la littérature, la solution initialement transparente devient brunâtre. Il peut également y avoir des particules de polydopamine en suspension.^{17,40,42} Néanmoins, d'après les travaux de Bernsmann et al., ces particules ne sont pas responsables de la formation du film de PDA sur une surface solide, possible uniquement en présence de dopamine non oxydée.⁴¹ La surface de la mousse en polyuréthane devient brune suite au dépôt de polydopamine, en accord avec les observations de Lee et co-auteurs (C. f. Figure 6).^{17,74}

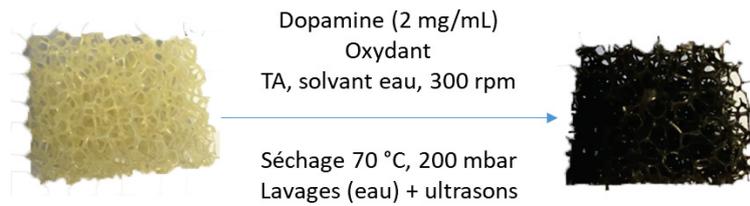


Figure 6 : Procédure générale de dépôt de polydopamine sur mousses brutes en polyuréthane (OCPUF)

La Figure 7 présente les images MEB des mousses en polyuréthane avant et après dépôt de polydopamine. La mousse en polyuréthane brute (c'est à dire sans film de PDA) présente des brins d'une longueur entre 1 à 1,5 mm (Figure 7A). La surface de ces brins en polyuréthane est totalement lisse. Suite au dépôt de PDA (Figure 5B), la surface de la mousse se couvre d'un film rugueux, réparti de manière assez homogène sur la surface des brins (Figure 7C, F, I). Selon la méthode de dépôt employée, la morphologie du film de PDA obtenu est différente. En effet, la PDA obtenu par méthode standard, se présente sous forme d'un film composé de micro agglomérats de nanoparticules sphériques de polydopamine (Figure 7D). Le film de PDA obtenu en présence de NaIO_4 s'organise en micro plaques de 30 à 100 μm et d'épaisseur nanométrique (Figure 7G). En présence de CuSO_4 , le film de PDA formé se compose également de micro plaques plus fines, autour de 5 μm de long (Figure 7J).

Les spectres EDX et XPS (Annexes 1 et 2) effectués sur les mousses OCPUF@PDA révèlent la présence de carbone, d'oxygène et d'azote sur le dépôt de PDA. D'après les spectres EDX des mousses, OCPUF@PDA(NaIO_4) ou OCPUF@PDA(CuSO_4) des traces de sodium, d'iode, ou de cuivre sont également présentes.

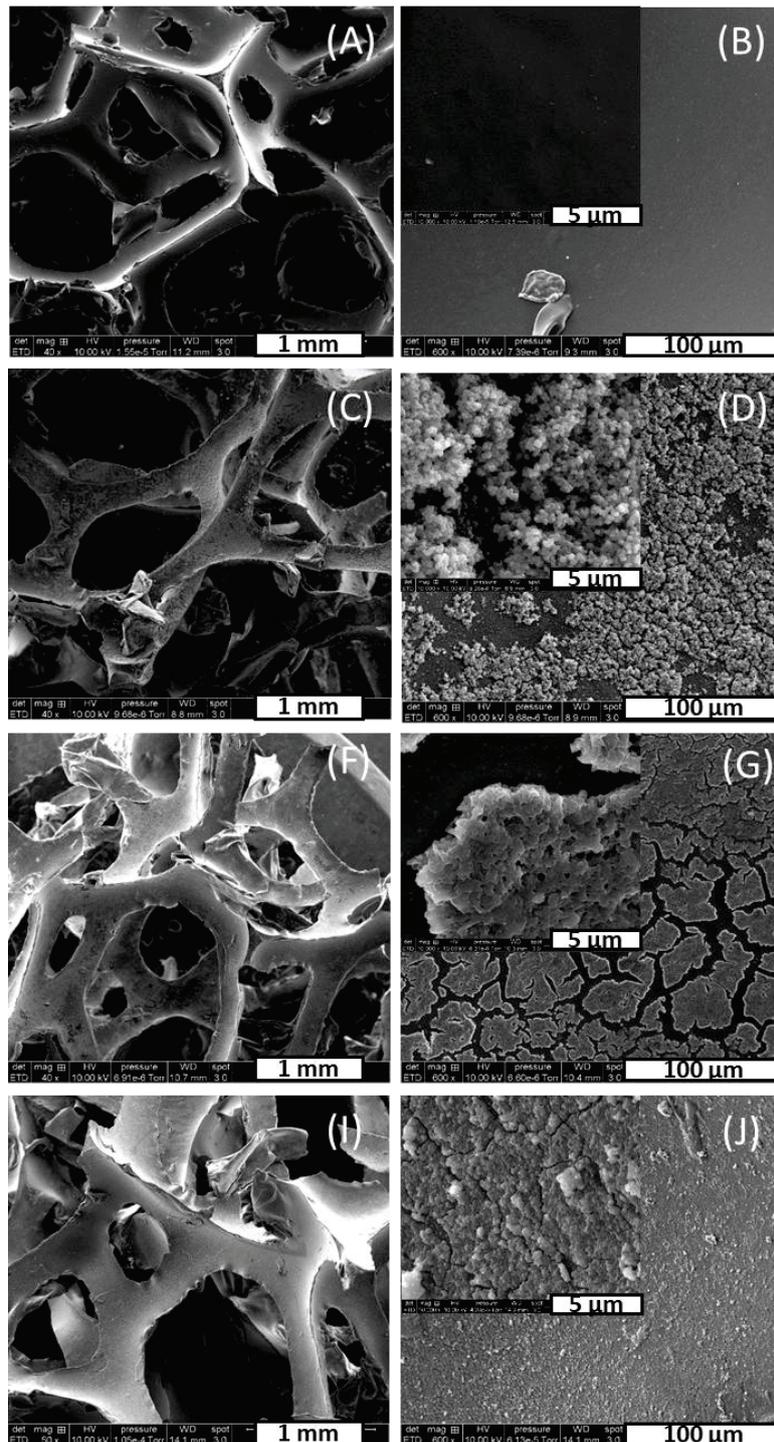


Figure 7 : Images MEB faible et fort grossissements des mousses (A)(B) OCPUF, (C)(D) OCPUF@PDA(TRIS), (F)(G) OCPUF@PDA(NaIO_4) et (I)(J) OCPUF@PDA(CuSO_4).

Les spectres ATR-FTIR des mousses en polyuréthane avant et après dépôt de PDA sont présentés Figure 8. Initialement, la mousse OCPUF présente les pics caractéristiques de la liaison uréthane (H-N-C=O) à savoir : 3300 cm^{-1} pour l'élongation de la liaison N-H, 1723 cm^{-1} pour l'élongation libre de la liaison C=O, et 1166 cm^{-1} pour l'amide tertiaire (C-N et

C=O).^{26,105-107} Les spectres des mousses OCPUF@PDA présentent une large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} caractéristique de la fonction catéchol de la PDA prouvant le dépôt du bio-polymère sur la surface du polyuréthane. Les pics caractéristiques des groupements indoles de la PDA (liaison N-H à 1524 cm^{-1} et liaison C-N à 1119 cm^{-1}) sont également visibles sur ces spectres.^{108,109} On note la présence d'un pic intense à 1720 cm^{-1} sur le spectre de OCPUF@PDA(NaIO_4) caractéristique des liaisons carbonyle/carboxy C=O qui est absente du spectre de OCPUF@PDA(TRIS). Ce résultat suggère une plus forte présence de groupements quinones et carboxylique et par conséquent, un état plus oxydé de la polydopamine lorsque celle-ci est préparée en présence de NaIO_4 .⁴⁰

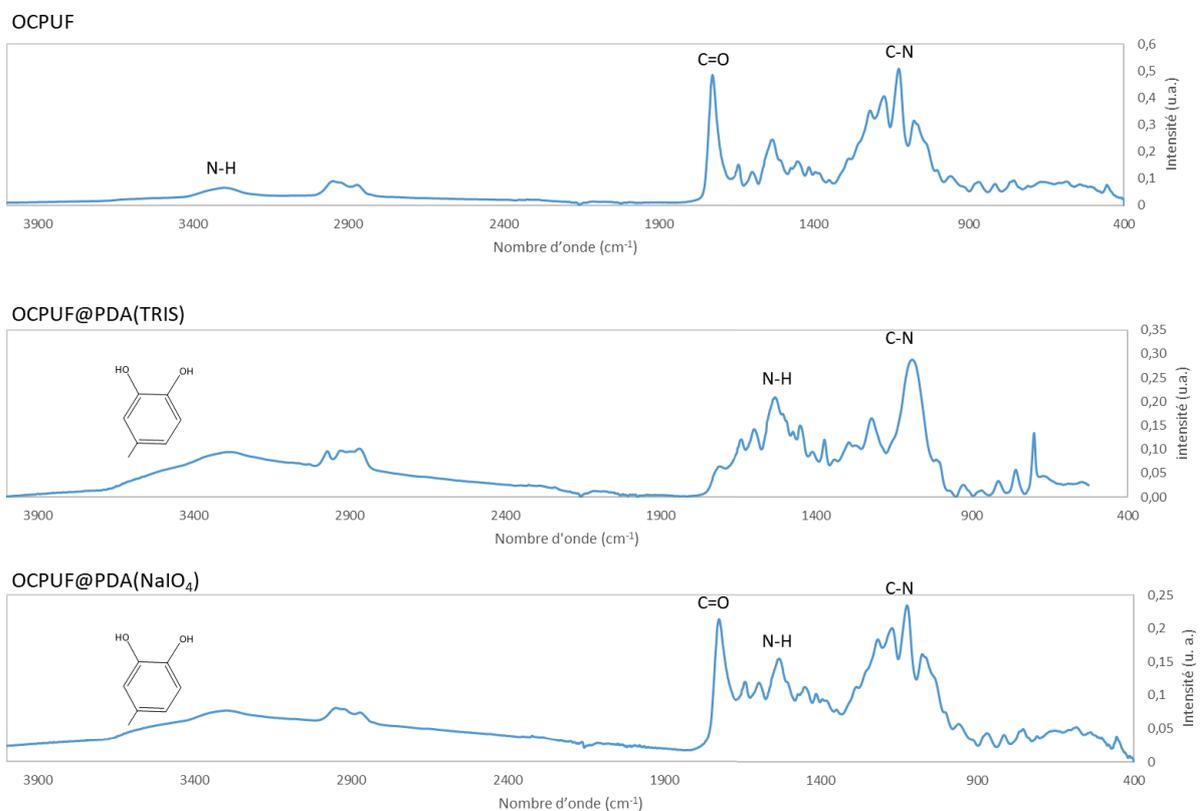


Figure 8 : Spectres FTIR-ATR des mousses OCPUF (dessus), OCPUF@PDA(TRIS) (milieu) et OCPUF@PDA(NaIO_4) (dessous).

II.3.1.2 Etude quantitative des dépôts de polydopamine sur mousse polyuréthane

Les quantités de PDA déposées sur mousses en polyuréthane ($203 \text{ mg} \pm 11\%$) sont obtenues par bilan massique à partir des pesées effectuées avant et après les étapes d'enduction de polydopamine, de lavage et de séchage des mousses. La Figure 9 présente les masses de PDA déposées en moyenne sur mousse en polyuréthane en fonction de différentes conditions

opératoires. Comme attendu, le temps d'immersion de la mousse (40 min ou 24 h) impacte considérablement les quantités de PDA déposées, quel que soit la nature de l'oxydant employé. En effet, le dépôt de PDA déposé en 40 min dans le cas d'une préparation en présence de O₂ (air), CuSO₄ (20 mM) et NaIO₄ (20 mM) représente respectivement 35, 21 et 30% de la masse de PDA déposée en 24 h. La vitesse de dépôt de PDA sur une surface solide n'est pas linéaire et sa cinétique peut être décrite par une fonction exponentielle décroissante donnée (Eq. 1), où $d(t)$, d_0 et d_{max} représentent l'épaisseur du film de PDA au temps t , initiale et maximale respectivement.⁴⁴ Par conséquent le dépôt de polydopamine pourrait bien avoir atteint un plateau avant la fin de la préparation (24 h d'immersion de la mousse). Ces observations sont en concordance avec les résultats publiés dans la littérature, affirmant que l'épaisseur maximale du film de PDA est atteinte au bout de 2 à 5 h avec une concentration initiale de dopamine de 2 mg/mL, en présence ou non d'un oxydant chimique.^{40,41,110}

$$d(t) = d_0 + d_{max} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Eq. 1}$$

Le second facteur majeur impactant le dépôt de polydopamine est l'oxydant employé (Voir Figure 9). En effet, d'après les résultats exposés Figure 9, la masse maximale de PDA pouvant être déposée en 24 h sur mousse en polyuréthane est la plus élevée en présence de NaIO₄ et la plus faible si O₂ (air) seul (« O₂/TRIS pH 8,5 ») est utilisé comme oxydant. Ces résultats sont cohérents avec la littérature affirmant que l'utilisation d'oxygène dissout en solution moyennement basique donne lieu à un dépôt de PDA dont l'épaisseur est limitée à 50 nm alors que celle-ci peut atteindre 60 voire 100 nm lorsque la PDA est préparée en présence de CuSO₄ et NaIO₄ respectivement.^{17,40-42} Par ailleurs, on note que le dépôt de PDA par oxydation de la dopamine est possible à pH légèrement acide (pH 5) en présence d'un oxydant chimique (CuSO₄ et NaIO₄). D'après la littérature, même si la réaction d'oxydation de la dopamine par O₂ est favorisée d'un point de vue thermodynamique, elle est cinétiquement limitée à pH acide.^{17,44} L'ajout d'un oxydant chimique permet donc d'augmenter la cinétique à pH acide. L'oxydant chimique permet également un meilleur contrôle de la vitesse de dépôt de PDA, par ajustement de sa concentration initiale. En effet, les masses de PDA obtenues en présence de CuSO₄ sur les mousses (Figure 9) montrent bien que, dans les mêmes conditions opératoires, il est possible de déposer deux fois plus de PDA

avec une concentration de 20 mM en 40 min qu'avec 5 mM de CuSO_4 (respectivement 2,33 et 0,88 mg en moyenne). On note également que la vitesse de dépôt de PDA en présence de CuSO_4 seul à pH 5 est la plus lente, comme observé par Bernsmann et co-auteurs.⁴⁰⁻⁴² En effet, au bout de 40 min, seul 21% de la masse maximale de PDA (masse obtenue après 24 h) est déposée en présence de CuSO_4 contre 30 et 35% dans le cas de NaIO_4 et O_2 respectivement. D'après les potentiels standard de CuSO_4 ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V}$ et $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(0)} = 0,33 \text{ V}$), O_2 ($E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$ et $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,69 \text{ V}$) et NaIO_4 ($E^0_{\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-} = 1,55 \text{ V}$), il est possible que CuSO_4 soit un moins bon oxydant que O_2 et NaIO_4 .

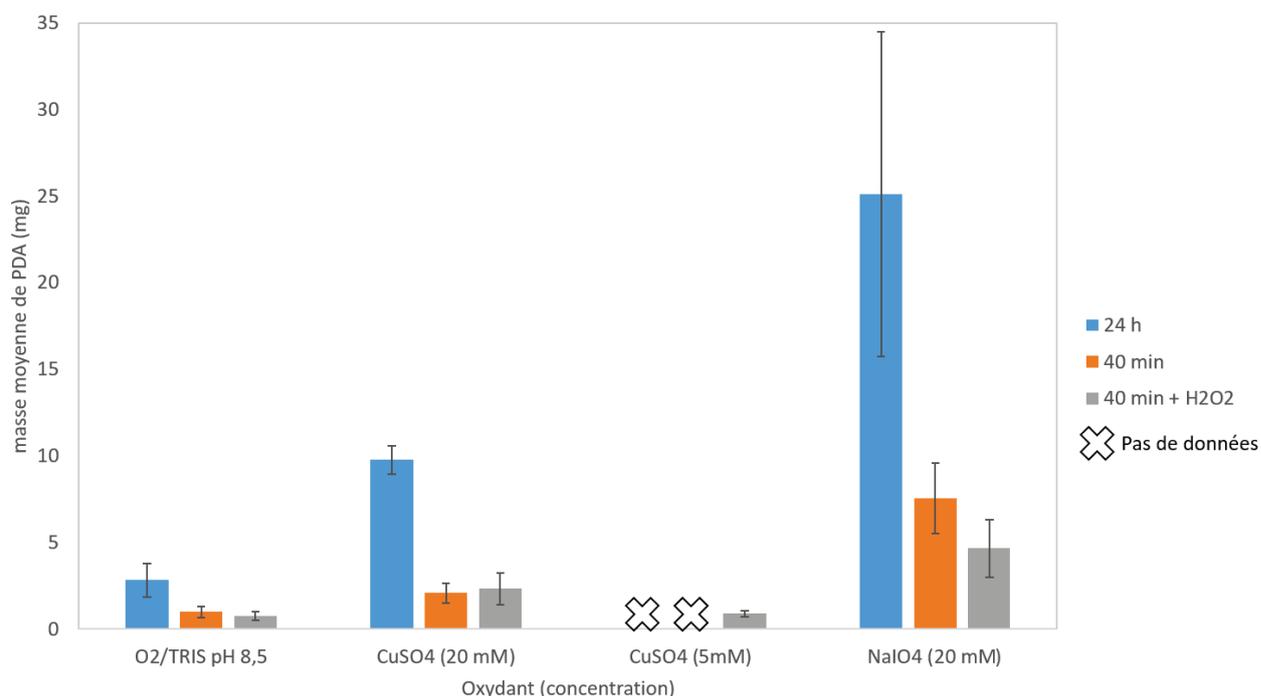


Figure 9 : Masses moyennes de PDA obtenues et incertitudes en fonction de l'oxydant employé (O_2 dans TRIS à pH8,5, CuSO_4 ou NaIO_4), la concentration de l'oxydant (5 ou 20 mM), la durée de l'immersion de la mousse en polyuréthane (24 h ou 40 min) et la présence ou non d' H_2O_2 en solution de dopamine (2 mg/mL). Les symboles ∞ signifient qu'aucune expérience n'a été réalisée dans lesdites conditions.

Enfin, le troisième paramètre étudié est la présence ou non de H_2O_2 , un initiateur de polymérisation. D'après les travaux de Zhang et co-auteurs, l'ajout de H_2O_2 (20 mM) permettrait d'augmenter la vitesse de dépôt de la PDA sur un solide.⁴² En effet, Cu^{2+} et H_2O_2 produisent des espèces oxygénées hautement réactives (Reactive Oxygen Species, ROS) tels que $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} Et OH^{\cdot} , permettant d'augmenter considérablement la vitesse de polymérisation de la dopamine en milieu basique.^{38,42,111} H_2O_2 est capable de générer des

radicaux très réactifs à l'origine d'une polymérisation radicalaire de la dopamine d'où l'appellation d'initiateur de polymérisation. La Figure 9 présente les résultats obtenus pour un dépôt de PDA sur mousses en polyuréthane en présence de O_2 ou 20 mM d'oxydant chimique pendant 40 min avec H_2O_2 à une concentration de 19,6 mM (barres grises) ou sans H_2O_2 (barres oranges). Il n'y a peu voire pas d'effet de H_2O_2 sur la vitesse de dépôt de la PDA dans le cas des méthodes employant O_2 et $CuSO_4$ (19,6 mM). L'ajout d' H_2O_2 lors de la préparation de films de PDA paraît même défavoriser le dépôt de PDA sur polyuréthane en présence de $NaIO_4$ comme oxydant chimique. Cet effet défavorable de H_2O_2 pourrait être dû au pH acide employé lors de ces essais (tampon acétate de sodium 50 mM à pH 5) contrairement aux conditions reportées par Zhang et co-auteurs (tampon TRIS-HCl à pH 8,5). Néanmoins, ceux-ci notent également que l'ajout de $CuSO_4$ (19,6 mM) en solution aqueuse fait chuter le pH à 4,5 et qu'il n'y a pas eu de réajustement du pH.

Des tests supplémentaires ont été menés avec réajustement du pH afin de valider ou non ces résultats. Ainsi, des mousses en polyuréthane sont immergées à température ambiante et sous agitation magnétique durant 40 min ou 24 h dans une solution aqueuse contenant la dopamine (2 mg/mL), $CuSO_4$ (5 mM) et H_2O_2 (19,6 mM) en tampon acétate de sodium (50 mM) à pH 5 ou en tampon TRIS-HCl à pH 8,5. Les résultats présentant les masses moyennes de PDA déposées dans ces conditions sont présentés Figure 10. Ces résultats révèlent que, dans les mêmes conditions que celles publiées par Zhang et co-auteurs (c'est-à-dire synthèse de PDA dans TRIS-HCl à pH 8,5 en présence de 5 mM de $CuSO_4$ et 19,6 mM de H_2O_2), la PDA s'accroche difficilement aux mousses en polyuréthane. La masse moyenne de PDA est 10 fois inférieure qu'à pH 5 dans le meilleur des cas (un seul échantillon présente un bilan massique positif suite au dépôt de PDA) et la vitesse de dépôt est beaucoup plus lente comme le montre les mousses obtenues après 24 h d'immersion.

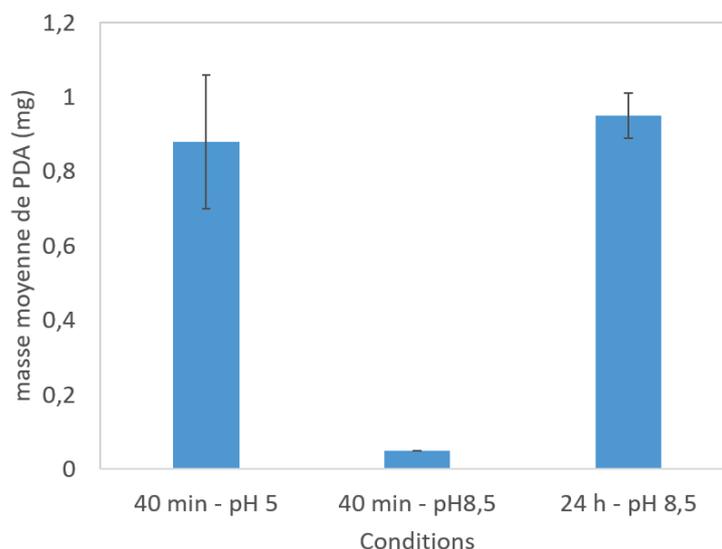


Figure 10 : Masses moyennes de PDA déposées sur mousses en polyuréthane en présence de CuSO_4 (5 mM) et H_2O_2 (19,6 mM) à pH 5 (Acétate de sodium, 50 mM) ou pH 8,5 (TRIS-HCl, 10 mM) pendant 40 min ou 24 h et incertitudes calculées sur un volume de 3 à 6 échantillons (sauf dans le cas « 40 min – pH 8,5 » où un seul échantillon présente une prise de masse non nulle après dépôt de PDA).

L'effet néfaste de H_2O_2 observé ici peu s'expliquer par le fait qu'il est un intermédiaire réactionnel dans la réaction d'oxydation de la dopamine par O_2 . Les couples oxydoréducteurs engagés étant $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et DQ/DHQ , (avec DQ la Dopaminequinone et DHQ la Dopaminehydroquinone), H_2O_2 est obtenu par réduction de O_2 .¹¹²⁻¹¹⁴ L'ajout d' H_2O_2 pourrait donc déplacer vers la gauche les équilibres (3) et (4) du mécanisme proposé par Salomäki et co-auteurs (Figure 11), correspondant à l'oxydation de la DHQ et de la dopaminesemiquinone (DSQ) respectivement.

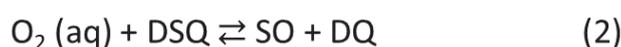


Figure 11 : Mécanisme réactionnel proposé par Salomäki & al. pour l'oxydation de la dopamine par O_2 . La dopamine est initialement sous sa forme dopaminehydroquinone (DHQ) ou catéchol et s'oxyde

en dopamine semiquinone (DSQ) et dopamine quinone (DQ) au contact des ROS (ou superoxydes) générés par O₂. La DHQ et DQ restent ensuite en équilibre avec leur forme semiquinone (5).

II.3.2 Stabilité du film de polydopamine en solution aqueuse en fonction du pH

Afin de mieux définir les conditions d'utilisation du support catalytique OCPUF@PDA en solutions aqueuses, la stabilité du film de polydopamine est étudiée à divers pH. Dans le cadre de cette thèse, la majorité des catalyseurs supportés sur OCPUF@PDA seront testés pour des réactions en solvant aqueux et à pH neutre à basique (hydrolyse de NaBH₄ à pH 9 - 13, réduction du para nitrophénol à pH 8 - 13, hydrolyse du para nitrophénylacétate à pH 8). Dans un premier temps, la stabilité du film de PDA est évaluée par bilan massique des mousses OCPUF@PDA immergées en solutions aqueuses avec des pH de 6 à 13 à température ambiante. La Figure 12 présente les données résultantes du bilan massique effectué sur les mousses OCPUF, OCPUF@PDA(NaIO₄) et OCPUF@PDA(CuSO₄) (Figure 12B) suite au test de résistance en solution aqueuse en fonction du pH. Le rapport de la masse de polyuréthane après test sur la masse avant test mesuré pour les mousses OCPUF immergées à des pH de 7 à 13 ($m(\text{OCPUF})/m(\text{OCPUF})_{\text{init}}$, Figure 12A) est proche de 1. Le support en polyuréthane seul est stable à pH neutre à très basique car aucune perte de masse n'est mesurée suite à l'immersion des mousses dans ces solutions. Les images MEB Figure 13A et B confirment bien qu'il n'y a pas de modification du support. Par conséquent, la perte de masse mesurée dans le cas des mousses OCPUF@PDA ne peut être attribuée qu'à la perte de PDA. Les mousses OCPUF@PDA(NaIO₄) et OCPUF@PDA(CuSO₄) (Figure 12B) présentent un détachement limité de la PDA à pH neutre et moyennement basique (pH < 13). En effet, la masse de PDA après test représente au minimum 60% du dépôt initial. La perte de dépôt de PDA est moins importante à pH neutre à moyennement basique (pH ≤ 9) lorsqu'elle est préparée en présence de CuSO₄. En revanche, le film de PDA se dégrade à pH 13 quel que soit la méthode de préparation employée. Dans le cas de la PDA préparée en présence de CuSO₄, aucun dépôt résiduel n'est mesuré par bilan massique suite au test. Comme le montre la Figure 12C, la solution aqueuse initialement claire devient brune après immersion des mousses OCPUF@PDA(NaIO₄), signe du détachement de la PDA en solution. Cette coloration est la plus intense lorsque la mousse est immergée à pH 13.

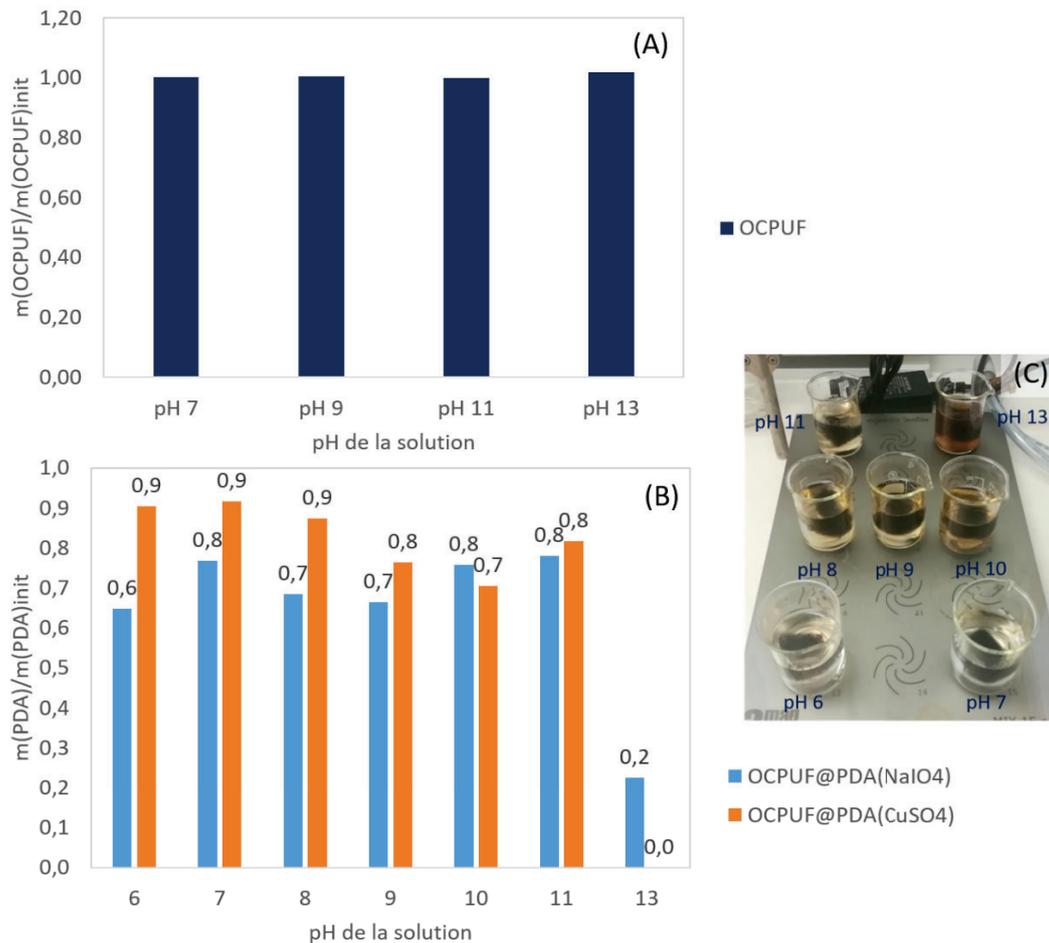


Figure 12 : (A) Rapports masse totale de la mousse en polyuréthane après immersion en solution aqueuse à pH 7, 9, 11 ou 13 sur masse totale de mousse initiale ($m(\text{OCPUF})/m(\text{OCPUF})_{\text{init}}$). (B) Rapports de la masse totale de PDA sur la mousse polyuréthane après immersion en solution aqueuse à pH 6 à 13 sur la masse totale de PDA initiale ($m(\text{PDA})/m(\text{PDA})_{\text{init}}$) pour les mousses OCPUF@PDA(NaIO₄) et OCPUF@PDA(CuSO₄). (C) Aspect des solutions après test de résistance des films de PDA (NaIO₄) à divers pH.

La Figure 13 présente les images MEB faible et fort grossissements des mousses OCPUF et OCPUF@PDA après leur immersion dans une solution aqueuse de NaOH à pH 13. En accord avec les résultats présentés Figure 12A, la morphologie de la mousse OCPUF n'est pas affectée en milieu très alcalin (Figure 7A,B et Figure 13A,B). De plus, en accord avec le bilan massique, la mousse OCPUF@PDA(NaIO₄) présente un dépôt de PDA résiduel après immersion à pH 13 (Figure 13C). Néanmoins, l'image MEB fort grossissement révèle que la morphologie du film de PDA est très dégradée (Figure 7F et Figure 13D).

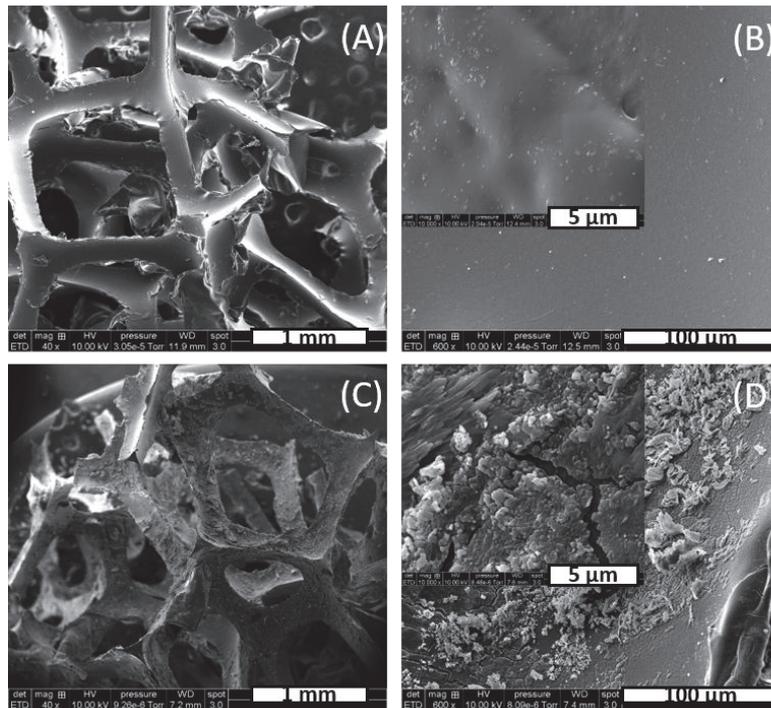


Figure 13 : Images MEB faibles grossissements de (A)(C) et forts grossissements (B)(D) des mousses OCPUF et OCPUF@PDA(NaIO₄) respectivement, après 1 h d'immersion à température ambiante en solution de NaOH à pH 13.

Kim et co-auteurs publient une méthode simple visant à augmenter la résistance film de polydopamine (préparé par méthode standard) en solution très alcaline. Cette méthode consiste à traiter le film par une solution de chlorure de fer (FeCl₃) en solvant éthanol suivi d'un séchage sous inerte. Ce traitement mène à la complexation du fer par les fonctions catéchol de la PDA, limitant ainsi son détachement du support.¹⁰⁴ Les résultats d'analyse EDX et XPS des mousses OCPUF@PDA(TRIS) et OCPUF@PDA(TRIS)/Fe confirment le greffage du fer sur la PDA suite au traitement au Fer(+III) (Voir Annexes 1 et 2). Les observations par MEB de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe révèlent une morphologie identique à celle OCPUF@PDA(TRIS).

Le bilan massique de la mousse avant et après test permet d'estimer la masse de dépôt détachée suite à l'immersion de la mousse en solution de NaOH à pH 13 à température ambiante pendant 1 h. Suite au test, il reste 41% de la masse initiale de PDA lorsqu'elle est traitée au Fe(+III) contre 0% sans traitement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kim & al., montrant que le film de PDA avec et sans traitement au Fe(+III) perd 38 et 94% de son épaisseur initiale respectivement, suite à l'immersion dans une solution de NaOH très

basique.¹⁰⁴ C'est aussi deux fois plus que le dépôt résiduel mesuré sur la mousse OCPUF@PDA(NaIO₄) après test (Figure 12C).

Les images MEB des mousses OCPUF@PDA(TRIS) et OCPUF@PDA(TRIS)/Fe après immersion dans NaOH à pH 13 (Figure 14) montrent que même si aucun dépôt de PDA n'est mesuré par pesée, un film de PDA résiduel est présent sur OCPUF@PDA(TRIS). Néanmoins, et contrairement à la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe, la morphologie du film semble être dégradée. En effet, la Figure 14B présente bien un aspect du film similaire à celui observé avant immersion dans NaOH (Figure 7D). De plus, selon l'analyse EDX Figure 14C, la mousse présente encore du fer sur le film de polydopamine. En conclusion, le dépôt d'un film de PDA selon la méthode standard (sans ajout d'oxydant chimique) et traité par immersion dans une solution de FeCl₃ est la méthode la plus efficace pour l'obtention d'un support OCPUF@PDA stable en milieu basique (pH 8 à 13). Cette méthode pourra donc être retenue pour la préparation de mousses catalytiques dans le cadre d'une utilisation dans cette gamme de pH.

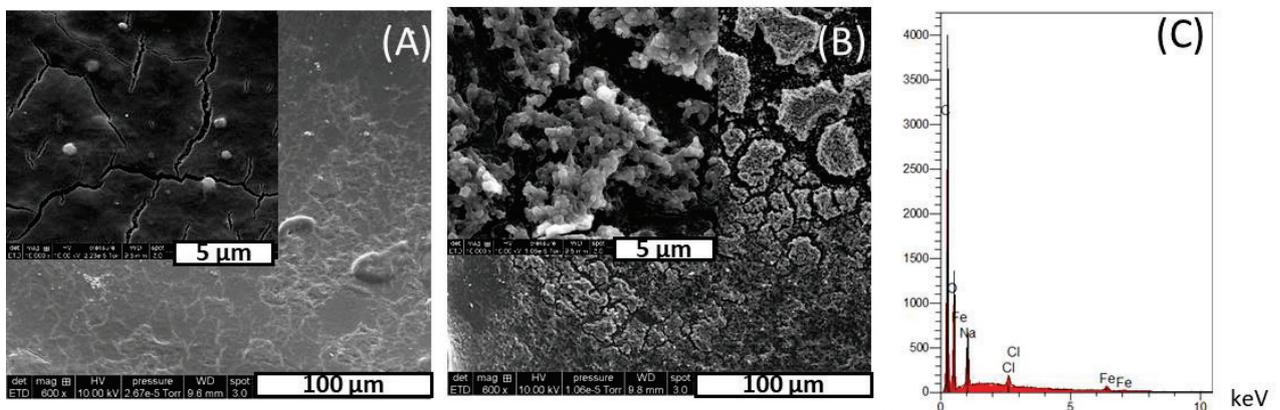


Figure 14 : Images MEB fort grossissement de (A) OCPUF@PDA(TRIS), de (B) OCPUF@PDA(TRIS)/Fe et (C) spectre EDX de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe après immersion dans une solution de NaOH à pH 13.

II.3.3 Etude du détachement du film de polydopamine en solution aqueuse basique (pH 13)

Afin de mieux comprendre le mécanisme de détachement de la polydopamine du support, une poudre de PDA(NaIO₄) est préparée. La poudre est pesée et ajoutée à une solution de NaOH à pH 13 (0,1 M, 50 mL) et à température ambiante. L'absorbance de la solution est mesurée après 40 min d'immersion. Les spectres obtenus sont présentés Figure 15A. Ceux-ci sont similaires à ceux obtenus à partir de polydopamine dépolymérisée et publiés par Zhang

et co-auteurs.¹¹⁵ On observe l'apparition d'une large bande entre 200 et 500 nm. L'absorbance mesurée à 400 nm en fonction de la masse de PDA introduite (en mg) suit une relation linéaire donnée Figure 15B (courbe d'étalonnage). Cette courbe étalon est ensuite utilisée pour estimer la masse de PDA détachée d'une mousse OCPUF@PDA(TRIS) dont la masse initiale de PDA est de 0,33 mg. La mousse est donc immergée 40 min dans une solution de NaOH à pH 13. L'absorbance de cette solution mesurée suite à l'immersion de la mousse est de 0,14. Or, d'après la relation donnée Figure 15B, la masse de PDA détachée serait de 1,21 mg. Ce résultat est incohérent avec la masse de PDA initialement présente sur OCPUF@PDA(TRIS), à savoir 0,33 mg. Il est clair qu'il est difficile voire impossible de dissoudre totalement les particules de PDA. Après 40 min d'immersion à pH 13, des grains de PDA solides sont encore présents en solution. Or la relation donnée Figure 15B qui ne prend en compte que la masse de PDA initialement introduite, n'est exacte qu'à condition que toute cette PDA soit dissoute. Par conséquent, la masse de PDA détachée calculée à partir de cette relation est surestimée et la méthode n'est pas retenue

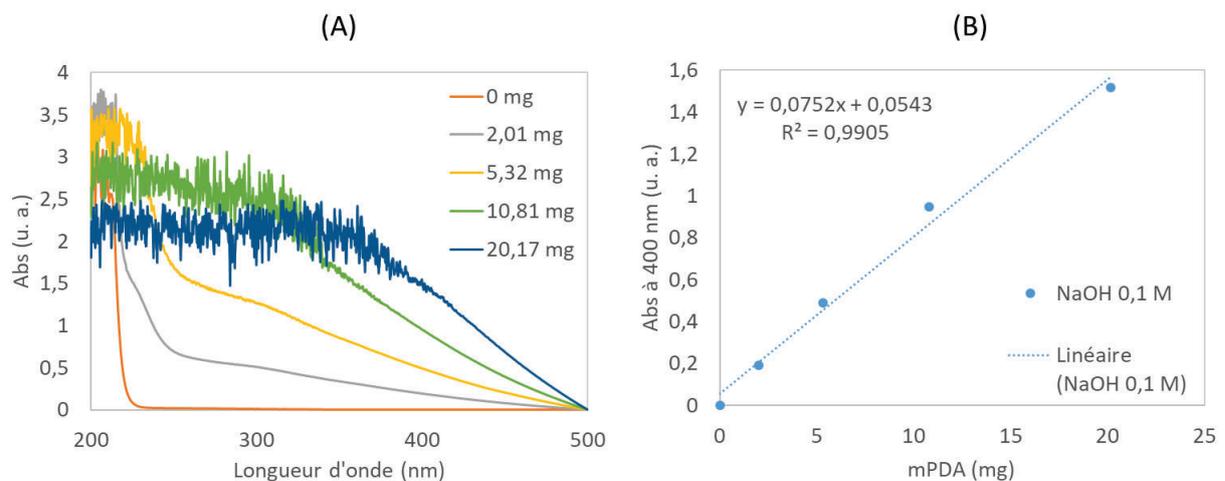


Figure 15 : (A) Spectres UV-visible des solutions de NaOH à pH 13 pure (0 mg) et après immersion de poudres de PDA(NaIO_4) pendant 40 min. (B) Relation linéaire de l'absorbance mesurée à 400 nm en fonction de la masse de PDA introduite.

Cependant, il est possible d'essayer de qualifier la cinétique de détachement de PDA par spectroscopie UV-visible. Pour cela, la solution de NaOH (0,1 M, pH 13, 50 mL) dans laquelle est plongée la mousse OCPUF@PDA(TRIS) (section précédente) est analysée par spectrométrie UV-visible en fonction du temps. Plusieurs prélèvements de 1 mL sont

effectués entre 0 et 40 min d'immersion et l'absorbance est mesurée entre 300 et 500 nm (Figure 16).

Dès les premières secondes d'immersion, on observe l'apparition d'une large bande. Le décrochage des premières couches de PDA est donc instantané. Ces couches correspondent aux couches les plus superficielles du film et sont donc les moins liées au support. L'absorbance de cette bande augmente légèrement avec le temps d'immersion. Cela correspond au décrochage de couches plus profondes et plus fortement liées au support. Ces résultats suggèrent que la PDA se dépose sur le polyuréthane en multicouches. La résistance de chaque couche est d'autant plus importante que la couche est proche du support. Les MEB de la mousse OCPUF@PDA(TRIS) (Figure 14A) montre qu'il existe au moins une couche pouvant résister dans ces conditions de pH. Afin de tester la résistance de cette couche, la mousse est séchée et immergée une seconde fois en solution de NaOH à pH 13 selon le même protocole. Durant ce deuxième test, aucune coloration de la solution n'est observée. Les analyses spectrales de la solution suite à l'immersion de la mousse révèlent que l'absorbance est constante en fonction du temps et égale à 0. Il n'y a donc pas de détachement de cette partie du dépôt de polydopamine. Cette couche de PDA directement liée au support résiste mieux à pH très alcalin même si sa masse est extrêmement faible et que la morphologie du film est légèrement modifiée (présence de craquelures Figure 12A).

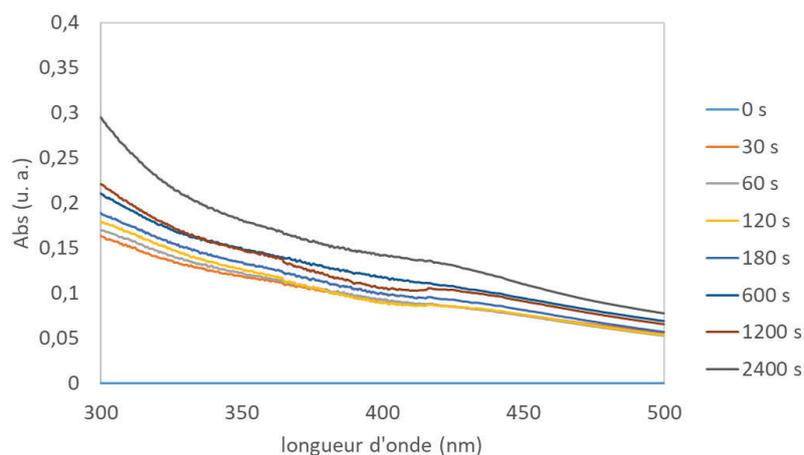


Figure 16 : Spectres UV-visible de la solution de NaOH (0,1 M, pH 13) à différents temps d'immersion d'une mousse OCPUF@PDA(TRIS) (composée de 21,64 mg d'OCPUF et 0,33 mg de PDA)

II.4 Conclusion

Dans cette section, la méthode de fonctionnalisation bio-inspirée par dépôt de polydopamine sur des mousses à cellule ouverte en polyuréthane est étudiée. Le dépôt de polydopamine par polymérisation oxydante de la dopamine peut être considéré comme « vert » car peu énergivore et réalisé en conditions douces (solvant eau, température ambiante, pression atmosphérique, réactifs non toxiques). La polydopamine se dépose en film fin sur la mousse en polyuréthane et de manière homogène. La morphologie, la composition chimique et la masse de ce film dépendent de la nature et la concentration de l'oxydant employé. Le film de polydopamine est relativement stable à pH neutre à moyennement basique. Mais, celui-ci se détache partiellement du support et se dégrade lorsqu'il est en milieu très alcalin, i. e. à pH supérieur à 13. L'étude de la stabilité des films de PDA ont relevé une structure en multicouches plus ou moins liées intensément au support. Les couches du film les plus superficielles sont les plus sujettes au détachement dans ces conditions. Un traitement du film de polydopamine en solution de chlorure de fer permet de limiter le détachement et la dégradation du film dans ces conditions de pH drastiques. Cette technique pourra donc être employée pour la préparation des supports catalytiques structurés flexibles (Soft Structured Catalytic Support, S₂CS) étudiés dans le cadre de cette thèse et destiné à des applications à pH très alcalins.

II.5 Références

- (1) Brown, C. H. Some Structural Proteins of *Mytilus Edulis*. *Journal of Cell Science* **1952**, *s3-93* (24), 487–502.
- (2) Waite, J. H. Marine Adhesive Proteins: Natural Composite Thermosets. *International Journal of Biological Macromolecules* **1990**, *12* (2), 139–144. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(90\)90065-I](https://doi.org/10.1016/0141-8130(90)90065-I).
- (3) Van Winkle, W. Effect of Environmental Factors on Byssal Thread Formation. *Marine Biology* **1970**, *7* (2), 143–148. <https://doi.org/10.1007/BF00354918>.
- (4) Crisp, D. J.; Walker, G.; Young, G. A.; Yule, A. B. Adhesion and Substrate Choice in Mussels and Barnacles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1985**, *104* (1), 40–50. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90007-4).

- (5) Carrington, E. Seasonal Variation in the Attachment Strength of Blue Mussels: Causes and Consequences. *Limnology and Oceanography* **2002**, *47* (6), 1723–1733. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.6.1723>.
- (6) Sun, C.; Waite, J. H. Mapping Chemical Gradients within and along a Fibrous Structural Tissue, Mussel Byssal Threads. *J. Biol. Chem.* **2005**, *280* (47), 39332–39336. <https://doi.org/10.1074/jbc.M508674200>.
- (7) Yu, M.; Deming, T. J. Synthetic Polypeptide Mimics of Marine Adhesives. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 4739–4745. <https://doi.org/10.1021/ma980268z>.
- (8) Yu, M.; Hwang, J.; Deming, T. J. Role of L-3,4-Dihydroxyphenylalanine in Mussel Adhesive Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (24), 5825–5826. <https://doi.org/10.1021/ja990469y>.
- (9) Sever, M. J.; Weisser, J. T.; Monahan, J.; Srinivasan, S.; Wilker, J. J. Metal-Mediated Cross-Linking in the Generation of a Marine-Mussel Adhesive. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (4), 448–450. <https://doi.org/10.1002/anie.200352759>.
- (10) Vreeland, V.; Waite, J. H.; Epstein, L. Minireview—Polyphenols and Oxidases in Substratum Adhesion by Marine Algae and Mussels. *Journal of Phycology* **1998**, *34* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.1998.340001.x>.
- (11) Cao, Y.; Zhang, X.; Tao, L.; Li, K.; Xue, Z.; Feng, L.; Wei, Y. Mussel-Inspired Chemistry and Michael Addition Reaction for Efficient Oil/Water Separation. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (10), 4438–4442. <https://doi.org/10.1021/am4008598>.
- (12) Waite, J. H.; Qin, X. Polyphosphoprotein from the Adhesive Pads of *Mytilus Edulis*†. *Biochemistry* **2001**, *40* (9), 2887–2893. <https://doi.org/10.1021/bi002718x>.
- (13) Statz, A. R.; Meagher, R. J.; Barron, A. E.; Messersmith, P. B. New Peptidomimetic Polymers for Antifouling Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (22), 7972–7973. <https://doi.org/10.1021/ja0522534>.

- (14) Xu, C.; Xu, K.; Gu, H.; Zheng, R.; Liu, H.; Zhang, X.; Guo, Z.; Xu, B. Dopamine as A Robust Anchor to Immobilize Functional Molecules on the Iron Oxide Shell of Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (32), 9938–9939. <https://doi.org/10.1021/ja0464802>.
- (15) Chen, L. X.; Liu, T.; Thurnauer, M. C.; Csencsits, R.; Rajh, T. Fe₂O₃ Nanoparticle Structures Investigated by X-Ray Absorption Near-Edge Structure, Surface Modifications, and Model Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (34), 8539–8546. <https://doi.org/10.1021/jp025544x>.
- (16) Lee, H.; Scherer, N. F.; Messersmith, P. B. Single-Molecule Mechanics of Mussel Adhesion. *PNAS* **2006**, *103* (35), 12999–13003. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605552103>.
- (17) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (18) Xu, Q.; Kong, Q.; Liu, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Liu, R.; Yue, L.; Cui, G. Polydopamine-Coated Cellulose Microfibrillated Membrane as High Performance Lithium-Ion Battery Separator. *RSC Adv.* **2014**, *4* (16), 7845–7850. <https://doi.org/10.1039/C3RA45879B>.
- (19) Lu, Z.; Xiao, J.; Wang, Y.; Meng, M. In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles Uniformly Distributed on Polydopamine-Coated Silk Fibers for Antibacterial Application. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *452*, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.015>.
- (20) Son, H. Y.; Ryu, J. H.; Lee, H.; Nam, Y. S. Silver-Polydopamine Hybrid Coatings of Electrospun Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, *298* (5), 547–554. <https://doi.org/10.1002/mame.201200231>.
- (21) Wei, H.; Ren, J.; Han, B.; Xu, L.; Han, L.; Jia, L. Stability of Polydopamine and Poly(DOPA) Melanin-like Films on the Surface of Polymer Membranes under Strongly Acidic and Alkaline Conditions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *110*, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.04.008>.

- (22) Wei, Q.; Zhang, F.; Li, J.; Li, B.; Zhao, C. Oxidant-Induced Dopamine Polymerization for Multifunctional Coatings. *Polymer Chemistry* **2010**, *1* (9), 1430. <https://doi.org/10.1039/c0py00215a>.
- (23) Hu, W.; He, G.; Zhang, H.; Wu, X.; Li, J.; Zhao, Z.; Qiao, Y.; Lu, Z.; Liu, Y.; Li, C. M. Polydopamine-Functionalization of Graphene Oxide to Enable Dual Signal Amplification for Sensitive Surface Plasmon Resonance Imaging Detection of Biomarker. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (9), 4488–4493. <https://doi.org/10.1021/ac5003905>.
- (24) Guo, L.; Liu, Q.; Li, G.; Shi, J.; Liu, J.; Wang, T.; Jiang, G. A Mussel-Inspired Polydopamine Coating as a Versatile Platform for the in Situ Synthesis of Graphene-Based Nanocomposites. *Nanoscale* **2012**, *4* (19), 5864–5867. <https://doi.org/10.1039/C2NR31547E>.
- (25) Hu, H.; Yu, B.; Ye, Q.; Gu, Y.; Zhou, F. Modification of Carbon Nanotubes with a Nanothin Polydopamine Layer and Polydimethylamino-Ethyl Methacrylate Brushes. *Carbon* **2010**, *48* (8), 2347–2353. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.014>.
- (26) Zhang, L.; Wu, J.; Wang, Y.; Long, Y.; Zhao, N.; Xu, J. Combination of Bioinspiration: A General Route to Superhydrophobic Particles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 9879–9881. <https://doi.org/10.1021/ja303037j>.
- (27) Mrówczyński, R.; Jurga-Stopa, J.; Markiewicz, R.; L. Coy, E.; Jurga, S.; Woźniak, A. Assessment of Polydopamine Coated Magnetic Nanoparticles in Doxorubicin Delivery. *RSC Advances* **2016**, *6* (7), 5936–5943. <https://doi.org/10.1039/C5RA24222C>.
- (28) Mao, W.-X.; Lin, X.-J.; Zhang, W.; Chi, Z.-X.; Lyu, R.-W.; Cao, A.-M.; Wan, L.-J. Core–Shell Structured TiO₂@polydopamine for Highly Active Visible-Light Photocatalysis. *Chemical Communications* **2016**, *52* (44), 7122–7125. <https://doi.org/10.1039/C6CC02041K>.
- (29) Sheng, W.; Li, B.; Wang, X.; Dai, B.; Yu, B.; Jia, X.; Zhou, F. Brushing up from “Anywhere” under Sunlight: A Universal Surface-Initiated Polymerization from Polydopamine-Coated Surfaces. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (3), 2068–2073. <https://doi.org/10.1039/C4SC03851G>.

- (30) You, I.; Seo, Y. C.; Lee, H. Material-Independent Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Mussel-Inspired Polydopamine. *RSC Advances* **2014**, *4* (20), 10330–10333. <https://doi.org/10.1039/C3RA47626J>.
- (31) Yu, F.; Chen, S.; Chen, Y.; Li, H.; Yang, L.; Chen, Y.; Yin, Y. 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* **2010**, *982* (1), 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.021>.
- (32) Zhou, W.-H.; Tang, S.-F.; Yao, Q.-H.; Chen, F.-R.; Yang, H.-H.; Wang, X.-R. A Quartz Crystal Microbalance Sensor Based on Mussel-Inspired Molecularly Imprinted Polymer. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *26* (2), 585–589. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.07.024>.
- (33) Park, J. P.; Do, M.; Jin, H.-E.; Lee, S.-W.; Lee, H. M13 Bacteriophage Displaying DOPA on Surfaces: Fabrication of Various Nanostructured Inorganic Materials without Time-Consuming Screening Processes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (21), 18653–18660. <https://doi.org/10.1021/am506873g>.
- (34) Wu, Y.; Yu, C.; Xing, M.; Wang, L.; Guan, G. Surface Modification of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Polyacrylamide (PAAm) Hydrogels with Polydopamine and REDV for Improved Applicability. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2020**, *108* (1), 117–127. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34371>.
- (35) Hong, S. H.; Hong, S.; Ryou, M.-H.; Choi, J. W.; Kang, S. M.; Lee, H. Sprayable Ultrafast Polydopamine Surface Modifications. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3* (11), 1500857. <https://doi.org/10.1002/admi.201500857>.
- (36) Del Frari, D.; Bour, J.; Ball, V.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Degradation of Polydopamine Coatings by Sodium Hypochlorite: A Process Depending on the Substrate and the Film Synthesis Method. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (9), 1844–1849. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.002>.

- (37) Zheng, W.; Fan, H.; Wang, L.; Jin, Z. Oxidative Self-Polymerization of Dopamine in an Acidic Environment. *Langmuir* **2015**, *31* (42), 11671–11677. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02757>.
- (38) Du, X.; Li, L.; Li, J.; Yang, C.; Frenkel, N.; Welle, A.; Heissler, S.; Nefedov, A.; Grunze, M.; Levkin, P. A. UV-Triggered Dopamine Polymerization: Control of Polymerization, Surface Coating, and Photopatterning. *Advanced Materials* **2014**, *26* (47), 8029–8033. <https://doi.org/10.1002/adma.201403709>.
- (39) Lee, M.; Lee, S.-H.; Oh, I.-K.; Lee, H. Microwave-Accelerated Rapid, Chemical Oxidant-Free, Material-Independent Surface Chemistry of Poly(Dopamine). *Small* **2017**, *13* (4), 1600443. <https://doi.org/10.1002/sml.201600443>.
- (40) Ponzio, F.; Barthès, J.; Bour, J.; Michel, M.; Bertani, P.; Hemmerlé, J.; d'Ischia, M.; Ball, V. Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (13), 4697–4705. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01587>.
- (41) Bernsmann, F.; Ball, V.; Addiego, F.; Ponche, A.; Michel, M.; Gracio, J. J. de A.; Toniazzi, V.; Ruch, D. Dopamine–Melanin Film Deposition Depends on the Used Oxidant and Buffer Solution. *Langmuir* **2011**, *27* (6), 2819–2825. <https://doi.org/10.1021/la104981s>.
- (42) Zhang, C.; Ou, Y.; Lei, W.-X.; Wan, L.-S.; Ji, J.; Xu, Z.-K. CuSO₄ /H₂O₂ -Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (9), 3054–3057. <https://doi.org/10.1002/anie.201510724>.
- (43) Tan, Y.; Deng, W.; Li, Y.; Huang, Z.; Meng, Y.; Xie, Q.; Ma, M.; Yao, S. Polymeric Bionanocomposite Cast Thin Films with In Situ Laccase-Catalyzed Polymerization of Dopamine for Biosensing and Biofuel Cell Applications. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (15), 5016–5024. <https://doi.org/10.1021/jp100922t>.
- (44) Ball, V.; Frari, D. D.; Toniazzi, V.; Ruch, D. Kinetics of Polydopamine Film Deposition as a Function of PH and Dopamine Concentration: Insights in the Polydopamine Deposition

Mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *386* (1), 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.030>.

(45) Della Vecchia, N. F.; Luchini, A.; Napolitano, A.; D’Errico, G.; Vitiello, G.; Szekely, N.; d’Ischia, M.; Paduano, L. Tris Buffer Modulates Polydopamine Growth, Aggregation, and Paramagnetic Properties. *Langmuir* **2014**, *30* (32), 9811–9818. <https://doi.org/10.1021/la501560z>.

(46) Vecchia, N. F. D.; Avolio, R.; Alfè, M.; Errico, M. E.; Napolitano, A.; d’Ischia, M. Building-Block Diversity in Polydopamine Underpins a Multifunctional Eumelanin-Type Platform Tunable Through a Quinone Control Point. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (10), 1331–1340. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202127>.

(47) Liebscher, J.; Mrówczyński, R.; Scheidt, H. A.; Filip, C.; Hädade, N. D.; Turcu, R.; Bende, A.; Beck, S. Structure of Polydopamine: A Never-Ending Story? *Langmuir* **2013**, *29* (33), 10539–10548. <https://doi.org/10.1021/la4020288>.

(48) Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.

(49) d’Ischia, M.; Napolitano, A.; Ball, V.; Chen, C.-T.; Buehler, M. J. Polydopamine and Eumelanin: From Structure–Property Relationships to a Unified Tailoring Strategy. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (12), 3541–3550. <https://doi.org/10.1021/ar500273y>.

(50) Yang, J.; Stuart, M. A. C.; Kamperman, M. Jack of All Trades: Versatile Catechol Crosslinking Mechanisms. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (24), 8271–8298. <https://doi.org/10.1039/C4CS00185K>.

(51) Ding, Y.; Weng, L.-T.; Yang, M.; Yang, Z.; Lu, X.; Huang, N.; Leng, Y. Insights into the Aggregation/Deposition and Structure of a Polydopamine Film. *Langmuir* **2014**, *30* (41), 12258–12269. <https://doi.org/10.1021/la5026608>.

- (52) Yu, X.; Fan, H.; Wang, L.; Jin, Z. Formation of Polydopamine Nanofibers with the Aid of Folic Acid. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (46), 12600–12604. <https://doi.org/10.1002/anie.201404947>.
- (53) Hong, S.; Na, Y. S.; Choi, S.; Song, I. T.; Kim, W. Y.; Lee, H. Non-Covalent Self-Assembly and Covalent Polymerization Co-Contribute to Polydopamine Formation. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (22), 4711–4717. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201156>.
- (54) Lee, H.; Rho, J.; Messersmith, P. B. Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings. *Advanced Materials* **2009**, *21* (4), 431–434. <https://doi.org/10.1002/adma.200801222>.
- (55) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S 2 CS) for the Reduction of Dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5* (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (56) Du, S.; Liao, Z.; Qin, Z.; Zuo, F.; Li, X. Polydopamine Microparticles as Redox Mediators for Catalytic Reduction of Methylene Blue and Rhodamine B. *Catalysis Communications* **2015**, *72*, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.020>.
- (57) Ryou, M.-H.; Lee, D. J.; Lee, J.-N.; Lee, Y. M.; Park, J.-K.; Choi, J. W. Lithium-Ion Batteries: Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-Inspired Polydopamine-Coated Separators (Adv. Energy Mater. 6/2012). *Advanced Energy Materials* **2012**, *2* (6), 610–610. <https://doi.org/10.1002/aenm.201290031>.
- (58) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Use of Catechol As Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (17), 7518–7524. <https://doi.org/10.1021/ac301634s>.
- (59) Jiang, J.; Zhu, L.; Zhu, L.; Zhang, H.; Zhu, B.; Xu, Y. Antifouling and Antimicrobial Polymer Membranes Based on Bioinspired Polydopamine and Strong Hydrogen-Bonded Poly(N-Vinyl Pyrrolidone). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (24), 12895–12904. <https://doi.org/10.1021/am403405c>.

- (60) Qiu, W.-Z.; Wu, G.-P.; Xu, Z.-K. Robust Coatings via Catechol–Amine Codeposition: Mechanism, Kinetics, and Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (6), 5902–5908. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18934>.
- (61) Svoboda, J.; Sedláček, O.; Riedel, T.; Hrubý, M.; Pop-Georgievski, O. Poly(2-Oxazoline)s One-Pot Polymerization and Surface Coating: From Synthesis to Antifouling Properties Out-Performing Poly(Ethylene Oxide). *Biomacromolecules* **2019**, *20* (9), 3453–3463. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00751>.
- (62) Kang, S. M.; Hwang, N. S.; Yeom, J.; Park, S. Y.; Messersmith, P. B.; Choi, I. S.; Langer, R.; Anderson, D. G.; Lee, H. One-Step Multipurpose Surface Functionalization by Adhesive Catecholamine. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (14), 2949–2955. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200177>.
- (63) Wang, Z.; Jiang, X.; Cheng, X.; Lau, C. H.; Shao, L. Mussel-Inspired Hybrid Coatings That Transform Membrane Hydrophobicity into High Hydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Oil-in-Water Emulsion Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (18), 9534–9545. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00894>.
- (64) Liu, Y.; Chang, C.-P.; Sun, T. Dopamine-Assisted Deposition of Dextran for Nonfouling Applications. *Langmuir* **2014**, *30* (11), 3118–3126. <https://doi.org/10.1021/la500006e>.
- (65) Kohri, M.; Kohma, H.; Shinoda, Y.; Yamauchi, M.; Yagai, S.; Kojima, T.; Taniguchi, T.; Kishikawa, K. A Colorless Functional Polydopamine Thin Layer as a Basis for Polymer Capsules. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (9), 2696–2702. <https://doi.org/10.1039/C3PY00181D>.
- (66) Yang, K.; Lee, J. S.; Kim, J.; Lee, Y. B.; Shin, H.; Um, S. H.; Kim, J. B.; Park, K. I.; Lee, H.; Cho, S.-W. Polydopamine-Mediated Surface Modification of Scaffold Materials for Human Neural Stem Cell Engineering. *Biomaterials* **2012**, *33* (29), 6952–6964. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.06.067>.
- (67) Ryu, J.; Ku, S. H.; Lee, H.; Park, C. B. Mussel-Inspired Polydopamine Coating as a Universal Route to Hydroxyapatite Crystallization. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (13), 2132–2139. <https://doi.org/10.1002/adfm.200902347>.

- (68) Yu, B.; Wang, D. A.; Ye, Q.; Zhou, F.; Liu, W. Robust Polydopamine Nano/Microcapsules and Their Loading and Release Behavior. *Chem. Commun. (Camb.)* **2009**, No. 44, 6789–6791. <https://doi.org/10.1039/b910679k>.
- (69) Ochs, C. J.; Hong, T.; Such, G. K.; Cui, J.; Postma, A.; Caruso, F. Dopamine-Mediated Continuous Assembly of Biodegradable Capsules. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (13), 3141–3143. <https://doi.org/10.1021/cm201390e>.
- (70) Cho, J. H.; Vasagar, V.; Shanmuganathan, K.; Jones, A. R.; Nazarenko, S.; Ellison, C. J. Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (19), 6784–6790. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03013>.
- (71) Yoon, T.; Park, Y. Polydopamine-Assisted Carbon Nanotubes/Co₃O₄ Composites for Rechargeable Li-Air Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *244*, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.023>.
- (72) Zhou, W.; Xiao, X.; Cai, M.; Yang, L. Polydopamine-Coated, Nitrogen-Doped, Hollow Carbon–Sulfur Double-Layered Core–Shell Structure for Improving Lithium–Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14* (9), 5250–5256. <https://doi.org/10.1021/nl502238b>.
- (73) Zhu, Q.; Pan, Q. Mussel-Inspired Direct Immobilization of Nanoparticles and Application for Oil–Water Separation. *ACS Nano* **2014**, *8* (2), 1402–1409. <https://doi.org/10.1021/nn4052277>.
- (74) Pardieu, E.; Chau, N. T. T.; Dintzer, T.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chemical Communications* **2016**, *52* (25), 4691–4693. <https://doi.org/10.1039/C6CC00847J>.
- (75) Lefebvre, L.; Agusti, G.; Bouzeggane, A.; Edouard, D. Adsorption of Dye with Carbon Media Supported on Polyurethane Open Cell Foam. *Catalysis Today* **2018**, *301*, 98–103.
- (76) Munirathinam, R.; Laurenti, D.; Pirngruber, G. D.; Uzio, D. Efficient CoMoS Catalysts Supported on Bio-Inspired Polymer Coated Alumina for Hydrotreating Reactions. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (8), 2373–2382. <https://doi.org/10.1002/slct.201700055>.

- (77) Munirathinam, R.; Laurenti, D.; Uzio, D.; Pirngruber, G. D. Do Happy Catalyst Supports Work Better? Surface Coating of Silica and Titania Supports with (Poly)Dopamine and Their Application in Hydrotreating. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *544*, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.008>.
- (78) Facin, B. R.; Valério, A.; Bresolin, D.; Centenaro, G.; de Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Improving Reuse Cycles of Thermomyces Lanuginosus Lipase (NS-40116) by Immobilization in Flexible Polyurethane. *Biocatalysis and Biotransformation* **2018**, *36* (5), 372–380. <https://doi.org/10.1080/10242422.2018.1458842>.
- (79) Qu, Y.; Huang, R.; Qi, W.; Su, R.; He, Z. Interfacial Polymerization of Dopamine in a Pickering Emulsion: Synthesis of Cross-Linkable Colloidosomes and Enzyme Immobilization at Oil/Water Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (27), 14954–14964. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03787>.
- (80) Wu, X.; Yang, C.; Ge, J.; Liu, Z. Polydopamine Tethered Enzyme/Metal–Organic Framework Composites with High Stability and Reusability. *Nanoscale* **2015**, *7* (45), 18883–18886. <https://doi.org/10.1039/C5NR05190H>.
- (81) Kim, J. H.; Lee, M.; Park, C. B. Polydopamine as a Biomimetic Electron Gate for Artificial Photosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (25), 6364–6368. <https://doi.org/10.1002/anie.201402608>.
- (82) Xiang, H.; Wang, Y.; Wang, M.; Shao, Y.; Jiao, Y.; Zhu, Y. A Redox Cycling-Amplified Electrochemical Immunosensor for α -Fetoprotein Sensitive Detection via Polydopamine Nanolabels. *Nanoscale* **2018**, *10* (28), 13572–13580. <https://doi.org/10.1039/C8NR02946F>.
- (83) Liu, J.; Wang, T.; Wang, J.; Wang, E. Mussel-Inspired Biopolymer Modified 3D Graphene Foam for Enzyme Immobilization and High Performance Biosensor. *Electrochimica Acta* **2015**, *161*, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.034>.
- (84) Liu, S.-R.; Cai, L.-F.; Wang, L.-Y.; Yi, X.-F.; Peng, Y.-J.; He, N.; Wu, X.; Wang, Y.-P. Polydopamine Coating on Individual Cells for Enhanced Extracellular Electron Transfer. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (71), 10535–10538. <https://doi.org/10.1039/C9CC03847G>.

- (85) Du, Q.; An, J.; Li, J.; Zhou, L.; Li, N.; Wang, X. Polydopamine as a New Modification Material to Accelerate Startup and Promote Anode Performance in Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2017**, *343*, 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.093>.
- (86) Kim, K.-Y.; Yang, E.; Lee, M.-Y.; Chae, K.-J.; Kim, C.-M.; Kim, I. S. Polydopamine Coating Effects on Ultrafiltration Membrane to Enhance Power Density and Mitigate Biofouling of Ultrafiltration Microbial Fuel Cells (UF-MFCs). *Water Research* **2014**, *54*, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.045>.
- (87) Huang, H.; He, Z.; Lin, X.; Ruan, W.; Liu, Y.; Yang, Z. Ultradispersed Platinum Nanoclusters on Polydopamine-Functionalized Carbon Nanotubes as an Excellent Catalyst for Methanol Oxidation Reaction. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *490*, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.014>.
- (88) Kwak, W.-J.; Park, S.-J.; Jung, H.-G.; Sun, Y.-K. Optimized Concentration of Redox Mediator and Surface Protection of Li Metal for Maintenance of High Energy Efficiency in Li–O₂ Batteries. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (9), 1702258. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702258>.
- (89) Baik, J.-H.; Lee, S. Y.; Kim, K.; Bae, S.; Kim, S.; Kwak, S.; Hong, D. G.; Nam, I.; Yi, J.; Lee, J.-C. Enhanced Cycle Stability of Rechargeable Li-O₂ Batteries Using Immobilized Redox Mediator on Air Cathode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *83*, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.015>.
- (90) Han, X.; Chen, X.; Yan, M.; Liu, H. Synergetic Effect of Polydopamine Particles and In-Situ Fabricated Gold Nanoparticles on Charge-Dependent Catalytic Behaviors. *Particuology* **2019**, *44*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.07.004>.
- (91) Ponzio, F.; Ball, V. Persistence of Dopamine and Small Oxidation Products Thereof in Oxygenated Dopamine Solutions and in “Polydopamine” Films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *443*, 540–543. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.027>.

- (92) Steenken, S.; Neta, P. One-Electron Redox Potentials of Phenols. Hydroxy- and Aminophenols and Related Compounds of Biological Interest. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (18), 3661–3667. <https://doi.org/10.1021/j100215a033>.
- (93) Ball, V. Polydopamine Films and Particles with Catalytic Activity. *Catalysis Today* **2018**, *301*, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.031>.
- (94) Long, H.; Del Frari, D.; Martin, A.; Didierjean, J.; Ball, V.; Michel, M.; Ahrach, H. I. E. Polydopamine as a Promising Candidate for the Design of High Performance and Corrosion-Tolerant Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes. *Journal of Power Sources* **2016**, *307*, 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.138>.
- (95) Zhang, L.; Chen, S.; Dang, Z.-M. Recycled Polydopamine Particles Used for Special Wetting. *Materials Chemistry and Physics* **2016**, *181*, 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.065>.
- (96) Zhang, S.; Huang, N.; Lu, Q.; Liu, M.; Li, H.; Zhang, Y.; Yao, S. A Double Signal Electrochemical Human Immunoglobulin G Immunosensor Based on Gold Nanoparticles-Polydopamine Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Sensor Platform and AgNPs/Carbon Nanocomposite as Signal Probe and Catalytic Substrate. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *77*, 1078–1085. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.10.089>.
- (97) Xi, J.; Xiao, J.; Xiao, F.; Jin, Y.; Dong, Y.; Jing, F.; Wang, S. Mussel-Inspired Functionalization of Cotton for Nano-Catalyst Support and Its Application in a Fixed-Bed System with High Performance. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 21904. <https://doi.org/10.1038/srep21904>.
- (98) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Mao, X.; Ponzio, F.; Agusti, G.; Vigier-Carrière, C.; Ball, V.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. 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* **2019**, *38* (2), 329–335.

- (99) Mia, M. S.; Yan, B.; Zhu, X.; Xing, T.; Chen, G. Dopamine Grafted Iron-Loaded Waste Silk for Fenton-Like Removal of Toxic Water Pollutants. *Polymers* **2019**, *11* (12), 2037. <https://doi.org/10.3390/polym11122037>.
- (100) Liu, Y.; Li, G.; Qin, R.; Chen, D. Surface-Engineered Polydopamine Particles as an Efficient Support for Catalytic Applications. *Langmuir* **2016**, *32* (51), 13675–13686. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03340>.
- (101) Manna, J.; Akbayrak, S.; Özkar, S. Palladium(0) Nanoparticles Supported on Polydopamine Coated CoFe₂O₄ as Highly Active, Magnetically Isolable and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *208*, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.037>.
- (102) Edouard, D.; Ritleng, V.; JIERRY, L.; DALENCON, N. T. T. C. Procédé de modification des propriétés de surface de mousses cellulaires élastomères. WO2016012689A2, January 28, 2016.
- (103) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chemical Communications* **2019**, *55* (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.
- (104) Kim, S.; Gim, T.; Kang, S. M. Stability-Enhanced Polydopamine Coatings on Solid Substrates by Iron(III) Coordination. *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77* (8), 1336–1339. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.011>.
- (105) Patel, N.; Fernandes, R.; Miotello, A. Promoting Effect of Transition Metal-Doped Co–B Alloy Catalysts for Hydrogen Production by Hydrolysis of Alkaline NaBH₄ Solution. *Journal of Catalysis* **2010**, *271* (2), 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.014>.
- (106) Šebenik, U.; Krajnc, M. Influence of the Soft Segment Length and Content on the Synthesis and Properties of Isocyanate-Terminated Urethane Prepolymers. *International*

Journal of Adhesion and Adhesives **2007**, 27 (7), 527–535.
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.10.001>.

(107) Lee, W.-J.; Kuo, E.-S.; Chao, C.-Y.; Kao, Y.-P. Properties of Polyurethane (PUR) Films Prepared from Liquefied Wood (LW) and Ethylene Glycol (EG). *Holzforschung* **2015**, 69 (5), 547–554. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0142>.

(108) Dreyer, D. R.; Miller, D. J.; Freeman, B. D.; Paul, D. R.; Bielawski, C. W. Elucidating the Structure of Poly(Dopamine). *Langmuir* **2012**, 28 (15), 6428–6435. <https://doi.org/10.1021/la204831b>.

(109) Sheng, W.; Li, W.; Zhang, G.; Tong, Y.; Liu, Z.; Jia, X. Study on the UV-Shielding and Controlled-Release Properties of a Polydopamine Coating for Avermectin. *New Journal of Chemistry* **2015**, 39 (4), 2752–2757. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01744G>.

(110) Zangmeister, R. A.; Morris, T. A.; Tarlov, M. J. Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine. *Langmuir* **2013**, 29 (27), 8619–8628. <https://doi.org/10.1021/la400587j>.

(111) Luo, Y.; Orban, M.; Kustin, K.; Epstein, I. R. Mechanistic Study of Oscillations and Bistability in the Copper(II)-Catalyzed Reaction between Hydrogen Peroxide and Potassium Thiocyanate. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (13), 4541–4548. <https://doi.org/10.1021/ja00195a001>.

(112) Salomäki, M.; Marttila, L.; Kivelä, H.; Ouvinen, T.; Lukkari, J. Effects of PH and Oxidants on the First Steps of Polydopamine Formation: A Thermodynamic Approach. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122 (24), 6314–6327. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02304>.

(113) Pham, A. N.; Waite, T. D. Cu(II)-Catalyzed Oxidation of Dopamine in Aqueous Solutions: Mechanism and Kinetics. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2014**, 137, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.03.018>.

(114) Song, Y.; Buettner, G. R. Thermodynamic and Kinetic Considerations for the Reaction of Semiquinone Radicals to Form Superoxide and Hydrogen Peroxide. *Free Radic. Biol. Med.* **2010**, 49 (6), 919–962. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009>.

(115) Zhang, P.; Hu, W.; Wu, M.; Gong, L.; Tang, A.; Xiang, L.; Zhu, B.; Zhu, L.; Zeng, H. Cost-Effective Strategy for Surface Modification via Complexation of Disassembled Polydopamine with Fe(III) Ions. *Langmuir* **2019**, *35* (11), 4101–4109. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00245>.

Chapitre III. Activation des mousses en polyuréthane par dépôt de polydopamine suivi du greffage de particules de cobalt par réduction in situ

III.1 Introduction

III.1.1 Les enjeux de l'économie de l'hydrogène

Face au réchauffement climatique, les industries chimiques, du transport et de l'énergie sont forcées à réduire leur empreinte carbone. L'hydrogène (H_2) est un vecteur énergétique non carboné et donc prometteur pour l'industrie future. La densité énergétique de l'hydrogène est environ trois fois supérieure à celle des carburants conventionnels.¹ Le pouvoir calorifique de l'hydrogène gazeux est d'environ 142 MJ/kg contre 46,5 MJ/kg pour le gasoil conventionnel.² Il offre également la possibilité de transporter et stocker l'énergie sous diverses formes : hydrogène gazeux, liquide, sels métalliques solides ou réactifs chimiques. On parle de « vecteur énergétique » ce qui signifie qu'il est possible de transporter l'énergie en transportant l'hydrogène. Avec l'hydrogène, il est possible de convertir l'énergie chimique en énergie électrique de manière réversible. Ceci est très bien illustré par les piles à combustible (PAC).³ Ce dispositif fait l'objet de nombreux travaux de recherche depuis sa découverte en 1939 et est très prometteur pour la production d'énergie verte.^{4,5} En effet, il permet de produire un courant électrique et de la chaleur par oxydation de l'hydrogène par l'oxygène de l'air et ne rejette que de l'eau selon la réaction inverse de l'électrolyse. En plus d'un bilan sans carbone, la PAC présente de nombreux avantages, entre autres, elle ne se décharge pas tant qu'elle reste approvisionnée en réactifs (pas de corrosion des électrodes comme la batterie Li-ion) et présente une meilleure efficacité qu'une machine à combustion interne. Ce dispositif prometteur peut donc convenir parfaitement comme source d'énergie embarquée notamment dans l'automobile.³ D'ailleurs, la part des véhicules alimentés par PAC pourrait représenter 20% du parc automobile global d'ici 2050.⁶ Néanmoins le prix de l'hydrogène est aujourd'hui un obstacle majeur au développement d'une économie basée sur ce vecteur énergétique. Ceci s'illustre très bien par le coût de fonctionnement d'un véhicule à PAC comparé à celui d'un véhicule à moteur thermique au gasoil. Sans prendre en compte le prix de la voiture à PAC et des infrastructures de recharge (stations-service à hydrogène) déjà élevé, la consommation optimale pour un véhicule à hydrogène serait de 1 kg H_2 /100 km avec un rendement de la PAC de 50 à 60%. Compte tenu de son prix à la pompe, la dépense pour 100 km serait alors de 15 € TTC pour un hydrogène fourni par Air Liquide.⁷ La dépense est donc au moins 2 fois plus importante que celle générée par un véhicule gasoil sur la même distance (i.e. 6,44 €TTC / 100 km selon la tarification en vigueur

en avril 2020) avec une consommation de 4,5 L /100 km.⁸ Ce coût élevé de l'hydrogène est dû à deux facteurs: son mode de production et son stockage.

III.1.1.1 La production d'hydrogène « vert »

L'hydrogène dans sa forme élémentaire n'est pas un composant majeur de l'air et est par conséquent faiblement abondant dans la nature. Malheureusement, 96% de la production d'hydrogène provient de sources fossiles telles que le gaz naturel, le charbon et les hydrocarbures liquides.^{1,9} Il est essentiellement produit par vaporeformage.¹⁰ De nos jours, ces procédés permettent de produire de l'hydrogène au meilleur prix, cependant ils génèrent des gaz à effet de serre et nécessitent l'adjonction d'unités de séparation des gaz. Dans ce contexte, des procédés de production d'hydrogène décarboné sont une alternative prometteuse. Plus spécifiquement, les procédés de décomposition de l'eau sont les plus matures, notamment l'électrolyse de l'eau qui représentent près de 4% de la production d'hydrogène globale.⁹ Cette technologie de production d'hydrogène vert est basée sur une réaction très endothermique, qui nécessite un apport d'énergie externe (thermique, électrique ou photoélectrique). La réaction de décomposition de l'eau permet la production d'hydrogène pur à 99,999 % v/v et à température ambiante. L'hydrogène produit est directement utilisable en PAC pour la production d'énergie électrique. Cependant, dus à une consommation énergétique importante de l'électrolyseur, les coûts de production de l'hydrogène avec cette technique restent très élevés. En effet, la tension théorique d'électrolyse de l'eau est de 1,23 V à 25 °C mais généralement des tensions supérieures, entre 1,8 et 2 V, sont appliquées pour garantir un bon fonctionnement de l'électrolyseur.¹¹

III.1.1.2 Le stockage de l'hydrogène

Le stockage sûr et économique est la seconde problématique majeure à l'établissement d'une économie réelle basée sur l'hydrogène. En effet, l'hydrogène est un gaz de très faible densité volumétrique (*i.e* $0,0823 \text{ kg/m}^3$ à température ambiante).¹² Les techniques de stockage mises en œuvre actuellement visent donc à réduire le volume des dispositifs tout conservant un maximum de densité énergétique. Deux stratégies de stockage sont actuellement employées : le stockage physique et chimique.¹³

Les méthodes de stockage physique consistent essentiellement à comprimer ou liquéfier l'hydrogène gazeux. L'hydrogène comprimé est la méthode la plus employée et permet d'atteindre une densité volumique d'énergie de $39,22 \text{ kg/m}^3$ à 700 bar et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.^{14,15} Ces procédés impliquent l'utilisation de très hautes pressions et de températures cryogéniques et sont donc très énergivores et coûteux.¹⁶ En effet, l'énergie engagée pour la compression de l'hydrogène à 700 bar serait d'environ 20% de son contenu énergétique.⁸ De plus, étant fortement explosif, l'hydrogène gazeux ne permet pas un transport aisé et sûr de l'énergie. Son utilisation domestique et/ou dans les véhicules semble donc limitée. Le stockage de l'hydrogène par adsorption dans des solides est une alternative intéressante pour des applications mobiles. Les matériaux poreux à haute surface spécifique (charbon actif, zéolites, Metal-Organic Framework (MOF), Oxyde de graphène, ...) permettent un stockage de l'hydrogène à température ambiante et à de plus faibles pression que l' H_2 comprimé.¹⁷⁻¹⁹ Néanmoins, la teneur en hydrogène de ces matériaux est limitée à cause des faibles interactions liant la molécule au support. De fortes pressions ou très faibles températures sont donc nécessaires pour augmenter leur capacité en H_2 .

Contrairement au stockage physique, le stockage chimique de l'hydrogène consiste à lier de manière covalente les atomes d'hydrogène dans un complexe, un sel métallique ou une molécule organique. Le « conteneur » peut être solide ou liquide et l'hydrogène est récupéré par thermolyse ou décomposition catalytique. Ces conteneurs chimiques peuvent être des hydrures métalliques, alliages, complexes ou des sels aminés, par exemple.²⁰⁻²³ Parmi ces espèces chimiques, les borohydrures peuvent présenter des capacités gravimétriques en hydrogène allant jusqu'à $19,6\% \text{ m}_{\text{H}_2}/\text{m}$.^{24,25}

Le Tétraborohydrure de Sodium (NaBH_4) a une teneur en hydrogène théorique de $10,8\% \text{ m}_{\text{H}_2}/\text{m}$.^{26,27} NaBH_4 réagit spontanément avec l'eau à température ambiante et pression

atmosphérique pour libérer de l'hydrogène gazeux et des métaborates de sodium ($\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x = 1 \text{ à } 4$). Cette réaction exothermique d'hydrolyse du NaBH_4 ($\Delta_r H = -21,1 \text{ kJ/mol}$ à 25°C ; Eq. 2) est une voie simple, peu énergivore et peu dangereuse de récupérer l'hydrogène pur.^{26,28} L'hydrogène produit peut être directement utilisé par une PAC afin de produire de l'énergie électrique.²⁹



Les métaborates produits sont peu nocifs et peuvent être recyclés *ex situ* en NaBH_4 . Les procédés de recyclages sont énergivores et coûteux mais de nombreuses études se dédient à leur optimisation.³⁰ L'hydrolyse du NaBH_4 est une réaction irréversible et peu contrôlable lorsque le sel pur et hautement concentré est stocké dans les conditions normales de température et de pression.^{26,28} Par conséquent, le NaBH_4 est conservé en solution très basique d'hydroxyde de sodium (NaOH). Des solutions de $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ sont d'ailleurs disponibles dans le commerce. Dans ces conditions, la réaction d'hydrolyse est fortement inhibée.²⁴ L'ajout d'acide ou la présence d'un catalyseur est alors nécessaire à la génération d'hydrogène.³¹ Le principal avantage du NaBH_4 comme solution de stockage de l'hydrogène à grande échelle est son prix attractif. En effet, il coûte au moins 30 fois moins cher que d'autres borohydrides, comme le montre le Tableau 3.

Tableau 3: Prix des borohydrides haute pureté disponibles sur Sigma Aldrich (source www.sigmaaldrich.com)

Borohydride	Pureté	Prix (€/100 g)
NaBH_4	98%	64,10
KBH_4	98%	105
LiBH_4	> 95%	1052
NH_3BH_3	97%	2220
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	95%	14200
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	≈ 100%	16800

Le tétrahydroborure de sodium a fortement suscité l'attention des chercheurs au début des années 2000. Cependant, en 2007, le département américain de l'énergie (US Department Of Energy, US DOE) publie une revue estimant le potentiel du système $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ comme

insuffisant. Dès lors une chute des publications sur ce sujet a été observée. Néanmoins, cette revue se basait sur des objectifs pour 2010 et 2015 et uniquement dans le secteur de l'automobile. A cette époque les systèmes basés sur l'hydrolyse du NaBH_4 devait encore manquer de maturité pour envisager une telle application. C'est pour cela que certains chercheurs poursuivent leurs efforts dans le développement de technologies plus performantes. En effet, malgré l'avis de l'US DOE, il peut être intéressant de revenir sur cette stratégie de stockage compte tenu des avancées réalisées ces 10 dernières années en génie des matériaux et génie des procédés.

III.1.2 Le cobalt : un élément clé pour la génération économique d'hydrogène décarboné

Le NaBH_4 en solution stable alcaline est une voie intéressante de stockage chimique de l'hydrogène. En effet de l'hydrogène pur est généré à température ambiante et pression atmosphérique. La production d'hydrogène se fait par réaction d'hydrolyse activée par un catalyseur métallique. Les catalyseurs à base de métaux nobles tels que le ruthénium³²⁻³⁴ et le platine^{35,36} ont prouvé leur efficacité pour cette application. Cependant, dans l'objectif de réduire les coûts de production, l'utilisation de métaux plus abondants sera préférée. Ainsi, de nombreuses études ont porté sur le cobalt car il est peu cher et peut présenter une réactivité comparable à celle de certains métaux nobles.^{37,38} Le cobalt est d'ailleurs bien connu comme phase active pour la synthèse Fischer-Tropsch.^{39,40}

Dès 1953, Schlesinger et d'autres groupes de chercheurs ont mis en avant le potentiel du cobalt (+II) comme catalyseur homogène haute performance pour l'hydrolyse du NaBH_4 .^{28,41} Sous forme de chlorure de cobalt (CoCl_2) soluble dans l'eau, les chercheurs ont observé une conversion totale en hydrogène de 97% m_{H_2}/m atteinte en 10 min et la formation de particules noires insolubles de borure de cobalt (Co_xB_y). Le taux d'hydrogène généré (Hydrogen Generation Rate, HGR) est un des plus élevé et peut atteindre $56,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ avec une conversion totale de 91% m_{H_2}/m à température ambiante. D'autres sels $\text{Co}(+II)$ ont également été étudiés tels que CoF_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Il semble que dans certaines conditions, il y ait une influence du contre ion. Comme le montrent Akdim et co-auteurs $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ serait le moins actif en terme d'HGR.⁴²

Les Co_xB_y peuvent eux-mêmes catalyser l'hydrolyse de NaBH_4 à température ambiante. Préparés par réduction de $\text{Co}(+II)$, ils présentent une structure isotrope amorphe, une bonne stabilité chimique et une concentration élevée en sites actifs.³⁸ Ces catalyseurs présentent donc une réactivité élevée. Liu et al. ont mesuré un HGR de $26 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ par hydrolyse de NaBH_4 stabilisé dans une solution de NaOH à 30°C catalysée par des particules ultra-fines de Co-B (10 nm).⁴³

D'autres catalyseurs hétérogènes au cobalt ont été étudiés tels que les phosphates de cobalt Co-P et les nanoparticules de cobalt (Co^0NPs).^{44,45} Parmi ces catalyseurs, ceux qui sont supportés présentent une supériorité sur les catalyseurs sous forme de poudre. D'une part, ils peuvent présenter des activités comparables à celles des catalyseurs sous forme de poudre. Le catalyseur non supporté CoB présente un HGR de $4,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ à 30°C contre 12,5, 11,7 et $10,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ pour la même phase active supportée sur anatase, alumine ou oxyde de cérium respectivement.^{46,47} Des interactions avec le support pourraient même contribuer à une meilleure stabilité des nanoparticules. Le principal avantage des catalyseurs supportés est une meilleure recyclabilité. Ils peuvent être plus facilement récupérés et réutilisés que les poudres. Ainsi, de nouvelles stratégies peuvent être mises en place dépendant des propriétés du support catalytique. Shih et al. ont déposé du cobalt sur oxyde de silicium poreux. Le cobalt étant ferromagnétique, le catalyseur peut être retiré et réintroduit dans la solution de NaBH_4 selon les besoins en hydrogène à l'aide d'un aimant.⁴⁸ De plus, les catalyseurs supportés sont plus aisément opérables en procédés continus. Ceci est d'autant plus vrai que le support catalytique est structuré. Récemment, Zhang et al. ont rapporté la préparation de nanoparticules de Co-Ce-B supportées sur charbon actif poreux structuré à partir d'un lit en fibres de coton. Le catalyseur est déposé par imprégnation du support et réduction chimique par NaBH_4 . Le catalyseur présente un HGR de $16,42 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ à 25°C pour l'hydrolyse de NaBH_4 en solution alcaline.⁴⁹ Oh et al. ont publié la préparation d'un catalyseur Co-P supporté sur une mousse en Nickel (40 PPI) par dépôt auto-catalytique. Le catalyseur est opéré en flux continu. Les auteurs rapportent une bonne durabilité de la mousse malgré les problèmes de précipitation des métabolites sur la mousse.⁴⁴ Ce genre de problème peut être surmonté si un support flexible structuré est employé. Tang et al. ont publié la préparation d'un catalyseur basé sur une mousse flexible en polyuréthane commerciale sur laquelle sont déposées des nanoparticules de cobalt sur

oxyde de graphène (Co/rGO). La mousse est fonctionnalisée par dip-coating dans une suspension contenant les nanoparticules de Co/rGO, préparée lors d'une première étape par réduction de CoCl_2 sur GO. Entre chaque utilisation, la mousse est purgée par pression et lavée à l'eau distillée. Ainsi, le catalyseur est réutilisable au moins 5 fois sans perte significative d'activité.⁵⁰

Inspirés de cette littérature sur la production d' H_2 et des propriétés du support catalytique structuré flexible OCPUF@PDA présenté au chapitre précédant ; nous avons développé au cours de cette thèse un catalyseur hétérogène au cobalt, actif pour la production d'hydrogène par hydrolyse de solution NaBH_4 stable à température ambiante.

Nous avons déjà vu au chapitre précédent que le film de PDA permet l'obtention d'un support polyvalent et lui confère à la fois des propriétés de surface adhésive et oxydo-réductrice. Deux stratégies sont donc envisageables pour le dépôt de particules de cobalt sur film de PDA : i) le dépôt de particules commerciales utilisant les propriétés adhésives de la PDA ; ii) la réduction du métal *in situ* en utilisant le potentiel rédox de la PDA. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à cette dernière option.

Dans ce chapitre, nous rapportons l'étude d'une méthode de préparation d'un catalyseur cobalt supporté sur mousse flexible OCPUF@PDA. L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel de ce support catalytique structuré pour la mise en œuvre d'une solution économique de stockage et libération d'hydrogène pur et « vert ». En effet, ce système catalytique est la pierre d'angle d'un procédé continu triphasique de production d'hydrogène que nous projetons de mettre en œuvre dans un Réacteur à Lit Dynamique. Dans un premier temps, nous nous efforcerons d'optimiser le dépôt de cobalt. Les mousses préparées seront caractérisées et leur activité sera testée pour l'hydrolyse de NaBH_4 à température ambiante en réacteur Batch. La réaction sera étudiée dans deux configurations différentes. La première consiste à l'hydrolyse d'une solution de NaBH_4 à pH moyennement alcalin préparée à partir d'une poudre commerciale pure de NaBH_4 . La deuxième se fait à pH très alcalin à partir d'une solution commerciale de NaBH_4 stabilisé dans NaOH (Redubore2020®, H&V Chemicals). Nous verrons que le contrôle de la réaction d'hydrolyse dans cette dernière configuration est plus difficile et que la stabilité chimique de la mousse est un facteur critique. Ainsi, le comportement du cobalt mais aussi celui de la PDA seront

étudiés. Enfin, nous procéderons à une estimation des données cinétiques du nouveau système catalytique développé.

III.2 Matériel et méthodes

III.2.1 Matériel

Les réactifs commerciaux sont utilisés tels quels. L'hydrochlorure de Dopamine (DA), le tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS) et le nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) et l'acétate de sodium sont fournis par Alfa Aesar. Le périodate de sodium et le chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \geq 97\%$) sont fournis par Sigma Aldrich. Le tétrahydroborure de sodium en poudre haute pureté (NaBH_4 , $> 98\%$) provient de chez Acros Organics. La solution commerciale de tétrahydroborure de sodium stabilisée Redubore2020[®] provient de chez H&V Chemicals (Vilvoorde, Belgique) et contient 20 % m/m de NaBH_4 et 20% m/m de NaOH. Les mousses à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF) fournies par FoamPartner sont les mêmes que celles employées au Chapitre II.

III.2.2 Méthodes de caractérisation

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est effectuée par un microscope Hitachi S800 FEG au Centre Technologique des Microstructures (CT μ) de l'Université de Lyon. Les échantillons OCPUF et OCPUF@PDA sont déposés sur un support lisse en acier et enduit sous vide par pulvérisation cathodique au platine. Les échantillons sont observés en MEB sous une tension d'accélération de 15 kV. L'analyse élémentaire est effectuée par détecteur à analyse en énergie dispersive (EDS-SDD, SAMx) avec une surface active de 30 mm². Les analyses de spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et la spectroscopie photo électronique par rayon X (XPS) sont réalisées par la Plateforme Analytique de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178) à Strasbourg. Les spectres XPS sont récoltés par VGMultilabESCA300 (Thermo Fischer) sous ultra vide. La ligne de base est soustraite du spectre, la calibration est effectuée par du carbone à 284,8 V et les données sont traitées par le logiciel CASAXPS version 2.3.15.

III.2.3 Préparation des mousses en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine

Les mousses polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine (OCPUF@PDA) sont préparées selon deux méthodes décrites au Chapitre II. : *i*) la méthode standard consistant à polymériser la dopamine en tampon TRIS-HCl à pH 8,5⁵¹; *ii*) la méthode employant le périodate de sodium (NaIO₄) comme oxydant chimique en tampon acétate à pH 5.⁵² Les mousses obtenues sont notées OCPUF@PDA(TRIS) et OCPUF@PDA(NaIO₄) respectivement.

III.2.4 Complexation de fer sur film de polydopamine

Suite au dépôt de PDA, les mousses OCPUF@PDA sont ensuite utilisées comme supports catalytiques structurés pour l'hydrolyse de NaBH₄ en solution très basique (pH 12 – 14). Par conséquent, le film de PDA sur la mousse doit être suffisamment stable chimiquement pour résister à ces conditions drastiques. Dans ce contexte, les mousses OCPUF@PDA sont traitées dans une solution de chlorure de fer (FeCl₃, 10 mM) avant de procéder au dépôt de particules de cobalt, selon la méthode décrite au Chapitre II.2.5 et inspirées des travaux de Kim et al.⁵³ Les échantillons ainsi traités sont notés OCPUF@PDA(TRIS)/Fe et OCPUF@PDA(NaIO₄)/Fe.

III.2.5 Préparation d'une poudre de polydopamine

Une poudre de polydopamine est préparée selon la procédure décrite au Chapitre I. Les particules sont ensuite traitées dans une solution d'éthanol contenant FeCl₃ (10 mM) durant 1 h à température ambiante, selon la méthode de traitement au fer décrite au Chapitre I. Les particules sont séparées par centrifugation, séchées à 70 °C, broyées puis tamisées à 40 µm. Les échantillons obtenus par cette méthode sont notés PDA(NaIO₄)/Fe.

III.2.6 Dépôt de particules métalliques (Co) par réduction *in situ*

III.2.6.1 Sans agent réducteur

Inspirée des travaux de Lefèbvre et al., la méthode de dépôt de particules de cobalt sans agent réducteur consiste à immerger les mousses OCPUF@PDA dans une solution aqueuse de Co(NO₃)₂ (30 mM) pendant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique.⁵⁴ Les mousses sont ensuite séchées à 70 °C puis lavées à l'eau désionisée. Les mousses préparées par cette méthode sont notées OCPUF@PDA@Co.

III.2.6.2 Avec agent réducteur

L'effet de l'ajout de NaBH_4 comme agent réducteur sur le dépôt de particules de cobalt sur les mousses OCPUF@PDA est étudié. Plusieurs stratégies de réduction du cobalt sur film de PDA en présence de NaBH_4 sont mises en œuvre et comparées.

- (i) La réduction se fait en deux étapes. Durant la première étape, les mousses OCPUF@PDA sont fonctionnalisées par NaBH_4 selon la méthode publiée par Lefèbvre et al. Cette première étape permettrait de rendre la PDA plus réductrice.⁵⁵ Pour cela, les mousses OCPUF@PDA sont immergées dans une solution aqueuse de NaBH_4 à une concentration de 0,1 M pendant 10 min à température ambiante et sous agitation magnétique. Puis les mousses sont rincées 30 min dans une solution d'eau désionisée. Les mousses sont ensuite immédiatement plongées dans une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (30 mM) pendant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique. Enfin, les mousses sont séchées à 70 °C et lavées à l'eau désionisée. Les échantillons fonctionnalisés par dépôt de particules de cobalt par cette méthode sont notés OCPUF@PDA@ NaBH_4 @Co.
- (ii) La réduction *in situ* du cobalt se fait en une étape, inspirée de la méthode de synthèse de nanoparticules de cobalt non supportées publiée par Delgado et co-auteurs.⁵⁶ Les mousses OCPUF ou OCPUF@PDA sont immergées dans une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (70 mM). Puis une solution de NaBH_4 (2 M) est ajoutée goutte à goutte entre 2 et 3 mL/min sous agitation magnétique et à basse température (1 – 5 °C). Les échantillons sont laissés 2 h sous agitation à basse température, séchés à 70 °C sous vide pendant 4 h et lavés à l'eau désionisée. Les mousses préparées par cette méthode sont notées OCPUF@Co(NaBH_4) ou OCPUF@PDA@Co(NaBH_4) selon la présence de PDA ou non sur la mousse au préalable.

III.2.7 Préparation de particules de cobalt non supportées

Une poudre de cobalt non supporté est préparée selon la procédure suivante. Une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (70 mM) est portée à basse température (1 – 5 °C). Puis une solution concentrée de NaBH_4 (2 M) est ajoutée goutte à goutte à la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à raison de 2 à 3 mL/min. La solution est laissée sous agitation magnétique 2 h à basse température. Les particules sont séparées par centrifugation (10 min, 7000 rpm), lavées trois fois en solvant eau/éthanol (1 :1) puis une fois dans l'éthanol. La poudre est ensuite séchée à 70 °C sous vide pendant 4 h, broyée puis tamisée à 40 μm . Ces échantillons sont notés Co-poudre.

III.2.8 Protocole de test d'hydrolyse du tétrahydroborure de sodium

Les échantillons à tester, sous forme de poudre ou de mousse, sont plongés dans 150 mL d'une solution aqueuse sous agitation magnétique contenant la poudre de NaBH_4 solubilisée ou Redubore2020 diluée à une concentration de 0,1 M. La température de la solution est maintenue à 20 °C grâce à un bain thermostatique. Le chronomètre est lancé lorsque l'erenmeyer contenant la solution de NaBH_4 et le solide est fermé. L'erenmeyer est connecté de manière hermétique à une burette graduée remplie d'eau afin de mesurer la quantité d' H_2 gazeux produite par méthode volumétrique. La réaction ainsi que la mesure sont effectuées à pression atmosphérique. Le montage expérimental employé est présenté Figure 17.⁵⁷

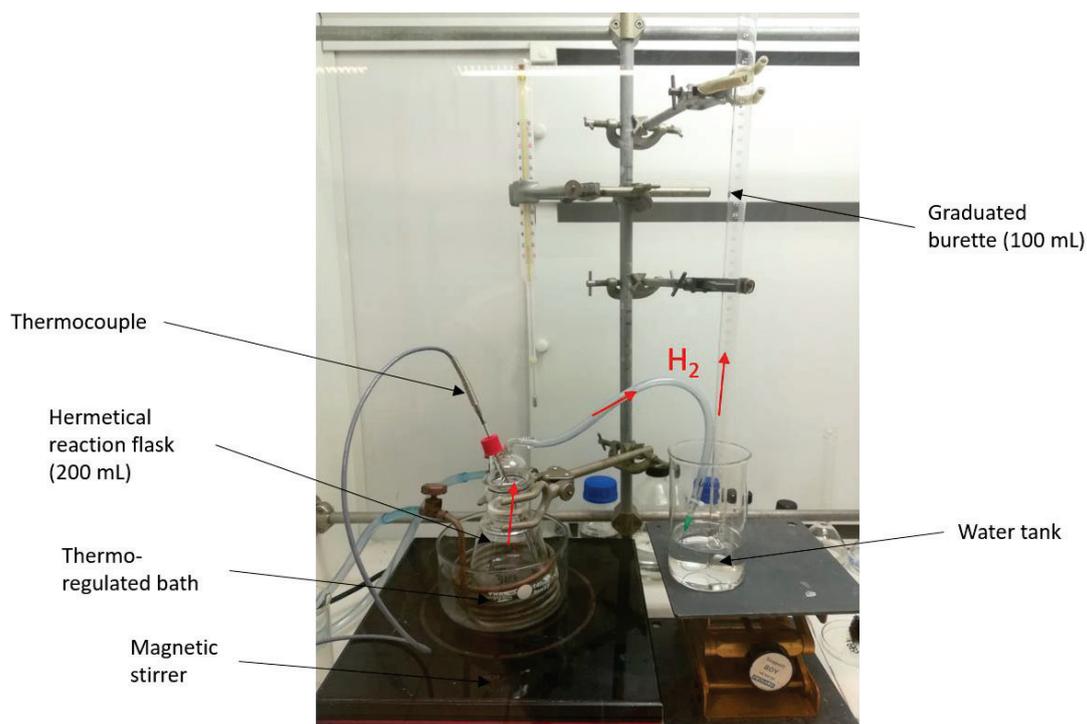


Figure 17: Montage expérimental utilisé pour les tests d'hydrolyse du $NaBH_4$.⁵⁷

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Synthèse et caractérisation d'une poudre de polydopamine et des mousses fonctionnalisées par dépôt de cobalt

III.3.1.1 Caractérisation de la poudre de polydopamine

La possible activité des mousses OCPUF@PDA, OCPUF@PDA/Fe, et d'une poudre de PDA non supportée PDA(NaIO₄)/Fe est testée avant d'étudier l'activité du cobalt. La méthode de préparation des particules de PDA employée est celle utilisant NaIO₄ comme oxydant chimique afin d'obtenir une quantité maximale de poudre. Les particules de PDA non supportées se présentent sous forme d'une poudre noire comme présentée Figure 18A. La poudre est analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) présentée Figure 18B et C. Des agglomérats de PDA avec des tailles entre 1 et 50 µm et des morphologies variées sont observés.

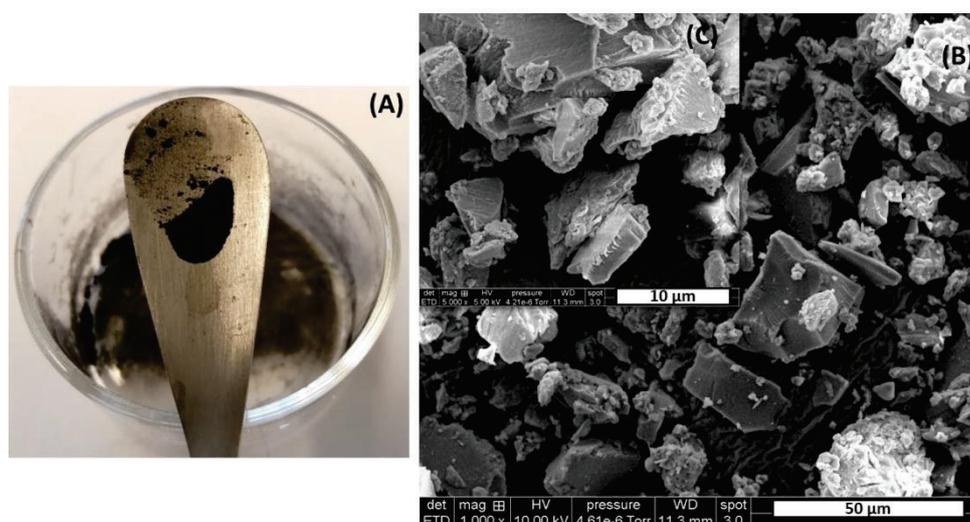


Figure 18 : (A) Photo d'une poudre de PDA(NaIO₄)/Fe. Images MEB de la poudre PDA(NaIO₄)/Fe (B) faible et (C) fort grossissement.

III.3.1.2 Caractérisation des mousses fonctionnalisées par dépôt de cobalt

Les mousses OCPUF et OCPUF@PDA sont fonctionnalisées par dépôt de particules de cobalt réduites *in situ* en présence ou non d'un agent réducteur. Les trois méthodes de dépôt de cobalt sur film de polydopamine présentées section précédente sont ici comparées. Pour rappel, les mousses préparées via ces trois méthodes sont notées OCPUF@PDA@Co, OCPUF@PDA@NaBH₄@Co et OCPUF@PDA@Co(NaBH₄) ou OCPUF@Co(NaBH₄). Les échantillons sont pesés afin d'estimer les masses de cobalt par bilan massique. Les masses de cobalt m_{Co} estimées sont récapitulées Tableau 4.

Tableau 4 : Estimation des masses de cobalt (m_{Co}) sur OCPUF@PDA(TRIS) et OCPUF@PDA(NaIO₄) en fonction de la méthode de réduction employée.

Echantillon	m_{Co} (mg)
OCPUF@PDA(TRIS)@Co	0,64
OCPUF@PDA(NaIO ₄)@Co	-3,77
OCPUF@PDA(TRIS)@NaBH ₄ @Co	0,56
OCPUF@PDA(NaIO ₄)@NaBH ₄ @Co	-3,83
OCPUF@PDA(TRIS)@Co(NaBH ₄)	5,8 ± 1,0
OCPUF@PDA(NaIO ₄)@Co(NaBH ₄)	1 à 30
OCPUF@Co(NaBH ₄)	7,8 ± 3,5

Les résultats obtenus avec un film de polydopamine synthétisé par méthode standard (OCPUF@PDA(TRIS)) ou en présence d'un oxydant chimique NaIO₄ (OCPUF@PDA(NaIO₄)) sont différents. Contrairement aux mousses OCPUF@PDA(TRIS), des bilans de masse de cobalt négatifs peuvent être obtenus avec les mousses OCPUF@PDA(NaIO₄).

De plus, dans le cas d'une méthode de dépôt de cobalt par ajout goutte à goutte de NaBH₄, les masses de cobalt calculées peuvent être très élevées mais varient sur un large intervalle allant de 1 à 30 mg. Ces résultats peuvent s'expliquer par le détachement partiel du film de polydopamine lors de l'étape de dépôt de particules de cobalt sur la mousse. En effet, comme mentionné au Chapitre II, le film de PDA obtenu en présence de NaIO₄ comme oxydant chimique est plus épais. Les couches superficielles de ce film sont formées par l'accumulation de couches de PDA faiblement liées entre elles. De ce fait, la PDA obtenue par cette méthode se détache plus facilement. Ces résultats montrent qu'il est également possible d'adsorber les particules de cobalt sur le polyuréthane sans dépôt préalable de polydopamine en utilisant la méthode inspirée des travaux de Delgado et co-auteurs. Les masses de cobalt obtenues sur OCPUF@PDA(TRIS) et OCPUF sont similaires et sont de 7 mg en moyenne. La présence ou non de PDA n'a pas d'effet sur les quantités de cobalt pouvant être déposées. Cependant, lorsque celle-ci est préparée selon la méthode standard (PDA/TRIS), elle résiste mieux au détachement en solution aqueuse.

La Figure 19 présente les images obtenues MEB et les spectres d'analyse en EDX des mousses OCPUF@PDA(NaIO₄) avant ou après dépôt de cobalt. Les images des mousses après

dépôt de cobalt montrent un film de PDA plus épars qu'avant dépôt de cobalt. Les plaques de PDA semblent même se détacher du support (Figure 19C,F et G) Ces observations sont en accord avec les bilans massiques, révélant un détachement partiel du film de PDA durant la procédure de dépôt de cobalt sur la mousse. Les spectres EDX de ces échantillons (Figure 19E et H) révèlent bien la présence de cobalt sur les mousses. Le spectre EDX de l'échantillon OCPUF@PDA(NaIO₄)@NaBH₄@Co (Figure 19H) montre la présence de bore confirmant le greffage de NaBH₄ sur le film de PDA. Mais, compte tenu des faibles masses de cobalt sur ces mousses, les particules de cobalt sont très peu visibles sur les échantillons OCPUF@PDA(NaIO₄)@Co et OCPUF@PDA(NaIO₄)@NaBH₄@Co. A contrario, les images MEB fort grossissement de l'échantillon OCPUF@PDA(NaIO₄)@Co(NaBH₄) (Figure 19J) montrent le dépôt d'agglomérats de cobalt avec une taille de 30 µm sur les plaques de PDA. L'EDX de cet échantillon (Figure 19K) confirme bien la présence du cobalt sur la surface de la mousse.

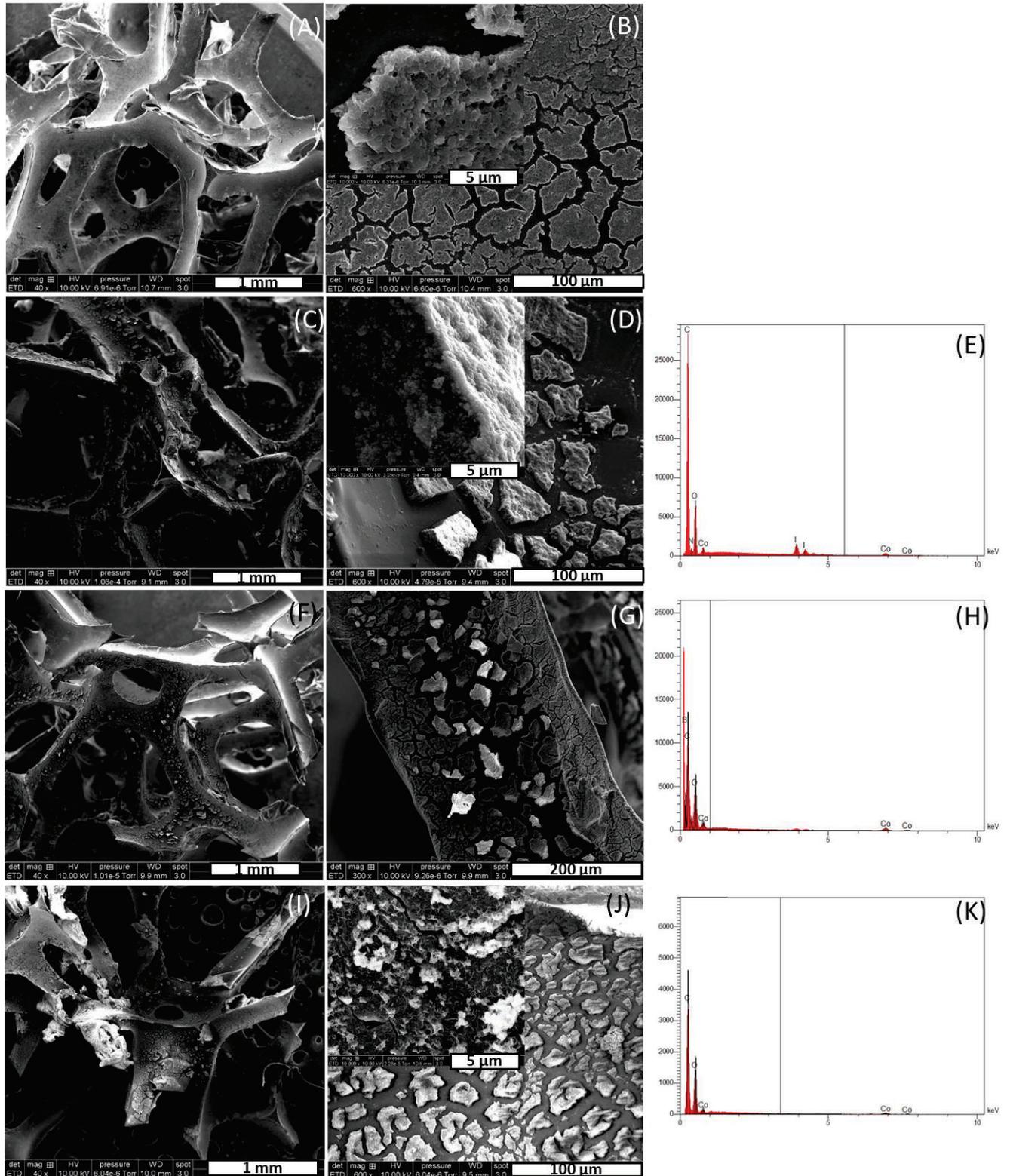


Figure 19: (A)(B) Images MEB de OCPUF@PDA(NaIO₄) faible et forts grossissements. (C)(D) Images MEB et (E) spectre EDX de OCPUF@PDA(NaIO₄)@Co. (F)(G) Images MEB et (H) spectre EDX de OCPUF@PDA(NaIO₄)@NaBH₄@Co. (I)(J) Images MEB et (K) spectre EDX de OCPUF@PDA(NaIO₄)@Co(NaBH₄).

Les masses de cobalt sur les mousses OCPUF@PDA(TRIS) présentées Tableau 4 sont très faibles en l'absence NaBH_4 . Les teneurs en cobalt sont inférieures à 1%. En effet, la synthèse de particules de cobalt (Co^0) par le film de PDA se ferait selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



Avec PDA_c , la polydopamine sous sa forme réductrice catéchol et PDA_q , la polydopamine sous sa forme oxydante quinone. Il est possible de considérer que les couples oxydoréducteurs $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ($E^0 = -0,28 \text{ V}$) et $\text{PDA}_q/\text{PDA}_c$ ($E^0 = 0,3 \text{ V}$) échangent deux électrons. Or, en utilisant la loi de Nernst pour les deux couples à l'équilibre thermodynamique et à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, on peut estimer la constante d'équilibre K de cette réaction à $2,2 \cdot 10^{-20}$. La constante d'équilibre K étant très inférieure à 10^4 , cela signifie que la réaction est totale dans le sens de la formation de Co^{2+} . La polydopamine aurait donc plus tendance à oxyder le cobalt qu'à le réduire. L'ajout d'un agent réducteur s'avère donc nécessaire à l'obtention de Co^0 sur la mousse.

Les masses de cobalt obtenues sur une mousses OCPUF@PDA(TRIS) avec et sans dopage par NaBH_4 sont similaires. Le dopage de la PDA par NaBH_4 n'aurait donc pas d'impact significatif sur la réduction du cobalt. La méthode de dépôt de cobalt par ajout goutte à goutte d'une solution de NaBH_4 concentrée à basse température semble permettre le dépôt d'une plus grande quantité de cobalt comparée aux deux autres méthodes étudiées. En effet, dans ce cas, la réduction du cobalt se produit dans toute la solution alors que celle-ci doit se faire localement sur le film de polydopamine sans agent réducteur externe ou lorsqu'elle est dopée par NaBH_4 .

La Figure 20 présente les images obtenues par microscopie électronique et spectres EDX des mousses OCPUF (Figure 20I, J et K) et OCPUF@PDA(TRIS) avant ou après dépôt de cobalt selon la méthode inspirée des travaux de Delgado & al.. Les images à fort grossissement de OCPUF@PDA(TRIS)@Co(NaBH_4) (Figure 20D) montrent bien le dépôt d'un réseau de micro fils sur la surface de la mousse. La MEB à faible grossissement présentée Figure 20C montre que le dépôt de ces micro fils semble couvrir une surface importante des brins de la mousse,

même si quelques zones sans PDA ni cobalt sont visibles. L'analyse EDX de la mousse (Figure 20E) confirme bien qu'il s'agit de cobalt sur la surface de la mousse. Si la morphologie du dépôt de cobalt est similaire dans le cas d'une mousse OCPUF@Co(NaBH₄) (donc sans PDA) et fonctionnalisée par la même méthode de dépôt de cobalt, elle est différente de celle obtenue sur OCPUF@PDA(NaIO₄). Dans le premier cas, un dépôt dense « en éponge » est observé alors que dans le deuxième cas, un dépôt hétérogène en agglomérats est obtenu (Voir Figure 19I et J). Ceci est certainement dû à la morphologie différente du film de PDA (sous forme de plaque) en présence de NaIO₄.

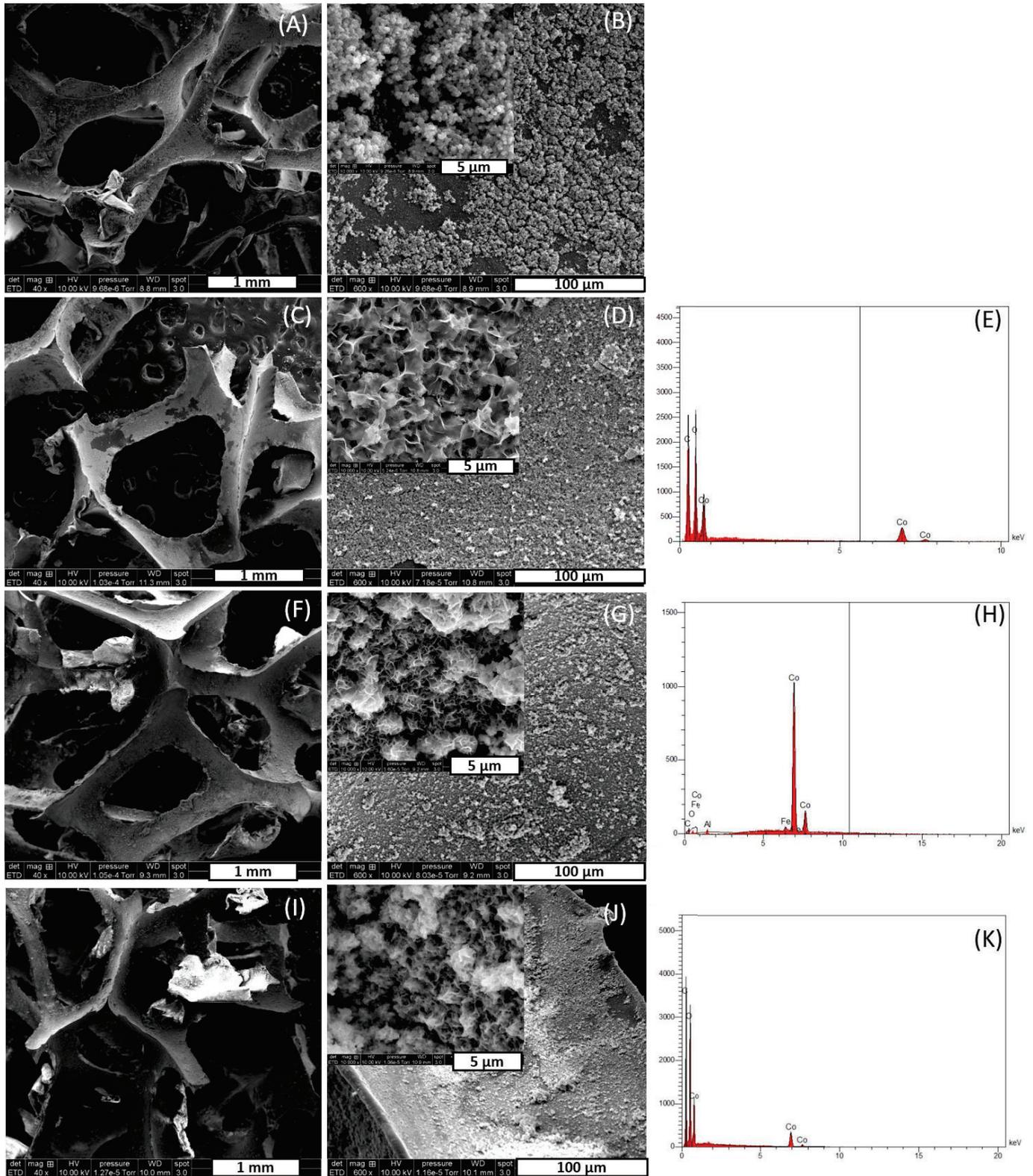


Figure 20 : (A)(B) Images MEB de OCPUF@PDA(TRIS) faible et forts grossissements. (C)(D) Images MEB et (E) spectre EDX de OCPUF@PDA(TRIS)@Co(NaBH₄). (F)(G) Images MEB et (H) spectre EDX de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) et (I)(J) images MEB et (K) EDX de OCPUF@Co(NaBH₄).

Afin d'augmenter la résistance du film de PDA en condition très basiques (pH 12 – 13), Kim et co-auteurs ont reporté une méthode simple consistant à traiter le solide fonctionnalisé par dépôt de PDA par une solution de chlorure de fer (FeCl_3).⁵³ Ce traitement conduit à la complexation d'ions Fe^{3+} sur les fonctions catéchol de la PDA. D'après l'étude menée au Chapitre II, cette technique permet effectivement de limiter les pertes de PDA par immersion de la mousse dans une solution de soude concentrée. Ainsi, avant l'étape de dépôt de cobalt, les mousses OCPUF@PDA sont plongées dans une solution d'éthanol contenant FeCl_3 (10 mM) à température ambiante pendant 1 h. Les mousses sont ensuite séchées sous vide à 70 °C. Les mousses OCPUF@PDA(TRIS)/Fe et OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe en résultant sont enfin fonctionnalisées par dépôt de cobalt selon la méthode inspirée par les travaux de Delgado et al.⁵⁶

Les images MEB du dépôt de cobalt obtenu sur mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe sont présentées Figure 20E et F. La structure du cobalt déposé sur ces mousses est similaire à celle observée sur OCPUF@PDA(TRIS)@Co(NaBH_4). Cependant, le dépôt de cobalt se présente sous forme d'un réseau de micro fils répartis de manière plus homogène sur les brins de la mousse. Les particules de cobalt observées sur la mousse traitée par FeCl_3 semblent même plus fines que dans le cas de la mousse sans traitement au fer. L'analyse EDX de cette mousse montre qu'il s'agit bien de cobalt. Le spectre révèle également la présence de fer sur la surface de la mousse.

Les mousses OCPUF@PDA(TRIS)/Fe et OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) sont analysées par spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS). Les spectres XPS des mousses sont présentés Figure 21. La mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe présente un pic vers 714 eV caractéristique du Fe $2p_{3/2}$ (Figure 21A et B) confirmant la complexation des ions Fe sur la mousse comme publié par Kim et al.⁵³ L'échantillon OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) présente bien un doublet pour le Co 2p ainsi qu'un pic Fe 2p, moins intense que celui de l'échantillon OCPUF@PDA(TRIS)/Fe. D'ailleurs, on note que l'intensité des pics du carbone C 1s et de l'azote N 1s à 286,68 eV et 402,49 eV respectivement, attribués à la présence de PDA sur la surface de la mousse, diminue également suite au dépôt de cobalt. En revanche, l'intensité des pics d'oxygène O 1s autour de 535,41 eV ne semble pas diminuer,

probablement à cause de la formation d'oxydes métalliques sur la surface de la mousse durant le dépôt de cobalt.

Afin d'avoir plus d'information sur l'état de valence du cobalt et identifier la nature de la phase active, l'analyse XPS du Co 2p est effectuée avant et après test catalytique. Les résultats sont présentés Figure 21D. On distingue le pic du Co 2p_{1/2} et son satellite à 801 et 807 eV respectivement ainsi que le pic du Co 2p_{3/2} et son satellite à 786 et 792 eV respectivement. La différence d'énergie entre les pics du Co 2p_{1/2} et Co 2p_{3/2} et leurs pics satellites respectifs est d'environ 6 eV ce qui suggère bien la présence de Co(+II) sur la mousse.⁵⁸ D'après la littérature, des particules de cobalt amorphes présentant des ions Co(+II) à leur surface sont ici obtenues.

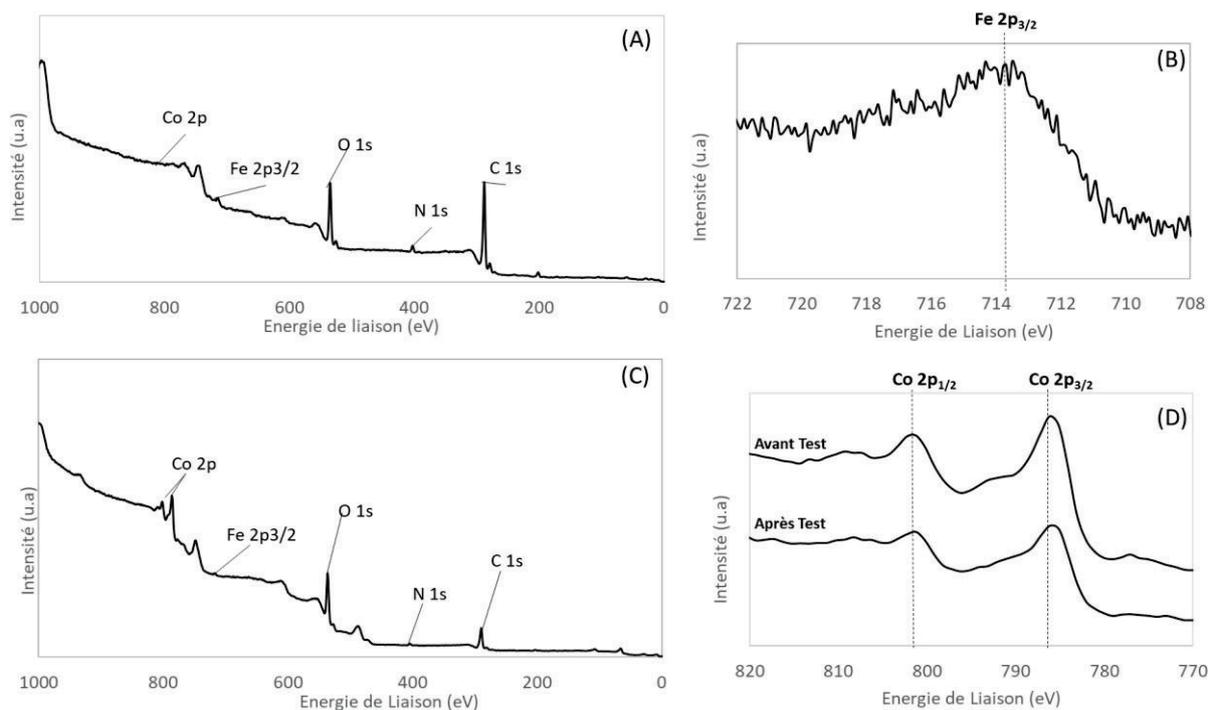


Figure 21: Spectres XPS de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe (A) global et (B) du Fe 2p. Spectres XPS de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) (C) global et (D) du Co 2p avant et après test catalytique.

Dans la littérature, la synthèse à température ambiante de particules de cobalt en présence de NaBH₄ comme agent réducteur mène à la formation de cobalt amorphe. Les spectres DRX types du cobalt résultant de ce type de synthèse présentent souvent un large pic autour de $2\theta = 45^\circ$ avant leur traitement thermique (200 – 500 °C).^{56,59,60} Les images de Microscopie Electronique en Transmission reportées par Netskina et al montrent bien la présence de

nanoparticules de cobalt constituées d'un cœur en borure de cobalt Co^0 entourée d'une couche d'oxyde de cobalt.⁶⁰ Le pH a également une influence sur la nature de la phase cobalt formée. Dans les conditions opératoires employées dans cette étude, une solution aqueuse de NaBH_4 (0,1 M) ayant un pH proche de 10 est utilisée comme réducteur. A ce pH, des particules d'hydroxydes de cobalt II ($\text{Co}(\text{OH})_2$) devraient se former avec un potentiel électrique faible et à température ambiante, selon le diagramme d'équilibre potentiel-pH du cobalt en solution aqueuse publié par Huang et al.⁶¹ De plus, Liu et Li ont identifié $\text{Co}(\text{OH})_2$ comme étant un intermédiaire réactionnel durant la synthèse de nanoparticules de CoB dont la précipitation est favorisée à concentration élevée en NaOH.⁴³

En conclusion, la méthode de préparation des mousses OCPUF@PDA en présence de NaIO_4 présente un certain nombre de limites. Il est difficile de quantifier les masses de cobalt par simple bilan massique à cause des problèmes de détachement des dépôts (voir Chapitre II). De plus, sur ces échantillons, le cobalt se dépose essentiellement sous forme d'agglomérats. La méthode standard de synthèse du film de polydopamine (OCPUF@PDA(TRIS)) avec traitement au fer sera donc être privilégiée pour la suite.

Etant donné leurs potentiels oxydoréducteurs, la réduction du cobalt sur la PDA nécessite l'ajout d'un agent réducteur. Le dopage de la PDA par NaBH_4 est insuffisant. La meilleure méthode de dépôt de cobalt est inspirée des travaux de Delgado. Le dépôt obtenu est plus homogène et les particules de cobalt plus fines. Cette méthode est donc retenue pour la suite de l'étude.

III.3.2 Hydrolyse d'une solution de NaBH_4 préparée à partir d'une poudre pure à 20 °C

Dans cette section sont reportés les résultats obtenus pour l'hydrolyse d'une solution de NaBH_4 (0,1 M) préparée à partir d'une poudre de NaBH_4 pure (> 98%, 567 mg) et d'eau désionisée (0,15 g) à 20 °C et à pH 9 – 10. La Figure 22 présente les volumes de H_2 produit (V_{H_2}) en fonction du temps pour l'hydrolyse de cette solution de NaBH_4 en présence d'une mousse OCPUF, d'une poudre PDA(NaIO_4)/Fe, des mousses OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe et OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe@Co(NaBH_4), et en l'absence de mousse ou de poudre (Blanc). Les échantillons OCPUF@PDA(NaIO_4) sont encore utilisés ici afin de comparer leur activité à

celles de la poudre PDA(NaIO_4) testée dans les mêmes conditions (i. e. avec un oxydant chimique – c. f. Chapitre II).

Une fois dissoute dans l'eau, la poudre de NaBH_4 s'hydrolyse spontanément à 20 °C et pH 9 - 10 comme le montre la courbe « Blanc » Figure 22. La production de H_2 par hydrolyse de cette solution de NaBH_4 en présence de OCPUF est similaire à celle observée sans mousse La mousse en polyuréthane sans dépôt est donc inerte. En revanche, la poudre de PDA(NaIO_4)/Fe et la mousse OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe présentent une activité catalytique apparente. Selon la littérature, il est possible d'attribuer cette activité de la PDA à :

- Ses propriétés électrochimiques. La PDA pourrait jouer le rôle de médiateur rédox et catalyser la réaction en accélérant les transferts de charges.⁶²⁻⁶⁵
- La formation de fonctions catécholborane sur la PDA pouvant également libérer de l' H_2 .⁵⁵

Les particules non supportées de PDA(NaIO_4)/Fe sont plus actives que le film de PDA déposé sur OCPUF (OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe) pour la même masse de PDA. Cela peut s'expliquer par le plus grand nombre de sites actifs disponibles sur la PDA lorsqu'elle est sous forme de poudre. Néanmoins, l'avantage principal d'utiliser OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe est la meilleure recyclabilité du film supporté comparé à une poudre. La Figure 22 montre d'ailleurs que la mousse OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe est utilisable au moins 3 fois sans perte significative d'activité (« OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe Run 2 » et « OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe Run 3 », Figure 22). Une légère baisse de l'activité de la PDA est observée entre le premier et le second « Run » qui est essentiellement due au détachement d'une partie du film de PDA (comme expliqué précédemment). Les pesées de la mousse entre chaque test permettent d'estimer les pertes de PDA à 9,64 mg et 3,49 mg suite au premier et au deuxième test respectivement. Enfin, la mousse fonctionnalisée par dépôt de cobalt OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe@Co(NaBH_4) présente une activité catalytique supérieure aux autres solides testés, confirmant l'efficacité du cobalt comme catalyseur pour cette réaction.

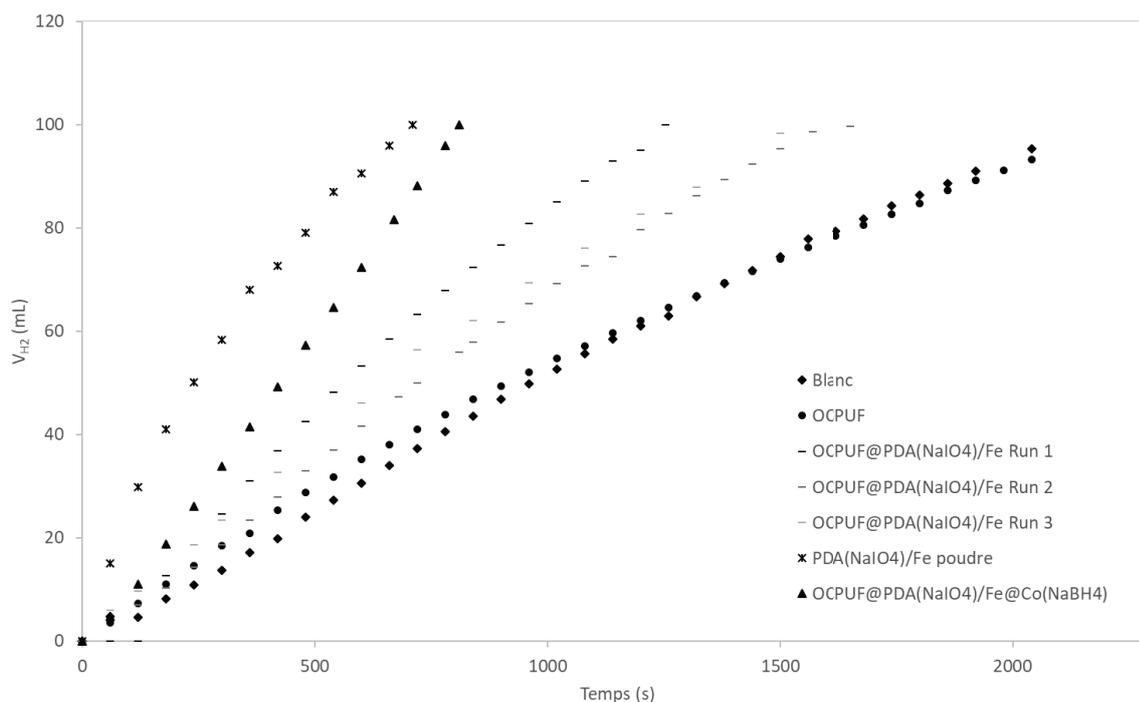


Figure 22 : Volumes cumulés d' H_2 produit par hydrolyse spontanée de $NaBH_4$ (0.1 M) (Blanc), en présence d'une mousse OCPUF (204,08 mg), OCPUF@PDA($NaIO_4$)/Fe (composée de 64,13 mg de PDA déposée sur une OCPUF de 200,57 mg), PDA($NaIO_4$)/Fe (64 mg) et OCPUF@PDA($NaIO_4$)/Fe@Co($NaBH_4$) (composée de 5,34 mg de cobalt sur 14,55 mg de PDA déposée sur une OCPUF de 172,87 mg) à 20 °C.

III.3.3 Hydrolyse d'une solution de $NaBH_4$ préparée à partir d'une solution commerciale alcaline à 20 °C

La solution Redubore2020, commercialisée par H&V Chemicals (Vilvoorde, Belgique), est une solution contenant $NaBH_4$ stabilisé en milieu très basique. Elle est composée de 20% m/m ($\pm 0,5\%$ m/m) de $NaBH_4$ et 20% m/m ($\pm 2,0\%$ m/m) de NaOH. Dans cette section sont reportés les résultats obtenus pour l'hydrolyse de cette solution (0,1 M) préparée à partir d'eau purifiée (150 mL) et Redubore2020 (2,4 mL) à 20 °C ($\pm 0,6$ °C) à pH 13,2 ($\pm 0,1$).

La Figure 23 présente les résultats obtenus pour la production d' H_2 à partir de l'hydrolyse de cette solution en présence d'une mousse OCPUF@PDA(TRIS) ou OCPUF@PDA($NaIO_4$), OCPUF@PDA(TRIS)/Fe ou OCPUF@PDA($NaIO_4$)/Fe, OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co($NaBH_4$) ou OCPUF@PDA($NaIO_4$)/Fe@Co($NaBH_4$) ainsi qu'en l'absence de mousse. Comme attendu, dans cette solution très basique, l'hydrolyse de $NaBH_4$ est fortement inhibée et aucune production spontanée d' H_2 n'est observée en l'absence d'un catalyseur. De plus, aucune réaction n'est observée en présence d'une mousse OCPUF@PDA(TRIS) ou

OCPUF@PDA(NaIO_4) aussi bien que pour leurs analogues respectifs traités au Fe(+III) (*i.e.* OCPUF@PDA(TRIS)/Fe et OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe). Ces résultats contrastent avec ceux obtenus dans le cadre de l'hydrolyse d'une solution non stabilisée de NaBH_4 (0,1 M) à pH 9 – 10 où la PDA présente une activité catalytique. Dans ces conditions plus drastiques, il est clair que la production d' H_2 observée en présence de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) et OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe@Co(NaBH_4) n'est due qu'à la présence de cobalt sur ces mousses. Le fer et/ou la PDA présent sur ces mousses n'est donc pas une espèce active pour la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 dans ces conditions opératoires.

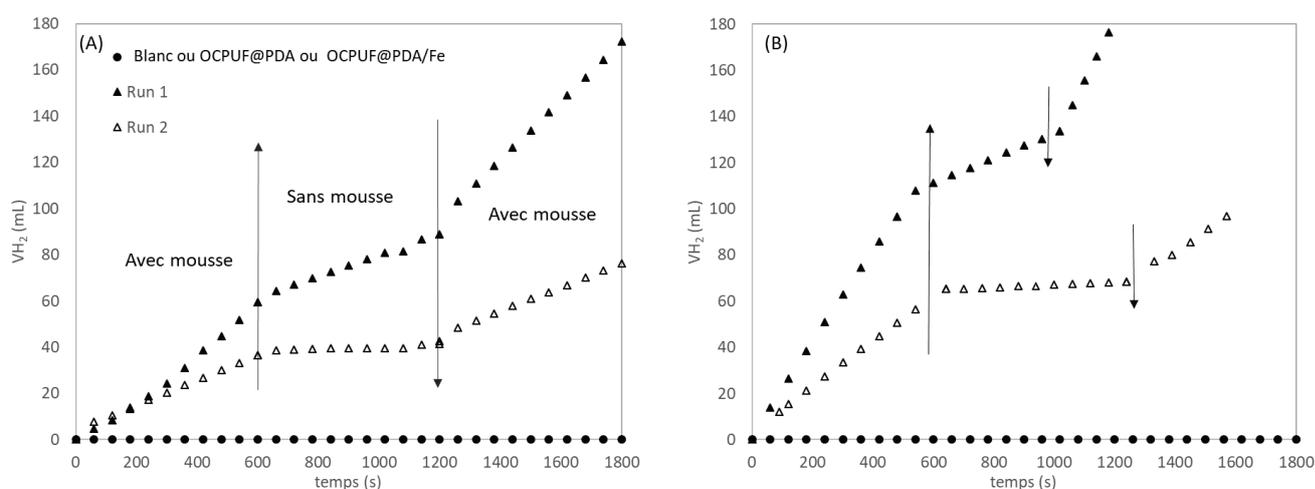


Figure 23 : Volumes cumulés de H_2 produit en fonction du temps en présence ou non des mousses (A) OCPUF@PDA(TRIS) et (B) OCPUF@PDA(NaIO_4) (et leurs équivalents traités au Fe(+III)) ainsi que pour les deux premiers tests de (A) OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) et (B) OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe@Co(NaBH_4) (« Run 1 » et « Run 2 »). Test de détachement du cobalt en présence de (A) OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) et (B) OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe@Co(NaBH_4).

La stabilité à long terme des mousses catalytiques OCPUF@PDA(NaIO_4)/Fe@Co(NaBH_4) et OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) dans ces conditions très basiques est étudiée. La production de H_2 est donc mesurée pour 6 tests catalytiques successifs en présence de ces mousses. Du premier au cinquième test, la mousse est retirée de la solution après la dernière mesure, rincée à l'eau purifiée et réintroduite dans une solution neuve de Redubore2020 (0,1 M). Afin de vérifier qu'une exposition prolongée à l'air n'affecte pas l'activité du catalyseur, après le cinquième test, la mousse est rincée à l'eau purifiée et séchée une nuit à température ambiante et pression atmosphérique. De plus, au cours des deux premiers tests, la tenue du dépôt sur la mousse est évaluée par un test de détachement des particules, présenté Figure 23. Ce test de détachement consiste à retirer la

mousse du mélange réactionnel durant un certain temps, tout en continuant à mesurer les volumes de H_2 produits (flèche montante). En supposant que l'activité catalytique des particules de cobalt est constante, cette manipulation permet d'estimer la quantité de cobalt détaché en solution par mesure de son activité. La mousse est ensuite réintroduite dans la même solution (flèche descendante) afin de mesurer le regain d'activité catalytique. Ces expériences mettent en avant un détachement important des particules de cobalt durant le premier test pour les mousses OCPUF@PDA($NaIO_4$ ou TRIS)/Fe@Co($NaBH_4$). Ceci explique la chute importante d'activité observée entre les premiers et deuxièmes tests. Néanmoins, le détachement des particules de cobalt devient négligeable à partir du second test.

La Figure 24 présente les activités apparentes normalisées des différentes mousses étudiées pour les tests (« runs ») 1 à 6, c'est-à-dire, le rapport entre la vitesse apparente mesurée à chaque test (« rate ») sur la vitesse apparente du premier test (« rate(Run 1) »). Globalement, l'activité des mousses décroît avec le nombre d'utilisation. Cependant, la perte d'activité dans le cas de l'échantillon OCPUF@PDA($NaIO_4$)/Fe@Co($NaBH_4$) est plus marquée que dans le cas de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co($NaBH_4$). En effet, une diminution continue de l'activité est observée pour cet échantillon, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune production de H_2 au sixième test. Au contraire, une stabilisation de l'activité est observée après le quatrième test dans le cas de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co($NaBH_4$). Ces résultats suggèrent un détachement plus intense des particules de cobalt dans le cas de OCPUF@PDA($NaIO_4$)/Fe@Co($NaBH_4$) qui serait causé par un film de PDA plus faiblement lié au support lorsqu'il est préparé par ajout de $NaIO_4$ comme oxydant chimique. De par sa morphologie et les propriétés chimiques du film de PDA obtenu par cette méthode, il se pourrait que le traitement au Fe(+III) ne soit pas suffisant afin de le stabiliser en milieu fortement basique. Ces conclusions sont confirmées par la coloration des solutions réactionnelles en fin de test 1 à 3 en présence des deux mousses catalytiques (Figure 25). Par conséquent, seules les mousses OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co($NaBH_4$) seront prises en compte dans les prochaines sections.

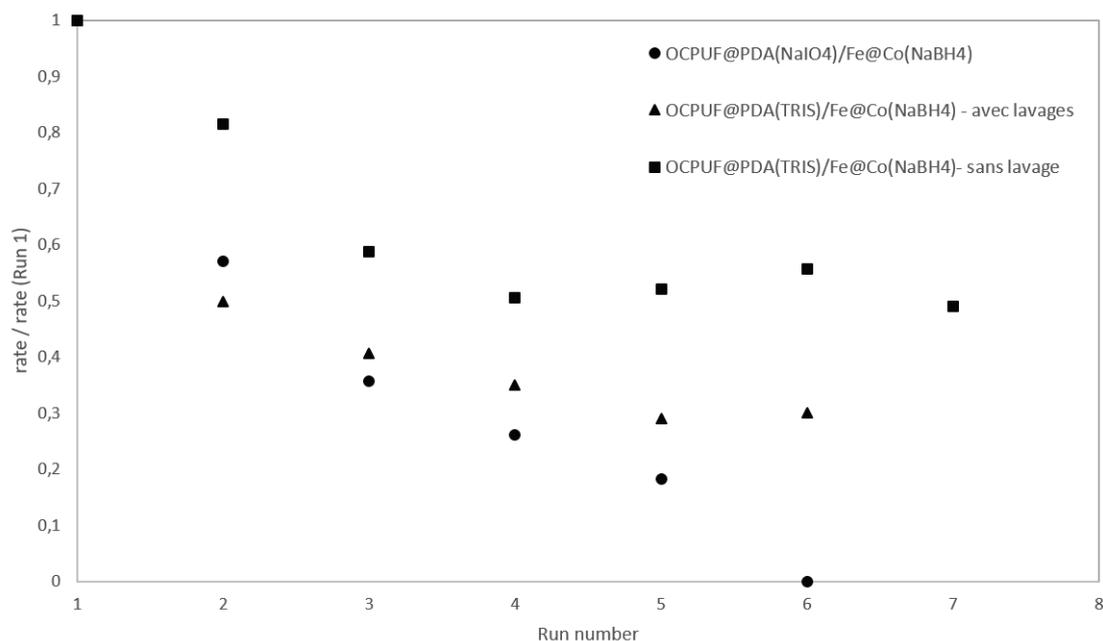


Figure 24: Vitesses de réaction normalisées pour 6 tests consécutifs en présence des mousses OCPUF@PDA(NaIO₄)/Fe@Co(NaBH₄) et OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) ayant subi des étapes de lavage entre chaque test et OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) sans étape de lavage ainsi que son septième test effectué après un stockage d'une semaine à température ambiante sous air.

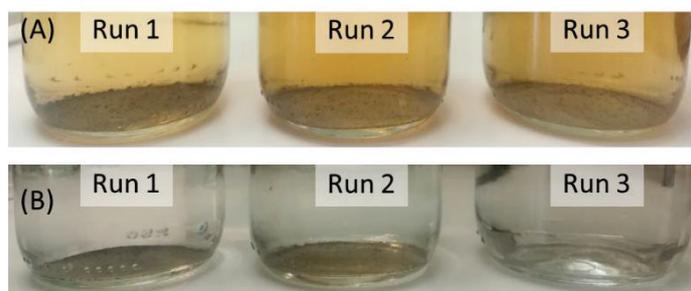


Figure 25: Couleur des solutions réactionnelles des tests 1 à 3 (« Run 1 », « Run 2 » et « Run 3 ») après l'hydrolyse d'une solution stabilisée de NaBH₄ en milieu alcalin en présence de (A) OCPUF@PDA(NaIO₄)/Fe@Co(NaBH₄) et (B) OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄)

III.3.4 Etude de la désactivation du cobalt

III.3.4.1 Effet du lavage des mousses en solution aqueuse

En considérant que le détachement de particules de Co et PDA est négligeable à partir du second test dans le cas de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄), la perte d'activité serait donc due essentiellement à une désactivation du cobalt. Paladini et al. ont étudié la désactivation du cobalt dans ces conditions similaires, c'est-à-dire en solution aqueuse très

basique de NaBH_4 et à température ambiante.⁶⁶ Leurs résultats mettent en avant une désactivation du cobalt selon un mécanisme nommé « peeling off ». Ce mécanisme proposé est basé sur la formation d'une couche d'oxydes de cobalt sur la surface des particules après une exposition dans l'eau, en d'autres termes, durant les étapes de lavage de la mousse entre chaque test. Ces oxydes de cobalt sont sensibles aux milieux fortement réducteurs et se détacheraient lors du test suivant en solution de NaBH_4 . Basée sur ces travaux, l'étude de la désactivation des particules de cobalt sur la mousse $\text{OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH}_4)$ sans étape de rinçage à l'eau entre chaque test est effectuée. La mousse est donc testée pour l'hydrolyse d'une solution de NaBH_4 (0,1 M) stabilisée en conditions alcalines, dans les mêmes conditions décrites précédemment, 6 fois sans rinçage à l'eau désionisée entre chaque réutilisation. Les résultats des tests pour cette mousse présentés Figure 24 montrent que l'activité catalytique apparente de la mousse reste constante après le troisième test en l'absence d'étapes de lavage alors que celle-ci ne stabilise qu'à partir du quatrième test dans le cas de la mousse rincée à l'eau désionisée. De plus, la mousse sans rinçage garde environ 50% de son activité de départ, même après une semaine de stockage à température ambiante et pression atmosphérique (« Run 7 »).

Afin de valider ou non l'hypothèse formulée par Paladini et al., une analyse élémentaire par ICP-AES des mousses $\text{OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH}_4)$ avant et après tests en considérant ou non les étapes de rinçage a été réalisées (Tableau 5).

Tableau 5 : Masses de cobalt estimées ou mesurées par analyse élémentaire ICP-AES sur les mousses $\text{OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH}_4)$ avant et après tests de recyclage.

	$m_{\text{ICP}\cdot\text{init}}^{\text{a}}$ (mg)	$a_{\text{init}}^{\text{b}} \times 10^6$ (mol/s/mg)	$m_{\text{estim}\cdot\text{fin}}^{\text{c}}$ (mg)	$m_{\text{ICP}\cdot\text{fin}}^{\text{d}}$ (mg)
OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co (NaBH_4) - avec lavages	4,47	1,84	1,30	3,99
OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co (NaBH_4) - sans lavages	6,98	0,83	3,75	3,64
OCPUF@Co(NaBH_4) – sans lavage	4,76	1,25	0,56	1,97

^{a,d} $m_{\text{ICP}\cdot\text{init}}$ et $m_{\text{ICP}\cdot\text{fin}}$ sont les masses de cobalt mesurées sur les mousses par ICP-AES avant et après test.

^b a_{init} est l'activité apparente initiale calculée durant le premier test à partir de la masse initiale de Co sur la mousse et la vitesse apparente de réaction initiale observée durant ce premier test.

^c $m_{estim.fin}$ est la masse de Co estimée sur la mousse après le dernier test, obtenue à partir de la vitesse de réaction observé lors du dernier test et en considérant l'activité apparente calculée au premier test comme constante (c'est-à-dire, $a_{init} = \text{constante}$).

En fin de test de recyclage, les masses de cobalt estimées ($m_{estim.fin}$) et mesurées par ICP-AES ($m_{ICP.fin}$) sur la mousse sans étape de lavage sont très proches (3,75 mg et 3,64 mg respectivement). Les résultats d'ICP-AES avant ($m_{ICP.init}$) et après test ($m_{ICP.fin}$) sont en accord avec les résultats de tests de production de H₂ obtenus pour cette mousse et présentés Figure 25, à savoir, 50% des particules de Co se détachent en solution durant les deux premiers tests. Par conséquent, la perte d'activité n'est pas due à une désactivation du cobalt, mais bien à la perte de ces particules durant les premières réutilisations de la mousse. Le TOF (Turnover Frequency) du cobalt sur la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) sans étape de rinçage peut être estimé, à partir de la masse totale de Co mesurée sur la mousse par ICP à 0,013 h⁻¹ (moyenne entre les tests 3 et 7).

A contrario, pour la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) testée avec étapes de rinçage, la différence entre les masses de cobalt estimées ($m_{estim.fin}$) et mesurées par ICP-AES ($m_{ICP.fin}$) en fin de test est importante (1,30 mg et 3,99 mg respectivement). Ces résultats montrent que seul 33% du cobalt sur la mousse rincée reste actif après 6 runs et 5 cycles de lavage. Ce qui semble concorder avec les mesures d'activité apparente de cette mousse au dernier test (*i. e.* Run number 6) ou l'activité résiduelle est d'environ 30% de l'activité initiale (Figure 24). Les résultats d'ICP-AES effectuées avant ($m_{ICP.init}$) et après test ($m_{ICP.fin}$) montrent qu'environ 11% des particules de cobalt sont détachées du support durant les deux premiers tests (4,47 mg et 3,99 mg respectivement). D'ailleurs, ces observations sont confirmées par les résultats d'analyse élémentaire ICP-AES effectuées sur les solutions réactionnelles et solutions de lavage de la mousses OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) après chacun des 3 premiers tests et présentés Tableau 6. En effet, les masses de cobalt perdues en solutions réactionnelles (m_{reac}) et lavage (m_{lav}) diminuent avec le nombre d'utilisations (« Run ») et peuvent être considérées comme négligeables au troisième test (« Run 3 »). Globalement, près d'un tiers des pertes de cobalt se fait durant les étapes de lavage ce qui représente 0,22 mg sur un total de 0,73 mg de cobalt détaché en solutions réactionnelles entre le premier et

le troisième test (« Run 1 » à « Run 3 »). D'ailleurs cette masse totale de cobalt détaché en solution mesurée par ICP-AES est tout à fait cohérente avec les mesures ICP-AES de cobalt sur la mousse après 6 tests et présenté Tableau 5. L'ensemble de ces résultats montrent par ailleurs que le bilan massique sur le Co réalisé à partir des mesures ICP (mousses et solutions) est satisfaisant.

Au vu de ces résultats, il est possible d'affirmer que la désactivation du cobalt durant la procédure de recyclage est le facteur majeur de la perte d'activité observée pour la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) lavées entre chaque test.

Tableau 6 : Masses de cobalt mesurées par ICP-AES dans les solutions réactionnelles et solutions de lavage des 3 premiers tests de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) recyclée avec étapes de lavage (et contenant 4,47 mg et 3,99 mg de cobalt avant et après test de recyclage).

Run	$m_{\text{reac}}^{\text{a}}$ (mg)	$m_{\text{lav}}^{\text{b}}$ (mg)	$m_{\text{reac+lav}}^{\text{c}}$ (mg)
1	0,26	0,15	0,41
2	0,18	0,02	0,2
3	0,07	0,05	0,12
Σ^{d}	0,51	0,22	0,73

^{a,b} m_{reac} et m_{lav} sont les masses de cobalt mesurées par ICP-AES en fin de test dans les solutions réactionnelles et solutions de lavage respectivement.

^c $m_{\text{reac+lav}}$ est la masse totale de cobalt détaché en solution durant le test et le lavage de la mousse après test (*i.e.* $m_{\text{reac}} + m_{\text{lav}}$).

^d La somme des masses de cobalt détaché en solutions réactionnelles et/ou en solutions de lavage de la mousse sur les trois premiers tests.

La désactivation du cobalt observée sur la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) durant les étapes de lavage est étudiée par comparaison des spectres XPS du cobalt sur la mousse avant et après test. Le spectre obtenu après test (Figure 21) est similaire à celui enregistré avant test (Figure 21). Une différence de 6 eV entre les pics Co 2p_{3/2}, Co2p_{1/2} et leurs satellites est également visible sur le spectre après test ce qui écarte un changement de valence du cobalt comme cause de désactivation.

Les images de microscopie électronique à balayage de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) après 6 tests successifs avec étapes de lavage entre chaque utilisation sont présentées Figure 26C et D. Ces images sont comparées à celles

d'une mousse OCPUF après immersion dans une solution alcaline de Redubore2020 (0,1 M NaBH_4 , pH 13) pendant 1 h à température ambiante comme expérience de contrôle (Figure 26A et B). Cette dernière confirme que la mousse brute en polyuréthane ne subit pas d'altération de sa surface dans ces conditions alcalines. La MEB faible grossissement (Figure 26C) et l'EDX ((Figure 26E) de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) révèlent la présence du dépôt de PDA et de cobalt sur la mousse après 6 utilisations. Les images MEB obtenues à plus forts grossissements (Figure 26D) montrent la présence des particules de cobalt et leur structure en micro-éponge similaire à celle observée sur la mousse avant test. Néanmoins, le dépôt de cobalt après test semble moins dense qu'avant test à cause du détachement des particules de cobalt mesuré durant les premières utilisations de la mousse.

Au vu de ces résultats, il est possible d'affirmer que les étapes de lavage de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) dans l'eau désionisée avant chaque réutilisation joue un rôle important dans la perte d'activité apparente et compromet ainsi sa recyclabilité. Néanmoins, aucune modification de l'état de valence de la phase active n'a été observée. De même, la morphologie de la phase active ne semble pas être altérée en première approximation. En conclusion, aucune hypothèse sur un possible mécanisme de désactivation du cobalt sur ces mousses rincées entre chaque utilisation ne peut être, pour l'instant, clairement postulée.

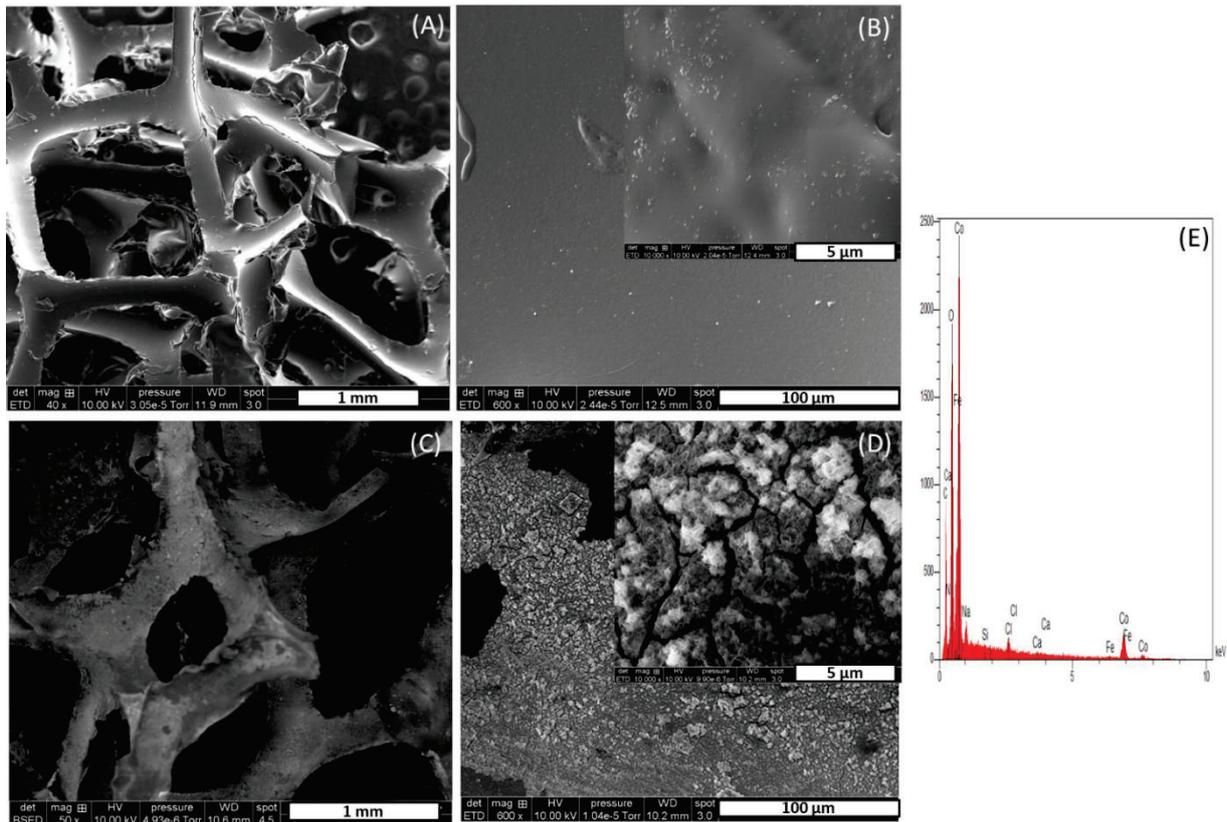


Figure 26 : Images MEB (A) faible et (B) forts grossissements d'une mousse OCPUF commerciale après immersion dans une solution de Redubore2020 (0,1 M NaBH_4 , pH 13) à température ambiante. (Images MEB (C) faible et (D) forts grossissements de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) après 6 tests consécutifs. (E) Spectre EDX de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) après 6 tests consécutifs.

III.3.4.2 Activité du film de polydopamine ?

Les résultats obtenus avec une mousse fonctionnalisée par un dépôt de film PDA pour l'hydrolyse à 20 °C d'une solution de NaBH_4 (0,1 M) en solution non stabilisée montrent (Paragraphe III.3.2) le possible rôle de la polydopamine comme médiateur rédox. (Figure 22). Cet effet positif de la PDA sur la réaction d'hydrolyse n'est pas visible à pH élevé (solution de NaBH_4 stabilisée dans la soude (Redubore2020, 0,1 M) (Figure 23)). Cependant, il est possible que la PDA interagisse avec les particules de cobalt supportées même dans ces conditions très basiques (pH \approx 13).

Dans ce paragraphe, pour essayer de comprendre la nature de ces interactions, une mousse OCPUF@Co(NaBH_4) est préparée par dépôt de cobalt selon la méthode inspirée des travaux de Delgado et co-auteur, sur une mousse OCPUF brute (sans dépôt préalable de film PDA). Parallèlement, une poudre de cobalt est préparée dans les mêmes conditions que celles du

dépôt sur mousse, c'est-à-dire par ajout goutte à goutte d'une solution concentrée de NaBH_4 dans une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à basse température. La mousse $\text{OCPUF@Co}(\text{NaBH}_4)$ et la poudre de cobalt non supporté sont ensuite testées pour l'hydrolyse catalytique d'une solution de NaBH_4 (0,1 M) préparée à partir d'une solution alcaline stable (Redobore2020, pH 13) à 20 °C, conditions standards présentées précédemment. Afin de tester sa recyclabilité, la mousse est réutilisée 6 fois (« Run ») sans étape de lavage à l'eau désionisée après chaque utilisation (pour éviter toute désactivation possible du Co). La Figure 27A présente les volumes cumulés de H_2 produits en présence de la poudre de cobalt non supporté (7 mg) et des mousses $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe@Co}(\text{NaBH}_4)$ et $\text{OCPUF@Co}(\text{NaBH}_4)$ ainsi qu'en l'absence de cobalt (Blanc).

Comme attendu, les vitesses de production d' H_2 des trois systèmes catalytiques sont similaires. Une activité légèrement supérieure est obtenue pour Co sous forme de poudre, comme il est généralement admis dans la littérature (notamment due à une plus grande surface spécifique). D'après le Tableau 5, les activités apparentes du cobalt supporté sur mousse OCPUF brute ou $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe}$ se situent dans la même fourchette, *i. e.* entre 0,8 et 1,8 $\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}_{\text{Co}}$. Cependant, la Figure 27B montrent clairement que la mousse $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe@Co}(\text{NaBH}_4)$ a une recyclabilité bien supérieure à $\text{OCPUF@Co}(\text{NaBH}_4)$ même en l'absence d'étapes de lavage entre les tests. En effet, alors que l'activité du cobalt supporté sur mousse $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe}$ est constante à partir du troisième test (et autour de 50% de son activité initiale), celle du cobalt supporté directement sur la mousse brute (sans PDA) tombe à 10% en seulement 6 runs. Comme vu précédemment, cette perte d'activité est due en partie au détachement des particules Co sur le support mousse brute. D'après les masses de cobalt mesurées par ICP-AES sur la mousse $\text{OCPUF@Co}(\text{NaBH}_4)$ avant et après test, la mousse brute catalytique aurait perdu environ 2,79 mg de cobalt après 6 utilisations successives soit près de 60% de sa masse de cobalt initiale. Notons que cette perte par détachement du cobalt est supérieure à celles des mousses $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe@Co}(\text{NaBH}_4)$. Ces observations mettent en avant un effet bénéfique du film de PDA qui, grâce à ses propriétés adhésives, limiterait le détachement de la phase active du support même en milieu fortement basique

Toujours à partir des données du Tableau 5 (résultats d'analyse élémentaires ICP-AES de la mousse brute) on peut voir que la désactivation du cobalt sur la mousse brute OCPUF@Co(NaBH₄) reste importante même sans lavage (c.a.d. sans rinçage de la mousse entre chaque run). En effet, la masse de cobalt actif estimée sur la mousse est très inférieure à la masse de cobalt total mesurée par ICP-AES en fin de test. En effet, seul 28% du cobalt serait toujours actif au sixième run contre environ 100% dans le cas de la mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) testée dans les mêmes conditions. Ces résultats suggèrent que la PDA, en plus d'être un film adhésif limitant le détachement des particules, est capable d'interagir chimiquement avec le cobalt supporté, contribuant ainsi à maintenir son activité. Ces interactions sont possibles grâce aux propriétés redox de la PDA.^{54,63,67,68} Comme le montre le spectre XPS avant test (Figure 21D), le cobalt supporté sur OCPUF@PDA/Fe est sous forme de Co²⁺. Lorsque celui-ci est mis en milieu réducteur (i.e. solution de NaBH₄), il est possible qu'il se réduise en Co⁰ durant la réaction. Or la PDA est en équilibre redox entre sa forme quinone (PDAq) et catéchol (PDAC). Elle serait donc capable de régénérer Co²⁺ après oxydation de Co⁰ au contact avec PDAq (Figure 28).

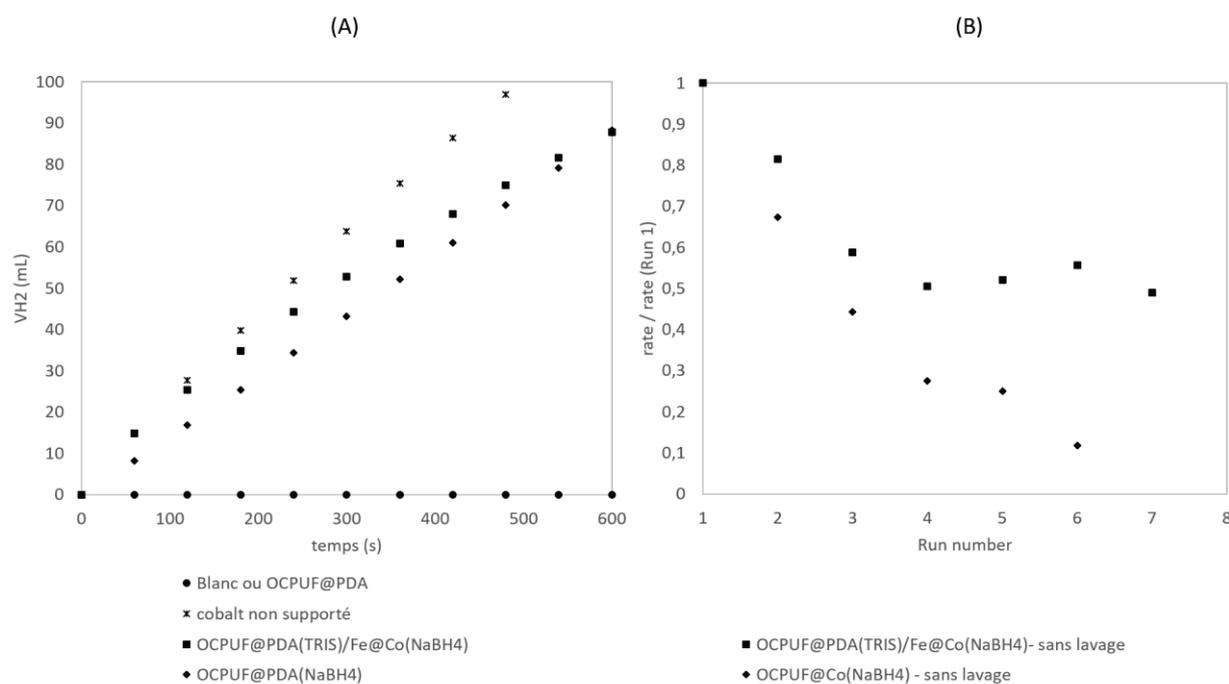


Figure 27 : (A) Volumes cumulés de H₂ par l'hydrolyse de NaBH₄ d'une solution de Redubore2020 (0,1 M, pH 13) à 20 °C en présence d'une poudre de cobalt non supporté (7 mg), d'une mousse OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) avec 6,98 mg de Co (carrés), d'une mousse OCPUF@Co(NaBH₄) avec 4,76 mg de cobalt (losanges) ou en l'absence de cobalt (Blanc (B) Vitesses de réaction normalisées pour 6 tests (runs) consécutifs en présence des mousses

OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) et OCPUF@Co(NaBH₄) sans étape de lavage à l'eau desionisée entre les tests.

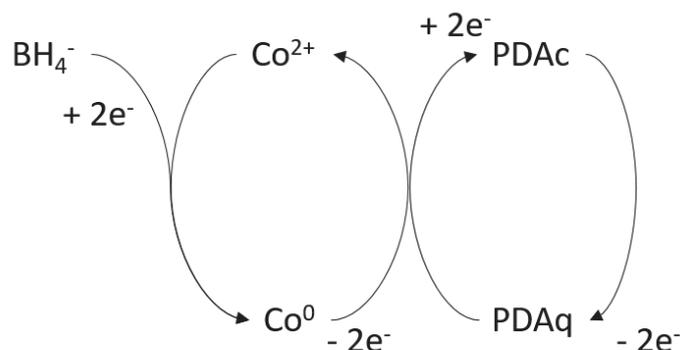


Figure 28 : Cycle d'oxydo-réduction proposé pour le système $\text{NaBH}_4/\text{Co}/\text{PDA}$

Pour essayer de mieux comprendre cette synergie entre le cobalt et la PDA, des particules de cobalt non supportées sont mélangées à une poudre de $\text{PDA}(\text{NaIO}_4)/\text{Fe}$. Le cobalt (2 mg) est mélangé à la poudre de PDA avec des ratios massiques de 0, 22, 50 et 70 % m/m PDA. Ces poudres catalytiques sont testées pour l'hydrolyse d'une solution de Redubore2020 (0,1 M) à 20 °C. L'activité apparente du cobalt est de 0,87 et 1,16 $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ pour les poudres contenant 0 et 22% m/m PDA respectivement et 0,96 $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ avec 50 ou 70% m/m PDA. Dans ces conditions, la quantité de PDA dans la poudre de cobalt ne semble pas avoir d'influence majeure sur son activité catalytique. En effet, le cobalt n'étant pas en contact avec la PDA, l'activité apparente mesurée en présence de particules de PDA est similaire à celle d'une poudre de cobalt seule. Il serait néanmoins intéressant d'effectuer le même test en présence de microparticules de cobalt supportées sur PDA à des teneurs différentes. Cependant, la méthode de dépôt employée ne permet pas un contrôle rigoureux des teneurs en cobalt finales.

III.3.5 Estimation de l'énergie d'activation apparente

Les résultats obtenus pour l'estimation de l'énergie d'activation apparente du système catalytique $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe@Co}(\text{NaBH}_4)$ sont présentés et discutés dans cette section. La cinétique d'hydrolyse du NaBH_4 est une réaction complexe car elle peut être influencée par divers facteurs : la température de réaction, la concentration initiale en NaBH_4 , l'activité du catalyseur, le temps de réaction et le pH (concentration en NaOH).^{28,69,70} De plus, le produit secondaire, les métaborates ($\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) augmentent le pH du milieu réactionnel

avec la conversion ce qui inhibe la production de H₂ même si la réaction est favorisée thermodynamiquement. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de NaBH₄ a été largement investigué et de nombreux modèles cinétiques ont déjà été proposés comme le montre le Tableau 7 . Cependant, la cinétique et le mécanisme exacts de l'hydrolyse du NaBH₄ restent assez complexes. Dans ces conditions, nous proposons ici une simple estimation des paramètres cinétiques. Dans les conditions décrites dans ce chapitre, la constante de vitesse de la réaction est mesurée à partir des données expérimentales obtenues par des mesures des volumes H₂ cumulés en fonction du temps. En d'autres termes, $\frac{d_n H_2}{dt}$ est considéré comme étant constant. Ainsi, selon les travaux d'Holbrook et Twist sur l'hydrolyse de BH₄⁻ catalysée par un alliage de borure de cobalt la vitesse apparente de réaction peut être facilement calculée en postulant une cinétique d'ordre zéro pour NaBH₄.⁷¹ L'énergie d'activation apparente de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄), notée E_{a,app} est estimée à partir de la relation d'Arrhénius. Pour cela, d'autres expériences sont réalisées à différentes températures entre 2 et 40 °C et dans les mêmes conditions, à savoir, avec 150 mL d'une solution de Redubore2020® à 0,1 M, et en présence de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) après 6 tests consécutifs effectués à 20 °C sans étape de lavage entre chaque test. Les résultats de production d'H₂ en fonction du temps à différentes températures sont présentés Figure 29A. La droite d'Arrhénius en résultant est donnée Figure 29B. L'énergie d'activation apparente pour ce système catalytique est estimée à 25,5 kJ · mol⁻¹ avec un k₀ de 6,5 · 10⁴ mol · s⁻¹. Elle fait partie des énergies d'activation les plus basses, comparée à celles déjà publiées pour d'autres catalyseurs au cobalt et reportées dans le Tableau 7. Cette valeur est proche de celle reportée pour CoCl₂, ce qui est cohérent avec les informations provenant de l'XPS du cobalt supporté sur la mousse, révélant sa présence sous forme de Co(+II). Ces résultats permettent de mettre en avant le potentiel du support catalytique structuré élastomère OCPUF@PDA(TRIS)/Fe comme un outil intéressant pour la production d'hydrogène par hydrolyse d'une solution stable de NaBH₄, à température ambiante et sans émission de carbone.

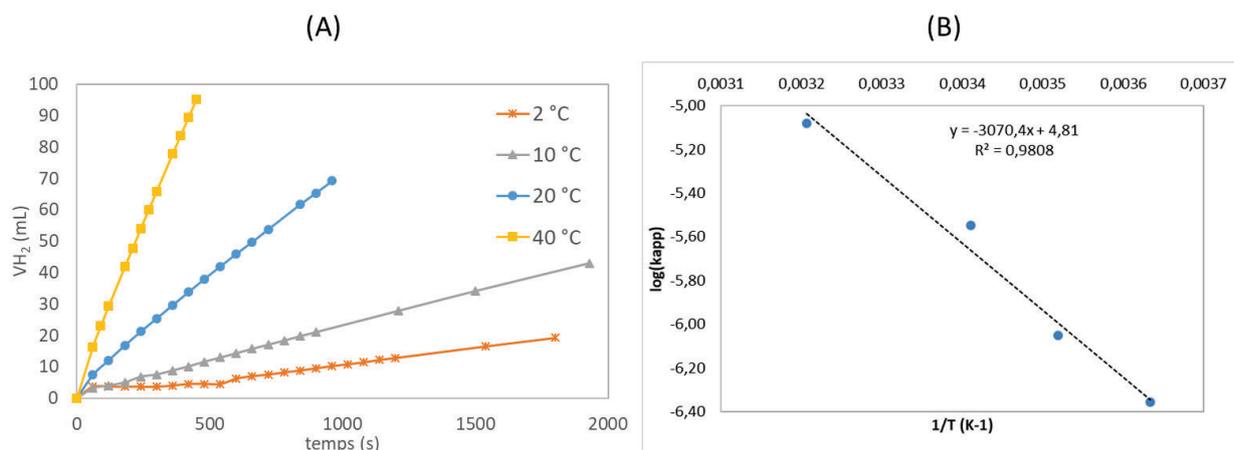


Figure 29 : (A) Volumes cumulés de H₂ produits par hydrolyse d'une solution stabilisée de NaBH₄ (Redubore2020, 0,1 M) sans étape de lavage entre les tests et en présence de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) à 2, 10, 20 et 40 °C et (B) droite d'Arrhénius.

Le Tableau 8 présente les vitesses de production d'H₂ (Hydrogen Generation Rate, HGR) enregistrées pour d'autres catalyseurs cobalt supportés sur PDA reportés dans la littérature. L'HGR de OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH₄) est de $76,4 \pm 3,2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ entre les test 3 et 7 (i. e., lorsque l'activité de la mousse est stable et donc constante). L'HGR reporté pour un catalyseur cobalt supporté sur nanotubes de carbone enduits de polydopamine (« Co/Pdop-o-MWCNT ») et au moins deux fois supérieure. Néanmoins, les auteurs de ces travaux ont utilisé un hydrure chimique plus concentré et non stabilisé en solution. De plus, le catalyseur employé dans cette étude est sous forme d'une poudre. En effet, en général, les catalyseurs sous forme de poudre présentent une activité supérieure à ceux qui sont supportés, grâce à leur plus grande surface spécifique. Néanmoins, l'utilisation d'une poudre se fait souvent au prix d'un moins bon contrôle de la réaction, ce qui peut poser des problèmes de sécurité du procédé. De plus cela rend plus complexe le design d'un procédé en continu. A contrario, les travaux présentés dans ce chapitre concernent l'hydrolyse d'une solution d'hydrure chimique stabilisé en solution très basique (NaOH) en présence d'un catalyseur supporté. Les avantages majeurs de ce catalyseur supporté sur mousse sont qu'il facilite les opérations de stockage, de chargement du réacteur et de recyclage. De plus, dans le cas du catalyseur développé dans la présente étude, les conditions opératoires peuvent encore être optimisées en changeant par exemple la température ou le pH (i.e. la concentration en NaOH) ou la nature de la phase active.

La capacité de stockage gravimétrique de l'hydrogène (Gravimetric Hydrogen Storage Capacity, GHSC) et la densité volumétrique d'hydrogène du système $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ présenté dans ce chapitre sont de 0,04% $\text{m}_{\text{H}_2}/\text{m}$ et 0,39 $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{m}^3$ respectivement. La GHSC est très faible dans ces conditions. D'ailleurs, la densité volumétrique d'hydrogène est 10 fois inférieure à celle du gaz sous pression de 700 bars et environ 10 fois supérieure à celle de H_2 gaz en conditions standard de température et de pression. Une poudre pure de NaBH_4 présente une GHSC et densité volumique en hydrogène élevées (i. e. 10,6% $\text{m}_{\text{H}_2}/\text{m}$ et 113,4 $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{m}^3$ respectivement) mais son utilisation comme solution de stockage de l'hydrogène est impossible car elle ne permet pas de contrôler la réaction d'hydrolyse. En revanche, le système : $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ + mousse catalytique bio-inspirées OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) développé au cours de cette thèse permet l'utilisation de NaBH_4 stable et donc un meilleur contrôle de la réaction d'hydrolyse, tout en assurant un HGR satisfaisant pour une utilisation en batterie PAC portable, par exemple.

De plus, une fois que tout l'hydrogène a été généré par hydrolyse, il est possible de réutiliser la solution $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ comme milieu alcalin stabilisateur pour NaBH_4 . La Figure 30 montre les volumes d'hydrogène générés par une solution de Redubore2020 (0,1 M) épuisée (c'est-à-dire après une hydrolyse totale) à laquelle ont été ajoutés 100 mg d'une poudre pure de NaBH_4 . Il a déjà été démontré que le NaBH_4 s'hydrolyse spontanément à température ambiante lorsqu'il est sous forme d'une poudre pure dissoute en solution aqueuse (C. f. Figure 22). Néanmoins, aucune production d' H_2 n'est observée lorsqu'on ajoute une telle poudre à une solution de Redubore2020 ayant déjà subi une hydrolyse totale. La production d' H_2 est observée lorsqu'au bout de 12 min, 8 mg d'une poudre de cobalt non supporté est ajoutée à la solution.

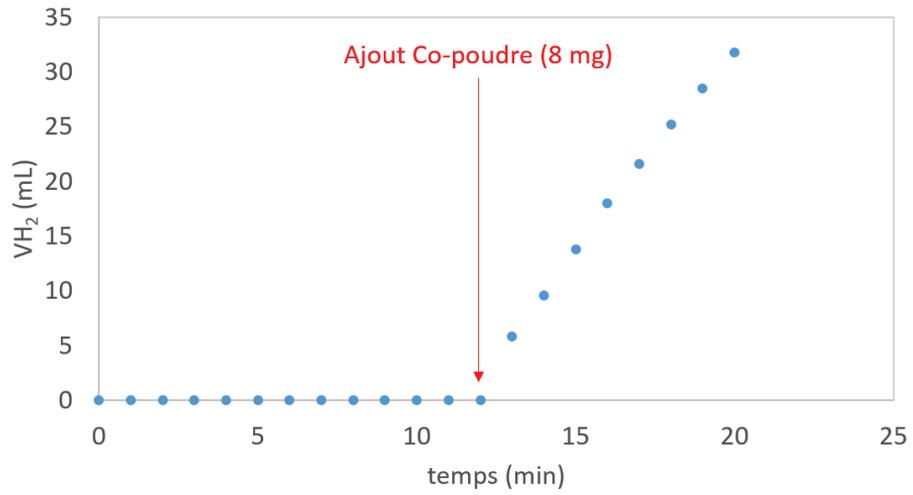


Figure 30 : Volumes d'hydrogène produits en fonction du temps par hydrolyse à 20 °C d'une solution usée de Redubore2020 (0,1 M, 130 mL) contenant 100 mg d'une poudre pure de $NaBH_4$ (> 98%) en l'absence de catalyseur puis après ajout de 8 mg de cobalt en poudre.

Tableau 7 : Synthèse de modèles cinétiques pour l'hydrolyse catalytique de NaBH₄ en présence de catalyseurs à base de cobalt dans la littérature.

Catalyst	NaBH ₄ (wt.%)	NaOH (wt.%)	Temperatures (°C)	NaBH ₄ order	Co order	E _{app} (kJ/mol)	HGR ^a (L·h ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	Ref
Co	0,9	10	10-50	0	-	41,9	7,57	72
Raney Co	0,9	10	10 - 30	0	-	53,7	16,05	72
Co-P	5	1	30 - 45	0	-	48,1	110,76	73
Co-B	20	5	10 - 30	0	-	64,9	165	74
Co-B-C	0,7	4	25 - 40	0	-	57,8	76,09	75
Co@C ^b	5	2	30	0,99	1,17	45,0	100,8	76
Co-γAl ₂ O ₃	5	5	30 - 50	0	-	32,6	13,2	77
Co ⁰ nanoclusters	0,58	2	20 - 40	0	1	39,0	514,29	78
Co ⁰ nanoparticles	19	0	40 - 80	0	1	35,0	63,6	79
CoCl ₂	0,5-2	0,04	20 - 35	0,39	1	17,5	210	41
OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co	0,4	0,4	2 - 40	0	-	25,5	76,4	This work

^aHydrogen Generation Rate (Vitesse de production d'H₂)

^bCarbon confined cobalt (cobalt encapsulé dans du carbone)

Tableau 8 : Vitesse de production d'Hydrogène (Hydrogen Production Rate, HGR) enregistré pour d'autres catalyseurs cobalt supporté sur film de polydopamine.

Catalyst	Chemical Hydride (wt.%)	T (°C)	HGR (L·h ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	Ref
Co/Pdop-o-MWCNT	NH ₃ BH ₃ (76%) in water	25	189,6	⁸⁰
OCPUF@PDA(TRIS)/Fe @Co after 7 runs	NaBH ₄ (0,4%) in alkaline water (pH 13)	20	76,4	This work

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus concernant le développement d'un catalyseur supporté sur OCPUF@PDA efficace pour la production d'hydrogène sans émission de carbone sont exposés et discutés. Selon la méthode présentée au chapitre précédent, les mousses catalytiques sont préparées à partir d'une mousse commerciale en polyuréthane et fonctionnalisée en conditions douces via une méthode bio-inspirée de dépôt de polydopamine. Comme vu au Chapitre I, la couche de polydopamine sur le support peut être renforcée par traitement dans FeCl₃ avant d'être activée par dépôt de cobalt. Le cobalt est un métal abondant, peu cher et actif pour l'hydrolyse catalytique à température ambiante de NaBH₄, un hydrure chimique à haute densité d'H₂. Les propriétés redox de la PDA seule ne suffisent pas à réduire le cobalt sur OCPUF@PDA. Un agent réducteur tel que NaBH₄ doit être ajouté en quantités suffisantes pour permettre l'accroche de microparticules de Co²⁺ sur le film de PDA.

Les premiers tests d'hydrolyse sont effectués avec une solution aqueuse de NaBH₄ moyennement basique (pH 9 -10) préparée à partir d'une poudre pure. Cela nous a permis de mettre en avant l'activité de la PDA en tant que médiateur redox participant aux transferts d'électrons durant la réaction. Néanmoins, cette solution s'hydrolyse spontanément dans les conditions normales de température et de pression. Dans le cadre d'un procédé mobile de production d'hydrogène, celui-ci doit être sûr et facilement contrôlable. Une solution de NaBH₄ stabilisé à pH très basique (pH 12 – 13) sera donc préférée. En effet, dans ces conditions inhibitrices pour la réaction, la production d'hydrogène ne se fait qu'en présence d'un catalyseur métallique. Dans ces conditions,

l'effet de la PDA sur l'hydrolyse du NaBH_4 est peu visible. Cependant, nous avons observé un effet positif de la PDA sur l'activité du Co. Il semble qu'elle soit capable d'interagir avec les particules de cobalt supportées ce qui aurait un effet positif sur la stabilité et la durée de vie de la phase active. Ainsi, la mousse catalytique dopée par dépôt de cobalt peut être stockée à température ambiante et sous pression atmosphérique sans altération de son activité catalytique.

Les dépôts de cobalt et de polydopamine sur le support OCPUF présentent une bonne tenue au détachement dans des conditions de pH assez drastiques. Ainsi, la mousse peut être réutilisée jusqu'à 10 fois avec un HGR de $76,4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ pour l'hydrolyse d'une solution commerciale stable de NaBH_4 . Cet HGR peut être facilement augmenté par optimisation des conditions opératoires (température, pH, concentration en NaBH_4 , ...).

Finalement, ce travail portant sur une nouvelle classe de supports catalytiques structurés ouvre un certain nombre de perspectives dans le champ des procédés de production d' H_2 vert. Contrairement aux catalyseurs sous forme de poudre (très souvent étudiés dans la littérature) le support catalytique OCPUF@PDA est un outil pertinent pour le design de procédés portatifs ou continus sûrs et facilement opérables (opérations de stockage, chargement et recyclage plus simples, plus grande aisance en termes de dimensionnement du procédé). La légèreté et résistance mécanique de ces mousses catalytiques sont des atouts majeurs pour une utilisation en systèmes portatifs. Mais l'originalité de ce type de catalyseurs supportés réside dans leur élasticité qui peut être exploitée dans le cadre d'une nouvelle gamme de procédés continus. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, les mousses OCPUF@PDA(TRIS)/Fe@Co(NaBH_4) seront par la suite utilisées en Réacteur à Lit Elastique comme lit catalytique déformable pour l'hydrolyse d'une solution de Redubore à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Présentée au Chapitre V, l'étude consiste en une première analyse de l'impact de la déformation du catalyseur sur le contrôle de la réaction.

III.5 Références

- (1) Marie-Rose De Valladares. *Global Trends And Outlook For Hydrogen*; . International Energy Agency, Hydrogen Technology Collaboration Program, 2017; p 5.

- (2) Abe, J. O.; Popoola, A. P. I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O. M. Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (29), 15072–15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- (3) Barbir, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*; Academic Press, 2012.
- (4) Grove, W. On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine* **2012**, *92*, 3753–3756. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.742293>.
- (5) Sun, Q.; Xu, H.; Du, Y. Recent Achievements in Noble Metal Catalysts with Unique Nanostructures for Liquid Fuel Cells. *ChemSusChem* **2020**, *n/a* (n/a). <https://doi.org/10.1002/cssc.201903381>.
- (6) Heid, B.; Linder, M.; Orthofer, A.; Wilthaner, M. Hydrogen: The next wave for electric vehicles? | McKinsey <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/hydrogen-the-next-wave-for-electric-vehicles> (accessed Apr 3, 2020).
- (7) Torregrossa, M. Hydrogène : Air Liquide inaugure une nouvelle station à Orly. *Automobile Propre*, 2017.
- (8) Beeker, É. Y a-t-il une place pour l'hydrogène dans la transition énergétique ? **2014**, 16.
- (9) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *67*, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- (10) Aasberg-Petersen, K.; Christensen, T. S.; Dybkjaer, I.; Sehested, J.; Østberg, M.; Coertzen, R. M.; Keyser, M. J.; Steynberg, A. P. Chapter 4 - Synthesis Gas Production for FT Synthesis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Steynberg, A., Dry, M., Eds.; Fischer-Tropsch Technology; Elsevier, 2004; Vol. 152, pp 258–405. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80461-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80461-0).

- (11) Zeng, K.; Zhang, D. Recent Progress in Alkaline Water Electrolysis for Hydrogen Production and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, *36* (3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- (12) Redwood, M. D.; Paterson-Beedle, M.; Macaskie, L. Integrating Dark and Light Bio-Hydrogen Production Strategies: Towards the Hydrogen Economy. *Rev Environ Sci Bio/Technol* **2008**, *8*, 149–185.
- (13) Dalebrook, A. F.; Gan, W.; Grasmann, M.; Moret, S.; Laurency, G. Hydrogen Storage: Beyond Conventional Methods. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (78), 8735–8751. <https://doi.org/10.1039/C3CC43836H>.
- (14) Prabhukhot Prachi R; Wagh Mahesh M; Gangal Aneesh C. A Review on Solid State Hydrogen Storage Material. *Insight Mechanical Engineering* **2016**, *1* (1).
- (15) Hwang, H. T.; Varma, A. Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2014**, *5*, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.04.004>.
- (16) Midilli, A.; Ay, M.; Dincer, I.; Rosen, M. A. On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies: I: Current Status and Needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, *9* (3), 255–271.
- (17) Züttel, A. Hydrogen Storage Methods. *Naturwissenschaften* **2004**, *91* (4), 157–172. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>.
- (18) Aboutalebi, S. H.; Aminorroaya-Yamini, S.; Nevirkovets, I.; Konstantinov, K.; Liu, H. K. Enhanced Hydrogen Storage in Graphene Oxide-MWCNTs Composite at Room Temperature. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2* (12), 1439–1446. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200154>.
- (19) Stoeck, U.; Krause, S.; Bon, V.; Senkovska, I.; Kaskel, S. A Highly Porous Metal–Organic Framework, Constructed from a Cuboctahedral Super-Molecular Building Block, with Exceptionally High Methane Uptake. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (88), 10841–10843. <https://doi.org/10.1039/C2CC34840C>.

- (20) Sakintuna, B.; Lamaridarkrim, F.; Hirscher, M. Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review☆. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (9), 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
- (21) Bogdanović, B.; Schwickardi, M. Ti-Doped Alkali Metal Aluminium Hydrides as Potential Novel Reversible Hydrogen Storage Materials1Invited Paper Presented at the International Symposium on Metal–Hydrogen Systems, Les Diablerets, August 25–30, 1996, Switzerland.1. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *253–254*, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03049-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03049-6).
- (22) Wang, J.; Li, H.-W.; Chen, P. Amides and Borohydrides for High-Capacity Solid-State Hydrogen Storage—Materials Design and Kinetic Improvements. *MRS Bulletin* **2013**, *38* (6), 480–487. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.131>.
- (23) Wang, J.; Liu, T.; Wu, G.; Li, W.; Liu, Y.; Araújo, C. M.; Scheicher, R. H.; Blomqvist, A.; Ahuja, R.; Xiong, Z.; Yang, P.; Gao, M.; Pan, H.; Chen, P. Potassium-Modified Mg(NH₂)₂/2 LiH System for Hydrogen Storage. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (32), 5828–5832. <https://doi.org/10.1002/anie.200805264>.
- (24) Schlesinger, H. I.; Brown, H. C. Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (12), 3429–3435. <https://doi.org/10.1021/ja01869a039>.
- (25) Stephens, F. H.; Baker, R. T.; Matus, M. H.; Grant, D. J.; Dixon, D. A. Acid Initiation of Ammonia–Borane Dehydrogenation for Hydrogen Storage. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (5), 746–749. <https://doi.org/10.1002/anie.200603285>.
- (26) Davis, R. Earl.; Bromels, Edward.; Kibby, C. L. Boron Hydrides. III. Hydrolysis of Sodium Borohydride in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84* (6), 885–892. <https://doi.org/10.1021/ja00865a001>.
- (27) Marrero-Alfonso, E. Y.; Beaird, A. M.; Davis, T. A.; Matthews, M. A. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (8), 3703–3712. <https://doi.org/10.1021/ie8016225>.

- (28) Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Finholt, A. E.; Gilbreath, J. R.; Hoekstra, H. R.; Hyde, E. K. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen ¹. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75* (1), 215–219. <https://doi.org/10.1021/ja01097a057>.
- (29) Li, S.-C.; Wang, F.-C. The Development of a Sodium Borohydride Hydrogen Generation System for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 3038–3051. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.019>.
- (30) Ouyang, L.; Zhong, H.; Li, H.-W.; Zhu, M. A Recycling Hydrogen Supply System of NaBH₄ Based on a Facile Regeneration Process: A Review. *Inorganics* **2018**, *6* (1), 10. <https://doi.org/10.3390/inorganics6010010>.
- (31) Retnamma, R.; Novais, A. Q.; Rangel, C. M. Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (16), 9772–9790. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.223>.
- (32) Fiorenza, R.; Scirè, S.; Venezia, A. M. Carbon Supported Bimetallic Ru-Co Catalysts for H₂ Production through NaBH₄ and NH₃BH₃ Hydrolysis. *International Journal of Energy Research* **2018**, *42* (3), 1183–1195. <https://doi.org/10.1002/er.3918>.
- (33) Bozkurt, G.; Özer, A.; Yurtcan, A. B. Development of Effective Catalysts for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride: Ru, Pt, Pd Nanoparticles Supported on Co₃O₄. *Energy* **2019**, *180*, 702–713. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196>.
- (34) Tuan, D. D.; Lin, K.-Y. A. Ruthenium Supported on ZIF-67 as an Enhanced Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *351*, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.082>.
- (35) Wu, C.; Zhang, H.; Yi, B. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysis Today* **2004**, *93–95*, 477–483. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.095>.

- (36) Peña-Alonso, R.; Sicurelli, A.; Callone, E.; Carturan, G.; Raj, R. A Picoscale Catalyst for Hydrogen Generation from NaBH₄ for Fuel Cells. *Journal of Power Sources - J POWER SOURCES* **2007**, *165*, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.043>.
- (37) Demirci, U. B.; Miele, P. Cobalt-Based Catalysts for the Hydrolysis of NaBH₄ and NH₃BH₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (15), 6872–6885. <https://doi.org/10.1039/C4CP00250D>.
- (38) Fernandes, R.; Patel, N.; Kothari, D. C.; Miotello, A. Harvesting Clean Energy Through H₂ Production Using Cobalt-Boride-Based Nanocatalyst. In *Advanced Nanomaterials in Biomedical, Sensor and Energy Applications*; Chattopadhyay, J., Srivastava, R., Eds.; Springer: Singapore, 2017; pp 35–56. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5346-7_3.
- (39) Lacroix, M.; Dreibine, L.; de Tymowski, B.; Vigneron, F.; Edouard, D.; Bégin, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Savin-Poncet, S.; Luck, F.; Ledoux, M.-J.; Pham-Huu, C. Silicon Carbide Foam Composite Containing Cobalt as a Highly Selective and Re-Usable Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *397* (1), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.012>.
- (40) de Tymowski, B.; Liu, Y.; Meny, C.; Lefèvre, C.; Begin, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Edouard, D.; Luck, F.; Pham-Huu, C. Co–Ru/SiC Impregnated with Ethanol as an Effective Catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *419–420*, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.004>.
- (41) Levy, Arthur.; Brown, J. B.; Lyons, C. J. Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Industrial & Engineering Chemistry* **1960**, *52* (3), 211–214. <https://doi.org/10.1021/ie50603a022>.
- (42) Akdim, O.; Demirci, U. B.; Muller, D.; Miele, P. Cobalt (II) Salts, Performing Materials for Generating Hydrogen from Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (6), 2631–2637. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.077>.

- (43) Liu, B. H.; Li, Q. A Highly Active Co-B Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (24), 7385–7391. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.055>.
- (44) Oh, T.; Kwon, S. Performance Evaluation of Hydrogen Generation System with Electroless-Deposited Co–P/Ni Foam Catalyst for NaBH₄ Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 6425–6435. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.068>.
- (45) Zhu, J.; Li, R.; Niu, W.; Wu, Y.; Gou, X. Fast Hydrogen Generation From NaBH₄ Hydrolysis Catalyzed by Carbon Aerogels Supported Cobalt Nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 10864–10870. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.150>.
- (46) Vernekar, A. A.; Bugde, S. T.; Tilve, S. Sustainable Hydrogen Production by Catalytic Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution Using Recyclable Co–Co₂B and Ni–Ni₃B Nanocomposites. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (1), 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.033>.
- (47) Lu, Y.-C.; Chen, M.-S.; Chen, Y.-W. Hydrogen Generation by Sodium Borohydride Hydrolysis on Nanosized CoB Catalysts Supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (5), 4254–4258. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.105>.
- (48) Shih, Y.-J.; Su, C.-C.; Huang, Y.-H.; Lu, M.-C. SiO₂-Supported Ferromagnetic Catalysts for Hydrogen Generation from Alkaline NaBH₄ (Sodium Borohydride) Solution. *Energy* **2013**, *54*, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.063>.
- (49) Zhang, X.; Li, C.; Qu, J.; Guo, Q.; Huang, K. Cotton Stalk Activated Carbon-Supported Co–Ce–B Nanoparticles as Efficient Catalysts for Hydrogen Generation through Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Carbon Resources Conversion* **2019**, *2* (3), 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.11.001>.

- (50) Tang, M.; Huang, G.; Gao, C.; Li, X.; Qiu, H. Co Nanoparticles Supported 3D Structure for Catalytic H₂ Production. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *191*, 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.014>.
- (51) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (52) Ponzio, F.; Barthès, J.; Bour, J.; Michel, M.; Bertani, P.; Hemmerlé, J.; d'Ischia, M.; Ball, V. Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (13), 4697–4705. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01587>.
- (53) Kim, S.; Gim, T.; Kang, S. M. Stability-Enhanced Polydopamine Coatings on Solid Substrates by Iron(III) Coordination. *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77* (8), 1336–1339. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.011>.
- (54) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S 2 CS) for the Reduction of Dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5* (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (55) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Mao, X.; Ponzio, F.; Agusti, G.; Vigier-Carrière, C.; Ball, V.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. 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* **2019**, *38* (2), 329–335.
- (56) Delgado, J. A.; Claver, C.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Ordonsky, V. V.; Godard, C. Fischer–Tropsch Synthesis Catalysed by Small TiO₂ Supported Cobalt Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *513*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.019>.

- (57) Birba, L.; Ritleng, V.; Jierry, L.; Agusti, G.; Fongarland, P.; Edouard, D. An Efficient Bio-inspired Catalytic Tool for Hydrogen Release at Room Temperature from a Stable Borohydride Solution. *Int J Energy Res* **2020**, er.5702. <https://doi.org/10.1002/er.5702>.
- (58) Wei, W.; Chen, W.; Ivey, D. G. Rock Salt–Spinel Structural Transformation in Anodically Electrodeposited Mn–Co–O Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (5), 1941–1947. <https://doi.org/10.1021/cm703464p>.
- (59) Garcia-Torres, J.; Vallés, E.; Gómez, E. Synthesis and Characterization of Co@Ag Core–Shell Nanoparticles. *J Nanopart Res* **2010**, 12 (6), 2189–2199. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9784-x>.
- (60) Netskina, O. V.; Kellerman, D. G.; Ishchenko, A. V.; Komova, O. V.; Simagina, V. I. Amorphous Ferromagnetic Cobalt-Boron Composition Reduced by Sodium Borohydride: Phase Transformation at Heat-Treatment and Its Influence on the Catalytic Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, 537, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.052>.
- (61) Huang, J. H.; Kargl-Simard, C.; Oliazadeh, M.; Alfantazi, A. M. PH-Controlled Precipitation of Cobalt and Molybdenum from Industrial Waste Effluents of a Cobalt Electrodeposition Process. *Hydrometallurgy* **2004**, 75 (1–4), 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.008>.
- (62) Kim, J. H.; Lee, M.; Park, C. B. Polydopamine as a Biomimetic Electron Gate for Artificial Photosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (25), 6364–6368. <https://doi.org/10.1002/anie.201402608>.
- (63) Du, S.; Liao, Z.; Qin, Z.; Zuo, F.; Li, X. Polydopamine Microparticles as Redox Mediators for Catalytic Reduction of Methylene Blue and Rhodamine B. *Catalysis Communications* **2015**, 72, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.020>.
- (64) Ryou, M.-H.; Lee, D. J.; Lee, J.-N.; Lee, Y. M.; Park, J.-K.; Choi, J. W. Lithium-Ion Batteries: Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-

Inspired Polydopamine-Coated Separators (Adv. Energy Mater. 6/2012). *Advanced Energy Materials* **2012**, 2 (6), 610–610. <https://doi.org/10.1002/aenm.201290031>.

(65) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Use of Catechol As Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations. *Anal. Chem.* **2012**, 84 (17), 7518–7524. <https://doi.org/10.1021/ac301634s>.

(66) Paladini, M.; Arzac, G. M.; Godinho, V.; Hufschmidt, D.; de Haro, M. J.; Beltrán, A. M.; Fernández, A. The Role of Cobalt Hydroxide in Deactivation of Thin Film Co-Based Catalysts for Sodium Borohydride Hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 210, 342–351.

(67) Han, X.; Chen, X.; Yan, M.; Liu, H. Synergetic Effect of Polydopamine Particles and In-Situ Fabricated Gold Nanoparticles on Charge-Dependent Catalytic Behaviors. *Particuology* **2019**, 44, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.07.004>.

(68) Xiang, H.; Wang, Y.; Wang, M.; Shao, Y.; Jiao, Y.; Zhu, Y. A Redox Cycling-Amplified Electrochemical Immunosensor for α -Fetoprotein Sensitive Detection via Polydopamine Nanolabels. *Nanoscale* **2018**, 10 (28), 13572–13580. <https://doi.org/10.1039/C8NR02946F>.

(69) Dai, H.-B.; Liang, Y.; Wang, P.; Cheng, H.-M. Amorphous Cobalt-Boron/Nickel Foam as an Effective Catalyst for Hydrogen Generation from Alkaline Sodium Borohydride Solution. *Journal of Power Sources* **2008**, 177 (1), 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.023>.

(70) Hung, A.-J.; Tsai, S.-F.; Hsu, Y.-Y.; Ku, J.-R.; Chen, Y.-H.; Yu, C.-C. Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis Reaction for Hydrogen Generation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33 (21), 6205–6215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.109>.

(71) Holbrook, K. A.; Twist, P. J. Hydrolysis of the Borohydride Ion Catalysed by Metal–Boron Alloys. *J. Chem. Soc. A* **1971**, No. 0, 890–894. <https://doi.org/10.1039/J19710000890>.

(72) Liu, B. H.; Li, Z. P.; Suda, S. Nickel- and Cobalt-Based Catalysts for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Borohydride. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 415 (1–2), 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.019>.

- (73) Zhang, X.; Zhao, J.; Cheng, F.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. Electroless-Deposited Co–P Catalysts for Hydrogen Generation from Alkaline NaBH₄ Solution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (15), 8363–8369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.018>.
- (74) Jeong, S. U.; Kim, R. K.; Cho, E. A.; Kim, H.-J.; Nam, S.-W.; Oh, I.-H.; Hong, S.-A.; Kim, S. H. A Study on Hydrogen Generation from NaBH₄ Solution Using the High-Performance Co-B Catalyst. *Journal of Power Sources* **2005**, *144* (1), 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.046>.
- (75) Zhao, J.; Ma, H.; Chen, J. Improved Hydrogen Generation from Alkaline NaBH₄NaBH₄ Solution Using Carbon-Supported Co–BCo–B as Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (18), 4711–4716. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.004>.
- (76) Xu, D.; Zhang, X.; Zhao, X.; Dai, P.; Wang, C.; Gao, J.; Liu, X. Stability and Kinetic Studies of MOF-Derived Carbon-Confined Ultrafine Co Catalyst for Sodium Borohydride Hydrolysis. *International Journal of Energy Research* **2019**, *43* (8), 3702–3710. <https://doi.org/10.1002/er.4524>.
- (77) Ye, W.; Zhang, H.; Xu, D.; Ma, L.; Yi, B. Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst. *Journal of Power Sources* **2007**, *164* (2), 544–548. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.114>.
- (78) Metin, Ö.; Özkar, S. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane and Sodium Borohydride Using Water-Soluble Polymer-Stabilized Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. *Energy & Fuels* **2009**, *23* (7), 3517–3526. <https://doi.org/10.1021/ef900171t>.
- (79) Andrieux, J.; Swierczynski, D.; Laversenne, L.; Garron, A.; Bennici, S.; Goutaudier, C.; Miele, P.; Auroux, A.; Bonnetot, B. A Multifactor Study of Catalyzed Hydrolysis of Solid NaBH₄ on Cobalt Nanoparticles: Thermodynamics and Kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (2), 938–951. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.102>.
- (80) Arthur, E. E.; Li, F.; Momade, F. W. Y.; Kim, H. Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Generation Using Cobalt Nanocluster Catalyst Supported on Polydopamine

Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube. *Energy* **2014**, *76*, 822–829.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.080>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation des mousses par dépôt de particules commerciales de palladium sur alumine (Pd/Al₂O₃) : Caractérisation et preuve de concept pour l'Hydrogénation par Transfert Catalytique.

IV.1 Introduction

Le palladium (Pd) est un catalyseur métallique utilisé dans un vaste domaine d'applications, à l'échelle du laboratoire jusqu'à son utilisation dans l'industrie. Par exemple, on le retrouve sous forme homogène ou hétérogène dans des étapes de synthèse organique pour des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, de couplage Carbone-Carbone et l'hydrodéphalogenation.¹⁻⁴ En tant que catalyseur hétérogène, le palladium se trouve très souvent sous forme de nanoparticules supportées. Sous cette forme, il peut être utilisé en réacteur et peut être recyclé. Les supports carbonés, oxydes métalliques (alumine (Al_2O_3), silice (SiO_2), oxyde de cérium (CeO_2), ...) et métalliques sont les plus employés.^{5,6} Des catalyseurs Pd/C et Pd/ Al_2O_3 sont d'ailleurs disponibles dans le commerce sous forme de poudres ou d'extrudés. Néanmoins, ces catalyseurs présentent un certain nombre de limites. On peut citer la désactivation de la phase active. Ils peuvent présenter une activité catalytique plus faible comparés aux catalyseurs homogènes. En effet, la taille des nanoparticules dispersées sur le support est un facteur déterminant le nombre de sites actifs. Comme vu au Chapitre I, lorsqu'ils sont sous forme d'extrudés, ils présentent des performances limitées en raison du couplage entre transferts de matière et/ou de chaleur et la réaction. En procédés continus, ils sont à l'origine d'importantes pertes de charge lorsqu'ils sont sous forme de poudre. Ces poudres catalytiques sont sujettes à l'attrition lorsqu'elles sont utilisées en réacteur slurry, d'où l'intérêt d'utiliser un support catalytique structuré. Comme déjà mentionné au Chapitre I, les mousses à cellules ouvertes de par leur morphologie, favorisent les transferts de matière et de chaleur et limitent les pertes de charge en flux continu.⁷⁻⁹

Dans ce chapitre, nous étudierons le dépôt de microparticules commerciales de Pd/ Al_2O_3 sur OCPUF@PDA en conditions douces en termes de traitement thermique. Cette méthode de fonctionnalisation sera comparée à la méthode classique, réalisée sur une mousse métallique à cellule ouverte (OCMF) de morphologie similaire et consistant à l'application d'un enduit catalytique de Pd/ Al_2O_3 suivie d'une calcination. L'intérêt du catalyseur commercial est qu'il permet d'activer OCPUF@PDA par simple mise en suspension des particules en solution aqueuse en présence de la mousse. De plus, la même poudre peut être utilisée pour réaliser l'enduit catalytique sur OCMF. Les quantités de catalyseur déposées dans les deux cas seront d'abord estimées par pesée mais l'expérience a montré

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

qu'il est très difficile d'estimer avec une erreur acceptable la quantité réelle de Pd. Cela s'explique par la faible fraction volumique de la mousse OCPUF et par conséquent de la faible quantité de catalyseur déposé par unité de volume de mousse. Il nous est donc apparu la problématique de pouvoir estimer différemment la quantité de sites actifs disponibles après fonctionnalisation et de pouvoir optimiser les protocoles.

Un moyen d'accéder à cette concentration de Pd est de mettre en œuvre une réaction catalytique très rapide (qui fonctionne donc avec peu de sites actifs) et d'en déduire la quantité de Pd en connaissant la cinétique intrinsèque de cette réaction pour laquelle il est établi au préalable la relation entre constante de vitesse apparente et concentration en Pd. Une autre contrainte est de pouvoir réaliser cette réaction dans des conditions compatibles avec le matériau PU (et donc à des températures inférieures à 90 °C).

En se basant sur des travaux antérieurs et la littérature, nous avons sélectionné deux réactions modèles complémentaires afin de caractériser le dépôt de phases actives par voie réactionnelle car rappelons que d'une part, la mesure de la masse du dépôt est rendue complexe par les faibles quantités mises en jeu ; et d'autre part la possibilité pour les particules catalytiques de ne pas être accessibles suite à la fonctionnalisation de la mousse par PDA.

La première est la réaction d'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène (AMS) mise en œuvre en réacteur fermé en solvant organique (Figure 31A). Cette réaction « modèle » triphasique est utilisée principalement pour caractériser la résistance au transfert de matière car sa vitesse de réaction intrinsèque est très élevée, environ $0,18 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$ à 45 °C et 1,5 bar d' H_2 .¹⁰⁻¹⁵ En effet, on assiste dans ce cas à une limitation totale par le transfert de matière à travers les interfaces gaz-liquide et liquide-solide ; et également à l'intérieur du grain de catalyseur. La vitesse apparente de réaction devient alors totalement dépendante des paramètres liés à la physique et permet d'accéder aux coefficients de transfert de matière. Etant donné que le dépôt se fait en très faibles quantités sur les mousses OCPUF, il est attendu que le régime chimique soit atteint et que l'on puisse remonter au dépôt réel de Pd en utilisant la cinétique intrinsèque obtenue avec le catalyseur.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

Avec cette réaction, il est bien connu que la présence d'eau inhibe la phase active.¹⁵ Dans nos conditions (PDA) il est possible qu'il réside une humidité sur la couche de PDA empoisonnant la phase active lors de l'hydrogénation de l'AMS (et donc sous-estimant la quantité réelle de catalyseur déposé). Dans ce contexte, nous avons donc également étudié l'activité catalytique des mousses OCPUF sur une autre réaction modèle mais cette fois mise en œuvre dans l'eau.

Il s'agit de la réaction de réduction du paranitrophénol (Figure 31B). Cette réaction se fait en phase aqueuse en présence d'un agent réducteur chimique en système liquide-solide. Cette réaction modèle est relativement simple à mettre en œuvre (biphasique, pression atmosphérique, agitation magnétique, solvant eau, suivi par spectroscopie UV-visible).¹⁶⁻¹⁹

Cette partie de l'étude est également l'occasion de mettre en avant un nouveau système catalytique pour la préparation d'amines aromatiques. En effet, la réduction de nitro aromatiques est la voie de synthèse classique pour ces intermédiaires chimiques utiles à la préparation de pigments azotés, de principes actifs pharmaceutiques, de polymères et de produits agrochimiques.²⁰⁻²² Du dihydrogène gazeux est généralement utilisé comme source d'hydrogène pour cette réaction.¹⁷ Cependant, comme discuté au Chapitre III, les applications sont limitées par la problématique de sécurité du stockage, du transport et de la manutention du dihydrogène gazeux. Dans ce contexte, l'Hydrogénation par Transfert Catalytique (Catalytic Transfer Hydrogenation, CTH) se présente comme une alternative intéressante car fait intervenir un donneur d'hydrogène chimique, souvent miscible en phase liquide. Quelques donneurs d'hydrogène déjà employés sont l'acide formique^{23,24}, le diazane²⁵, l'éthanol²⁶, le borazane²⁴, les terpinènes²⁷. Parmi ces espèces, le NaBH₄ est une des plus reportées.^{23,28,29} Dans la plupart des études disponibles dans la littérature, celui-ci est employé sous forme d'une poudre pure mise en solution. Néanmoins, au Chapitre III, nous avons mis en avant les limites de l'utilisation de ce produit en terme de contrôle de la réaction. En effet, le NaBH₄ sous cette forme est instable à l'hydrolyse à température ambiante et libère spontanément de l'hydrogène gazeux en présence d'humidité. Le NaBH₄ stabilisé en solution commerciale alcaline (Redubore2020®) a l'avantage d'être stable à l'hydrolyse mais doit être activé par un catalyseur. Nous avons déjà montré qu'un catalyseur métallique supporté sur mousse OCPUF@PDA est efficace pour activer l'hydrolyse de NaBH₄

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

à température ambiante et à pH très basique.³⁰ Dans ce chapitre, nous établissons une preuve de concept pour la réduction par CTH à température ambiante d'un nitro aromatique par NaBH_4 stabilité à pH très basique en présence de $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$. Les performances de cette mousse sont brièvement comparées à celles de OCPUF@PDA/Fe@Co étudiée au chapitre précédent. L'activité du Pd sur mousse est déterminée par estimation des paramètres cinétiques après discussion sur le mécanisme réactionnel et établissement d'un modèle cinétique.

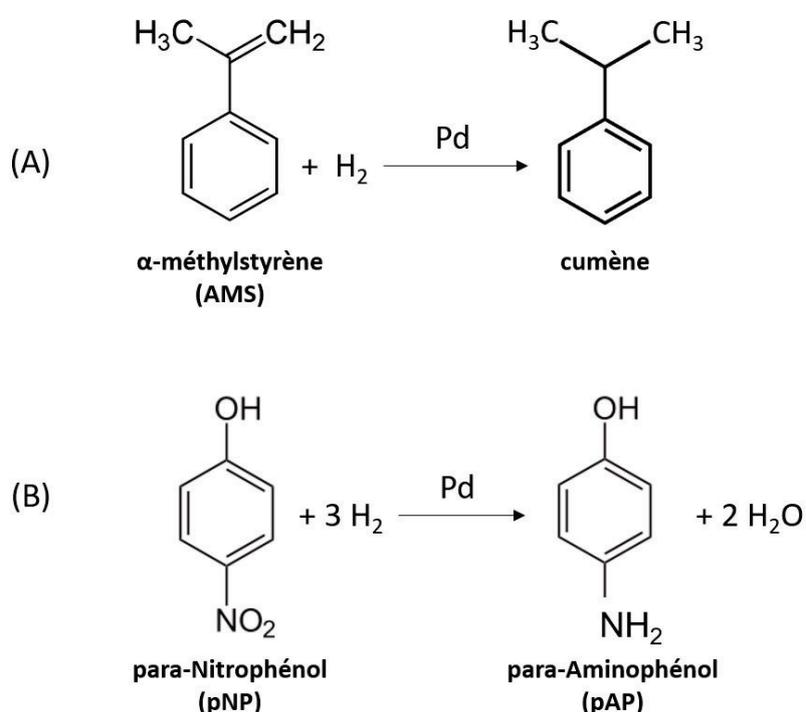


Figure 31 : Réactions d'hydrogénation (A) de l' α -méthylstyrène et (B) du para-nitrophénol

IV.2 Matériel et méthodes

IV.2.1 Matériel

Les mousses à cellules ouvertes en polyuréthane 20 PPI (OCPUF, Regicell2020®) sont fournies par FoamPartner. Les mousses à cellules ouvertes métalliques (OCMF, 40 PPI) sont en acier inoxydable et proviennent de Porvair Advanced Materials – Selee Corp. Les mousses OCPUF sont découpées à l'emporte-pièce et les mousses OCMF par électroérosion (EDM, Electric Discharge Machining). Avant traitement de surface, les mousses sont lavées en solvant eau/éthanol (2 :1) à température ambiante pendant 1 h puis séchées à 70 °C. L'Alphaméthylstyrène (AMS, 99%) et le méthylcyclohexane anhydre (MCH) sont achetés chez Fischer Scientific et séchés sur tamis moléculaire 3 Å avant utilisation. Le catalyseur hétérogène commercial palladium supporté sur alumine Pd/γ-Al₂O₃ (Pd/Al₂O₃) est acheté chez Sigma Aldrich sous forme de poudre. La poudre contient 5 % m/m de palladium et est utilisée sans traitement préalable. L'hydrochlorure de Dopamine (DA), le tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS) et l'acétate de sodium sont fournis par Alfa Aesar. Le périodate de sodium et le paranitrophénol (pNP) sont fournis par Sigma Aldrich. Le tétrahydroborure de sodium en poudre haute pureté (NaBH₄, > 98%) et l'acide nitrique (HNO₃) proviennent de chez Acros Organics. La solution de tétrahydroborure de sodium stabilisée Redubore2020® provient de chez H&V Chemicals (Vilvoorde, Belgique) et contient 20 % m/m de NaBH₄ et 20% m/m de NaOH. Les tests catalytiques d'hydrogénation de l'AMS sont réalisés dans un réacteur semi-batch de type Mahoney-Robinson en acier inoxydable (AISI316) de 300 mL provenant de Top Industrie.

IV.2.2 Méthodes de caractérisation

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est effectuée par un microscope Hitachi S800 FEG au Centre Technologique des Microstructures (CTμ) de l'Université de Lyon. Les échantillons sont déposés sur un support lisse en acier et enduit sous vide par pulvérisation cathodique au platine. Les échantillons sont observés en MEB sous une tension d'accélération de 15 kV. L'analyse élémentaire est effectuée par détecteur à analyse en énergie dispersive (EDS-SDD, SAMx) avec une surface active de 30 mm². Les analyses de spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) sont réalisées par la Plateforme

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

Analytique de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178) à Strasbourg. Les images de microscopie optique sont obtenues par analyse au microscope numérique VHX-6000 (Keyence). Les spectres UV-visible sont obtenus à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu UV1800.

IV.2.3 Préparation d'une suspension de Pd/Al₂O₃

Avant greffage sur les mousses à cellule ouverte, la poudre commerciale de Pd/Al₂O₃ est mise en suspension et broyée afin de favoriser son accroche sur le support selon une méthode inspirée des travaux de Meille et al.³¹ La suspension est préparée par ajout de 5 g de poudre commerciale de Pd/Al₂O₃ dans une solution contenant 0,8 mL d'acide nitrique (HNO₃, 68%) et 6 g d'eau distillée. Le mélange est broyé à la bille d'agate pendant 1 h à 300 rpm.

IV.2.4 Dépôt de particules de Pd/Al₂O₃ sur mousses en polyuréthane par enduction de polydopamine

Le dépôt de particules de Pd/Al₂O₃ sur OCPUF se fait en deux étapes. Suivant la méthode publiée par Lee & al. et présenté aux Chapitres II et III, la première étape consiste au dépôt de PDA sur polyuréthane. Le dépôt de particules commerciales de Pd/Al₂O₃ se fait durant la deuxième étape. La mousse est plongée dans une solution tamponnée de TRIS-HCl à pH 8,5 (10 mM) à température ambiante et sous agitation magnétique. La poudre commerciale ou la suspension de Pd/Al₂O₃ est ajoutée à la solution. La mousse est laissée en immersion durant 24 h, séchée à 70 °C sous vide (100 mbar), lavée trois fois à l'eau distillée et passée aux ultrasons (40 kHz, 600 W, 30 °C) pendant 5 min. Les mousses ainsi préparées sont notées OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃.

IV.2.5 Dépôt de particules de Pd/Al₂O₃ sur mousses en acier inoxydable par dépôt d'un enduit catalytique (washcoat)

Les particules commerciales de Pd/Al₂O₃ sont déposées sur mousse en acier inoxydable OCMF selon une méthode inspirée des travaux de Rodriguez et al.³² La mousse OCMF est prétraitée à 500 °C pendant 8 h. Puis la mousse est imprégnée de la suspension de Pd/Al₂O₃ pendant 5 min et séchée à température ambiante pendant 24 h.³¹ Enfin, la mousse est

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

calcinée à 500 °C pendant 8 h. Les mousses préparées selon ce protocole sont nommées OCMF@Pd/Al₂O₃. Il est à noter que ces échantillons ne sont pas traités aux ultrasons.

IV.2.6 Montage expérimental et caractérisation des transferts gaz-liquide en réacteur fermé

Afin de s'assurer du régime chimique lors des expérimentations, le transfert gaz-liquide a été mesuré via la détermination du coefficient de transfert gaz-liquide en condition non réactive par absorption physique. Les mousses OCMF ou OCPUF sont disposées dans un réacteur semi-batch à panier Mahoney-Robinson converti en réacteur agité à mousses stationnaires comme montré Figure 32. Les mousses OCPUF et OCMF sont découpées sous forme torique ayant un diamètre interne de $26,5 \pm 0,5$ mm, un diamètre externe de $44,5 \pm 0,5$ mm et une hauteur de $1,0 \pm 0,1$ mm. Les mousses sont empilées dans la cuve du réacteur à la place du panier qui normalement contient des billes ou extrudés catalytiques. L'empilement se compose d'une mousse catalytique (i. e. sur laquelle les particules de Pd/Al₂O₃ sont supportées) et de trois mousses inertes (sans Pd/Al₂O₃) placées au fond de la cuve et de part et d'autre de la mousse catalytique. Ces trois mousses servent à assurer un mélange efficace des réactifs dans le réacteur.³³ La turbine auto-aspirante à arbre creux se place au centre de l'empilement de mousse et assure à la fois l'agitation de la cuve et la diffusion de l'hydrogène dans le liquide via une production de bulles provenant de l'arbre creux. L'hydrogène est alimenté par une réserve dont la température et la pression sont mesurées en fonction du temps.

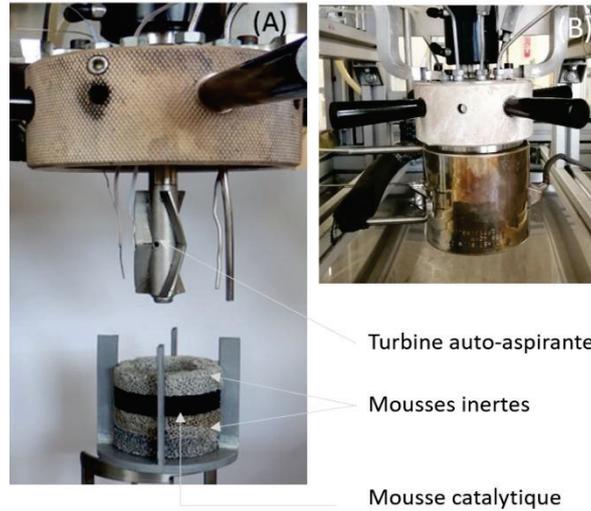


Figure 32: (A) Disposition des mousses et turbine émettrice du gaz dans le réacteur semi-batch type Mahoney-Robinson et (B) Image du réacteur fermé

Les coefficients de transfert gaz-liquide sont mesurés en réacteur semi-batch de 300 mL à panier Mahoney-Robinson selon une méthode inspirée des travaux de Dietrich et co-auteurs.³⁴ La méthode consiste à déterminer la vitesse de transfert du H₂ gaz en phase liquide dans le méthycyclohexane (MCH). Le MCH (200 mL) est ajouté et le réacteur est placé sous une pression de référence de 3 bar H₂ (P₀) à 30 °C avec une agitation N constante. L'agitation est ensuite coupée et la pression d'H₂ est augmentée à 9 bar H₂ (P_m). L'équilibre thermodynamique obtenu est alors déplacé. L'agitation est ensuite rétablie et l'évolution de la pression dans l'enceinte du réacteur est enregistrée en fonction du temps. Celle-ci diminue pour atteindre un nouvel équilibre à une pression de saturation P_f. Le coefficient de transfert gaz-Liquide, k_{G-L}a_{G-L} (s⁻¹) est calculé pour chaque vitesse d'agitation à partir de la relation donnée Eq. 4.³⁴ L'expérience est répétée pour des N allant de 300 à 2000 rpm. Le coefficient de transfert liquide-solide, k_{L-S}a_{L-S} (s⁻¹) peut être estimé grâce à l'expression donnée Eq. 6 déterminée à partir de la relation Eq. 5.³³

$$\frac{1}{1 + \frac{P_f - P_0}{P_m - P_f}} \ln \left(\frac{P_m - P_f}{P - P_f} \right) = k_{GL} a_{GL} t \quad \text{Eq. 4}$$

Avec :

P₀ Pression en H₂ initiale (bar)

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- P_m Pression en H₂ maximale (bar)
 P_f Pression en H₂ à saturation (bar)
 t temps (s)

$$\frac{dn_{L,H_2}}{dt} = k_{GL} a_{GL} V_L (C_{L,H_2}^* - C_{L,H_2}) = k_{LS} a_{LS} V_L \epsilon_S (C_{L,H_2} - C_{S,H_2}) = r_R V_L \quad \text{Eq. 5}$$

$$k_{LS} a_{LS} = \frac{r_R}{\epsilon_S} \left(C_{L,H_2}^* - \frac{r_R}{k_{GL} a_{GL}} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Avec :

- V_L Volume réactionnel liquide (m³)
 ϵ_S Fraction volumique solide
 C_{L,H_2}^* Concentration en H₂ dissout en phase liquide à l'équilibre (mol · m⁻³)
 C_{L,H_2} Concentration en H₂ dissout en phase liquide (mol · m⁻³)
 C_{S,H_2} Concentration en H₂ dissout en phase liquide à l'interface liquide - solide (mol · m⁻³)
 r_R Vitesse de réaction apparente (mol · m⁻³ · s⁻¹)

IV.2.7 Hydrogénation de l'alphaméthylstyrène (AMS)

Les mousses sont placées dans l'enceinte du réacteur selon la configuration présentée Figure 32 et 144 mL de MCH sont ajoutés. Le réacteur est purgé à l'azote et à l'hydrogène et le catalyseur est activé *in situ* sous 3 bars d'hydrogène à 30 °C pendant 30 min avec une agitation de 1600 rpm. L'AMS (1,54 M, 36 mL) est versé dans une ampoule d'addition. L'ampoule est purgée à l'azote et à l'hydrogène et l'AMS est versé dans l'enceinte du réacteur. La réaction s'effectue ensuite à 30 °C, 3 bar d'hydrogène et 1600 rpm. Durant la réaction, le réacteur est connecté à la réserve d'hydrogène dont la diminution de la pression au cours du temps permet de calculer la quantité de H₂ consommée.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

IV.2.8 Réduction du paranitrophénol

IV.2.8.1 Par H₂ gaz

Une solution tamponnée à pH 8 de TRIS-HCl (50 mM, 150 mL) contenant le pNP ($5,65 \cdot 10^{-5}$ M) est placée dans un erlenmeyer. Un échantillon de mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ de 7 cm³ est immergé dans la solution à température ambiante et sous agitation magnétique (400 rpm). De l'hydrogène pur est mis à barboter dans la solution à un débit moyen de 12 mL/min à pression atmosphérique. Des prélèvements de 1 mL de solution sont effectués à t₀ et jusqu'à 40 min de réaction. Les prélèvements sont analysés par spectroscopie UV-visible entre 300 et 500 nm.

IV.2.8.2 Par une poudre pure de borohydrure de sodium (NaBH₄)

Une solution tamponnée à pH 8 de TRIS-HCl (50 mM, 150 mL) contenant le pNP ($5,65 \cdot 10^{-5}$ M) est placée dans un erlenmeyer. La solution est maintenue à 20 °C grâce à un bain thermostatique et sous agitation magnétique (300 rpm). Puis une poudre de NaBH₄ pure (> 98%, 567 mg, 0,1 M) est dissoute en solution. Des prélèvements de 0,5 mL de la solution sont effectués à t₀ et jusqu'à 40 min de réaction. Ces prélèvements sont dilués dans 0,5 mL d'une solution de NaOH 1 M afin d'arrêter le dégazage de la solution. Les prélèvements sont analysés par spectroscopie UV-visible entre 300 et 500 nm.

IV.2.8.3 Par une solution stabilisée de tétrahydroborure de sodium (Redubore)

Une solution tamponnée de TRIS-HCl à pH 8 (50 mM, 3 mL) contenant le pNP ($5,65 \cdot 10^{-5}$ M) et la solution de Redubore2020 (0,1 M, pH 12 – 13) est versée dans une cuvette UV en quartz. La cuvette est placée dans le spectromètre UV où elle est maintenue à 20 °C grâce à un bain thermostatique et sous agitation magnétique (500 rpm). Puis, un échantillon de mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ de 1 cm³ est inséré dans la cuvette. L'analyse de l'absorbance à 400 nm est aussitôt lancée pendant 40 min.

IV.2.8.4 Mesure de la production d'hydrogène gaz durant la réduction du paranitrophénol

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

Une solution tamponnée de TRIS-HCl à pH 8 (50 mM, 150 mL) contenant le pNP ($5,65 \cdot 10^{-5}$ M) est versée dans un erlenmeyer. La mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ y est immergée et maintenue à 20 °C sous agitation magnétique. Puis le NaBH₄ (0,1 M) y est ajouté sous forme de poudre pure (567 mg) ou d'une solution stable de Redubore (2,4 mL). L'erlenmeyer est fermé hermétiquement et les volumes d'hydrogène produits par hydrolyse du NaBH₄ sont mesurés par méthode volumétrique (C. f. Chapitre III). L'expérience témoin est réalisée dans les mêmes conditions mais en l'absence de pNP.

IV.3 Quantification du palladium actif sur mousse polyuréthane par réaction d'hydrogénation de l'alphaméthylstyrene.

IV.3.1 Préparation et caractérisation des mousses activées par dépôt de particules de Pd/Al₂O₃

Le dépôt de particules de Pd/Al₂O₃ (5% m/m Pd) sur mousses se fait suite au dépôt en surface d'OCPUF d'un film adhésif en polydopamine. Les images MEB réalisées sur mousses OCPUF@PDA avant dépôt de particules de Pd/Al₂O₃ (Figure 33A), montrent bien la présence du film de polydopamine préparée selon la méthode standard publiée par Lee et co-auteur.³⁵ Les images MEB d'OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ après dépôt de Pd/Al₂O₃ (Figure 33B) révèlent l'adsorption de microparticules avec une taille d'environ 5 µm et d'agglomérats de particules d'environ 50 µm. L'analyse EDX de la mousse montre bien la présence d'alumine et de palladium sur la surface de la mousse (Figure 33C).

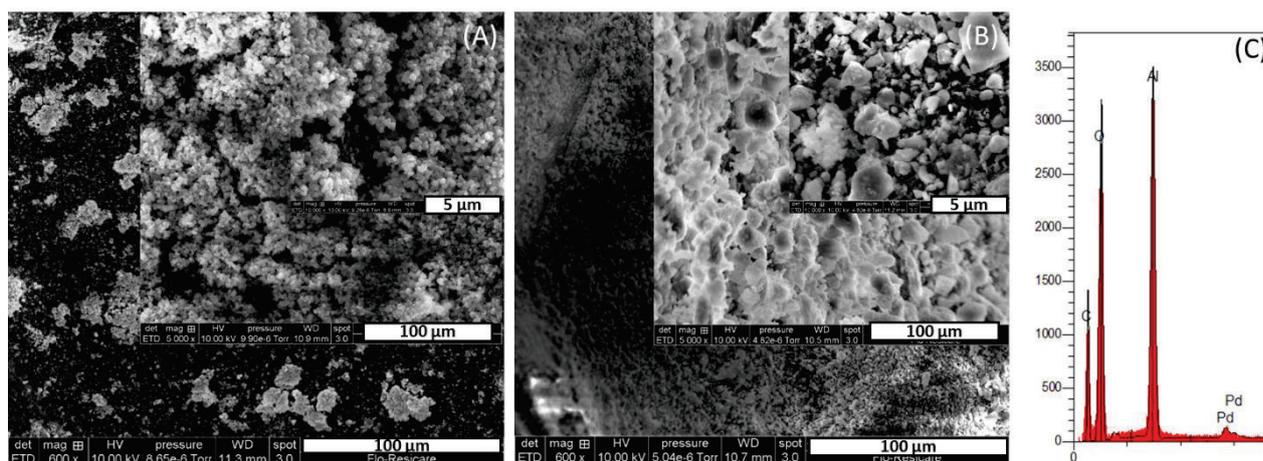


Figure 33 : Images MEB faible et fort grossissements de (A) OCPUF@PDA et (B) OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃. (C) Spectre EDX de OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃

Cette nouvelle méthode de préparation de catalyseurs hétérogènes supportés est comparée à la méthode de préparation classique. Cette dernière consiste à enduire le support d'un washcoat de Pd/Al₂O₃ suivi d'un traitement thermique à haute température (500 °C).³² Le polyuréthane des OCPUF ne pouvant être utilisé à de telles températures, cette méthode est réalisée sur une mousse OCMF en acier inoxydable de 40 PPI (voir Figure 34A) ayant une morphologie proche des mousses OCPUF utilisée dans ce chapitre. Après dépôt de particules de Pd/Al₂O₃, la mousse initialement grise devient noire, signe de la présence du washcoat de

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

Pd/Al₂O₃ à sa surface (Figure 34B). Les masses de Pd sur les mousses OCPUF et OCMF sont de 0,3 et 18,8 mg respectivement. La mousse en acier inoxydable préparée par dépôt d'un enduit catalytique contient 40 fois plus de Pd que la mousse en polyuréthane préparée par dépôt de polydopamine. Cela s'explique car les interactions entre les particules de Pd/Al₂O₃ et le support lors du dépôt sur mousse OCMF et OCPUF sont différentes. Dans le premier cas, la suspension de Pd/Al₂O₃ est formulée de manière à ce que ses propriétés rhéologiques soient optimales avant l'accroche sur OCMF. En effet, la viscosité de la suspension a un effet notable sur l'épaisseur final de l'enduit donc sur la quantité de catalyseur final sur le support. Le ratio poudre/solvant y est donc rigoureusement contrôlé. L'ajout de HNO₃ permet une peptisation de la suspension augmentant la cohésion des particules entre elles et leurs interactions avec le support.³⁶ Au contraire, lors du dépôt de particules sur OCPUF@PDA, il y a très peu de cohésion entre les particules car la poudre catalytique est ajoutée à un grand volume de solution aqueuse. Cette suspension est donc peu visqueuse et peu stable car la sédimentation a pu être observée même sous agitation magnétique. Dans ces conditions, l'accroche des particules sur la mousse est principalement due aux propriétés adhésives du film de PDA. Comme le montre les images MEB Figure 33, cela mène au dépôt d'une couche plus fine de Pd/Al₂O₃ sur la PDA. De plus, pour s'assurer que le dépôt de particules de Pd/Al₂O₃ est bien accroché sur la mousse en polyuréthane, essentiellement grâce aux propriétés adhésives de la PDA et non pas à une adsorption physique sur la surface du polyuréthane, celle-ci subissent une étape d'ultrasons drastique, contrairement aux mousses métalliques.

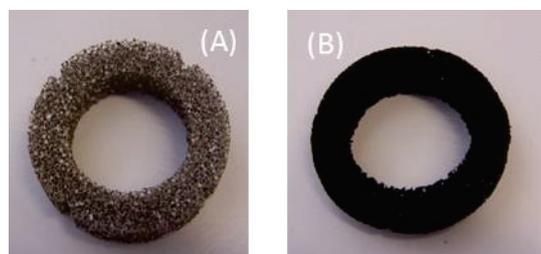


Figure 34 : Photographies des mousses (A) OCMF et (B) OCMF@Pd/Al₂O₃.

IV.3.2 Caractérisation des transferts gaz – liquide en réacteur de type Mahoney-Robinson

L'objectif de cette partie est de déterminer les conditions permettant de se rapprocher au mieux du régime chimique avant de quantifier du palladium actif par mesure de l'activité catalytique. Le régime chimique correspond aux conditions opératoires pour lesquelles la vitesse intrinsèque de réaction est plus lente que celle des phénomènes de diffusion des réactifs et détermine la vitesse apparente de réaction. Une estimation du coefficient de transfert gaz-liquide ($k_L a$) de H_2 gaz dans le méthyl cyclohexane est donc effectuée dans l'autoclave semi-batch (200 mL) à 30 °C. L'effet de la vitesse d'agitation sur le $k_L a$ en présence des mousses OCPUF et OCMF ou d'un panier de billes est alors étudié. Les résultats obtenus sont exposés Figure 35 où la valeur du $k_L a$ calculée est reportée en fonction de la vitesse d'agitation. Quelque soit le système (mousses ou panier de billes), le transfert gaz-liquide est très faible jusqu'à une vitesse seuil puis il augmente de manière quasi-linéaire avec la vitesse de rotation de la turbine. Le transfert gaz-liquide devient significatif à partir de 600 rpm pour OCMF et 1000 rpm pour OCPUF et le panier de billes. Cette valeur critique de vitesse de rotation correspond au moment où l'axe creux devient fonctionnel dans la turbine et permet de générer des bulles dans le liquide. Le transfert gaz-liquide est alors fortement augmenté et explique l'augmentation quasi-linéaire du $k_L a$ conformément à des travaux antérieurs.³³ Cette valeur minimale de $k_L a$ est directement corrélée à l'hydrodynamique d'un liquide autour des pales de la turbine ; et les propriétés morphologiques des mousses semblent donc impacter fortement les écoulements et le champ de pression à proximité des buses d'éjection des bulles de gaz. Cela avait déjà été démontré avec des paniers contenant des particules solides.³³ Comme attendu, les transferts mesurés en présence d'un panier à billes sont inférieurs à ceux obtenus en présence des mousses OCPUF ou OCMF. En effet, les transferts de matières sont favorisés par la morphologie hautement poreuse des mousses OCMF et OCPUF (présentant une porosité de 0,91 et 0,97 respectivement) comparée à celle du panier à billes ayant une porosité de 0,46.³³ Il semble que dans notre cas, le transfert gaz – liquide soit plus efficace dans le cas des mousses OCMF que pour OCPUF. Cette différence entre OCMF et OCPUF vis-à-vis du transfert gaz – liquide pourrait donc s'expliquer par leurs différences de morphologies. En effet, la mousse OCPUF présente une porosité de 0,97 contre 0,91 pour la mousse OCMF. Dans ces conditions, un taux de vide trop important pourrait avoir un effet défavorable sur le

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

transfert. La Figure 36 illustre bien ces différences entre les deux mousses. La forme des fenêtres et des cellules ainsi que la taille des brins sont différentes et pourraient aussi impacter la recirculation du fluide dans la mousse.

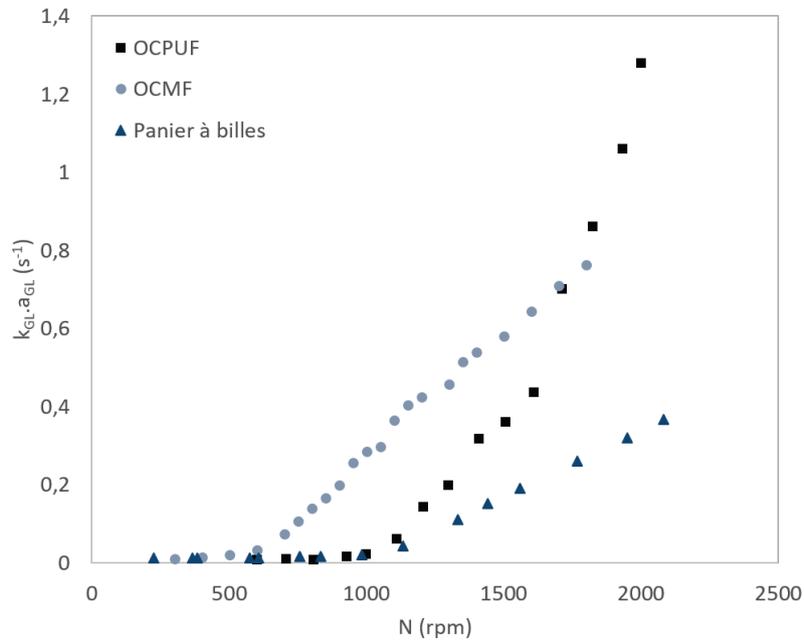


Figure 35 : Coefficient de transfert gaz – liquide $k_{GL} \cdot a_{GL}$ en fonction de la vitesse d'agitation mesurés en présence d'un empilement de mousses OCPUF 20 PPI, OCMF 40 PPI et d'un panier à billes (ces dernières données sont tirées de Benarama et al.)

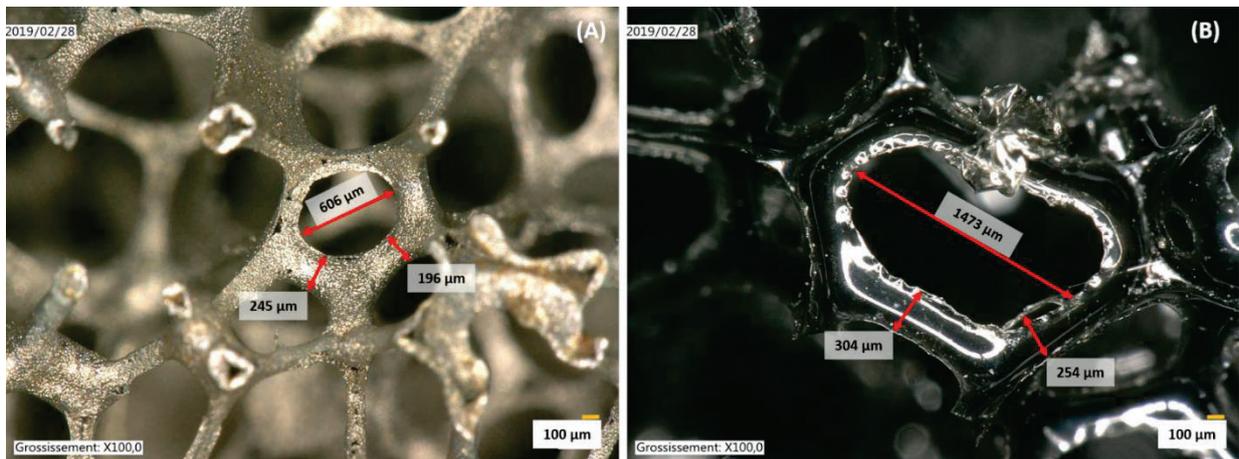


Figure 36 : Images des mousses (A) OCMF et (B) OCPUF obtenues au microscope optique.

IV.3.3 Quantification des sites actifs par mesure de l'activité pour l'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène

La quantité de palladium actif est estimée sur une mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ par réaction d'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène. La vitesse intrinsèque de cette réaction a déjà été déterminée lors d'études antérieures.¹⁵ Le nombre de sites actifs est donc déterminé par mesure de l'activité catalytique. Les résultats obtenus pour ces mousses sont comparés à ceux d'une mousse OCMF@Pd/Al₂O₃ prise comme référence. Les mousses sont testées trois fois dans les mêmes conditions afin d'évaluer leur stabilité. Les constantes de vitesses apparentes k_{app} sont estimées grâce à un modèle cinétique d'ordre 0.¹⁵ Les rapports de la constante de vitesse sur la masse de Pd initiale (déterminée par pesée) $\frac{k_{app}}{mPd_{init}}$ (en mol · min⁻¹ · mg⁻¹), présentés Figure 37, donnent une estimation de l'activité catalytique du palladium sur OCMF@Pd/Al₂O₃ et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ pour les trois tests successifs. Pour les deux mousses, l'activité catalytique est la même aux trois premiers tests, ce qui montre qu'il n'y a pas de désactivation du palladium lors du recyclage ni de détachement des particules. Néanmoins, l'activité apparente, de la mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ est dix fois inférieure à celle de la mousse OCMF@Pd/Al₂O₃. Etant donné que les $k_L a$ calculés précédemment sont du même ordre pour les deux mousses (soit 0,64 et 0,44 s⁻¹ pour OCMF@Pd/Al₂O₃ et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ respectivement à 1600 rpm), cette différence ne peut être attribuée au phénomène de transfert gaz-liquide. Une raison plausible de la faible activité du palladium sur OCPUF@PDA est la présence de trace d'eau au voisinage des sites actifs. En effet, la réaction d'hydrogénation de l'AMS est inhibée par l'eau.³⁷ Or, contrairement à OCMF@Pd/Al₂O₃, la mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ ne subit pas de traitement thermique à haute température à cause du support en polyuréthane. De plus, le film de PDA est connu pour être très hydrophile.³⁸ Un séchage doux à 70 °C semble donc insuffisant pour sécher la mousse totalement.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

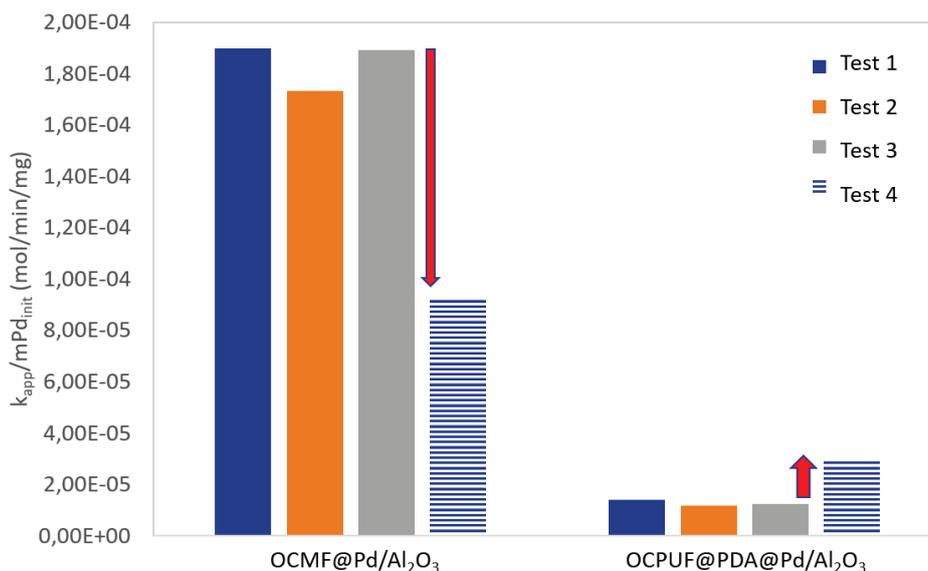


Figure 37 : Estimation de l'activité apparente des mousses OCMF@Pd/Al₂O₃ et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ à partir de la masse de Pd déterminée par pesée initialement pour quatre tests consécutifs.

Afin de mettre en avant l'effet négatif de l'eau adsorbée sur OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃, un quatrième test est effectué pour les deux mousses, dans les mêmes conditions que les précédents. Cependant, avant ce test, la mousse OCMF@Pd/Al₂O₃ est plongée dans une solution aqueuse de TRIS-HCl (pH 8,5, 10 mM) pendant 24h et séchée à 70 °C (i.e. dans les mêmes conditions de séchage que pour la mousse OCPUF). Pour éliminer le maximum d'eau, OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ est séchée dans le réacteur sous flux d'H₂ à 70 °C pendant 4 h. Les résultats du « Test 4 » présentés Figure 37 montrent qu'après un séchage à basse température, OCMF@Pd/Al₂O₃ perd la moitié de son activité initiale après un séchage doux alors que OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ double son activité suite à un séchage plus intense. L'activité de OCMF@Pd/Al₂O₃ n'est plus qu'alors le tiers de celle de OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃. Ces résultats soulignent bien une des principales limites du support OCPUF@PDA. La température maximale d'utilisation du polyuréthane est d'environ 90 °C ce qui est insuffisant pour travailler en condition anhydre. Par conséquent, le support OCPUF@PDA n'est pas adapté pour des applications nécessitant de telles conditions (anhydres).

Finalement, la masse de palladium active sur chaque mousse est estimée à partir de l'activité intrinsèque d'hydrogénation de l'AMS et de la vitesse de réaction mesurée. La valeur de l'activité intrinsèque est tirée de la littérature et est prise comme étant égale à 0,15 mol · s⁻¹ · g_{Pd}⁻¹.¹⁵ Le Tableau 9 récapitule les masses de palladium pesées et estimées à partir de

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

l'activité des mousses. Les masses de catalyseur estimées à partir de l'activité pour OCMF@Pd/Al₂O₃ et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ (au Run 4, après séchage sous H₂) sont beaucoup plus faibles que celles déterminées par bilan massique. La masse de Pd déterminée par pesée de OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ est 300 fois supérieure à celle évaluée par mesure d'activité. En accord avec les résultats présentés précédemment, cet écart résulterait de la présence de palladium non actif sur la mousse OCPUF@PDA dû à la présence d'eau. De plus les masses estimées par les deux méthodes de quantification sont extrêmement faibles et sont donc empreintes d'une grande incertitude. La pesée de OCMF@Pd/Al₂O₃ donne une masse de palladium 50 fois supérieure à celle estimée par mesure d'activité. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- Une limitation diffusionnelle externe est toujours possible pour les expériences avec les mousses OCPUF malgré la très faible activité apparente. Bien qu'il n'ait pas été possible de réaliser une étude de l'effet de la vitesse de rotation de la turbine avec l'hydrogénation de l'AMS ou de la masse de catalyseur pour conclure expérimentalement, la vitesse apparente mesurée sur mousse métallique à des ordres de grandeur supérieurs indique que cette hypothèse est peu probable. Bien que le transport intra-particulaire soit 5 fois plus limitant pour des particules de 60 µm utilisées dans cette thèse contre 10 µm dans les travaux de référence¹⁵, les catalyseurs déposés sur les mousses OCMF et OCPUF sont identiques donc l'impact limitant le sera aussi. En effet, le coefficient de transfert liquide – solide $k_{L-Sa_{L-S}}$ estimé pour la mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ est de 0,67 s⁻¹. Cette valeur est très proche des $k_{L-Sa_{L-S}}$ publiés par Benarama et co-auteur pour le panier de billes (2 mm de diamètre) et le bloc de OCMF, soit 0,65 et 0,55 s⁻¹ à 1600 rpm. D'ailleurs, la vitesse d'agitation ne semble pas impacter cette valeur.³³
- Comme déjà indiqué précédemment, de l'eau résiduelle pourrait être libérée (hypothèse confortée par le séchage préalable qui conduit à un doublement d'activité) ; l'eau étant fortement inhibitrice des sites métalliques pour cette réaction en solvant organique.
- Une interaction entre le polyuréthane, la PDA et le catalyseur qui entrainerait une diminution de l'accessibilité du Pd (par exemple, par enrobage des particules catalytiques) et qui ne serait pas observée sur les mousses métalliques. Ceci semble

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

improbable vu les grandeurs caractéristiques du film de PDA (quelques nanomètres) et des particules de Pd/Al₂O₃ (quelques microns). L'hypothèse du détachement de la PDA peut également être évoquée, notamment avec un passage de plus de 5 min aux ultrasons.

Tableau 9 : Constantes de vitesse apparentes et masses de palladium pesées ou estimées à partir de l'activité mesurée sur OCMF@Pd/Al₂O₃ (au Run 1) et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ (au Run 4)

	m_{Pd} pesée (mg)	k_{app} (mol · min⁻¹)	m_{Pd} estimée (mg)
OCMF@Pd/Al₂O₃	18,8	$3,52 \cdot 10^{-3}$	0,4
OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃	0,3	$8,67 \cdot 10^{-6}$	0,001

Les résultats reportés dans cette section montrent bien la difficulté à quantifier la phase active sur OCPUF@PDA. Il est clair que l'utilisation de la PDA pour la fonctionnalisation des mousses PU avec du catalyseur commercial permet d'accéder à une activité apparente non nulle ; avec néanmoins des limitations qui semblent être liées à des interactions entre le support et le dépôt ainsi qu'aux conditions réactionnelles.

IV.4 Réduction du paranitrophénol par Pd/Al₂O₃ sur mousses en polyuréthane : caractérisation du palladium et preuve de concept pour l'hydrogénation par transfert catalytique

IV.4.1 Evaluation de l'activité et de la stabilité du catalyseur

Dans cette partie, les mousses sont testées pour la réaction de réduction du paranitrophénol (pNP) en solvant aqueux et à température ambiante (20 °C). Initialement, le pNP en solution tampon TRIS à pH 8 se présente sous forme d'une solution jaune, couleur caractéristique des ions paranitrophénolates avec $\lambda_{\max} = 400$ nm et $\xi_{\text{pNP}} = 17705$ L.mol.cm⁻¹ (coefficient d'extinction molaire déterminé dans les conditions opératoires, c. f. Annexe 3). La réduction du pNP mène à la formation du para aminophénol se présentant sous forme d'une solution translucide (voir Figure 38A). La réduction du pNP est donc suivie par enregistrement de la diminution de l'absorbance à 400 nm. Le pourcentage de réduction R (%) est calculé suivant Eq. 7 avec $abs(400)_t$ et $abs(400)_0$ les absorbances enregistrées à 400 nm aux temps t et à t₀ respectivement.

$$R(\%) = 100 * \left(1 - \frac{abs(400)_t}{abs(400)_0}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

Pour réduire le pNP, l'hydrogène est approvisionné selon deux stratégies dans les mêmes conditions de température et de pression (20 °C, pression atmosphérique). La première est la voie physique et consiste à faire barboter de l'hydrogène gazeux dans l'erlenmeyer contenant la solution de pNP. La seconde stratégie est la voie chimique et consiste à utiliser l'hydrolyse d'un hydrure chimique *in situ*. Lorsque l'hydrogène est formé et transféré en surface du catalyseur, on parle d'hydrogénation par transfert catalytique (Catalytic Transfer Hydrogenation, CTH).³⁹ Les solutions aqueuses de NaBH₄ (0,1 M) préparée à partir d'une poudre pure ou à partir d'une solution stable alcaline (Redubore) sont évaluées comme source chimique d'hydrogène. La Figure 38B présente l'évolution de R(%) en fonction du temps selon la source d'hydrogène employée.

La vitesse apparente de réduction du pNP est extrêmement faible lorsque l'hydrogène est fourni sous forme de gaz même en présence d'un catalyseur. Il est évident que dans les

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

conditions opératoires employées (pression atmosphérique, agitation magnétique à 400 rpm, faible débit d' H_2), le transfert gaz-liquide est très limitant. Comme étudié dans les sections précédentes, le transfert gaz-liquide serait efficace à plus haute pression d' H_2 et au sein d'un réacteur capable d'optimiser le contact entre les deux phases (très hautes vitesses d'agitation hautes pression en H_2 gaz).^{17,40}

Au contraire, la réduction du pNP semble avoir lieu spontanément en présence d'une solution non stabilisée de $NaBH_4$ (préparée à partir d'une poudre haute pureté). En effet, la poudre de $NaBH_4$ pure s'hydrolyse instantanément au contact de l'eau produisant un dégagement intense d' H_2 gazeux. Ces observations sont en contradiction avec celles publiées dans la littérature. En effet, la plupart des travaux stipulent que la réduction n'est pas observée en présence de $NaBH_4$ seul dans des conditions similaires.⁴¹⁻⁴⁵ Néanmoins, selon Pogorelic et co-auteurs, il est possible d'observer la formation d'intermédiaires réactionnels par réduction partielle du pNP en présence d'excès de $NaBH_4$ et en l'absence de catalyseur.⁴⁴ Cette réduction partielle pourrait être à l'origine de la diminution d'absorbance observée ici.

Dans le cas d'une solution alcaline stable de $NaBH_4$ (pH 12 – 13) la production d'hydrogène gazeux et la réduction du pNP ne sont pas observées en l'absence d'un catalyseur. La réaction ne se produit qu'en présence du catalyseur commercial Pd/Al_2O_3 supporté sur mousses OCPUF@PDA. Ces résultats montrent bien qu'une activation du $NaBH_4$ est nécessaire pour que la réduction ait lieu. La stratégie d'hydrogénation par transfert catalytique à partir d'une solution commerciale stable de $NaBH_4$ présente un certain nombre d'avantages : i) Elle permet d'éviter l'utilisation d' H_2 gaz inflammable et dont le stockage est peu sûr ; ii) le $NaBH_4$ en solution stabilisée alcaline est stable à l'hydrolyse par conséquent la production d'hydrogène et/ou d'hydrures actifs pour la réduction est mieux contrôlable, iii) l'hydrogène formé est immédiatement disponible en phase aqueuse à température ambiante et pression atmosphérique. Cette solution sera donc utilisée pour la suite de l'étude.

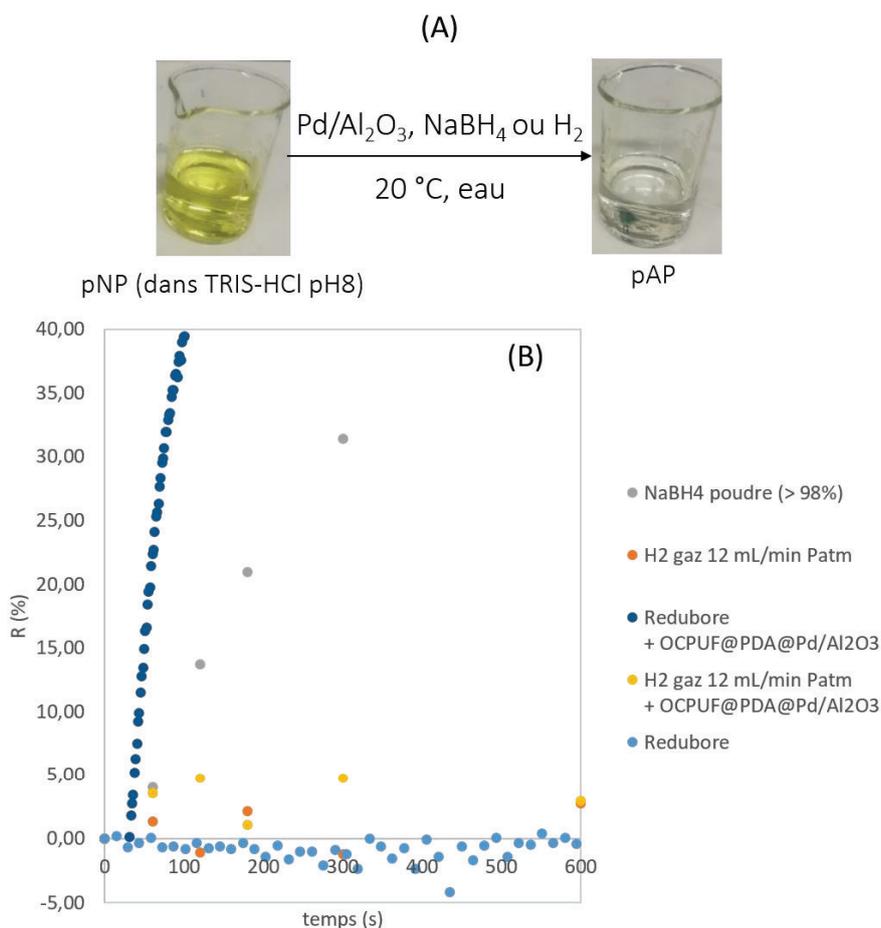


Figure 38: (A) Récapitulatif des conditions opératoires et aspect des solutions de pNP et de pAP. (B) Evolution du pourcentage de réduction R (%) en fonction du temps pour différentes sources d'hydrogène en présence ou non d'un catalyseur.

Les mousses OCPUF, OCPUF@PDA et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ sont donc testées pour la réduction du pNP en solvant aqueux par une solution stable alcaline de NaBH₄ (Redubore, 0,1 M) à pH 12 – 13. L'évolution du pourcentage de réduction en fonction du temps dans ces conditions est présentée Figure 39A. Les résultats révèlent que la mousse OCPUF seule n'est pas active pour la réduction du pNP. Néanmoins, on observe une légère augmentation du R (*i. e.* une diminution de l'absorbance à 400 nm) durant les premières secondes d'immersion en solution. Il est possible que cette diminution de l'absorbance soit due à l'adsorption partielle du pNP à la surface du polyuréthane. En effet, les mousses en polyuréthane sont capables d'adsorber un certain nombre de composés aromatiques en solution aqueuse.⁴⁶ Une forte diminution du R est observée lors du contact de OCPUF@PDA avec la solution réactionnelle contenant le pNP et le Redubore (0,1 M, pH 13). Ces valeurs de R négatives n'ont évidemment aucun lien avec la réduction du pNP mais avec le détachement partiel du

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

film de PDA (voir Figure 39B, C et D). Comme montré au Chapitre II, sans traitement préalable, la PDA se détache partiellement du support à pH très basique (pH 12 – 13).⁴⁷ Ceci se traduit par une coloration de la solution aqueuse comme présenté Figure 39E et F et l'augmentation de l'absorbance entre 200 et 500 nm. En présence d'une mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ la réduction du pNP est observée durant les premières minutes d'immersion. Au bout de 5 min, R se stabilise autour de 50%. Cet arrêt brutal de la réaction serait causé par une désactivation et/ou leaching du catalyseur durant la première utilisation. En effet, il a déjà été mis en avant que la PDA se détache rapidement en solution dans ces conditions opératoires. D'une part, la présence de la PDA en solution perturbe la mesure de l'absorbance à 400 nm. D'autre part, les produits organiques de dégradation de la PDA pourraient encombrer les sites catalytiques empêchant l'adsorption des réactifs sur le catalyseur. L'étude de la stabilité du film de PDA présentée au Chapitre II a montré que le détachement du film de PDA est négligeable durant la deuxième immersion en solution très basique.

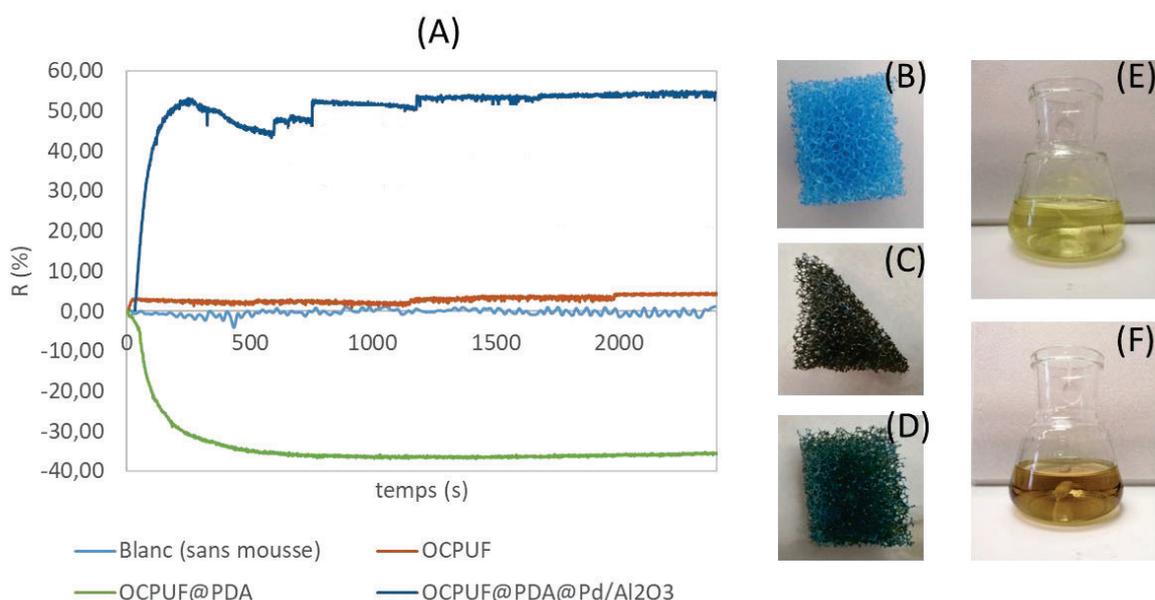


Figure 39 : (A) Evolution du pourcentage de réduction du pNP R(%) en fonction du temps en présence des mousses OCPUF, OCPUF@PDA et OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ ou en l'absence de mousse (blanc). Photographies des mousses (B) OCPUF, OCPUF@PDA (C) avant et (D) après test de réduction du pNP par Redubore (pH 13). Photographies des solutions de pNP (E) avant et (F) après test de réduction du pNP par Redubore (pH 13).

La mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ est donc testée une seconde fois et jusqu'à 8 fois pour la réduction du pNP à 20 °C par une solution alcaline stable de NaBH₄. La Figure 40 présente le

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

test de détachement de particules de Pd/Al₂O₃ lors de la seconde utilisation. La réduction du pNP est mesurée en présence de la mousse durant les 10 premières minutes. Puis la mousse est retirée de la solution tandis que l'absorbance est enregistrée afin de mesurer l'activité d'éventuelles particules détachées. La mousse est ensuite réintroduite dans la solution pour vérifier l'activité retrouvée. En l'absence de mousse, le taux de réduction reste constant. L'augmentation du R reprend lorsque la mousse est de nouveau immergée dans la solution. Ce test montre que le détachement des particules de Pd/Al₂O₃ est négligeable dès la deuxième utilisation de la mousse. Ce résultat est confirmé par les analyses ICP effectuées sur OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ avant et après test. La teneur en Pd mesurée sur la mousse initialement est de 1942 mg par kilogramme de mousse (mg/kg_{mousse}). Suite aux trois premiers tests, la teneur en Pd sur la mousse chute à 1053 mg/kg_{mousse}. Cela représente une perte de 46% du palladium initialement présent sur la mousse durant les trois premiers tests. Néanmoins après le dernier test (i. e. le huitième), la teneur en Pd est de 865 mg/kg_{mousse} soit une perte de seulement 10% entre le troisième et le huitième test.

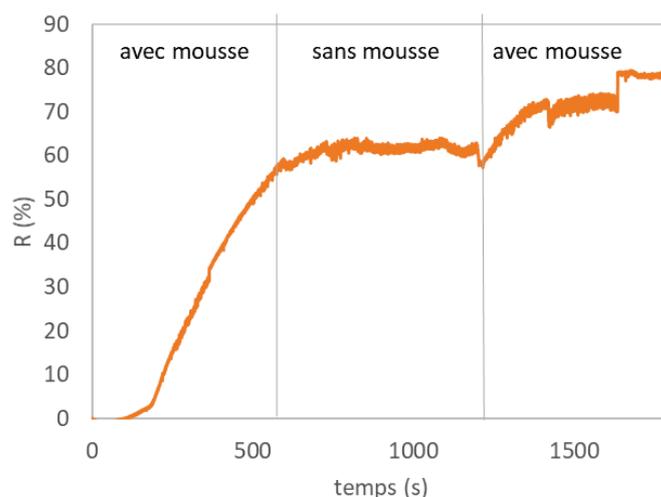


Figure 40 : Test de détachement des particules de Pd/Al₂O₃ durant la réduction du pNP par une solution de NaBH₄ stable alcaline (Rebubore 0,1 M, pH 13) en présence d'une mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃.

La Figure 41A présente l'évolution du taux de réduction du pNP pour 7 tests consécutifs en présence de OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃. Au deuxième test, le taux de réduction maximal en 40 min est de 80% et diminue à 70% à partir de la troisième utilisation. Étonnamment, l'activité du catalyseur au Run 5 est comparable à celle mesurée au Run 2. Cette augmentation de la réactivité du Pd est observable uniquement pour ce test et pourrait être attribuée à la

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

procédure de recyclage de la mousse. Classiquement, après un test, la mousse est directement introduite dans une solution de pNP fraîche contenant du Redubore pour le test suivant sans séchage ni lavage. Or, après le Run 4, la mousse est testée après une nuit de séchage à température ambiante. Ce séchage pourrait avoir libéré des sites actifs supplémentaires à l'origine de la hausse d'activité observée. Lefèbre et al. ont effectivement montré un effet positif du séchage de la PDA sur ses propriétés de médiateur redox. Ils l'expliquent par un rééquilibrage du ratio entre les fonctions catéchol et quinone par oxydation partielle après un séchage d'une nuit.⁴⁸ Après le cinquième test, la mousse ne subit plus de séchages à température ambiante et donne des résultats comparables à ceux observés au Run 4. Finalement, la mousse est utilisée 7 fois sans perte significative d'activité.

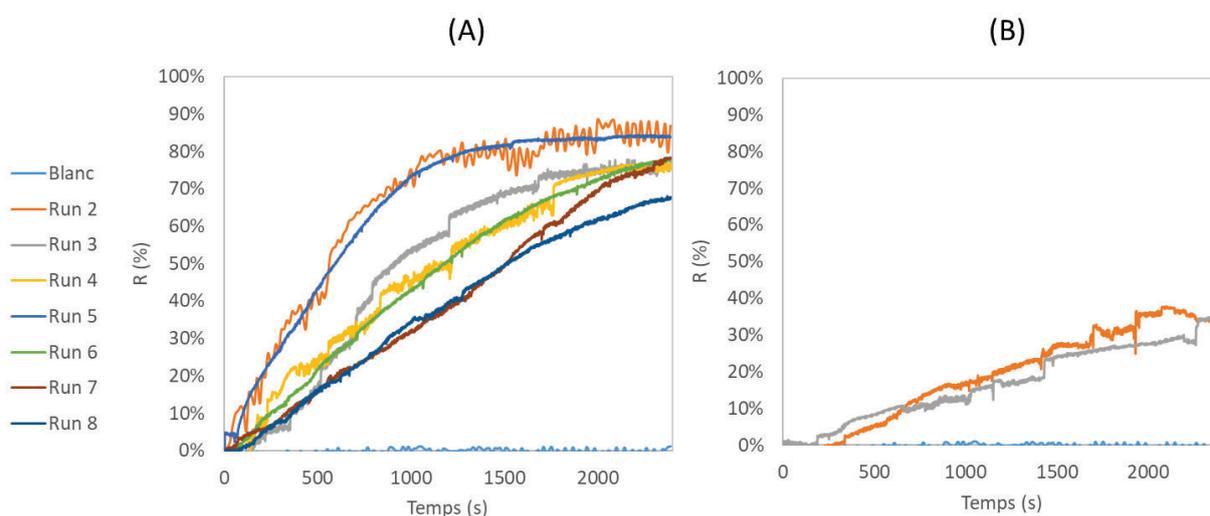


Figure 41 : Evolution du taux de réduction R du pNP à pH 13 sans mousse (blanc) et durabilité des mousses (A) OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ contenant 0,031 mg de Pd et (B) OCPUF@PDA/Fe@Co contenant 0,14 mg de Co à partir du deuxième test (Run 2).

Les résultats obtenus pour OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ sont comparés aux résultats obtenus en présence d'une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co préparée selon la méthode présentée au Chapitre III (Figure 41B). Cette mousse a déjà démontré son efficacité pour catalyser la production d'hydrogène par hydrolyse de NaBH₄ en milieu très basique. D'ailleurs, au contact avec la solution de pNP contenant le Redubore, on observe un léger dégagement d'H₂ gazeux. La masse de métal mesurée sur OCPUF@PDA/Fe@Co est 4 à 5 fois supérieure à celle sur OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃. Pourtant l'activité enregistrée pour la réduction du pNP en présence de OCPUF@PDA/Fe@Co est beaucoup plus faible. De plus, la mousse souffre d'une faible stabilité car aucune activité pour la réduction du pNP n'est mesurée au quatrième test

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

(non présenté). Ce résultat est peu surprenant compte tenu de l'activité et la sélectivité supérieure du palladium pour les réactions d'hydrogénation.^{17,18,49,50} Le cobalt seul est efficace pour produire de l'hydrogène moléculaire H_2 à partir de $NaBH_4$ mais pas assez pour activer la réduction du pNP. La chute d'activité peut-être attribuée à une adsorption du pNP non réduit sur le cobalt qui inhibe la réaction.

En présence d'eau et d'un catalyseur métallique, le $NaBH_4$ peut s'hydrolyser et produire de l'hydrogène moléculaire en conditions ambiantes (C. f. Chapitre III).⁵¹ Les réactions de réduction du pNP et d'hydrolyse du $NaBH_4$ peuvent donc se faire de manière successive ou en parallèle. Cela soulève certaines interrogations au sujet du mécanisme de la réduction du pNP par transfert catalytique. En effet, l'hydrogène utilisé pour la réduction du pNP pourrait provenir de l'activation de l'hydrogène moléculaire H_2 sur la surface du catalyseur. Cet hydrogène moléculaire dissout viendrait de l'hydrolyse du $NaBH_4$.^{29,52} La réaction pourrait également se faire par chimisorption dissociative du BH_4^- sur le catalyseur. Ceci mènerait à la formation d'hydrures H^- ou H^* plutôt que H_2 .¹⁶ Ainsi, dans le premier cas il ne serait pas surprenant d'observer la libération d' H_2 gazeux produit par hydrolyse du $NaBH_4$ et non engagé dans la réduction du pNP. En revanche, une production de gaz moins importante est attendue dans le deuxième cas car les hydrures sont des espèces nucléophiles très réactives. Leur réaction avec le site électrophile du pNP à pH très basique (pH 12 – 13) serait donc favorisée par rapport à la production d' H_2 gaz par combinaison avec H^+ ou H^* . La discussion autour du mécanisme de réduction du pNP est discutée plus en détail section IV.4.2.

Afin d'avoir des informations sur le mécanisme de réduction du pNP par transfert catalytique, les mousses $OCPUF@PDA@Pd/Al_2O_3$ sont testées pour l'hydrolyse d'une solution de $NaBH_4$ préparée à partir d'une solution stable. L'objectif est de quantifier l'hydrogène gazeux produit en présence ou non de pNP pour estimer les quantités d'hydrogène consommées par réduction. Les volumes d'hydrogène gazeux produits par hydrolyse du $NaBH_4$ sont mesurés par méthode volumétrique et présentés Figure 42.

La production de H_2 lors de la réduction du pNP par une solution de $NaBH_4$ préparée à partir d'une poudre pure est très importante. Près de 450 mL d' H_2 gaz sont produits en moins de 3 min en l'absence de catalyseur (Figure 42A). La réaction d'hydrolyse du $NaBH_4$ est spontanée et se fait en parallèle de la réduction du pNP même en l'absence de catalyseur (c. f. Figure

38). Le NaBH_4 sous cette forme est peu stable et ne nécessite pas d'activation catalytique. Son hydrolyse spontanée est à l'origine d'hydrogène moléculaire libéré sous forme de gaz. La formation d'hydrogène se fait par transfert d'hydrures.⁵³ Ces hydrures sont également susceptibles d'être transférés au pNP présent en solution. Il n'y a peu voire pas d'hydrogène gazeux produit lorsque le NaBH_4 utilisé est en solution stable alcaline en l'absence de $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$. De même, la réduction du pNP n'est pas observée dans ces conditions (c. f. Figure 39). Les réactions d'hydrolyse et de réduction ne se produisent pas en l'absence d'un catalyseur capable d'activer les réactifs dans ces conditions. Néanmoins, en présence d'une mousse $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$, la production de faibles volumes d' H_2 gaz est observée en l'absence de pNP (Figure 42B). Cette production d' H_2 est beaucoup plus faible en présence de pNP. En effet, au bout de 40 min, seuls 2,6 mL d' H_2 sont produits avec pNP contre 5,8 mL sans pNP. Ces résultats pourraient signifier que la différence entre les quantités mesurées d' H_2 gaz produit avec et sans pNP correspond à la quantité d'hydrogène engagée pour réduire le pNP. Néanmoins ces résultats sont à interpréter avec prudence car les productions d' H_2 sont extrêmement faibles, même en présence de $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$.

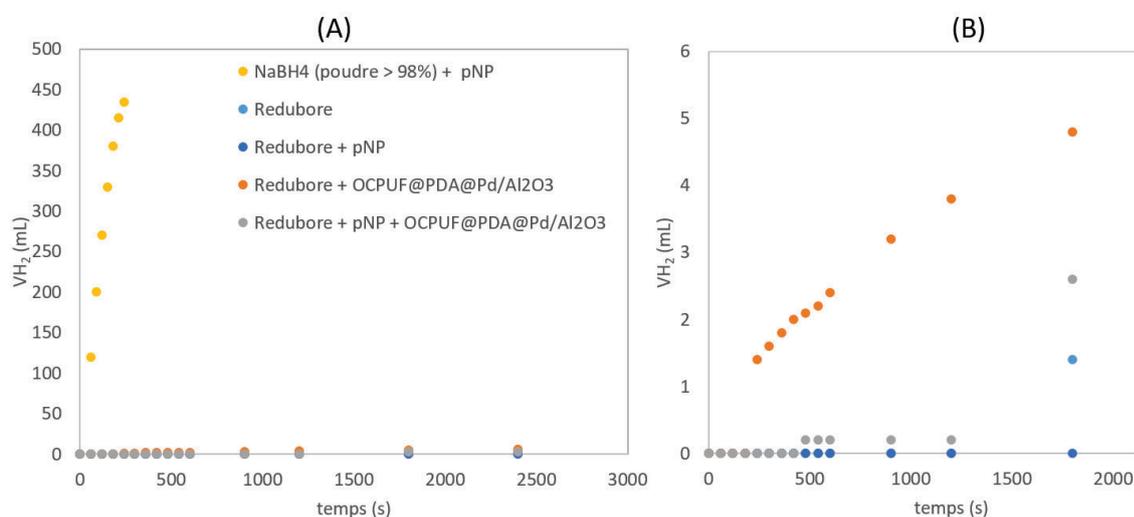


Figure 42 : (A) Evolution des volumes d'hydrogène gazeux produits par hydrolyse du NaBH_4 à 20 °C en fonction du temps, en présence ou non de pNP et (B) agrandissement.

Afin de vérifier ces résultats, la solution de pNP (testée pour la production d'hydrogène avec Redubore et $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$) est analysée par spectroscopie UV-visible avant et après le test. Les spectres d'absorbance obtenus sont présentés Figure 43A et montrent une

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

très faible consommation du pNP. Cette consommation correspond à 0,001 mmol de pNP soit un pourcentage de réduction R de 10%.

Il faut 3 moles de H₂ pour réduire 1 mole de pNP (c. f. Figure 43B et Figure 44) donc la quantité d'H₂ consommée par la réduction serait de 0,003 mol. À partir des données volumétriques, les quantités d'H₂ libérées sous forme de gaz sont de 0,11 et 0,23 mmol avec et sans réduction du pNP respectivement. Néanmoins, il est difficile de tirer des conclusions de ce bilan de matière due à la très faible conversion du pNP mesurée.

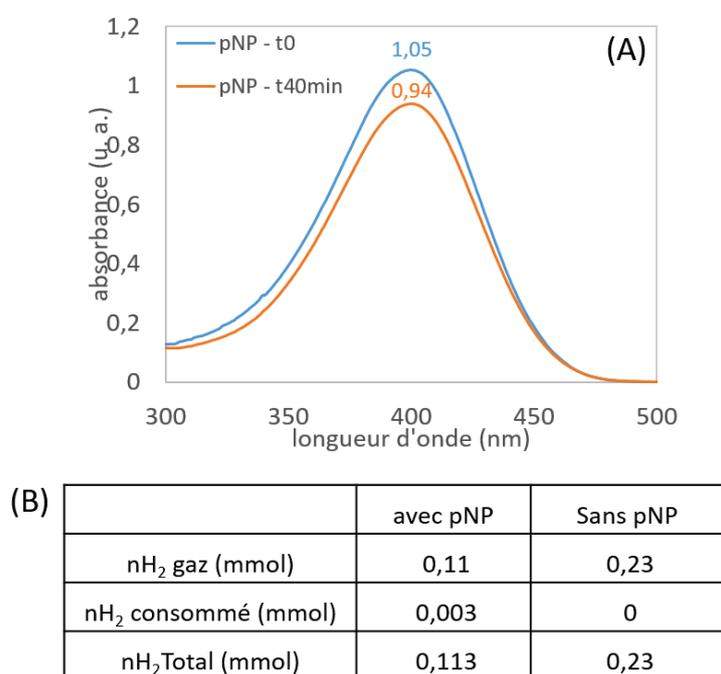


Figure 43 : (A) Spectres d'absorbance de la solution de pNP avant (t_0) et après (t_{40min}) test de production d'hydrogène gazeux par hydrolyse de Redubore 0,1 M en présence de OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ et de pNP ($5,65 \cdot 10^{-5}$ M). (B) Bilan de matière sur H₂ pour les tests de production d'H₂ gaz avec et sans pNP.

IV.4.2 Analyse mécanistique et cinétique de la réduction du paranitrophénol

Dans cette section est discuté le mécanisme réactionnel de réduction du pNP par transfert catalytique en présence de NaBH₄ en solution stable alcaline (pH > 12). L'analyse du mécanisme permet ensuite d'établir un modèle simple pour l'estimation des paramètres cinétiques de la réaction en présence d'un catalyseur Pd/Al₂O₃ supporté sur OCPUF@PDA. La réduction du pNP en pAP se fait en une série d'étapes élémentaires selon le mécanisme postulé par Haber (Figure 44). Deux voies sont possibles en fonction des conditions

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

opératoires et plus précisément du pH. La voie dite « directe » passe par la formation d'Hydroxylaminophénol. La voie « indirecte » implique la condensation du Nitrosophénol en Azoxyphénol en présence d'une base forte.⁵⁴⁻⁵⁶ Il est communément admis que l'ensemble des intermédiaires réactionnels sont adsorbés et transformés sur la surface du catalyseur hétérogène. La constante cinétique de réduction du pNP est notée k_{red} .

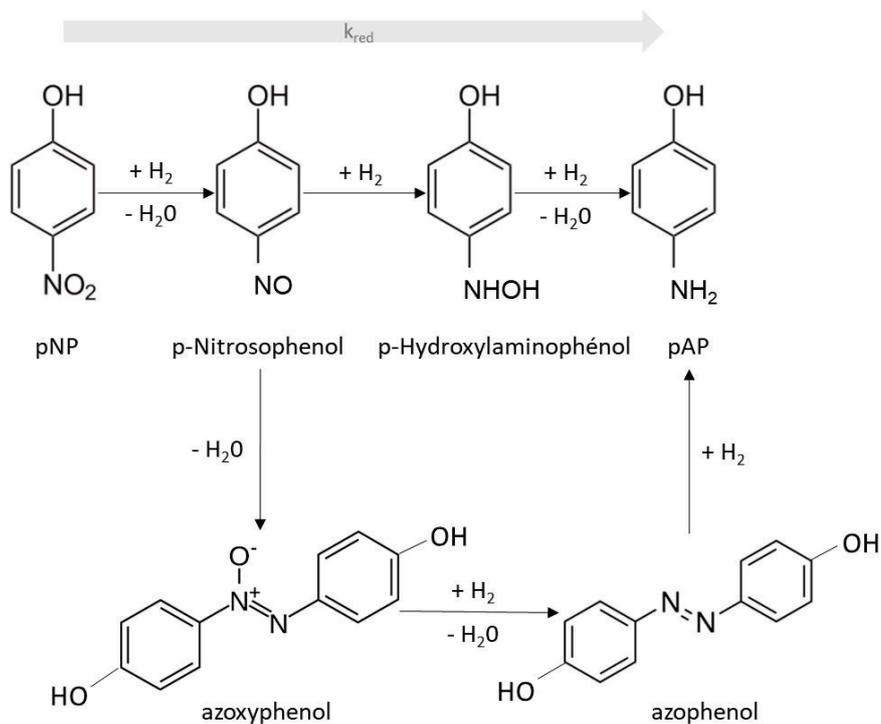


Figure 44 : Mécanisme réactionnel de réduction du pNP proposé par Haber.

La plupart des mécanismes postulés pour la réduction du pNP par transfert catalytique comprennent l'adsorption d'au moins un des réactifs sur la surface du catalyseur. Dans le cas des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood (L-H), le réducteur et le nitroaromatique s'adsorbent tout deux sur la surface du catalyseur. Ces mécanismes diffèrent des mécanismes d'Eley-Rideal qui ne considèrent que l'adsorption d'hydrogène durant l'activation du catalyseur. Le nitroaromatique est ensuite réduit par collision avec la phase active.^{57,58} Le modèle de Langmuir-Hinshelwood sera retenu dans le cadre de ce Chapitre. Deux hypothèses possibles sont confrontées :

- i) La surface du catalyseur est activée par chimisorption d'atomes d'hydrogène provenant de l'adsorption dissociative d'hydrogène moléculaire en solution aqueuse (H₂ (aq), Figure 45A, 1.2). Cet hydrogène moléculaire peut être

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

approvisionné par voie physique par transfert d'H₂ gaz dans le liquide (Figure 45A, 1.1b). Il peut également provenir d'une source chimique. Dans le cas de l'hydrolyse auto-catalytique de NaBH₄ en phase liquide (pH moyennement basique) de l'hydrogène gazeux H₂ (g) et dissout H₂ (aq) sont produits. Les étapes 1.1a et 1.1b pourraient donc se dérouler simultanément. Une fois adsorbée sur le catalyseur (1.3), la molécule de pNP réagit avec 6 H* voisins donnant le pAP (1.4). Enfin, le pAP se désorbe du catalyseur (1.5). En présence d'un catalyseur, l'hydrolyse catalytique du BH₄⁻ peut avoir lieu saturant sa surface d'atomes d'hydrogène (Figure 45B, 2.1, 2.2). Les étapes d'adsorption du pNP, de réduction et de désorption du pAP sont identiques à celles du mécanisme 1 (Figure 45A).^{29,41,41,59} Ce scénario suggère que l'espèce réductrice est H*.

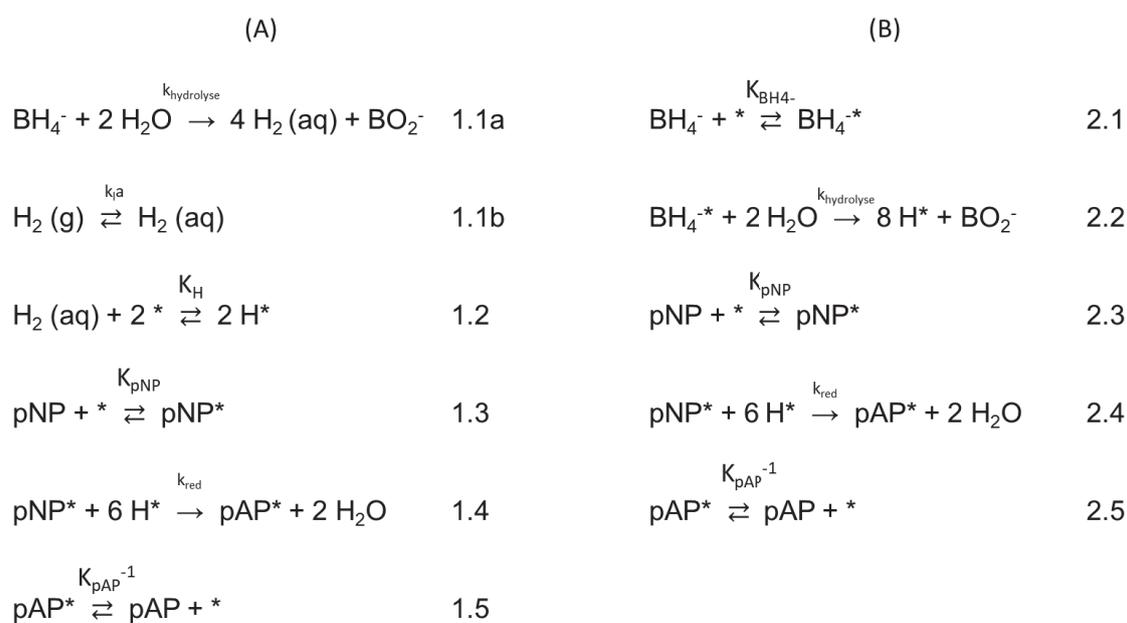


Figure 45 : Mécanismes réactionnels de réduction du pNP selon le modèle de L-H (A) par hydrogénation directe (mécanisme 1) et (B) par transfert catalytique d'hydrogène (CTH) inspiré de Bingwa et Meijboom, 2014 (mécanisme 2).

- ii) Les réactifs BH₄⁻ et pNP sont activés sur la surface du catalyseur par adsorption (Figure 46, 3.1, 3.2). Puis les deux espèces adsorbées réagissent sur la surface du catalyseur. L'étape 3.3 suggère ainsi un transfert d'hydrure direct de BH₄⁻ au pNP le plus proche. Cette étape est suivie de la désorption

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

du pAP (Figure 46, 3.4) et du produit secondaire métaborate (BO_2^- , Figure 46, 3.5). Ce mécanisme fait intervenir BH_4^{-*} comme l'espèce réductrice.²⁶

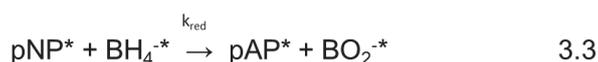


Figure 46 : Mécanisme de réduction du pNP par CTH selon le modèle L-H (mécanisme 3).

Dans le cadre de cette thèse, le mécanisme 3 (Figure 46) est retenu pour l'estimation des paramètres cinétiques de réduction du pNP par NaBH_4 à pH très basique ($\text{pH} > 12$). On considère l'étape de réduction du pNP (*i. e.* étape 3.3) comme étant cinétiquement déterminante. Ainsi :

$$r = -\frac{dC_{\text{pNP}}}{dt} = \frac{k_{\text{red}} C_{\text{pNP}}^* C_{\text{BH}_4^-}^*}{C_{\text{Tot}}^*} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec C_{pNP} , la concentration du pNP en solution, $C_{\text{BH}_4^-}^*$ et C_{pNP}^* , les concentrations de BH_4^- et pNP adsorbés sur le catalyseur respectivement. C_{Tot}^* , la quantité totale de sites actifs.

On se place à l'équilibre d'adsorption pour l'ensemble des espèces adsorbées. Autrement dit, l'adsorption et la désorption du pNP, BH_4^- , pAP et BO_2^- se font à la même vitesse. On en déduit Eq. 9 avec C_i la concentration de l'espèce i en solution, K_i sa constante d'adsorption et C^* la quantité de sites actifs libres :

$$C_i^* = K_i C_i C^* \quad \text{Eq. 9}$$

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

En appliquant Eq. 9 à Eq. 8, on obtient :

$$r = -\frac{dC_{pNP}}{dt} = \frac{k_{red} K_{pNP} C_{pNP} K_{BH_4^-} C_{BH_4^-} C^{*2}}{C_{Tot}^*} \quad \text{Eq. 10}$$

Or,

$$C_{Tot}^* = C^* + C_{pNP}^* + C_{BH_4^-}^* + C_{pAP}^* + C_{BO_2^-}^* \quad \text{Eq. 11}$$

Eq. 9 et Eq. 11 donnent :

$$C_{Tot}^* = C^* \cdot (1 + K_{pNP} C_{pNP} + K_{BH_4^-} C_{BH_4^-} + K_{pAP} C_{pAP} + K_{BO_2^-} C_{BO_2^-}) \quad \text{Eq. 12}$$

D'où :

$$C^* = \frac{C_{Tot}^*}{(1 + K_{pNP} C_{pNP} + K_{BH_4^-} C_{BH_4^-} + K_{pAP} C_{pAP} + K_{BO_2^-} C_{BO_2^-})} \quad \text{Eq. 13}$$

Donc, d'après Eq. 10 :

$$-\frac{dC_{pNP}}{dt} = \frac{k_{red} C_{Tot}^* K_{pNP} C_{pNP} K_{BH_4^-} C_{BH_4^-}}{(1 + K_{pNP} C_{pNP} + K_{BH_4^-} C_{BH_4^-} + K_{pAP} C_{pAP} + K_{BO_2^-} C_{BO_2^-})^2} \quad \text{Eq. 14}$$

On considère S , la surface spécifique du Pd, θ_{pNP} et $\theta_{BH_4^-}$, la répartition sur le support du pNP et du BH_4^- respectivement, dont l'expression est donnée Eq. 15. En accord avec la littérature,^{16,41,60} on obtient l'Eq. 16. Etant donné que BH_4^- est en fort excès, la cinétique de réduction du pNP peut donc être modélisée par un pseudo-ordre 1 par rapport à la concentration en pNP. On note k_{app} la constante de vitesse apparente. La valeur de $k_{red}S$ est fixée à $0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.⁴¹ Selon les données de la littérature, la valeur de la constante d'adsorption du pNP sur Pd à 20 °C est bornée entre 2000 et 4000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Celle du BH_4^- est

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

prise entre 50 et 200 L · mol⁻¹.^{16,41,60} Les valeurs de k_{app} , K_{pNP} et $K_{BH_4^-}$ sont ensuite estimées par approximation des valeurs expérimentales obtenues au cinquième test (le détachement de PDA et de palladium y est négligeable) par une fonction non linéaire.

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{(1 + \sum_j K_j C_j)} \quad \text{Eq. 15}$$

$$-\frac{dC_{pNP}}{dt} = k_{app} C_{pNP} = k_{red} S \theta_{pNP} \theta_{BH_4^-} \quad \text{Eq. 16}$$

Les valeurs proposées pour K_{pNP} et $K_{BH_4^-}$ sont les valeurs minimales trouvées dans la littérature soit 2000 et 50 L · mol⁻¹ respectivement. La constante de vitesse apparente calculée par le solveur est de 4,1 h⁻¹. Cette valeur est inférieure à celle trouvée dans la littérature ou les constantes de vitesses se situent entre 7 et 13 h⁻¹ à 25 °C avec de très faibles masses de palladium (entre 10⁻¹³ et 10⁻¹⁰ mol). La plupart de ces études travaillent à des pH moyennement alcalins du fait de l'addition d'une solution aqueuse de NaBH₄ non stabilisé.^{59,61} Au contraire, ici, la réaction se fait à pH très basique car le NaBH₄ utilisé est sous forme d'une solution commerciale stable. Du fait de la stabilisation du BH₄⁻ par OH⁻, la barrière énergétique d'activation serait donc plus élevée que dans les conditions décrites dans la littérature. De plus, selon le mécanisme réactionnel postulé par Haber (Figure 44), à de tels pH, la réduction du pNP ne se ferait plus par voie directe mais par voie indirecte. Cela pourrait avoir un impact non négligeable sur la cinétique globale de la réaction. En effet, le pAP est formé par déshydratation puis réduction du p-nitrosophénol. Au contraire, le mécanisme de réduction directe souvent reporté décrit une transformation rapide du p-nitrosophénol en pAP.^{18,55,60}

La Figure 47 présente l'évolution des concentrations en pNP calculées et expérimentales en fonction du temps. Globalement, la fonction obtenue à partir des paramètres cinétiques estimés suit assez bien la courbe expérimentale. Néanmoins, après 20 min de réaction, l'écart devient plus important entre les valeurs expérimentales et calculées. La conversion finale estimée à partir des paramètres cinétiques est supérieure à celle observée expérimentalement. Cela peut être dû à une désactivation du Pd. Comme expliqué

précédemment, les conditions de pH pourraient également être la cause d'écarts entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux.

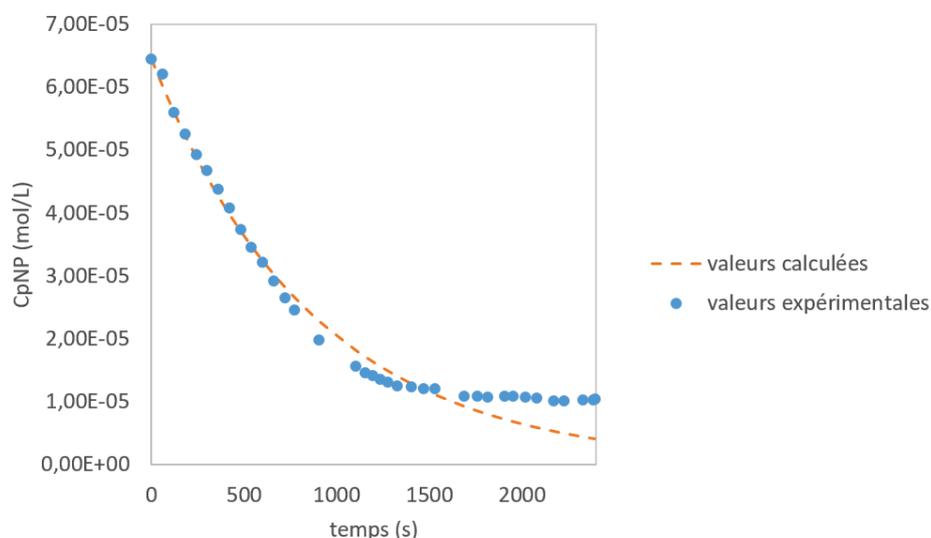


Figure 47 : Evolution en fonction du temps de C_{pNP} calculée et expérimentale durant la réduction catalytique à 20 °C du pNP par NaBH_4 en solution alcaline stable en présence de $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$

L'activité apparente du palladium est déterminée afin de calculer la masse de palladium active sur la mousse à partir de la constante de vitesse apparente k_{app} . Pour se faire, plusieurs échantillons de poudre de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ayant une masse de Pd initiale connue sont testés pour la réduction du pNP dans les mêmes conditions opératoires (i. e. 20 °C, pH 13, avec NaBH_4 dans Redubore à 0,1 M). Les concentrations en pNP C_{pNP} sont calculées par la loi de Beer-Lambert. Le coefficient d'extinction molaire ξ_{pNP} est déterminée par étalonnage et est égal à $17705 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (c. f. Annexe 3). Les constantes de vitesse apparentes sont alors déterminées en postulant une cinétique d'ordre 1 (Eq. 16). L'activité apparente du palladium sur les poudres de masse connue et est égale à $0,0028 \text{ h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ (Annexe 4). Ainsi, la constante de vitesse apparente estimée pour $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$ étant de $4,1 \text{ h}^{-1}$, la masse de Pd actif est de 0,01 mg. Cette valeur est 10 fois supérieure à la valeur déterminée précédemment par hydrogénation de l'AMS (Tableau 9). Cela confirme que la réaction d'hydrogénation d'AMS n'est pas adaptée pour notre système catalytique pour la quantification de la quantité de Pd déposé et accessible. De plus, cette valeur est proche de celle déterminée par ICP donnant une masse de Pd de 0,02 mg sur la mousse après le 3^{ème} test (c'est-à-dire une fois que le détachement de particule est négligeable). La méthode de

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

détermination du palladium actif sur la mousse par réduction du pNP est plus adéquate que par l'hydrogénation de l'AMS, même si le modèle cinétique doit encore être affiné.

Tableau 10 : Récapitulatif des masses de palladium m_{Pd} en mg mesurées par pesée ou par ICP et estimée par hydrogénation de l'AMS ou par réduction du pNP.

m_{Pd} initiale pesée	m_{Pd} estimée par AMS	m_{Pd} estimée par pNP	m_{Pd} ICP
0,3	0,001	0,01	0,02

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude du dépôt d'un catalyseur commercial et multifonctionnel sur OCPUF est reportée. L'accroche de microparticules de Pd/Al₂O₃ sur le polyuréthane peut se faire en conditions douces (température ambiante, solvant eau) grâce au dépôt d'un film adhésif de polydopamine. Contrairement à la méthode classique de dépôt de catalyseurs commerciaux, cette méthode a pour avantage d'être économique et peu énergivore. Néanmoins, les quantités de catalyseur pouvant être déposées sont très limitées. En effet, l'adhésion des particules n'est rendue possible que grâce aux propriétés adhésives de la PDA. La mise en suspension des particules dans un excès d'eau pourrait alors défavoriser les interactions entre particules et la PDA, ce qui limiterait la quantité de dépôt obtenu.

Les quantités de palladium déposées sur les mousses OCPUF@PDA et OCMF (par méthode classique) ont été déterminées par mesure de leur activité pour l'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène. Ces tests ont révélé une faible activité de la mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ comparée à celle mesurée pour OCMF@Pd/Al₂O₃. La principale cause évoquée serait la présence d'humidité inhibant la réaction sur la mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃. Cela a permis de mettre en avant une des principales limites du support OCPUF@PDA, à savoir le séchage limité du solide à cause des propriétés hydrophiles de la PDA et la température limite d'utilisation du polyuréthane ne pouvant excéder 100 °C. Les masses de palladium estimées grâce à l'activité intrinsèque du catalyseur, sont extrêmement faibles pour les deux mousses et très inférieures à celles mesurées par pesée. En effet, du fait de la présence d'eau sur la mousse OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ et des potentielles limitations diffusionnelles au sein du dépôt de Pd/Al₂O₃ sur la mousse métallique avec washcoat, nous avons rencontré des difficultés à reproduire les conditions nécessaires pour travailler en régime chimique avec cette réaction modèle.

Malgré les faibles quantités de Pd sur OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃, son efficacité a été démontrée pour l'hydrogénation par transfert catalytique du pNP à température ambiante dans une solution stable alcaline de NaBH₄. Ces mousses peuvent être utilisées jusqu'à 7 fois sans perte significative d'activité. Même si elles ont déjà montré leur efficacité pour la production d'hydrogène par l'hydrolyse du NaBH₄ dans les mêmes conditions de pH et de température, l'activité des mousses OCPUF@PDA/Fe@Co étudiées est moins bonne. La

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

réaction ne peut se faire qu'en présence de sites de chimisorption capable d'activer à la fois NaBH_4 et le pNP. Il semble que l'oxyde de cobalt seul ne remplisse pas ces deux conditions. Cette étude nous a permis de confirmer l'intérêt, déjà mis en avant au Chapitre III, d'une solution stable alcaline de NaBH_4 comme source d'hydrogène. En effet, dans le cadre d'une hydrogénation par transfert catalytique (CTH), cette approche permet de s'affranchir de l'utilisation d'hydrogène gazeux et les problématiques inhérentes à son transport et son stockage. L'utilisation d'hydrogène gazeux implique également un fort couplage transfert/réaction contrairement à la CTH où les espèces réductrices sont miscibles en phase liquide. La solution commerciale stable de NaBH_4 est un réactif intéressant car elle est stable à l'hydrolyse en l'absence d'un catalyseur. Elle permet ainsi un meilleur contrôle de la réaction.

En présence de Pd, l'hydrogène est produit sur la surface du catalyseur et est directement consommé par réduction du pNP également adsorbé. Un mécanisme réactionnel ainsi qu'un modèle cinétique ont été postulés pour la CTH du pNP en présence de $\text{OCPUF@PDA@Pd/Al}_2\text{O}_3$ en solution stable (à pH 13). A partir d'un modèle de Langmuir-Hinshelwood et des paramètres tirés de la littérature, nous avons déduit un pseudo-ordre 1 et déterminé une constante de vitesse apparente du palladium sur la mousse. La masse de palladium actif sur la mousse a ainsi été déterminée après mesure de l'activité apparente d'échantillons de poudre ayant une masse de palladium connue. La valeur obtenue est 10 fois supérieure à celle estimée par hydrogénation de l'AMS ce qui met en avant les éventuelles inhibitions de la réaction par les traces d'eau présentes sur la mousse. Cette valeur est confirmée par l'analyse ICP et se situe entre 0,01 et 0,02 mg.

IV.6 Références

(1) Huang, J.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Liu, Z.; Wu, W.; Chang, Y.; Zhao, G. Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (11), 1397–1399. <https://doi.org/10.1002/anie.200352682>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- (2) Wu, H.; Zhang, Q.; Wang, Y. Solvent-Free Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by an Efficient and Recyclable Palladium Heterogeneous Catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, *347* (10), 1356–1360. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505081>.
- (3) Yin; Liebscher, J. Carbon–Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (1), 133–173. <https://doi.org/10.1021/cr0505674>.
- (4) Orsy, G.; Fülöp, F.; Mándity, I. M. Continuous-Flow Catalytic Deuterodehalogenation Carried out in Propylene Carbonate. *Green Chem.* **2019**, *21* (5), 956–961. <https://doi.org/10.1039/C8GC03192D>.
- (5) Zheng, C.; Li, M.; Liu, H.; Xu, Z. Complete Dehalogenation of Bromochloroacetic Acid by Liquid Phase Catalytic Hydrogenation over Pd/CeO₂ Catalysts. *Chemosphere* **2020**, *239*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124740>.
- (6) Meduri, K.; Rahimian, A.; Humbert, R. A.; Johnson, G. O.; Tratnyek, P. G.; Jiao, J. A Comparative Study of Carbon Supports for Pd/Au Nanoparticle-Based Catalysts. *MPC* **2019**, *8* (3), 479–489. <https://doi.org/10.1520/MPC20180147>.
- (7) Richardson, J. T.; Peng, Y.; Remue, D. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Pressure Drop. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *204* (1), 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00508-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00508-1).
- (8) Edouard, D.; Lacroix, M.; Pham, C.; Mbodji, M.; Pham-Huu, C. Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds. *AIChE Journal* **2008**, *54* (11), 2823–2832. <https://doi.org/10.1002/aic.11594>.
- (9) Liu, Y.; Edouard, D.; Nguyen, L. D.; Begin, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Pham-Huu, C. High Performance Structured Platelet Milli-Reactor Filled with Supported Cobalt Open Cell SiC Foam Catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *222*, 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.066>.
- (10) Babcock, B. D.; Mejdell, G. T.; Hougen, O. A. Catalyzed Gas-Liquid Reactions in Trickle-Bed Reactors. *AIChE J.* **1957**, *3* (3), 366–372. <https://doi.org/10.1002/aic.690030316>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- (11) Johnson, D. L.; Saito, H.; Polejes, J. D.; Hougen, O. A. Effects of Bubbling and Stirring on Mass Transfer Coefficients in Liquids. *AIChE J.* **1957**, *3* (3), 411–417. <https://doi.org/10.1002/aic.690030323>.
- (12) Satterfield, C. N.; Pelosof, A. A.; Sherwood, T. K. Mass Transfer Limitations in a Trickle-Bed Reactor. *AIChE J.* **1969**, *15* (2), 226–234. <https://doi.org/10.1002/aic.690150219>.
- (13) White, D. E.; Litt, M.; Heymach, G. J. Diffusion-Limited Heterogeneous Catalytic Reactions on a Rotating Disk. I. Hydrogenation of α -Methylstyrene. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1974**, *13* (2), 143–150. <https://doi.org/10.1021/i160050a010>.
- (14) Frank, M. J. W.; Kuipers, J. A. M.; Versteeg, G. F.; Van swaaij, W. P. M. The Performance of Structured Packings in Trickle-Bed Reactors. *Chemical Engineering Research and Design* **1999**, *77* (7), 567–582. <https://doi.org/10.1205/026387699526566>.
- (15) Meille, V.; de Bellefon, C.; Schweich, D. Kinetics of α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (7), 1711–1715. <https://doi.org/10.1021/ie010460g>.
- (16) Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8814–8820. <https://doi.org/10.1021/jp101125j>.
- (17) Wang, F.; Ren, J.; Cai, Y.; Sun, L.; Chen, C.; Liang, S.; Jiang, X. Palladium Nanoparticles Confined within ZSM-5 Zeolite with Enhanced Stability for Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.054>.
- (18) Ródenas, M.; El Haskouri, J.; Ros-Lis, J. V.; Marcos, M. D.; Amorós, P.; Úbeda, M. Á.; Pérez-Pla, F. Highly Active Hydrogenation Catalysts Based on Pd Nanoparticles Dispersed along Hierarchical Porous Silica Covered with Polydopamine as Interfacial Glue. *Catalysts* **2020**, *10* (4), 449. <https://doi.org/10.3390/catal10040449>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- (19) Jiang, X.; An, Q.-D.; Xia, Z.-Y.; Zhai, S.-R.; Zhong-Cheng, L.; Wang, K. Mussel Chemistry Inspired Synthesis of Pd/SBA-15 for the Efficient Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2020**, *138*, 109250. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109250>.
- (20) Downing, R. S.; Kunkeler, P. J.; van Bekkum, H. Catalytic Syntheses of Aromatic Amines. *Catalysis Today* **1997**, *37* (2), 121–136. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00005-9).
- (21) Grirrane, A.; Corma, A.; García, H. Gold-Catalyzed Synthesis of Aromatic Azo Compounds from Anilines and Nitroaromatics. *Science* **2008**, *322* (5908), 1661–1664. <https://doi.org/10.1126/science.1166401>.
- (22) Shalom, M.; Molinari, V.; Esposito, D.; Clavel, G.; Ressnig, D.; Giordano, C.; Antonietti, M. Sponge-like Nickel and Nickel Nitride Structures for Catalytic Applications. *Advanced Materials* **2014**, *26* (8), 1272–1276. <https://doi.org/10.1002/adma.201304288>.
- (23) Zhang, L.; Liu, X.; Zhou, X.; Gao, S.; Shang, N.; Feng, C.; Wang, C. Ultrafine Pd Nanoparticles Anchored on Nitrogen-Doping Carbon for Boosting Catalytic Transfer Hydrogenation of Nitroarenes. *ACS Omega* **2018**, *3* (9), 10843–10850. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01141>.
- (24) Datta, K. J.; Rathi, A. K.; Gawande, M. B.; Ranc, V.; Zoppellaro, G.; Varma, R. S.; Zboril, R. Base-Free Transfer Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Micro-Mesoporous Iron Oxide. *ChemCatChem* **2016**, *8* (14), 2351–2355. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600296>.
- (25) He, L.; Huang, Y.; Wang, A.; Wang, X.; Chen, X.; Delgado, J. J.; Zhang, T. A Noble-Metal-Free Catalyst Derived from Ni-Al Hydrotalcite for Hydrogen Generation from N₂H₄·H₂O Decomposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (25), 6191–6194. <https://doi.org/10.1002/anie.201201737>.
- (26) Farhadi, S.; Kazem, M.; Siadatnasab, F. NiO Nanoparticles Prepared via Thermal Decomposition of the Bis(Dimethylglyoximato)Nickel(II) Complex: A Novel Reusable

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

Heterogeneous Catalyst for Fast and Efficient Microwave-Assisted Reduction of Nitroarenes with Ethanol. *Polyhedron* **2011**, *30* (4), 606–613. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.11.037>.

(27) Verho, O.; Nagendiran, A.; Tai, C.-W.; Johnston, E. V.; Bäckvall, J.-E. Nanopalladium on Amino-Functionalized Mesocellular Foam as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Selective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines. *ChemCatChem* **2014**, *6* (1), 205–211. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300769>.

(28) Xu, B.; Li, X.; Chen, Z.; Zhang, T.; Li, C. Pd@MIL-100(Fe) Composite Nanoparticles as Efficient Catalyst for Reduction of 2/3/4-Nitrophenol: Synergistic Effect between Pd and MIL-100(Fe). *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *255*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.008>.

(29) Veerakumar, P.; Madhu, R.; Chen, S.-M.; Veeramani, V.; Hung, C.-T.; Tang, P.-H.; Wang, C.-B.; Liu, S.-B. Highly Stable and Active Palladium Nanoparticles Supported on Porous Carbon for Practical Catalytic Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (38), 16015–16022. <https://doi.org/10.1039/C4TA03097D>.

(30) Birba, L.; Ritleng, V.; Jerry, L.; Agusti, G.; Fongarland, P.; Edouard, D. An Efficient Bio-inspired Catalytic Tool for Hydrogen Release at Room Temperature from a Stable Borohydride Solution. *Int J Energy Res* **2020**, er.5702. <https://doi.org/10.1002/er.5702>.

(31) Meille, V.; Pallier, S.; Rodriguez, P. 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* **2009**, *336* (1), 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.029>.

(32) Rodriguez, P.; Simescu-Lazar, F.; Meille, V.; Bah, T.; Pallier, S.; Fournel, I. Carbon-Coated Structured Supports. Preparation and Use for Nitrobenzene Hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *427–428*, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.031>.

(33) Benamara, N.; Assoua, D.; Jaffeux, L.; Vanoye, L.; Simescu-Lazar, F.; Zanota, M.-L.; Bornette, F.; Meille, V.; Pitault, I. A New Concept of Stirred Multiphase Reactor Using a Stationary Catalytic Foam. *Processes* **2018**, *6* (8), 117. <https://doi.org/10.3390/pr6080117>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- (34) Dietrich, E.; Mathieu, C.; Delmas, H.; Jenck, J. Raney-Nickel Catalyzed Hydrogenations: Gas-Liquid Mass Transfer in Gas-Induced Stirred Slurry Reactors. *Chemical Engineering Science* **1992**, *47* (13), 3597–3604. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85075-M](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85075-M).
- (35) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (36) Meille, V.; Pallier, S.; Santa Cruz Bustamante, G. V.; Roumanie, M.; Reymond, J.-P. Deposition of γ -Al₂O₃ Layers on Structured Supports for the Design of New Catalytic Reactors. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *286* (2), 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.028>.
- (37) Meille, V.; Bellefon, C. D. Effect of Water on α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2004**, *82* (1), 190–193. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450820124>.
- (38) Kwon, S. J.; Park, S.-H.; Shin, M. G.; Park, M. S.; Park, K.; Hong, S.; Park, H.; Park, Y.-I.; Lee, J.-H. Fabrication of High Performance and Durable Forward Osmosis Membranes Using Mussel-Inspired Polydopamine-Modified Polyethylene Supports. *Journal of Membrane Science* **2019**, *584*, 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.074>.
- (39) Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds. *Chem. Rev.* **1985**, *85* (2), 129–170. <https://doi.org/10.1021/cr00066a003>.
- (40) Serna, P.; Concepción, P.; Corma, A. Design of Highly Active and Chemoselective Bimetallic Gold–Platinum Hydrogenation Catalysts through Kinetic and Isotopic Studies. *Journal of Catalysis* **2009**, *265* (1), 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.004>.
- (41) Bingwa, N.; Meijboom, R. Kinetic Evaluation of Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles in the 4-Nitrophenol Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (34), 19849–19858. <https://doi.org/10.1021/jp505571p>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- (42) Nasrollahzadeh, M.; Baran, T.; Baran, N. Y.; Sajjadi, M.; Tahsili, M. R.; Shokouhimehr, M. Pd Nanocatalyst Stabilized on Amine-Modified Zeolite: Antibacterial and Catalytic Activities for Environmental Pollution Remediation in Aqueous Medium. *Separation and Purification Technology* **2020**, *239*, 116542. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116542>.
- (43) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *196* (2), 247–257. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01040-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01040-8).
- (44) Pogorelić, I.; Filipan-Litvić, M.; Merkaš, S.; Ljubić, G.; Capanec, I.; Litvić, M. Rapid, Efficient and Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Sodium Borohydride and Raney Nickel. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *274* (1), 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.020>.
- (45) Bilgili, H. G.; Burhan, H.; Diler, F.; Cellat, K.; Kuyuldar, E.; Zengin, M.; Sen, F. Composites of Palladium Nanoparticles and Graphene Oxide as a Highly Active and Reusable Catalyst for the Hydrogenation of Nitroarenes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *296*, 110014. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110014>.
- (46) Bowen, H. J. M. Absorption by Polyurethane Foams; New Method of Separation. *J. Chem. Soc., A* **1970**, 1082. <https://doi.org/10.1039/j19700001082>.
- (47) Kim, S.; Gim, T.; Kang, S. M. Stability-Enhanced Polydopamine Coatings on Solid Substrates by Iron(III) Coordination. *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77* (8), 1336–1339. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.011>.
- (48) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S 2 CS) for the Reduction of Dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5* (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (49) Thomas, A. M.; Mohan, A.; Rout, L.; Nagappan, S.; Park, S. S.; Ha, C.-S. Pd Nanoparticle Incorporated Mesoporous Silicas with Excellent Catalytic Activity and Dual

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

Responsivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, 585, 124074. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124074>.

(50) González, E.; Marchant, C.; Sepúlveda, C.; García, R.; Ghampson, I. T.; Escalona, N.; García-Fierro, J. L. Hydrogenation of Sodium Hydrogen Carbonate in Aqueous Phase Using Metal/Activated Carbon Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 224, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.038>.

(51) Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Finholt, A. E.; Gilbreath, J. R.; Hoekstra, H. R.; Hyde, E. K. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen ¹. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75 (1), 215–219. <https://doi.org/10.1021/ja01097a057>.

(52) Göksu, H. Recyclable Aluminium Oxy-Hydroxide Supported Pd Nanoparticles for Selective Hydrogenation of Nitro Compounds via Sodium Borohydride Hydrolysis. *New J. Chem.* **2015**, 39 (11), 8498–8504. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01492A>.

(53) Retnamma, R.; Novais, A. Q.; Rangel, C. M. Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36 (16), 9772–9790. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.223>.

(54) Serna, P.; Corma, A. Transforming Nano Metal Nonselective Particulates into Chemoselective Catalysts for Hydrogenation of Substituted Nitrobenzenes. *ACS Catal.* **2015**, 5 (12), 7114–7121. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01846>.

(55) Song, J.; Huang, Z.-F.; Pan, L.; Li, K.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J. Review on Selective Hydrogenation of Nitroarene by Catalytic, Photocatalytic and Electrocatalytic Reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 227, 386–408. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.052>.

(56) Mahata, A.; Rai, R. K.; Choudhuri, I.; Singh, S. K.; Pathak, B. Direct vs. Indirect Pathway for Nitrobenzene Reduction Reaction on a Ni Catalyst Surface: A Density Functional Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (47), 26365–26374. <https://doi.org/10.1039/C4CP04355C>.

Chapitre IV. Fonctionnalisation par dépôt d'un catalyseur commercial

- (57) Eley, D. D.; Rideal, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. *Nature* **1940**, 146 (3699), 401–402. <https://doi.org/10.1038/146401d0>.
- (58) Cai, K. Y.; Zhou, Y. M. Reduction of Nitroarenes to Aromatic Amines with Sodium Borohydride in the Presence of Selenium and Activated Carbon. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2015**, 10 (3), 275–280. <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.3.8512.275-280>.
- (59) Yuan, M.; Yang, R.; Wei, S.; Hu, X.; Xu, D.; Yang, J.; Dong, Z. Ultra-Fine Pd Nanoparticles Confined in a Porous Organic Polymer: A Leaching-and-Aggregation-Resistant Catalyst for the Efficient Reduction of Nitroarenes by NaBH₄. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, 538, 720–730. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.065>.
- (60) Gu, S.; Wunder, S.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Fenger, R.; Rademann, K.; Jaquet, B.; Zaccone, A. Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (32), 18618–18625. <https://doi.org/10.1021/jp5060606>.
- (61) Sun, T.; Zhang, Z.; Xiao, J.; Chen, C.; Xiao, F.; Wang, S.; Liu, Y. Facile and Green Synthesis of Palladium Nanoparticles-Graphene-Carbon Nanotube Material with High Catalytic Activity. *Scientific Reports* **2013**, 3 (1), 2527. <https://doi.org/10.1038/srep02527>.

Chapitre V. Nouvelle technologie de réacteur continu pour l'intensification des réactions multiphasiques : le Réacteur à Lit Elastique.

V.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, un support catalytique innovant a été développé. Ce support est basé sur une mousse à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF). Ces mousses sont fonctionnalisées par dépôt de polydopamine (PDA) un polymère adhésif selon une méthode bio inspirée (Chapitre II). Grâce à cette technique, des phases actives de natures différentes ont été déposées sur la surface de ces mousses telles que des nanoparticules générées *in situ* (c. f. Chapitre III) ou des particules d'oxyde métallique commerciales (c. f. Chapitre IV). Dans le cadre de ce chapitre, ces mousses seront mises en œuvre comme supports catalytiques au sein d'une technologie innovante de réacteur structuré.

Comme mentionné au Chapitre I, les réacteurs à lit de mousse fixe (Packed-Foam Reactor ou Fixed Foam Reactor, FFR) sont des réacteurs structurés employant des mousses à cellule ouverte comme supports catalytiques. L'utilisation de mousses comme packing permet une intensification des réacteurs à lit ruisselants (Trickle-Bed Reactor, TBR), classiquement utilisées dans l'industrie chimique. Dans un TBR, le lit est constitué du catalyseur supporté sur des particules (billes, extrudés, anneaux de Rasching, ...) disposées de manière aléatoire. Cette disposition aléatoire du lit catalytique peut être à l'origine de pertes de charge importantes et de limitations au transfert de matière et de chaleur.¹⁻³ Contrairement à un lit de particules, les mousses à cellule ouverte présentent une surface spécifique élevée et un taux de vide supérieur permettant de limiter ces pertes de charge.⁴⁻⁸ Elles ont également démontré leur efficacité dans le transfert de matière gaz-liquide avec des coefficients de transfert gaz-liquide ($k_L a$) élevés.⁹⁻¹¹

Une autre stratégie pour l'intensification des TBR réside dans la mise en œuvre d'opérations en régime pseudo-transitoire. La variation périodique des débits à l'entrée du procédé, ou de la pression, permet d'améliorer les transferts de matière en TBR.¹²⁻¹⁴ Cependant de telles fluctuations sont très vite atténuées le long du lit catalytique et leur effet est significatif uniquement à l'entrée du lit.¹⁵⁻¹⁷ Des technologies de rupture comme le réacteur à lit incliné rotatif ou le réacteur à siphon ont également été développées. Leur efficacité a été démontrée pour l'intensification des transferts. Cependant ces technologies s'avèrent être complexes à dimensionner et à mettre en œuvre (voir Chapitre I pour plus de détails).^{18,19}

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous allons combiner ces deux stratégies d'intensification au sein d'une technologie de réacteur structuré basée sur une mousse élastomère et permettant de travailler en régime pseudo-transitoire. Ce concept est testé pour une réaction en milieu multiphasique : l'hydratation du CO₂.

Le dioxyde de carbone (CO₂) est un des composants majeurs des Gaz à Effet de Serre (GES) à l'origine du réchauffement climatique. Ainsi, avec le déploiement des moyens de production renouvelables et non fossiles, le développement de technologies de capture et de stockage du CO₂ est un enjeu majeur.²⁰ De nombreuses études se sont déjà penchées sur les technologies de capture du CO₂ post-combustion et de stockage à large échelle.²¹⁻²³ Les trois principales voies de capture du CO₂ sont les voies chimiques, physiques et biologiques. Considérées comme les plus durables, les voies biologiques font intervenir des microorganismes, algues ou des enzymes pour fixer le CO₂ en conditions douces (température ambiante, solvant eau, produits peu toxiques).²⁴⁻²⁸

Parmi les espèces biologiques actives, les Anhydrases Carboniques (AC) offrent une solution éco-efficace prometteuse pour la capture du CO₂. Découvertes en 1933, les AC sont des enzymes capables de catalyser l'hydratation du CO₂ en bicarbonates en conditions douces, dans l'eau et à température ambiante.²⁹⁻³² Ce sont des enzymes de type lyase appartenant à la famille des hydrolases. Elles sont à l'origine de la fixation réversible du CO₂ dans les cellules érythrocytes (globules rouges). Elles sont présentes dans les cellules eucaryotes mammifères (humaines et animales) et végétales (plantes et algues) ainsi que dans les cellules procaryotes bactériennes. L'AC est une métallo-enzyme dont le site actif est constitué d'un atome de zinc tétra-coordonné à des acides aminés et à une molécule d'eau.³³ Elle se décline sous 5 variétés, α-AC (Figure 48), β-AC, γ-AC, δ-AC et ε-AC, selon sa provenance et la nature de l'espèce coordonnée au site métallique.³⁴⁻³⁸

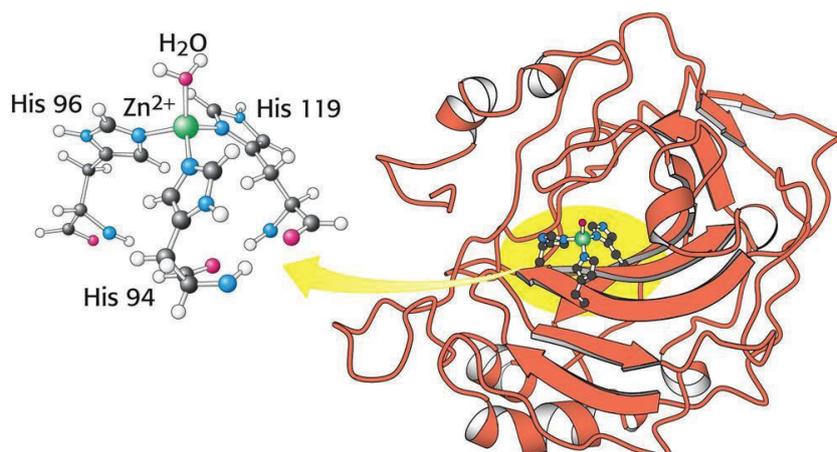


Figure 48: Structure de l'Alpha-Anhydrase Carbonique (α -AC) humaine (représentation de Berg & Al., 2003³³).

La particularité de l'AC est sa vitesse de réaction. En effet, elle présente des TOF très élevés, allant de 10^4 à 10^6 s^{-1} . Elle présente également une activité en tant qu'estérase, c'est-à-dire qu'elle peut catalyser l'hydrolyse d'esters.^{39,40} Néanmoins, l'emploi de ces enzymes à l'échelle industrielle est limité à cause de leur faible stabilité et recyclabilité. Dans ce contexte, de nombreuses études se sont focalisées sur l'immobilisation de ces enzymes. L'immobilisation consiste à créer des interactions covalentes ou non-covalentes entre l'enzyme et le support. Différents supports ont déjà été employés tels que l'alginate, les nanoparticules magnétiques et mousses en polyuréthane et avec diverses techniques d'immobilisation comme l'adsorption, par greffage covalent ou par encapsulation.⁴¹⁻⁴⁵ Les mousses en polyuréthane sont des supports intéressants pour l'immobilisation d'enzymes. En effet, ce sont des matériaux chimiquement inertes, facilement réutilisables et mécaniquement résistants.⁴⁶ L'immobilisation des AC sur mousses en polyuréthane se fait généralement par copolymérisation de l'enzyme avec un prépolymère polyisocyanate.^{45,47-51} Ainsi, Capasso & al., ont procédé à l'immobilisation d'AC provenant d'une bactérie thermophile dans une mousse en polyuréthane par copolymérisation de l'enzyme avec un prépolymère de polyuréthane commercial HYPOL®. Les AC immobilisées sont actives et stables à 100 °C durant 50 h.⁴⁹ Moon & al., emploient une méthode similaire pour la préparation de mousses en polyuréthane biocatalytiques. Ces mousses présentent une très bonne recyclabilité et sont utilisables neuf fois sans perte significative d'activité.⁵⁰ Les matériaux bio-sourcés ou bio-inspirés sont également prometteurs pour l'immobilisation d'enzymes car biocompatibles. Parmi ces matériaux, la PDA suscite, depuis peu, l'intérêt des

chercheurs.⁵²⁻⁵⁴ En effet, il existe à ce jour peu d'articles sur ce sujet et les méthodes publiées sont souvent très similaires. Celles-ci consistent à enduire le support d'un copolymère polyéthylèneimine (PEI)/PDA suivie de l'immobilisation covalente des AC par greffage de glutaraldéhyde (GA) comme agent de liaison. En plus de sa bio-compatibilité, la PDA est un polymère adhésif hydrophile permettant d'améliorer la mouillabilité du support en milieu aqueux lorsque celui-ci est hydrophobe. Ainsi, Xu et co-auteurs ont employé cette méthode afin d'immobiliser les AC sur membrane hydrophobe en polyfluorure de vinylidène (PVDF). La membrane fonctionnalisée est active pour l'hydratation du CO₂ et surpasse des performances d'une membrane en PVDF brute. Celle-ci présente également une très bonne durabilité.^{52,53}

L'absorption du CO₂ en phase liquide est nécessaire pour d'autres objectifs que l'abattement des GES. Suite à sa désalinisation, l'absorption du CO₂ dans l'eau permet de la reminéraliser et de la rendre non corrosive.^{55,56} La production de dichromate de sodium, un puissant oxydant employé comme inhibiteur de corrosion ou dans l'industrie textile, se fait par carbonation du chromate de sodium en solution aqueuse.⁵⁷ Enfin, le CO₂ dissout en solution aqueuse sert de substrat à des microorganismes capables de le convertir en molécules organiques dans des bioréacteurs.⁵⁸⁻⁶² Que ce soit pour la réduction des émissions de CO₂, la désalinisation ou sa valorisation en chimie de spécialité, ces procédés nécessitent le transfert efficace du CO₂ du gaz vers la phase aqueuse.

Différentes technologies de contacteurs gaz-liquide sont employés afin d'assurer les transferts de matières du gaz vers le liquide. Parmi ces contacteurs, on compte les réacteurs à agitation mécanique (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)⁶³⁻⁶⁵, les colonnes à bulles⁶⁶⁻⁶⁹, les TBR^{70,71} et les réacteurs membranaires⁷²⁻⁷⁵. L'enjeu majeur de ces techniques est d'augmenter la vitesse de transfert en particulier lorsque la réaction chimique est très rapide. Le transfert gaz-liquide est donc bien souvent l'étape limitante en présence d'un catalyseur à TOF très élevé tel que les anhydrases carboniques.

Dans ce contexte, nous proposons ici, un nouveau concept pour l'intensification du TBR : le réacteur à lit élastique (Elastic Bed Reactor, EFR). Le principe de l'EFR, présenté dans ce chapitre, repose sur une mousse à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF) active dont les propriétés morphologiques peuvent être modifiées *in situ* par des cycles de

compression/détente, grâce aux propriétés élastiques du polyuréthane. Cette technologie est inspirée des travaux de Stormo qui a breveté le réacteur à lit dynamique (Dynamic Bed Reactor, DBR). Dans ces travaux, les auteurs synthétisent une mousse à cellule ouverte en polyuréthane activée par immobilisation d'enzymes par copolymérisation. Grâce à l'élasticité de la mousse bio-catalytique obtenue, Stormo réalise des cycles de compression/détente de la mousse pour (i) aspirer/refouler le liquide au sein de son réacteur (le dispositif sert ainsi de pompe) et (ii) pour favoriser le transfert liquide-solide pendant le remplissage du réacteur. Cette technologie est alors testée pour l'hydrolyse enzymatique d'esters en phase liquide. Les résultats montrent bien un transfert de matière liquide-solide plus efficace comparé à un réacteur Batch.⁷⁶ Cette technique est simple mais comporte deux limites majeurs. La synthèse des mousses est complexe et coûteuse. Par définition (aspiration/refoulement), seulement un fonctionnement en régime non continu est possible et donc le temps de séjour ou temps de contact liquide-solide n'est pas constant et va induire des variations dans la production. Dans ce travail de thèse nous proposons une extension de cette approche (réacteur en phase liquide, fermé, discontinu), aux réacteurs TBR (gaz-liquide, continu, ouvert au gaz et liquide) pour l'intensification des phénomènes de transfert.

Un autre point d'avancée par rapport aux travaux de Stormo, est l'utilisation ici d'une mousse commerciale élastomère comme support catalytique polyvalent. En effet, pour la première fois, on va pouvoir varier *in situ* des paramètres intrinsèques du garnissage en écoulement gaz-liquide, (la porosité, tortuosité, vitesse intrinsèque, ...) pour des réactions multiphasiques en procédé continu. L'intensification des transferts de matière est évaluée après une caractérisation hydrodynamique et une estimation du coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide $k_L a$. Les performances de l'EFR opéré avec une mousse comprimée et détendue périodiquement sont comparées à celle d'un réacteur composé d'une mousse fixe (Fixed-Foam Reactor, FFR) pour la réaction d'hydratation du CO_2 à température ambiante. Cette réaction est également étudiée en présence ou non d'anhydrases carboniques supportées. L'immobilisation d'anhydrases carboniques sur OCPUF fonctionnalisées par dépôt de polydopamine (OCPUF@PDA) est donc étudiée selon plusieurs stratégies inspirées de la littérature.

Enfin, cette nouvelle technologie va également permettre de contrôler les paramètres réactionnels du système avec une modulation du lit en fonction des besoins réactionnels et sans phase d'interruption, en d'autres termes, sans phase de chargement/déchargement du garnissage. En effet, grâce à l'élasticité de la mousse catalytique, l'EFR peut être opéré en tant que FFR dont le lit catalytique est modulable *in situ*. Cela ouvre la voie à de nouvelles stratégies de commande d'une réaction catalytique telle que l'hydrolyse du tétrahydroborure de sodium à pH très alcalin catalysée par une mousse OCPUF@PDA activée par dépôt de cobalt.⁷⁷ Cette réaction déjà bien maîtrisée⁷⁷ (C. f. Chapitre III) est mise en œuvre en EFR pour la production contrôlée d'hydrogène à température ambiante.

V.2 Matériel et méthodes

V.2.1 Matériel

Les réactifs commerciaux sont utilisés tels quels. Le Chlorhydrate de de Dopamine, le Tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS) et le nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) sont fournis par Alfa Aesar. L'hydroxyde de sodium, l'acide chloridrique (HCl, 37%), le Polyéthylèneimine ramifié (PEI, Mw \sim 800), le Glutaraldéhyde (GA, 50% v/v dans l'eau), le paranitrophénol (pNP, \geq 99%), le dihydrogénophosphate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et hydrogénophosphate de sodium heptahydrate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ainsi que le chlorure de fer (III) ($\text{FeCl}_3 \geq 97\%$) proviennent de Sigma Aldrich. La poudre lyophilisée d'anhydrases carboniques extraites à partir d'érythrocytes bovines (ACB \geq 2000 unités de Wilbur-Anderson par mg) est également fournie par Sigma Aldrich. L'acétonitrile (\geq 99%) provient de Carlos Erba Reagents. La poudre de paranitrophénylacétate (pNPA) provient de chez Merk. Le tétrahydroborure de sodium en poudre haute pureté (NaBH_4 , $>$ 98%) provient de chez Acros Organics. La solution commerciale de tétrahydroborure de sodium stabilisée Redubore2020[®] provient de chez H&V Chemicals (Vilvoorde, Belgique) et contient 20 % m/m de NaBH_4 et 20% m/m de NaOH. Les solutions sont préparées à partir d'eau déionisée purifiée par système de purification de l'eau Synergy[®] (Millipore). La bouteille de CO_2 (\geq 99,998%, 50 bar) provient d'Air Liquide.

Les mousses à cellules ouvertes en polyuréthane sont achetées chez FoamPartner et possèdent les mêmes caractéristiques que celles employées aux chapitres précédents, à

savoir : taille moyenne des brins : 220 μm ; taille moyenne des fenêtres : 780 μm ; taille moyenne des cellules : 2500 μm ; densité 0,027 – 0,033, porosité : 0,94 – 0,97.

V.2.2 Méthodes de caractérisation

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est effectuée par un microscope Hitachi S800 FEG au Centre Technologique des Microstructures (CT μ) de l'Université de Lyon. Les échantillons de mousse sont déposés sur un support lisse en acier et enduit sous vide par pulvérisation cathodique au platine. Les échantillons sont observés en MEB sous une tension d'accélération de 15 kV. Les spectres UV-visible sont obtenus à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu UV1800.

V.2.3 Immobilisation d'anhydrases carboniques bovines sur mousse en polyuréthane

Les anhydrases carboniques bovines (ACB) sont déposées sur mousses brutes via dépôt d'un film de polydopamine (PDA) suivant plusieurs stratégies inspirées de la littérature.^{52,53,78,79} Le dépôt du film de PDA sur mousse en polyuréthane se fait selon la méthode standard décrite au Chapitre II. La mousse brute (OCPUF) est plongée dans une solution tampon de TRIS-HCl à pH 8,5 contenant la dopamine pendant 24 h à température ambiante suivi d'étapes de séchage et de lavage. Les mousses en résultant sont notée OCPUF@PDA.⁸⁰

V.2.3.1 Adsorption des anhydrases carbonique sur la polydopamine

La mousse OCPUF@PDA est plongée dans une solution tamponnée de TRIS-HCl (50 mM, pH 8) contenant 0,05 mg/mL d'ACB à température ambiante. Les mousses sont maintenues dans la solution durant 24 h puis séchées à température ambiante et lavées 3 fois en tampon TRIS-HCl à pH 8. Les mousses préparées par cette méthode sont notées OCPUF@PDA@ACB.

V.2.3.2 Encapsulation des anhydrases carboniques dans la polydopamine

Durant la préparation de la mousse OCPUF@PDA, la poudre lyophilisée d'ACB (2 mg/mL) est ajoutée à la solution tampon de TRIS-HCl (50 mM, pH 8) contenant la dopamine (2 mg/mL). Après 24 h d'immersion à température ambiante, la mousse est séchée à température ambiante et lavée en tampon TRIS-HCl à pH 8. Les mousses en résultant sont notées OCPUF@PDA/ACB.

V.2.3.3 Immobilisation d'anhydrases carboniques via dépôt d'un agent de liaison sur la polydopamine

La mousse OCPUF@PDA est plongée dans une solution tampon 50 mM de TRIS-HCl à pH 8 ou phosphate de sodium à pH 7 contenant du glutaraldéhyde (15 ou 30 mM) à température ambiante.^{78,79} La mousse est laissée en immersion 4 h sous faible agitation magnétique (160 rpm). Puis celle-ci est rincée 3 fois en tampon TRIS-HCl ou phosphate de sodium. Enfin, la mousse est immergée dans une solution tamponnée d'ACB (0,05 ou 2 mg/mL) à pH 7 ou 8 à température ambiante pendant 24 h et sous agitation magnétique (160 rpm). La mousse est lavée 3 fois en solution tampon phosphate à pH 7 ou TRIS-HCl à pH 8. Les mousses ainsi préparées sont notées OCPUF@PDA@GA@ACB.

V.2.3.4 Immobilisation d'anhydrases carboniques sur polydopamine modifiée par polyéthylèneimine ramifié

La mousse brute OCPUF est plongée dans une solution tampon TRIS-HCl (10 mM, pH 8,5) contenant la dopamine (2 mg/mL) et le polyéthylèneimine ramifié (PEI, 2 mg/mL).^{52,53} La mousse est maintenue dans cette solution durant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique (300 rpm). La mousse est séchée à 70 °C sous vide (100 mbar) et lavée 3 fois à l'eau distillée. La mousse est ensuite immergée durant 4 h à température ambiante et sous faible agitation magnétique (160 rpm) dans une solution tampon phosphate de sodium (50 mM, pH 7) contenant le glutaraldéhyde (30 mM). La mousse est lavée 3 fois dans le tampon. Enfin, la mousse est immergée dans une solution de phosphate de sodium (50 mM, pH 7) contenant la poudre d'ACB (2 mg/mL) pendant 24 h et à température ambiante. La mousse est rincée 3 fois en tampon phosphate. Les mousses préparées via cette méthode sont notées OCPUF@PDA/PEI@GA@ACB.

V.2.4 Mesure de l'activité enzymatique des anhydrases carboniques supportées par hydrolyse du paranitrophénylacétate

Une solution de paranitrophénylacétate (pNPA, 3 mM) est préparée par ajout de 105 mg d'une poudre de pNPA dans 200 mL d'acétonitrile sous agitation magnétique. La solution tampon TRIS-HCl (50 mM, 2,7 mL, pH 8) et 0,3 mL de solution de pNPA sont transférées dans une cuvette UV en quartz de 3 mL ayant un trajet optique de 1 cm. La cuvette est placée

dans l'enceinte du spectromètre UV thermostatée à 25 °C et sous agitation magnétique (500 rpm). Un échantillon de mousse de 1 cm³ est inséré dans la cuvette UV comme présenté Figure 49. L'analyse spectrale est aussitôt lancée. L'évolution de l'absorbance à $\lambda_{\text{max,pNP}} = 400$ nm est suivie en fonction du temps pendant 3 min.^{39,53}

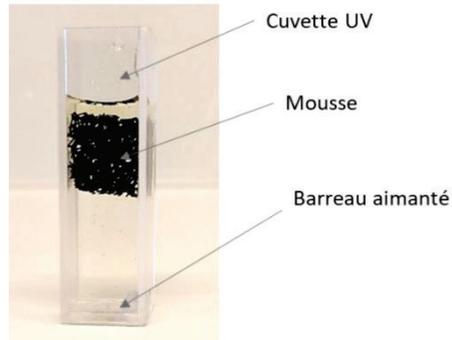
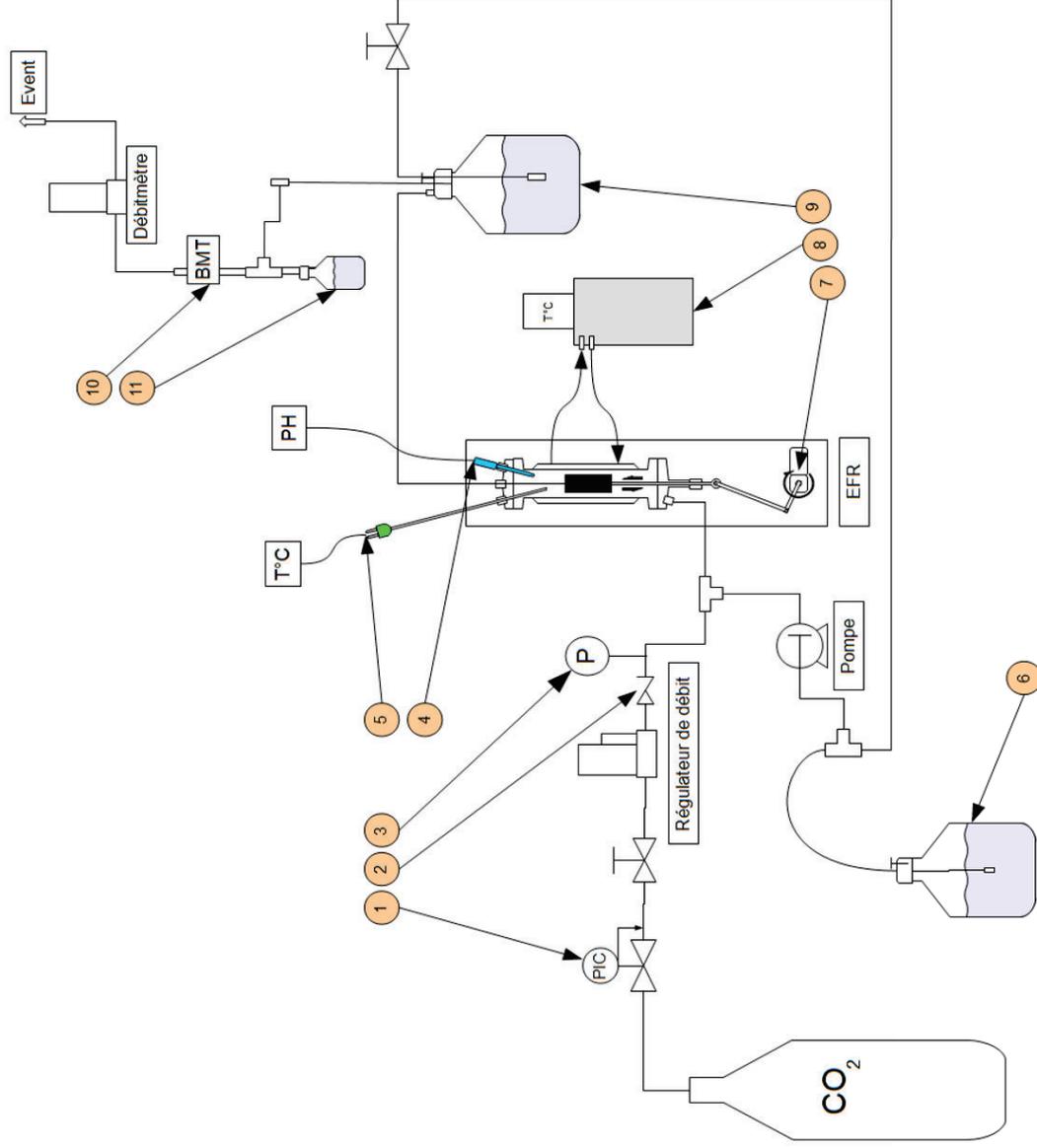


Figure 49: Disposition de la mousse dans la cuvette UV durant le test.

V.2.5 Description du montage Réacteur à Lit Élastique (Elastic Foam Reactor, EFR) et principe de fonctionnement.

Durant cette thèse, un pilote de laboratoire a été monté afin de tester le concept du Réacteur à Lit Élastique (EFR). Le schéma global du montage et schéma détaillé de l'EFR sont présentés Figure 50 et Figure 51 respectivement. Les transferts gaz – liquide dans l'EFR sont caractérisés afin de mettre en avant l'intensification apportée par cette technologie. Pour cela, l'EFR est connecté à deux lignes d'alimentation l'une pour le gaz et l'autre pour le liquide. Le gaz provient d'une bouteille dont la pression en sortie est réglée par un détendeur. Le débit de gaz dans la colonne est réglé grâce à un régulateur de débit d'une capacité maximale de 1 L/min (Brooks Instruments SLA5800). Parallèlement, le liquide est mis en circulation grâce à une pompe péristaltique de 80 mL/min (Stepdos 08S). Le gaz et le liquide sont approvisionnés dans l'EFR à pression atmosphérique en co-courant ascendant et en régime d'écoulement bouillonnant. En aval du réacteur, le gaz et le liquide sont séparés. Le liquide est collecté dans une cuve de récupération pouvant être connectée à la pompe quand le recyclage du liquide est nécessaire. Le gaz est évacué vers un condenseur (BMT Messtechnik, Berlin) permettant d'éliminer les traces d'eau avant analyse au débitmètre massique thermique (Brooks Instruments SLA5800). Le pH de la solution et sa température sont également mesurés en aval grâce à un thermocouple et une sonde de pH (Fischerbrand).



1	Détendeur
2	Clapet anti-retour
3	Capteur de pression
4	Electrode pH
5	Thermocouple
6	Réservoir réactifs liquides
7	Moteur
8	Bain thermostatique
9	Séparateur gaz-liquide
10	Condenseur
11	Réservoir de récupération du condensat

Figure 50 : Schéma légendé du montage Réacteur à Lit Elastique (Elastic Foam Reactor, EFR)

L'EFR est composé d'un tube en verre à double enveloppe de 20 cm de long et 3,2 cm de diamètre dont l'enceinte est thermo régulée grâce à un bain thermostatique (Grant LT Ecocool 150). La Figure 51 présente un schéma détaillé de l'EFR après optimisation de sa configuration. Les deux mousses en polyuréthane sont placées à l'intérieur du tube en verre et composent le lit élastique du réacteur. En amont du lit élastique, une pièce en silicone moulé est insérée afin de combler d'éventuels volumes morts dus à la forme du tube en verre, tout en laissant passer les fluides. Une mousse métallique à cellule ouverte en nickel-chrome de 2 cm de hauteur (30 PPI, Recemat®) disposée en amont des mousses en polyuréthane afin d'assurer une distribution satisfaisante des fluides. En aval du lit élastique, une pièce moulée en téflon creuse est insérée afin de combler les volumes morts en fin de procédé. La compression/détente des mousses est assurée par un système éprouvé et bien connu depuis l'antiquité : le vilebrequin (Figure 51B). Pour assurer la compression dans le réacteur au niveau de la mousse, un plateau perforé est relié au piston du vilebrequin. Le piston est mis en mouvement dans l'axe du réacteur par un moteur électrique asynchrone triphasé (70 rpm, couple maximum 9 Nm, 49 W, Minimotor®).

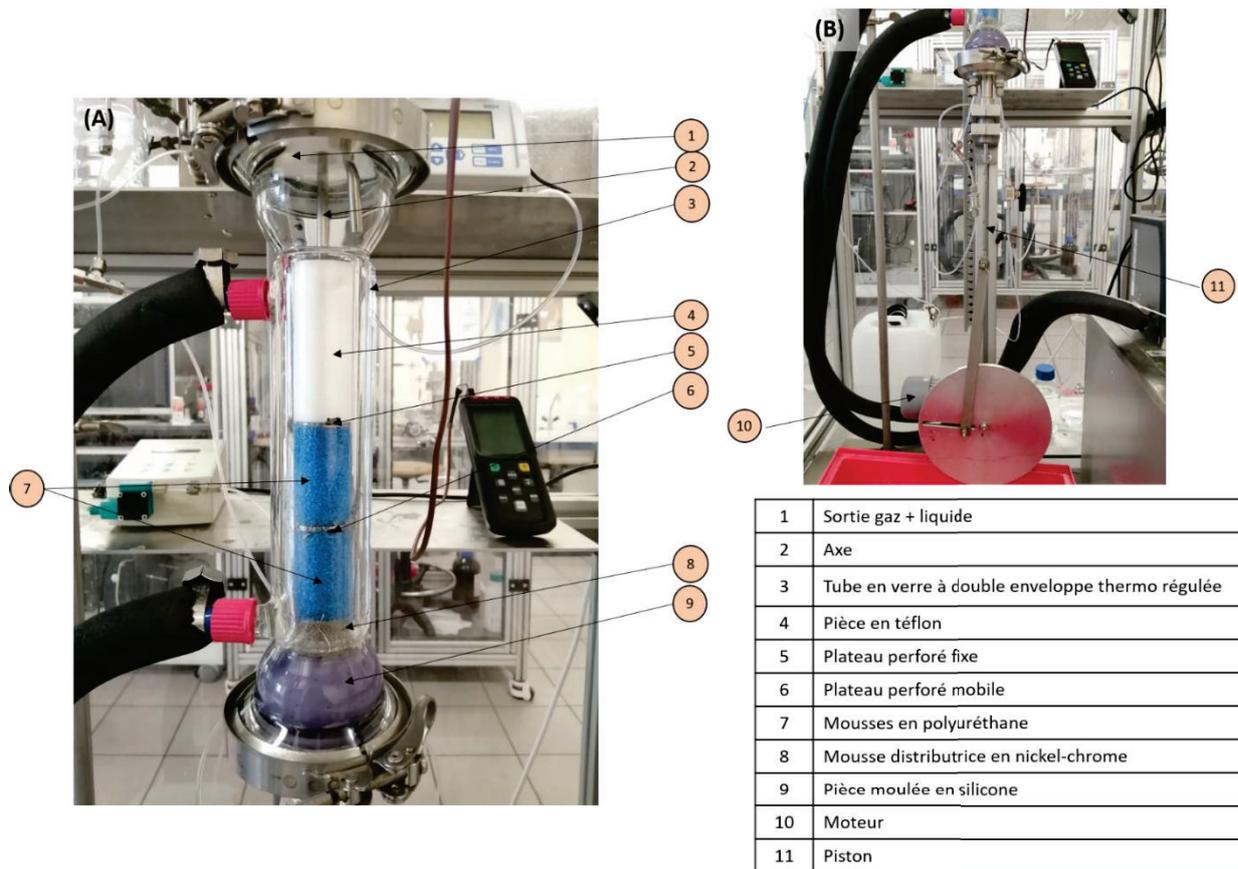


Figure 51 : Schéma détaillé du Réacteur à Lit Elastique (Elastic Foam Reactor, EFR) – (A) Colonnes lit de mousse et (B) système de vilebrequin.

Dans cette configuration, les deux mousses sont disposées de manière à ce que leur compression se fasse en opposition de phase, c'est-à-dire que l'une est comprimée par le piston lorsque l'autre est détendue. Le principe de fonctionnement de l'EFR selon cette configuration est schématisé Figure 52. La mousse du dessus est fixée au plateau perforé fixe et au plateau perforé mobile. Celle du dessous se comprime et se détend entre le plateau perforé mobile et est fixée à la mousse métallique distributrice (C.f. Figure 51). Les mousses ont chacune un diamètre de 3,3 cm, une longueur maximale L_{max} de 9 cm chacune et une longueur minimale de 2 cm à compression maximale. La hauteur totale H du lit de mousse est constante et est égale à 11 cm. On définit alors le taux de compression τ pour chaque mousse en fonction de la longueur de mousse L et L_{max} selon l'Eq. 17. Lorsque le lit-mousse de l'EFR est pulsé, τ varie entre 0 et 0,8 en fonction du temps. Les taux de compression respectifs de chaque mousse $\tau_1(t)$ et $\tau_2(t)$ sont donnés Eq. 18 et Eq. 19 où τ_{moyen} est le taux de compression moyen d'une mousse, c'est-à-dire τ lorsque $L = \frac{L_{max}}{2}$. Ce τ_{moyen} est donc

égal à 0,4 ; A l'amplitude est égale à $\pm 0,4$ et f est la fréquence des pulsations. Celle-ci s'ajuste par réglage de la vitesse de rotation du moteur.

$$\tau(\%) = \frac{L_{max} - L}{L_{max}} * 100 \quad \text{Eq. 17}$$

$$\tau_1(t) = \tau_{moyen} + A \cos(2\pi ft) \quad \text{Eq. 18}$$

$$\tau_2(t) = \tau_{moyen} + A \cos(2\pi ft + \pi) \quad \text{Eq. 19}$$

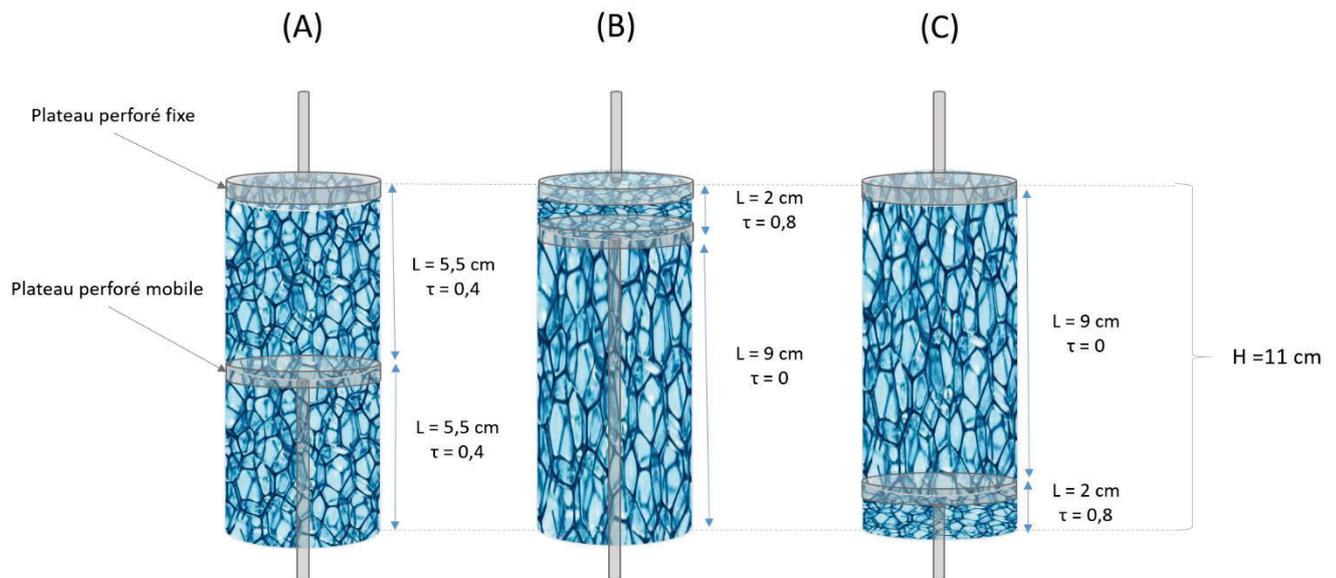


Figure 52: Principe de fonctionnement de l'EFR avec pulsations des mousses en opposition de phase. Dans la configuration (A), les deux mousses sont maintenues à un même taux de compression. Lors des pulsations du lit, la configuration des mousses oscille entre les deux positions extrêmes (B) et (C) ou une des mousses est à compression maximale et l'autre est complètement détendue.

V.2.6 Caractérisation des transferts gaz-liquide en Réacteur à Lit Elastique

Afin de caractériser les transferts gaz/liquide pour la technologie EFR, le coefficient de $k_L a$ du système CO_2/Eau est estimé à partir de données expérimentales. Ces données expérimentales sont obtenues par mesure de la saturation en CO_2 d'une solution aqueuse à

25 °C et à pression atmosphérique. Les tests sont effectués en présence de deux mousses brutes en polyuréthane disposées dans le réacteur selon la configuration présentées Figure 51 et Figure 52 (compression/détente en opposition de phase). Le suivi du transfert du CO₂ en solution aqueuse se fait par mesure du pH grâce à l'électrode de pH placée en aval des mousses. Le pH de la solution est enregistré en fonction du temps grâce à un enregistreur de données (DrDAQ®, Picolog Technology) connecté à l'électrode de pH. Les mesures sont effectuées avec un débit ($Q_{v,g}$) de CO₂ (pureté > 99,9%) de 60 mL/min et un débit de liquide ($Q_{v,l}$) de 50 mL/min. Lorsque l'EFR est opéré comme réacteur à lit de mousse fixe (Fixed Foam Reactor, FFR) c'est-à-dire sans pulsation des mousses (0 Hz), les mousses sont disposées et maintenues selon la configuration présentée Figure 52A. Les tests sont effectués avec de l'eau de source Montcalm® et eau de source de montagne d'Auvergne Grand Barbier dont les compositions ioniques moyennes sont données Annexe 6.

V.2.7 Hydratation enzymatique du CO₂ en Réacteur à Lit Elastique

L'effet des anhydrases carboniques sur la réaction d'hydratation du CO₂ en solution aqueuse est étudié en Réacteur à Lit Elastique. Deux mousses brutes en polyuréthanes sont placées dans l'enceinte du réacteur selon une configuration proche de celle présentée Figure 51, c'est-à-dire avec pulsations en opposition de phase. Pour se faire, 400 mL d'une solution tampon phosphate de sodium à pH 7 et à une concentration de 50 mM sont pompés dans le réacteur et recyclés à un débit de 80 mL/min. La température est portée à 25 °C et la pulsation des mousses est fixée à 1 Hz. Puis le CO₂ (> 99 %) est approvisionné dans la colonne à un débit de 30 mL/min et à une pression de 1 bar. L'évolution du pH est enregistrée en fonction du temps dans ces conditions en présence ou non d'anhydrases carboniques dissoutes en solution aqueuse à une concentration de 0,25 g/L.

V.2.8 Tests d'hydrolyse catalytique du tétrahydroborure de sodium (NaBH₄) en Réacteur à Lit Elastique

V.2.8.1 Dépôt de particules de cobalt sur mousse à cellules ouvertes en polyuréthane

Les mousses à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF) sont fonctionnalisées par dépôt de particules de cobalt suivant la méthode décrite au Chapitre III. Puis pour cette expérience dans l'EFR, la mousse est rincée 3 fois dans la solution réactionnelle de Redubore2020 (0,1

M, 150 mL) à 20 °C pendant 30 min à 1 h. Entre chaque rinçage, la mousse est séchée une nuit à température ambiante. Les mousses préparées par cette méthode sont notées OCPUF@PDA/Fe@Co.

V.2.8.2 Evaluation de la diffusivité moléculaire en phase liquide durant l'hydrolyse catalytique du NaBH₄

Les mousses sont testées pour l'hydrolyse d'une solution de NaBH₄ préparée à partir d'une solution stable alcaline (Redubore2020) selon le protocole décrit Chapitre III. Des échantillons de mousse OCPUF@PDA/Fe@Co d'environ 200 mg sont introduits dans un erlenmeyer contenant 150 mL d'une solution aqueuse de Redubore2020 (0,1 M) maintenue à 20 °C sous agitation magnétique. L'erlenmeyer est hermétiquement fermé et connecté à une burette graduée remplie d'eau permettant la mesure des volumes d'H₂ gazeux produits par méthode volumétrique. Au bout de 10 min, l'agitation magnétique est arrêtée tandis que les volumes d'H₂ produits sont toujours mesurés. Après 20 min, l'agitation magnétique est relancée. L'expérience témoin est réalisée dans les mêmes conditions sans arrêt de l'agitation.

V.2.8.3 Contrôle de la réaction Hydrolyse du tétrahydroborure de sodium (NaBH₄) en Réacteur à Lit Elastique

Une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co est testée pour l'hydrolyse d'une solution alcaline stable de NaBH₄ préparée à partir de Redubore2020 dans le Réacteur à Lit Elastique. La configuration du réacteur adoptée pour ces tests est présentée Figure 53. La mousse OCPUF@PDA/Fe@Co mesure 6,9 cm de long et 3,3 cm de diamètre. Elle est chargée dans le réacteur entre le plateau fixe et le plateau mobile de manière à être comprimée et détendue. La température dans le réacteur est maintenue à 20 °C et la pression est de 1 bar durant toute l'expérience. Une solution de Redubore2020 (0,1 M, 150 mL) est introduite dans le réacteur. Les tests sont fermés sur le liquide (débit liquide nul). Le débit d'hydrogène gazeux produit est mesuré par un débitmètre massique thermique placé en sortie du réacteur. Durant la réaction, le taux de compression τ de la mousse, défini Eq. 17 est réglé à 84, 33 ou 0% (Figure 53). La même mousse est utilisée pour plusieurs scénarii. Une solution

fraîche de Redubore est employée pour chacun des tests. Entre chaque test, la mousse est séchée à température ambiante sans lavage (voir Chapitre III).

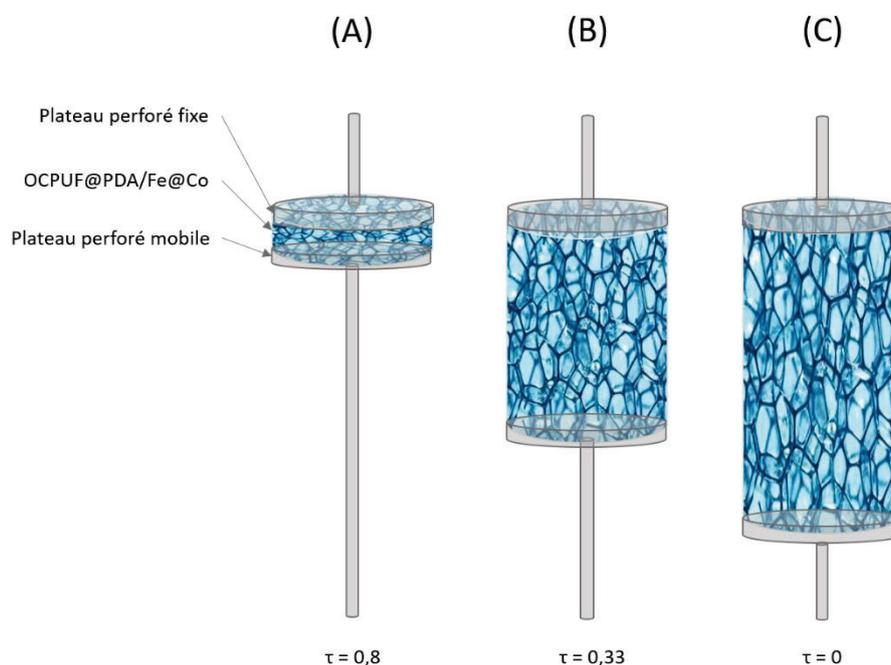


Figure 53 : Configuration du Réacteur à Lit Élastique pour les tests d'hydrogénation catalytique du NaBH_4 en présence d'une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co à différents taux de compression.

Ainsi, lors du premier test (Test 1), la mousse est chargée dans le réacteur avec un τ de 84%. Celle-ci est maintenue dans cette configuration durant 10 min puis est détendue progressivement avec un palier à un τ de 33% durant 10 min. Puis la mousse est détendue à un τ de 0% durant 10 min. La manipulation inverse est ensuite effectuée par compression la mousse à des paliers de τ de 33% et 84% durant chacun 10 min. Puis la mousse est de nouveau détendue selon la même procédure qu'en début de test.

Un second test (Test 2) est réalisé durant lequel la mousse est chargée dans le réacteur avec un τ maximal de 84%. La mousse est maintenue dans cette configuration jusqu'à une diminution du débit d'hydrogène d'au moins 50%. Puis la mousse est détendue à un τ de 0% et maintenue dans cette configuration jusqu'à la fin du test.

Durant le troisième test (Test 3), la mousse est chargée dans le réacteur avec un τ de 0% maintenu jusqu'à la fin du test.

Le quatrième test (Test 4) consiste à faire varier périodiquement τ à basse fréquence. Il est donné par l'Eq. 18 avec une amplitude A de 42% et une fréquence f de 0,03 Hz.

Un cinquième test (Test 5) identique au Test 3 est effectué afin de vérifier une potentielle désactivation de la mousse par détachement de particules de cobalt actives suite aux pulsations du Test 4.

Enfin un sixième test (Test 6) est réalisé avec la mousse comprimée à 84%. Durant ce test la mousse est pulsée de manière intermittente toute les 20 min. Le cycle de pulsation de la mousse consiste en deux révolutions à une fréquence de 0,03 Hz. En fin de test la mousse est détendue à 0%.

V.3 Résultats et discussion

V.3.1 Immobilisation d'anhydrases carboniques sur mousse en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de polydopamine

Des anhydrases carboniques bovines (ACB) sont immobilisées sur mousses à cellule ouverte en polyuréthane fonctionnalisées par dépôt de PDA. Plusieurs stratégies inspirées de la littérature sont mises en œuvre.^{52,53,78} Les ACB sont ainsi déposées par simple adsorption sur la PDA (OCPUF@PDA@ACB), par encapsulation dans la PDA (OCPUF@PDA/ACB), par utilisation du glutaraldéhyde (GA) comme agent de liaison (OCPUF@PDA@GA@ACB) ou par copolymérisation de la PDA avec le PEI (OCPUF@PDA/PEI@GA@ACB). L'activité des mousses OCPUF@PDA, OCPUF@PDA@ACB, OCPUF@PDA@GA@ACB et OCPUF@PDA/PEI@GA@ACB est ensuite évaluée pour l'hydrolyse enzymatique du para-nitrophénylacétate (pNPA) en milli-réacteur batch à pH 8 et à 25 °C (Figure 54).

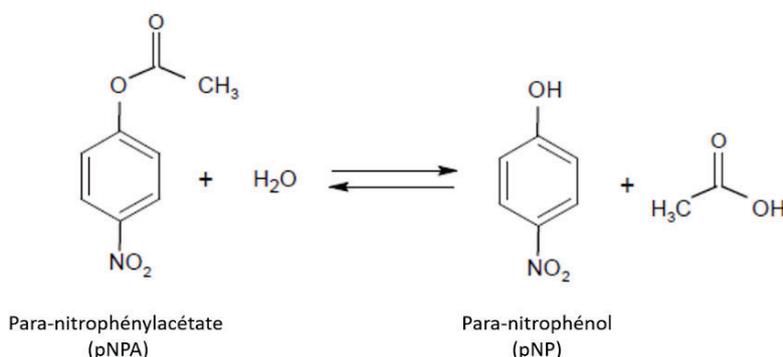


Figure 54 : Bilan de la réaction d'hydrogénation du para-nitrophénylacétate en para-nitrophénol.

Le pNPA se présente initialement sous forme d'une solution translucide (Figure 55A). En présence d'ACB, cette solution jaunit rapidement. La couleur jaune est le signe de la formation de paranitrophénolates, produit de l'hydrolyse absorbant à une longueur d'onde de 400 nm (Figure 55B,C).^{39,81} La réaction est donc suivie par spectroscopie UV-visible. L'absorbance à 400 nm est enregistrée en fonction du temps. Les concentrations de pNP formées (C_{pNP}) sont ensuite calculées grâce à la loi de Beer-Lambert (Eq. 20) où $Ab_{540\text{nm}}$ représente l'absorbance à 400 nm et l est le trajet optique égal à 1 cm. Le coefficient d'extinction molaire du pNP (ξ_{pNP}) est déterminé au préalable par étalonnage dans les

mêmes conditions expérimentales (tampon TRIS-HCl 50 mM, pH 8, 25 °C). Celui-ci est de $17705 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et est proche des valeurs publiées dans la littérature (Annexe 3).⁸¹

$$Abs_{400nm} = l \cdot \xi_{pNP} \cdot C_{pNP} \quad \text{Eq. 20}$$

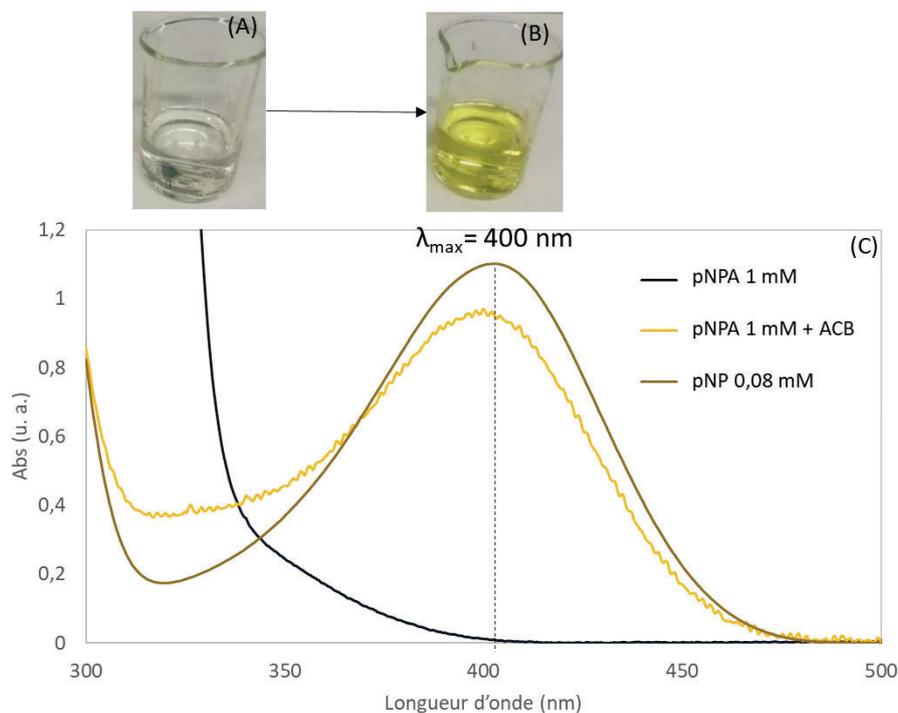


Figure 55 : Solution aqueuse de (A) pNPA et de (B) pNP. (C) Spectres UV d'une solution de pNPA, de pNP pur et de pNPA à laquelle ont été ajoutées des ACB.

La Figure 56 présente l'évolution des concentrations de pNP formé par hydrolyse du pNPA avec ou sans enzymes en fonction du temps. Il y a production très lente de pNP en l'absence de mousse et d'enzymes (Blanc) ce qui montre que la réaction est auto-catalytique dans ces conditions moyennement basiques. En effet, la réaction d'hydrolyse du pNPA est catalysée par les ions OH^- .⁴⁰ Les résultats obtenus en présence d'une mousse OCPUF@PDA sont similaires à ceux observés pour le blanc. Ceci montre que la PDA ne présente pas d'activité catalytique pour cette réaction. Par conséquent, l'activité observée dans le cas de mousses fonctionnalisées par dépôt d'ACB est due uniquement à la présence des enzymes. La mousse OCPUF@PDA@ACB ne présente que peu voire pas d'activité. L'adsorption simple sur le film de PDA n'est donc pas une méthode assez efficace pour l'immobilisation d'ACB. La mousse OCPUF@PDA/ACB présente une activité supérieure à celle du blanc. Il est donc possible

d'encapsuler des ACB dans la matrice de la PDA en les incorporant à la solution de dopamine au cours de sa polymérisation. L'activité enzymatique la plus élevée est mesurée en présence d'une mousse OCPUF@PDA@GA@ACB. Cette mousse est préparée par immersion d'une OCPUF@PDA dans une solution de GA (15 mM) à pH 7 suivie d'une seconde immersion dans une solution enzymatique contenant 0,05 mM d'ACB à pH 8. Le greffage d'un agent liant tel que le GA en surface de la PDA a un effet positif. En effet, il permet de lier l'enzyme de manière covalente. De plus, l'agent de liaison bi fonctionnel garantirait une meilleure orientation du site actif de l'enzyme en le rendant plus accessible au substrat. Il jouerait également le rôle d'espaceur, réduisant la gêne stérique lors de l'accroche des enzymes. Ceci permettrait de greffer une plus grande quantité d'ACB sur la PDA.⁸² Les mousses OCPUF@PDA/ACB et OCPUF@PDA@GA@ACB sont testées une seconde fois afin de vérifier leur durabilité. Durant le second test (Run 2), aucune activité n'est mesurée. Ces observations pourraient résulter de la désactivation de l'enzyme suite au premier test ou de son détachement du support.

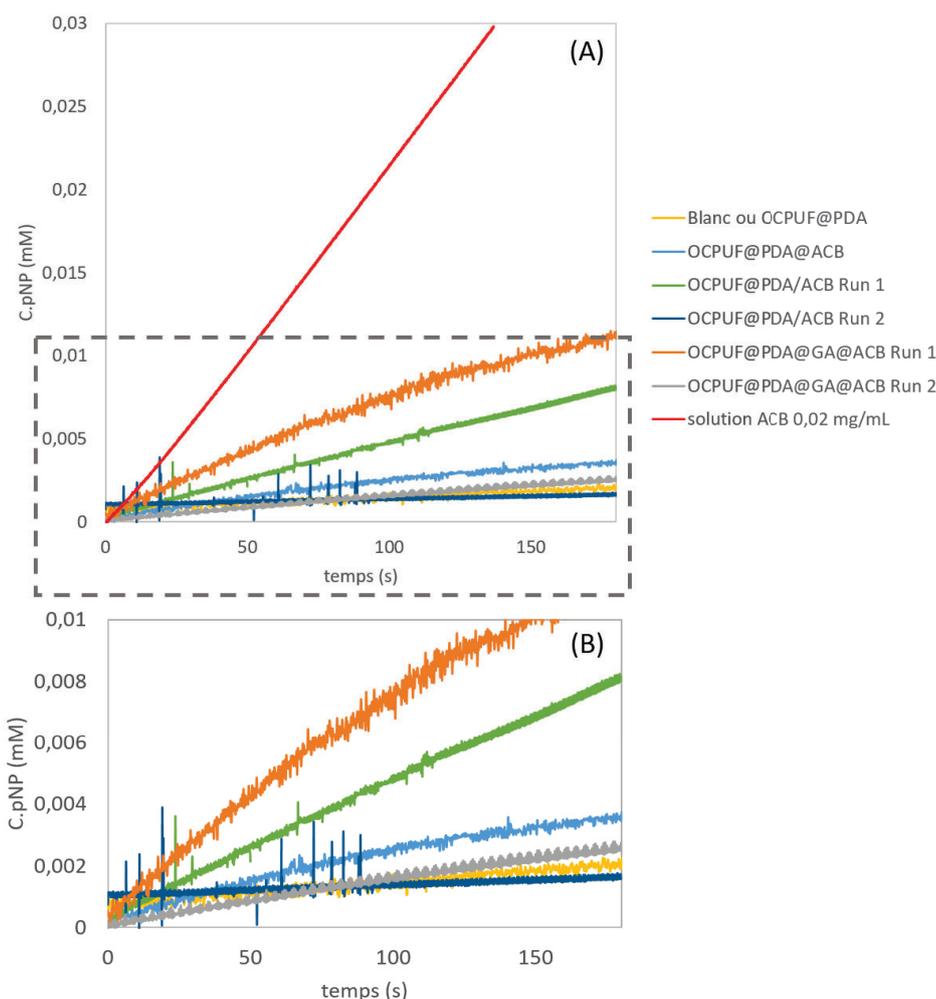


Figure 56 : (A) Evolution de la concentration de pNP en solution en fonction du temps en présence d'ACB supportées sur mousse, d'ACB libres en solution ou en l'absence d'enzymes (Blanc ou OCPUF@PDA). (B) Zoom entre 0 et 0,01 mM.

Les activités enzymatiques mesurées sur les mousses OCPUF@PDA/ACB et OCPUF@PDA@GA@ACB sont assez faibles au premier test (Run 1). Les vitesses apparentes d'hydrolyse du pNPA mesurées pour ces mousses sont nettement inférieures à celle mesurées avec une solution faiblement concentrée d'ACB (Cf. Figure 56 et Tableau 11). L'anhydrase carbonique est une enzyme Michaelienne. Cela signifie que sa cinétique réactionnelle peut être décrite par l'équation de Michaelis-Menten (Eq. 5) avec V_M la vitesse maximale limite, K_M la constante de Michaelis-Menten et $[S]$ la concentration en substrat.⁸³ Découlant de l'équation d'Henri et Brown, cette équation repose sur le fait que la vitesse initiale notée V_0 est directement proportionnelle à la concentration en enzyme du milieu réactionnel notée $[E]_{\text{tot}}$ (Eq. 6).^{84,85} La constante k_{+2} est appelée *turnover* de l'enzyme et correspond à la quantité de substrat transformée en produit par unité de temps lorsque

l'enzyme est totalement saturée par le substrat.⁸⁶ Cette constante est déterminée par mesure de la vitesse apparente d'hydrolyse du pNPA dans les mêmes conditions opératoires et pour plusieurs solutions d'ACB non supportées de concentrations connues. La valeur de k_{+2} est ainsi estimée à $33,7 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{ACB}}^{-1}$ et la vitesse d'hydrolyse auto-catalytique du pNPA à $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ par régression linéaire (C.f. droite d'étalonnage Annexe 5). En supposant que la désactivation de l'enzyme par immobilisation sur le support est négligeable, les quantités d'enzymes actives sur les mousses sont estimées grâce à cette relation et à partir des vitesses apparentes (C.f. Tableau 11).

$$V_0 = \frac{V_M[S]}{K_M + [S]} \quad \text{Eq. 21}$$

$$V_M = k_{+2}[E]_{tot} \quad \text{Eq. 22}$$

La vitesse apparente de l'hydrolyse du pNPA en l'absence d'enzymes mesurée expérimentalement est de $0,06 \text{ mM} \cdot \text{h}^{-1}$ ce qui est proche de la valeur théorique calculée à partir de l'étalonnage enzymatique ($0,1 \text{ mM} \cdot \text{h}^{-1}$). Les quantités d'ACB actives estimées sur les mousses OCPUF@PDA/ACB et OCPUF@PDA@GA@ACB sont dix fois inférieures à celles de la solution d'ACB non supportée. Néanmoins la mousse OCPUF@PDA@GA@ACB est celle qui présente la plus grande quantité d'enzymes actives. La méthode de greffage du GA sur la PDA comme agent de liaison semble être une voie prometteuse pour le greffage des ACB sur mousses OCPUF@PDA. Cette méthode sera donc retenue pour la suite de l'étude et optimisée en vue du greffage d'une plus grande quantité d'enzymes et l'amélioration de la recyclabilité de la mousse.

Tableau 11 : Vitesses apparentes de formation du pNP (en mM/h) mesurées pour le blanc et pour le premier test (« Run ») en présence d'ACB supportées ou non et estimations des quantités d'ACB actives.

Echantillon	Vitesse apparente (mM/h)	C _{ACB} (mg/mL)
Blanc	0,06	0
Solution ACB non supportées	0,80	0,02
OCPUF@PDA@ACB	0,06	0
OCPUF@PDA/ACB	0,16	0,0017
OCPUF@PDA@GA@ACB	0,21	0,003

La méthode d'immobilisation d'ACB sur OCPUF@PDA par greffage de GA sur la PDA se fait en deux étapes (Figure 57). Ce protocole est optimisé par changement de certains paramètres clés tels que les concentrations en GA et ACB et le pH. La saturation des sites d'accroche de l'enzyme sur la PDA pourrait être compromise par une trop faible concentration en GA ou en ACB. De même, de trop fortes concentrations en GA pourraient favoriser la polymérisation du GA ou la formation de complexes GA-ACB au détriment de l'accroche de l'enzyme sur le support. Une trop forte concentration en ACB pourraient induire une gêne stérique trop importante à la surface du support et limiter l'accroche de l'enzyme.^{52,53,82,87} Il s'agit donc ici de se rapprocher de l'optimum de concentration pour le greffage des enzymes. Le pH joue également un rôle important car il détermine l'état de charge en surface de la PDA et de l'enzyme. Le pH va également influencer la réactivité du glutaraldéhyde.⁸² Le Tableau 12 récapitule les valeurs de pH et concentrations en GA et ACB choisies pour la préparation de mousses OCPUF@PDA@GA@ACB nommées M0 à M4. M0 est la même mousse OCPUF@PDA@GA@ACB présentée Figure 56 et Tableau 11.



Figure 57 : Schéma réactionnel d'immobilisation covalente des anhydrases carboniques bovines sur OCPUF@PDA par greffage de glutaraldéhyde.

Tableau 12 : Récapitulatif des conditions opératoires employées pour la préparation de mousses OCPUF@PDA@GA@ACB.

Echantillons	Etape de greffage de GA		Etape d'immobilisation des ACB	
	C _{GA} (mM)	Tampon/pH	C _{ACB} (mM)	Tampon/pH
M0	15	Phosphate/ pH 7	0,05	TRIS-HCl/ pH 8
M1	30	TRIS-HCl/ pH 8	2	TRIS-HCl/ pH 8
M2	30	Phosphate/ pH 7	2	Phosphate/ pH 7
M3	30	Phosphate/ pH 7	0,05	Phosphate/ pH 7
M4	15	Phosphate/ pH 7	2	TRIS-HCl/ pH 8

La Figure 58A présente les résultats du test d'activité obtenus pour ces mousses. Aucune activité enzymatique n'est mesurée pour les mousses M1 à M4. La vitesse de production du pNP semble même inférieure à celle du blanc. Il est possible qu'une partie du pNP formée par hydrolyse auto-catalytique s'adsorbe sur la mousse et inhibe les enzymes.⁸⁸ Afin d'optimiser l'accroche d'enzymes, une autre stratégie est donc employée. Celle-ci consiste à modifier la PDA par copolymérisation avec du PEI ramifié. Le PEI ramifié est riche en fonctions amines primaires et secondaires essentielles au greffage covalent du glutaraldéhyde sur le support.^{53,82,87} Copolymériser la PDA avec du PEI permettrait d'enrichir la PDA en site d'accroche du GA et conduirait à l'immobilisation d'une plus grande quantité d'enzymes. Une mousse OCPUF@PDA/PEI@GA@ACB est donc préparée selon un protocole disponible dans la littérature.⁵³ La mousse est testée pour l'hydrolyse du pNPA en tampon TRIS-HCl pH 8 à 25 °C. Comme le montre la Figure 58B, aucune activité enzymatique n'est mesurée pour cette mousse dès le premier test. Les observations MEB des mousses OCPUF@PDA et OCPUF@PDA/PEI présentés Figure 59 montrent que l'ajout de PEI dans la formulation de la PDA change complètement l'aspect du film obtenu. La synthèse classique de PDA mène à la formation d'un film rugueux composé de micro agglomérats sur la mousse brute en polyuréthane (C. f. Chapitre 2). Au contraire, le film de PDA/PEI obtenu est très peu visible. Il se présente sous forme d'un film lisse avec quelques micro craquelures. L'ajout de PEI pourrait affecter l'accroche de la PDA sur OCPUF.

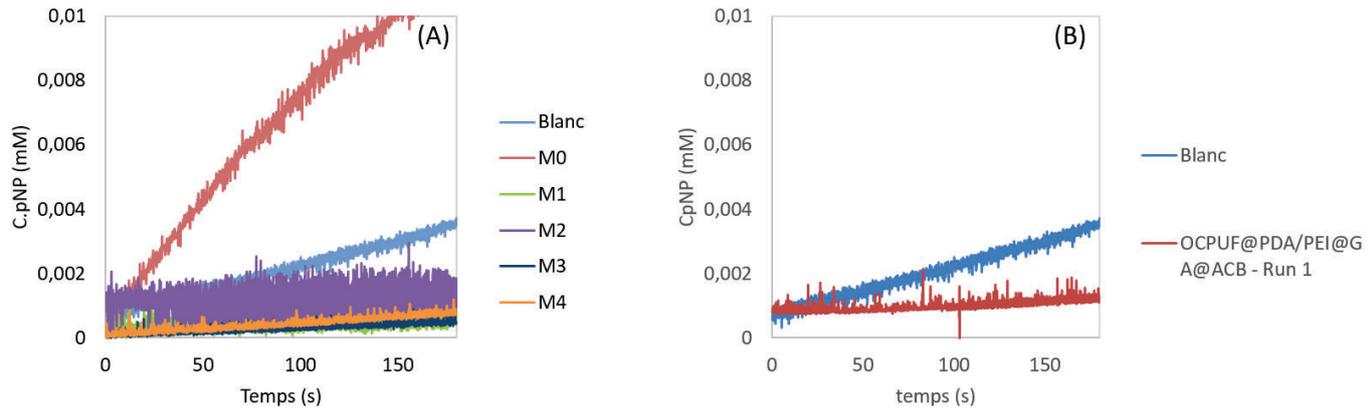


Figure 58 : Evolution de la concentration en pNP produite par hydrolyse du pNPA sans mousse (blanc) ou en présence de (A) OCPUF@PDA@GA@ACB (nommées M0 à M4) ou (B) OCPUF@PDA/PEI@GA@ACB.

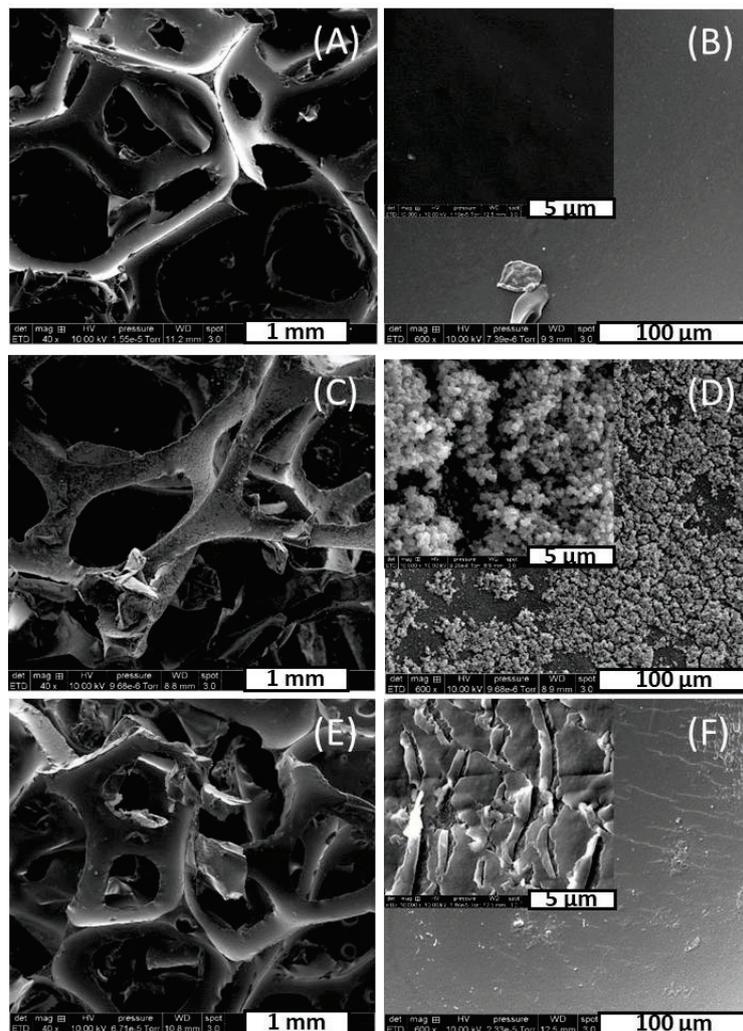


Figure 59 : Images MEB faible et forts grossissements d'une mousse (A)(B) OCPUF, (C)(D) OCPUF@PDA et (E)(F) OCPUF@PDA/PEI.

En conclusion, même si les protocoles employés sont fortement inspirés de la littérature, les tests d'immobilisation d'anhydrases carboniques sur mousse OCPUF@PDA n'ont pas donné lieu à des résultats satisfaisants. Une explication plausible de cet échec est la possible difficulté à désorber le pNP du film de PDA où sont présentes les enzymes. La stratégie faisant intervenir le glutaraldéhyde comme agent liant sur la PDA semble cependant une voie prometteuse. Une étude paramétrique complète devra alors être menée afin de déterminer les conditions opératoires adéquates permettant l'accroche durable des enzymes et le maintien de leur activité catalytique. Dans ce contexte, les tests d'hydratation du CO₂ en réacteur à lit élastique seront réalisés avec des anhydrases carboniques libres.

V.3.2 Transferts gaz-liquide en Réacteur à lit Elastique

V.3.2.1 L'hydratation du CO₂

Le CO₂ gazeux se dissout en solution en quatre étapes décrites Figure 60. La première étape est le phénomène physique de transfert du CO₂ de la phase gaz à la phase liquide. Le CO₂ se dissout à une vitesse donnée par le coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide $k_L a$. Lors de la seconde étape, le CO₂ réagit avec l'eau pour donner l'acide carbonique (H₂CO₃). Cet acide carbonique se dissocie ensuite en bicarbonate (HCO₃⁻) puis en carbonate (CO₃²⁻) à pH > 9 durant la troisième et quatrième étape.^{23,89} Ici, une solution aqueuse neutre (pH 7) est utilisée. Par conséquent, la production de carbonate est négligée. Le CO₂ dissout (CO_{2L}) est en équilibre avec le CO₂ en phase gaz à pression partielle P_{CO_2} et une concentration CO_{2G} selon la loi d'Henry (Eq. 23 et Eq. 24). La constante d'Henry H_{CO_2} (ou H_e) est donnée pour le système CO₂-Eau dans les conditions opératoires, c'est-à-dire à 25 °C avec une pression partielle en CO₂ de 1 bar.

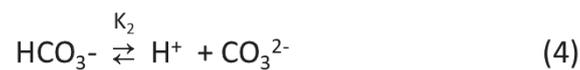
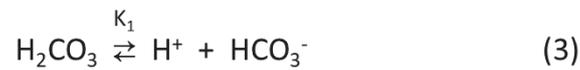
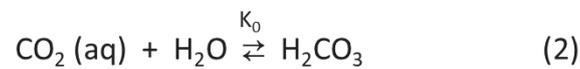
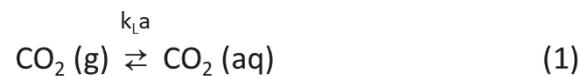


Figure 60 : Mécanisme d'hydratation du CO₂ gazeux en solution aqueuse.

$$H_{CO_2} \left(\frac{L \cdot Pa}{mol} \right) = \frac{P_{CO_2}}{CO_{2L}} = 3,09 \cdot 10^6 \quad \text{Eq. 23}$$

$$H_e = \frac{CO_{2G}}{CO_{2L}} = \frac{H_{CO_2}}{RT} = 1,25 \quad \text{Eq. 24}$$

L'expression et valeur à 25 °C des constantes d'équilibres acido-basiques K_1 et K_2 sont données Eq. 25 et Eq. 26.⁹⁰ La valeur de la constante K_0 étant très faible, environ $7 \cdot 10^{-7}$, la concentration en H_2CO_3 est très faible comparée à la concentration en CO_2 dissout.⁹¹ Par conséquent, ces deux espèces ont la même concentration que l'on note CO_{2L} .^{63,64} Selon l'équilibre (3), le milieu aqueux s'acidifie lors de la dissolution du CO_2 car des protons H^+ sont produits lors de la dissociation de l'acide carbonique. En considérant que seule l'hydratation du CO_2 est à l'origine de cette acidification, il est possible de calculer la concentration en CO_2 dissout à partir de données pHmétriques.^{63,64,92} La mesure de pH permet de calculer les concentrations en H^+ selon l'Eq. 27, nécessaires afin de déduire CO_{2L} .

$$K_1 = \frac{H^+ \cdot HCO_3^-}{CO_{2L}} = 5,01 \cdot 10^{-7} \quad \text{Eq. 25}$$

$$K_2 = \frac{H^+ \cdot CO_3^{2-}}{HCO_3^-} = 5,01 \cdot 10^{-11} \quad \text{Eq. 26}$$

$$H^+ = 10^{-pH} \quad \text{Eq. 27}$$

L'étape (2) de l'hydratation du CO_2 est une étape lente comparée à sa dissociation acido-basique aux étapes (3) et (4). Néanmoins, l'étape (1) de transfert physique du CO_2 en phase liquide est encore significativement plus lente. Elle constitue donc l'étape cinétiquement

déterminante. En conséquence, les réactions acido-basiques peuvent être considérées comme étant à l'équilibre thermodynamique.^{90,93}

V.3.2.2 Etude qualitative de l'hydratation du CO₂ à débit liquide nul

Une étude qualitative permet de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour l'estimation de ce coefficient. Dans cette section sont présentés les résultats des tests préliminaires les plus décisifs pour le choix des paramètres considérés et de la méthode mise en œuvre ensuite pour la caractérisation du réacteur.

L'hydratation du CO₂ dans 230 mL de solution aqueuse à 25 °C, avec un débit liquide $Q_{v,L}$ nul et un débit de gaz de 30 mL/min est étudiée. Le test est effectué avec de l'eau désionisée et avec une eau minérale commerciale. La mesure de la saturation de l'eau en CO₂ se fait selon deux stratégies. La première consiste à calculer les quantités de CO₂ dissoutes dans l'eau en faisant un bilan de matière sur le CO₂ gazeux. On considère alors que le débit de CO₂ transféré au liquide est la différence entre le débit en CO₂ gazeux entrant et le débit de CO₂ gazeux non transféré et mesuré en sortie du réacteur. Dans ce cas, les valeurs de débits de CO₂ en sortie sont mesurées par un débitmètre massique thermique. La seconde stratégie consiste à obtenir la concentration de CO₂ dissoute en fonction du temps à partir de la concentration en ions H⁺ donnée par mesure du pH.

La Figure 61 représente les courbes d'évolution du pH et du débit de CO₂ en sortie du réacteur en fonction du temps lors de la saturation d'un volume constant d'eau à débit liquide nul. Les débits de CO₂ gazeux sortants sans pulsation des mousses sont similaires quel que soit le type d'eau utilisé (Figure 61A et B). Les débits sortants sont d'environ 15 mL/min en début de test et atteignent la même valeur que la consigne du débit d'entrée, c'est-à-dire 30 mL/min au bout de 15 min. Néanmoins, les pH enregistrés sont différents en fonction de l'eau utilisée. En effet, dans le cas de l'eau désionisée, le pH enregistré en début de test est autour de 5 et reste constant. Au contraire, lors de la saturation de l'eau minérale, le pH initialement de 7 diminue à 5,5. Dans le cas de l'eau désionisée, l'acidification due à la saturation de la solution par CO₂ n'est pas visible par pHmétrie. Initialement, cette eau a bien un pH théorique de 7. Néanmoins, étant donné qu'elle est appauvrie en ions, les moindres variations de la concentration ionique déstabilisent son pH

de manière non négligeable. Ainsi, au contact de l'air, celle-ci se sature d'acide carbonique avant le début du test ce qui explique son pH de 5 dès t_0 . Ce phénomène a moins d'effets dans le cas de l'eau minérale car les ions déjà présents en solution ont un léger effet tampon permettant de maintenir son pH à 7 au contact de l'air. Le suivi du transfert du CO_2 dans de l'eau désionisée en Réacteur à Lit Elastique serait donc plus complexe à mettre en œuvre et non retenue pour la suite. Avec pulsations des mousses, le débit de sortie varie périodiquement comme le montre la Figure 61C. Même s'il est possible d'en extraire la tendance en estimant une courbe moyenne, ceci complique l'analyse et l'exploitation des données.

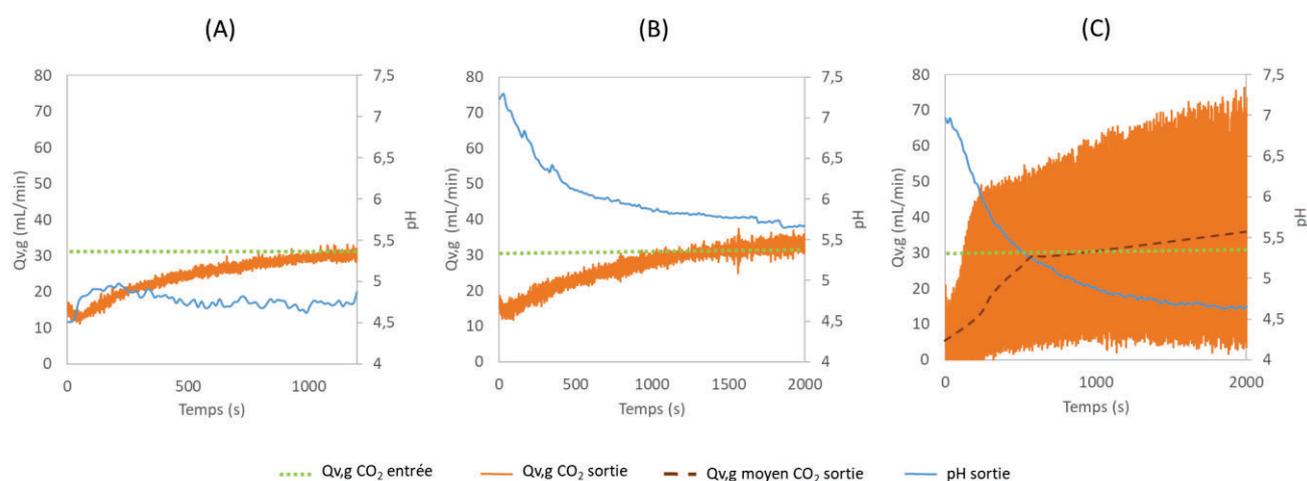


Figure 61 : Evolution du pH et du débit volumique de CO_2 mesurée en sortie du réacteur en fonction du temps par rapport au débit volumique appliqué en entrée lors de la saturation à 25 °C (A) de l'eau désionisée et (B) d'une eau minérale sans pulsation des mousses et (C) de l'eau minérale avec pulsations des mousses.

Compte tenu de ces observations, l'analyse est désormais centrée sur les données de pHmétrie lors de la saturation d'une eau minérale à pH initial de 7 avec et sans pulsations des mousses (Figure 61B et C). Sans pulsation des mousses, le pH de la solution passe de 7,2 à 5,7 en 1800 s alors que seulement 500 s sont nécessaires pour atteindre le même pH (5,7) avec les mousses pulsées et une valeur finale de 4,7 sera mesurée au bout des 1800 s. La dissolution du CO_2 gazeux est donc plus rapide et plus importante en lit pulsé qu'en lit fixe. Ceci montre déjà de manière qualitative l'apport du réacteur à lit élastique opéré en lit pulsé dans l'intensification des transferts gaz-liquide. Il est intéressant de noter que la même observation peut être faite en suivant le débit moyen en sortie de réacteur avec une

saturation en 500 s versus 1800 s selon si le lit est pulsé ou non. Cependant comme souligné, ces mesures présentent plus d'incertitudes.

La suite de l'étude consiste donc en une analyse quantitative des transferts en écoulement biphasique, c'est-à-dire avec écoulements liquide et gazeux continus via le calcul du k_La .

V.3.2.3 Calcul du coefficient de transfert gaz-liquide (k_La) en écoulement biphasique

Le coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide k_La en écoulement biphasique dans le réacteur à lit élastique (EFR) est déterminé grâce à une approche semi-empirique. La valeur du k_La en EFR obtenue avec un lit de mousse fixe (Fixed-Foam Reactor, FFR) est comparée à celle avec une mousse en cycles dynamiques de compression/détente. La concentration en CO_2 dissout CO_{2L} est calculée partir des valeurs de pH collectées lors de la saturation à 25 °C de deux eaux minérales commerciales ayant un pH initial d'environ 7.

Le bilan massique en phase liquide des espèces carbonées inorganiques dissoutes est donné par Eq. 28, avec C_{TOT} , la concentration totale en espèces carbonées. A partir de l'expression des équilibres acido-basiques donnés Eq. 25 et Eq. 26, la concentration de chacune des espèces carbonées inorganiques peut s'exprimer en fonction de la concentration en H^+ . Cette concentration en H^+ est calculée selon l'Eq. 27 à partir des mesures de pH.^{90,94}

$$C_{TOT} = CO_{2L} + HCO_3^- + CO_3^{2-} \quad \text{Eq. 28}$$

$$CO_{2L} = \frac{H^+}{H^{+2} + K_1H^+ + K_1K_2} C_{TOT} = \alpha_0 C_{TOT} \quad \text{Eq. 29}$$

$$HCO_3^- = \frac{K_1H^+}{H^{+2} + K_1H^+ + K_1K_2} C_{TOT} = \alpha_1 C_{TOT} \quad \text{Eq. 30}$$

$$CO_3^{2-} = \frac{K_1 K_2}{H^{+2} + K_1 H^+ + K_1 K_2} C_{TOT} = \alpha_2 C_{TOT} \quad \text{Eq. 31}$$

Le système incluant l'eau ainsi que l'ensemble des espèces carbonées inorganiques (CO_{2L} , HCO_3^- et CO_3^{2-}) est neutre. Tenant compte de l'électroneutralité de ce système, le bilan des charges de ce système est exprimé par l'Eq. 32 où Z est la concentration totale en espèces inertes.

$$Z = OH^- + HCO_3^- + 2 CO_3^{2-} - H^+ \quad \text{Eq. 32}$$

En remplaçant par l'expression des concentrations de chacune des espèces carbonées données Eq. 29 à Eq. 31, Z s'exprime également en fonction de C_{TOT} et K_w , (la constante thermodynamique de dissociation de l'eau) (Eq. 33, 17). Z est facilement déterminée à partir des conditions initiales (indice 0). De plus, Z étant constante au cours du temps, on peut donc en déduire C_{TOT} en fonction de la concentration en H^+ et de Z (Eq. 35).

$$K_w = OH^- \cdot H^+ = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad \text{Eq. 33}$$

$$Z = \frac{K_w}{H_0^+} + C_{TOT_0}(\alpha_{1,0} + 2\alpha_{2,0}) - H_0^+ \quad \text{Eq. 34}$$

D'où,

$$C_{TOT} = \frac{Z + H^+ - \frac{K_w}{H^+}}{(\alpha_1 + 2\alpha_2)} \quad \text{Eq. 35}$$

En reportant cette expression de C_{TOT} dans l'Eq. 29, on obtient l'expression de CO_{2L} en fonction de H^+ , en tenant compte de l'électroneutralité du milieu aqueux (Eq. 36). Le Tableau 13 récapitule les conditions initiales employées pour le calcul de CO_{2L} .

$$CO_{2L} = \alpha_1 \frac{Z + H^+ - \frac{K_w}{H^+}}{(\alpha_1 + 2\alpha_2)} \quad \text{Eq. 36}$$

Tableau 13 : pH, concentration en HCO_3^- et C_{TOT} initiaux en phase liquide dans les eaux minérales commerciales Auvergne et Montcalm.

	Auvergne	Montcalm
pH initial	7,03	6,40
HCO_3^- initial ($\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	42,3	0,85
C_{TOT} initial ($\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	50,4	1,58

Ainsi, à partir des données pH-métriques, l'évolution de CO_{2L} dans les eaux minérales commerciales Auvergne et Montcalm, avec et sans pulsations des mousses, peut être calculé et est donnée en fonction du temps Figure 62. Ces calculs sont effectués grâce à un programme Matlab® présenté Annexe 7.

Un retard de 75 s est observé en début de test durant lequel CO_{2L} est constant et égal à $CO_{2L,0}$. Ce temps de latence est le temps nécessaire au liquide pour traverser la colonne. En effet, la longueur du lit étant de 0,11 m, il faut un temps d'environ 110 s (avec une vitesse u_L de 0,001 m/s ($Q_{v,l} = 50 \text{ mL/min}$)) au liquide pour atteindre la sortie de la colonne et donc l'électrode. Puis CO_{2L} augmente jusqu'à atteindre une valeur stationnaire. Cette valeur de CO_{2L} stationnaire diffère pour chaque test. Ces valeurs sont toutes inférieures à la concentration de saturation maximale en CO_2 dissout donnée par la thermodynamique. En effet, la longueur de la colonne ne permet pas d'atteindre la concentration de saturation en CO_2 dissout donnée par la loi de Henry, soit 1320,3 mg/L avec seulement 121 cm de colonne. Dans le cas de l'eau Montcalm, la concentration en CO_2 finale est de 317 et 801 mg/L avec respectivement un lit-mousse fixe et un lit-mousse pulsé à 1 Hz. Dans le cas de l'eau d'Auvergne, la concentration en CO_2 finale est de 744 et 1003 mg/L avec respectivement un lit-mousse fixe et un lit-mousse pulsé à 1 Hz. Les quantités de CO_2 transférées dans le liquide sont doublées en première approximation en opérant un lit pulsé à 1 Hz qu'en FFR. Ces observations concordent avec les résultats quantitatifs préliminaires obtenus avec une eau minérale (Figure 61) et mettent bien en avant l'effet positif des pulsations sur le transfert.

Cependant, la solubilité du CO_2 est différente selon la composition ionique de l'eau. La concentration dissoute de CO_2 dans l'eau d'Auvergne, qui présente une concentration initiale en électrolytes élevée (résidu à sec à 180 °C de 52,5 mg/L dont 25,8 mg/L de bicarbonates), est plus élevée que celui dans l'eau Montcalm, plus pauvre (résidu à sec à 180 °C de 32 mg/L dont 5,2 mg/L de bicarbonates). L'effet de la salinité du milieu aqueux sur la solubilité du CO_2 est complexe (rôle tampon des ions présents, effet du pH initial différent selon les eaux, C_{TOT} initial, ...) et n'est pas totalement compris ici. Deux approches contradictoires sur l'effet de la salinité sont proposées dans la littérature. Certaines études reportent une diminution de la solubilité du CO_2 avec l'augmentation de la salinité.^{64,95-97} Le principal argument étant la saturation de l'interface gaz-liquide par des électrolytes inertes, limitant le passage du CO_2 d'une phase à l'autre. Le coefficient de transfert de matière en phase liquide k_L serait alors inférieur lorsque la force ionique de la solution est élevée. D'autres études contredisent cette approche et reportent l'augmentation des transferts avec la salinité.^{63,98-100} L'effet évoqué serait l'augmentation de la surface interfaciale a par limitation des phénomènes de coalescence du gaz. L'apparition de nombreuses charges à l'interface gaz-liquide serait responsable de répulsions électrostatiques permettant de maintenir une bonne dispersion du gaz dans le liquide. Al-Hindi et Azizi arrivent à un consensus en démontrant l'existence d'une salinité critique. Cette valeur seuil serait la concentration électrolytique pour laquelle le $k_L a$ est minimal.^{94,101}

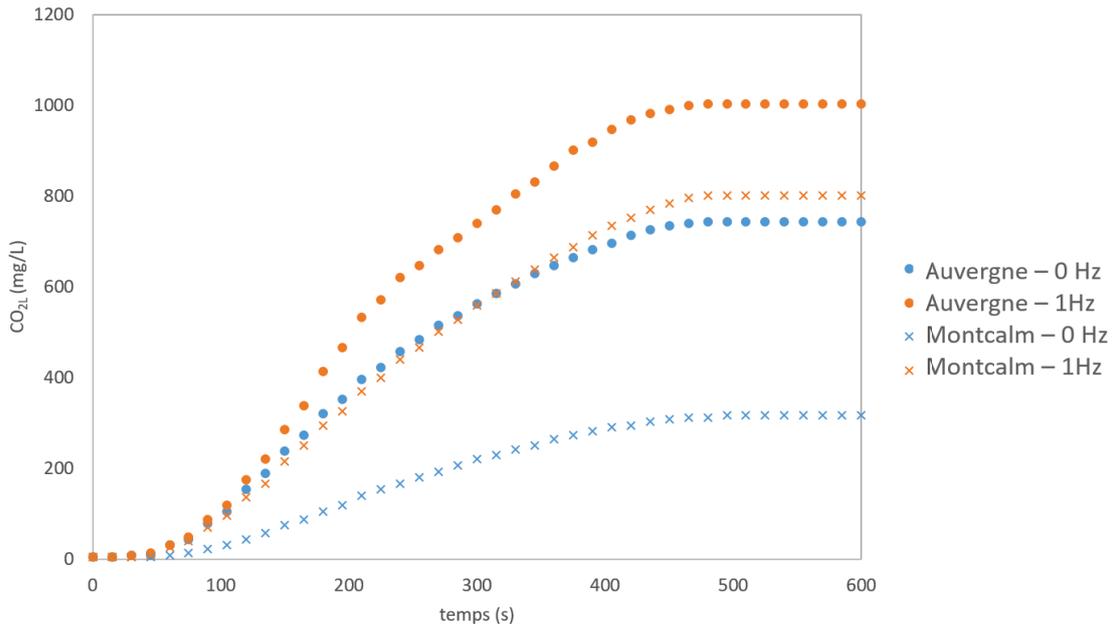


Figure 62 : Evolutions de la concentration CO_2 dissout CO_{2L} lors du transfert à 25 °C du CO_2 gazeux dans les eaux minérales commerciales Grand Barbier Auvergne et Montcalm en EFR, avec cycles de compression/détente des mousses à 1 Hz ou en mode FFR (0 Hz). Ces Résultats sont obtenus avec un débit de gaz de 60 mL/min et un débit liquide de 50 mL/min.

A partir de ces données expérimentales, le $k_L a$ peut être déterminé à partir d'un système classique d'équations aux dérivées partielles (EDP) permettant de décrire l'écoulement gaz-liquide à travers un lit de mousses fixes ou flexibles. Le modèle est établi tenant compte des hypothèses suivantes : (i) L'écoulement est de type piston le long de l'axe z ; (ii) Les paramètres physiques sont constants selon l'axe z ; (iii) les longueurs caractéristiques de la mousse ($< 2500 \mu m$) sont considérées comme étant suffisamment faibles comparées aux dimensions du système. Les écoulements du gaz et du liquide peuvent alors être décrits selon deux fonctions continues ; (iv) La dissipation visqueuse et les forces de pressions peuvent être négligées. Aucune réaction chimique n'est considérée en phase liquide. Les EDP sont alors déterminées par bilan de matière sur le gaz et le liquide données Eq. 37 et Eq. 38 respectivement.

$$\frac{\partial \varepsilon_G CO_{2G}}{\partial t} = D_{axG} \frac{\partial^2 CO_{2G}}{\partial z^2} - \frac{u_G \partial CO_{2G}}{\partial z} + k_L a \left(CO_{2L} - \frac{CO_{2G}}{H_e} \right) \quad \text{Eq. 37}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_L CO_{2L}}{\partial t} = D_{axL} \frac{\partial^2 CO_{2L}}{\partial z^2} - \frac{u_L \partial CO_{2L}}{\partial z} + k_L a \left(\frac{CO_{2G}}{H_e} - CO_{2L} \right) \quad \text{Eq. 38}$$

Où CO_{2G} et CO_{2L} sont les concentrations en CO_2 dans le gaz et dans le liquide respectivement. Ce système est résolu avec les conditions aux limites suivantes :

$$\text{À } t = 0 \rightarrow CO_{2L,G} = 0$$

$$\text{À } z = 0 \rightarrow CO_{2L,G} \Big|_{z=0^-} = CO_{2L,G} \Big|_{z=0^+} - \frac{D_{axL,G}}{u_{L,G}} \frac{\partial CO_{2L,G}}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

$$\text{Avec } CO_{2G} \Big|_{z=0^-} = \frac{P_{CO_2}}{RT}, CO_{2L} \Big|_{z=0^-} = 0$$

$$\text{At } z = L \rightarrow \frac{\partial CO_{2L,G}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

Avec:

$$z = L(t)\Delta x \text{ avec } L(t) = L_0(1 - \tau(t)) \quad \text{Eq. 39}$$

$$\text{Et } \begin{cases} \varepsilon_0 = \varepsilon_{G0} + \varepsilon_{L0} \\ \varepsilon(t) = \varepsilon_{G(t)} + \varepsilon_{L(t)} \end{cases} \rightarrow (1 - \varepsilon(t)) = \frac{(1 - \varepsilon_0)}{(1 - \tau(t))} \quad \text{Eq. 40}$$

La porosité totale ε du lit est une constante lorsque l'EFR est opéré avec un lit-mousse fixe. Cette porosité est définie comme étant la somme de la fraction de volume occupée par le liquide ε_L et celle occupée par le gaz ε_G ($\varepsilon = \varepsilon_L + \varepsilon_G$). Généralement, la répartition du gaz et du liquide est considérée comme constante au cours du temps pour une morphologie de lit donnée et des conditions opératoires établies et stables. Pour la technologie EFR avec des pulsations appliquées au lit-mousse, certains paramètres deviennent dynamiques tels que le volume effectif occupé par les fluides, la tortuosité et la porosité. Le taux de compression $\tau(t)$ et la porosité totale $\varepsilon(t)$ varient donc en fonction du temps ce qui complexifie grandement la résolution numérique du système EDP. Ce système EDP (Eq. 37 et Eq. 38) est développé au laboratoire et est en cours d'optimisation. Afin de ne pas rendre difficile la lecture de cette partie et étant donné que ce travail n'a pas été effectué dans le cadre de cette thèse, on ne développera pas ici les techniques de simulation de ce modèle.

Dans nos travaux nous avons utilisé une approche simplifiée pour estimer le $k_L a$. Effectivement, il est connu qu'un système périodique (ou pseudo-stationnaire) peut dans certaines conditions être approché par un modèle asymptotique.¹⁰² Cette approche simplificatrice des phénomènes transitoires a été validée au laboratoire à partir du modèle complexe décrit par Eq. 37 et Eq. 38 (c. f. Annexe 8).

Il s'agit de calculer la porosité moyenne $\bar{\varepsilon}$ ainsi que le taux de compression moyen $\bar{\tau}$ lorsque les mousses sont pulsées à haute fréquence. La porosité moyenne du lit et le taux de compression moyen s'exprime alors en fonction de l'intégrale bornée et normée sur une période T (Eq. 41 et Eq. 42). La répartition du liquide ε_L et du gaz ε_G est alors donnée par ces valeurs moyennes de la porosité. Dans ce travail nous considérons que ε_G est constante et égale à 0,02.¹¹ Autrement dit, seule ε_L est censée varier avec l'EFR. La longueur totale H du lit-mousse peut être considérée comme constante et est donnée par l'Eq. 43. Le Tableau 14 récapitule les valeurs numériques des paramètres caractéristiques du lit.

$$\bar{\varepsilon} = 1 - \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \tau(t)} dt \quad \text{Eq. 41}$$

$$\bar{\tau} = 1 - \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \bar{\varepsilon}} \quad \text{Eq. 42}$$

$$\bar{H} = 2L_{max}(1 - \bar{\tau}) \quad \text{Eq. 43}$$

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des paramètres morphologiques du réacteur à lit élastique.

Symbole	Paramètre	Valeur
H	Hauteur totale du lit (m)	0,11
L_{max}	Longueur maximale d'une mousse (m)	0,09
ε_o	Porosité maximale d'une mousse	0,97
τ	Taux de compression en lit fixe	0,4
ε	Porosité en lit fixe	0,95
ε_L	Porosité liquide en lit fixe	0,93
ε_G	Porosité gaz en lit fixe	0,02
$\bar{\tau}$	Taux de compression moyen en lit flexible	0,553
$\bar{\varepsilon}$	Porosité moyenne en lit flexible	0,933
$\bar{\varepsilon}_L$	Porosité liquide moyenne en lit flexible	0,913
$\bar{\varepsilon}_G$	Porosité gaz moyenne en lit flexible	0,02

Basé sur ces valeurs moyennes constantes, le système EDP (Eq. 37 et Eq. 38) est réduit à un système classique d'EDP décrivant un écoulement bi-phasique dans un lit-mousse fixe. En régime stationnaire, il est alors possible d'estimer simplement le $k_L a$ avec la relation suivante.^{9,10,103}

$$k_L a = \ln \left(\frac{\frac{CO_{2G}^i RT}{H_e} - CO_{2L}^i}{\frac{CO_{2G}^o RT}{H_e} - CO_{2L}^o} \right) \left(\frac{RT}{u_G H_e} + \frac{1}{u_L} \right)^{-1} \left(\frac{1}{\varepsilon_L Z} \right) \quad Eq. 44$$

Connaissant les concentrations en CO₂ en phase liquide en sortie CO_{2L}^o (C. f. Figure 62), le $k_L a$ avec et sans pulsation des mousses est déterminé à partir de l'Eq. 44. La concentration en CO₂ dans le gaz en sortie de réacteur CO_{2G}^o est déterminée par bilan massique global à partir de la concentration du gaz en entrée du réacteur CO_{2G}^i , égale à 0,04 mol/L (Eq. 45).

$$CO_{2G}^o = CO_{2G}^i + \frac{u_L}{u_G} (CO_{2L}^i - CO_{2L}^o) \quad Eq. 45$$

Les valeurs de $k_L a$ calculées pour l'eau d'Auvergne et Montcalm en lit fixe et en lit flexible sont reportées Tableau 15. Comme attendu, le $k_L a$ calculé pour l'eau Auvergne est supérieur au $k_L a$ obtenu avec l'eau Montcalm. En effet, la solubilité du CO_2 pourrait dépendre de la salinité de la phase aqueuse (c. f. Figure 62). Dans le cas de l'eau Auvergne, le modèle adopté ne permet pas de calculer de manière précise le $k_L a$ en EFR avec un lit-mousse pulsé. Une possible explication serait des valeurs de concentration en CO_2 en phase liquide trop proches voire supérieures aux valeurs théoriques de saturation. Dans le cas de l'eau Montcalm, les transferts gaz-liquide sont multipliés par 9 lorsque l'EFR est en lit-mousse pulsé comparé au lit-mousse fixe.

Tableau 15 : Valeurs de $k_L a$ calculées pour le transfert du CO_2 dans des eaux minérales commerciales en EFR avec une mousse fixe ou une mousse pulsée pour des vitesses spatiales en phases gaz u_G et liquide u_L de 0,0012 et 0,0010 m/s respectivement.

	Auvergne	Montcalm
Lit fixe (0 Hz)	0,013	0,003
Lit Pulsé (1 Hz)	> 0,035	0,027

La caractérisation des transferts a également été effectuée dans une eau minérale commerciale Cristaline® à pH initial de 7,5 et dans une solution tamponnée de TRIS à une concentration de 20 mM et pH 8. La Figure 63 présente le diagramme d'évolution du rapport entre le $k_L a$ estimé en lit-mousse flexible et celui en lit-mousse fixe (c'est-à-dire $\frac{k_{La} flexible}{k_{La} fixe}$) en fonction du nombre de Reynolds en phase liquide pour différentes conditions opératoires.¹¹ Le Reynolds est défini Eq. 46 où ρ et μ sont, respectivement, la masse volumique et la viscosité de l'eau à 25 °C ; et φ est la taille moyenne des cellules de la mousse égale à 2500 μm .

$$Re_L = \frac{\rho \varphi u_L}{\mu} \quad \text{Eq. 46}$$

L'impact des pulsations à 1 Hz sur le transfert gaz-liquide est plus significatif à faible Reynolds liquide. À un Re_L de 0,5, pour une vitesse liquide de $2 \cdot 10^{-4} m \cdot s^{-1}$, les transferts sont multipliés par 18 contre 2 à un Re_L de 5 ($u_L = 0,002 m \cdot s^{-1}$). On peut donc en déduire que l'effet des cycles de compression/detente sur le transfert de matière sont seulement du

premier ordre par rapport à la convection pour les faibles Reynolds. En effet, il est bien connu que le $k_L a$ augmente avec la vitesse du liquide et que donc à vitesse spatiale élevée, l'effet de la convection sur le transfert de matière est prépondérant. Par ailleurs, les résultats obtenus avec une autre eau minérale, Montcalm®, à Re_L intermédiaire de 3, sont cohérents avec ceux observés avec l'eau Cristaline®. Comparé aux rapports de $\frac{k_{La} flexible}{k_{La} fixe}$ obtenus avec des eaux minérales, ceux obtenus avec une solution aqueuse tamponnée sont inférieures (entre 2 et 5) et semblent constants quel que soit le Reynolds. Cela s'explique par l'effet tampon plus important de ces solutions limitant les variations de pH lors de l'hydratation du CO_2 . Ces résultats ont été obtenus lors d'une étude préliminaire, avant l'optimisation du montage expérimental de l'EFR. Néanmoins, ils permettent d'estimer une tendance dans l'impact des pulsations sur les transferts en fonction de la vitesse spatiale du liquide.

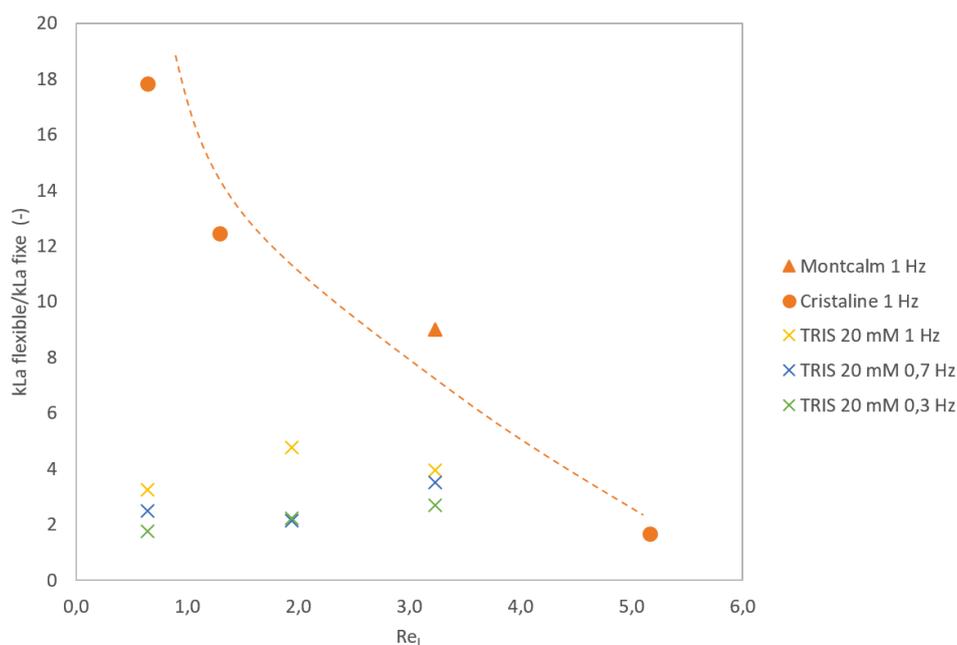


Figure 63 : Diagramme d'évolution du rapport entre le k_{La} calculé en EFR avec lit-mousse pulsé « k_{La} flexible » et le k_{La} calculé avec un lit-mousse fixe « k_{La} fixe » en fonction du Reynolds liquide Re_L dans des eaux minérales commerciales (Montcalm® et Cristaline®) et dans une solution tamponnée TRIS à 20 mM. La courbe en pointillés indique une tendance d'évolution de $k_{La} flexible / k_{La} fixe$ en fonction de Re_L .

Le gain éventuel apporté par la technologie EFR avec un lit-mousse flexible sur les dépenses d'investissements (Capital Expenditure, CAPEX) pour un procédé gaz-liquide est estimée à partir des données obtenues avec l'eau Montcalm. La longueur équivalente $H_{eq,N}$ de l'EFR

avec un lit-mousse fixe nécessaire pour obtenir la même quantité de CO₂ dissout en sortie de colonne qu'avec un lit-mousse flexible (à savoir autour de 800 mg/litre) est calculée. Pour se faire, les CO_{2L} théoriques en sortie sont calculées pour différentes longueurs de colonne de mousse fixe à partir de la corrélation Eq. 44. Le gain sur CAPEX dépend de N , le nombre nécessaire d'unités EFR en lit-mousse fixe à placer en série pour atteindre les CO_{2L} mesurées en lit de mousses flexibles. La relation entre $H_{\dot{e}q,N}$ et N où L_{max} est égal à 0,09 m et τ est égal à 0,4 est donnée Eq. 47 et découle de l'Eq. 42.

$$H_{\dot{e}q,N} = NL_{max}(1 - \tau) \quad \text{Eq. 47}$$

La Figure 64A présente l'évolution des concentrations CO_{2L} en sortie du réacteur pour différentes valeurs de N . Lorsque $N = 2$, l'évolution des concentrations en CO₂ dans le liquide est celle mesurée précédemment en lit-mousse fixe sous la notation « Montcalm 0 Hz » (c. f. Figure 62 et Eq. 42). Lorsque N augmente avec un $k_L a$ constant = $k_L a$ fixe = 0,003 s⁻¹, la concentration en CO_{2L} augmente également. Ainsi, pour obtenir la même concentration en sortie CO_{2L} que celle obtenue avec l'EFR en lit-mousse flexible ($k_L a = 0,027$ s⁻¹) avec un lit-mousse fixe, N doit être égal à 12, soit 6 unités d'EFR lit-mousse fixe en série (Figure 64B). Le CAPEX est donc divisé par 6 en opérant avec l'EFR en lit-mousse flexible.

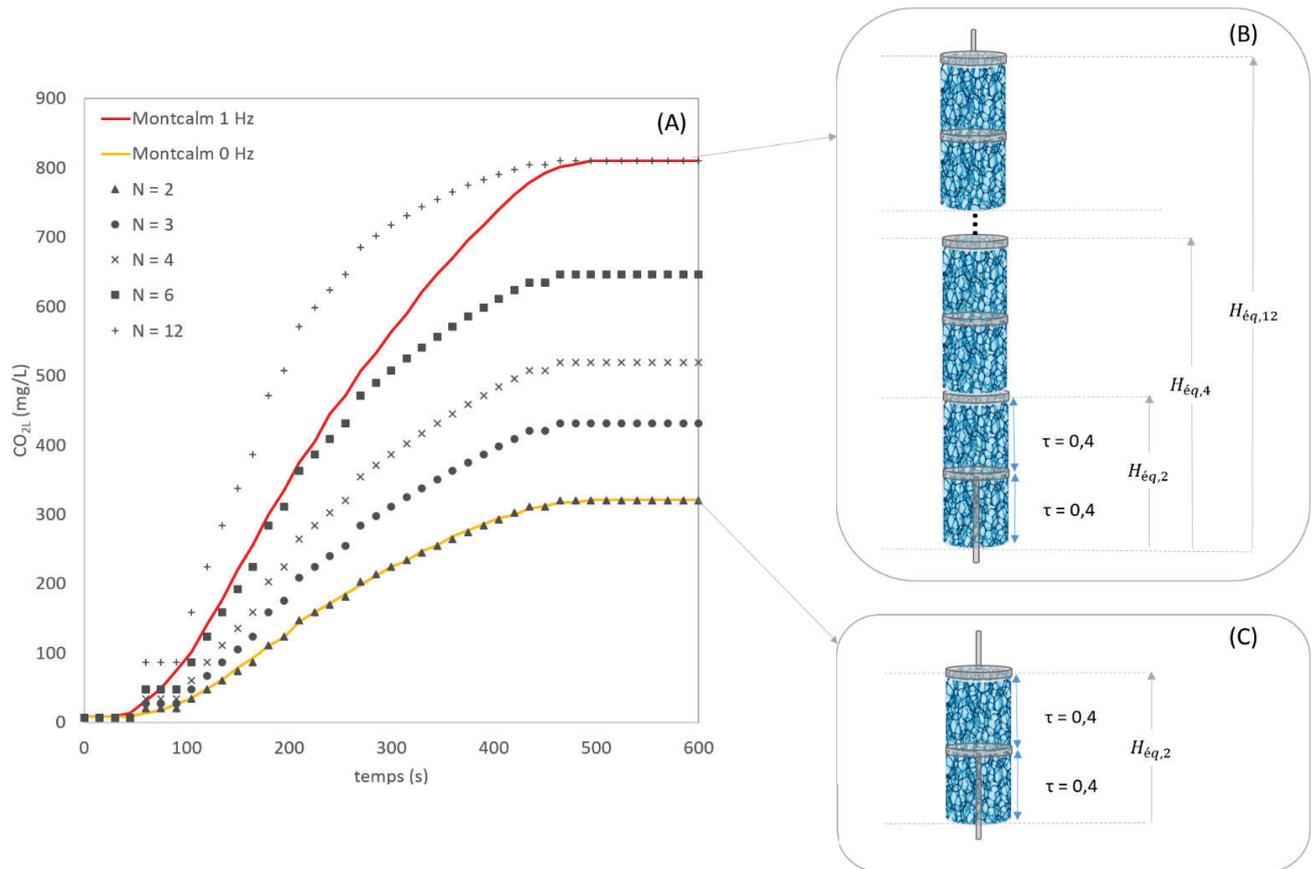


Figure 64 : (A) Evolution des concentrations en CO₂ dans le liquide (eau Montcalm) estimées ou mesurées en sortie du réacteur avec l'EFR en lit-mousses fixe en fonction du nombre N d'EFR lit-mousses fixe en série. Schéma de la configuration de l'EFR lit-mousse fixe avec (B) N = 12 et (C) N = 2 (mesure actuelle sur le pilote).

Le Tableau 16 reporte les valeurs de $k_{L,a}$ disponibles dans la littérature pour différentes technologies de contacteurs. Les $k_{L,a}$ calculés pour l'EFR opéré en lit fixe ou pulsé sont supérieurs à ceux de certaines colonnes à bulles et CSTR reportés avec des vitesses spatiales dix fois inférieures à celles de colonne à bulles. Comparé au TBR reporté par Evren et co-auteurs, l'EFR avec un lit de mousse fixe présente un $k_{L,a}$ proche avec des débits volumiques 100 fois inférieurs. Opéré en lit-mousse flexible, les transferts gaz-liquide en EFR sont supérieurs à ceux observés en TBR. Les $k_{L,a}$ estimés pour l'EFR en lit-mousse fixe sont du même ordre que ceux déjà publiés dans les mêmes conditions opératoires. Les $k_{L,a}$ sont 10 fois plus élevés avec l'EFR en lit-mousse flexible comparé à ceux reportés pour un lit de mousse fixe.

Tableau 16 : Récapitulatif des valeurs de $k_{l,a}$ reportées dans la littérature pour différents types de contacteurs.

Contacteur	Conditions	Méthode de mesure	$k_{l,a}$ (s^{-1})	Référence
Colonne à bulle	$0,003 < u_G < 0,045$ m/s $0 < u_L < 0,011$ m/s	Conductimétrie	$0,005 - 0,02$	104
Colonne à bulle	$0,008 < u_G < 0,02$ m/s $Q_{v,l} = 416$ mL/min	Bilan de matière	$0,0002 - 0,0004$	68
CSTR	$0,0001 < u_G < 0,007$ m/s	Conductimétrie	$0,004 - 0,025$	105
CSTR	$15 - 40$ °C; 150 – 600 rpm $200 < Q_{v,g} < 2000$ mL/min	pHmétrie	$0,006 - 0,033$	64
TBR	$3600 < Q_{v,g} < 6000$ mL/min $4800 < Q_{v,l} < 9000$ mL/min	Electrode CO ₂	$0,012 - 0,013$	71
Mélangeur statique	$0,1 < u_G < 8$ m/s $0,1 < u_L < 0,6$ m/s	pHmétrie, titrimétrie, électrode CO ₂	$0,05 - 0,8$	92
FFR	Mousse métallique 20 PPI $0 < u_G < 0,085$ m/s $0,0013 < u_L < 0,0039$ m/s Co-courant downflow	Désorption O ₂	$0,0036 - 0,01$	10
EFR lit fixe	Mousse Polyuréthane 20 PPI $u_G = 0,0012$ m/s $u_L = 0,001$ m/s Co-courant upflow	pHmétrie	0,003	Ce travail
EFR lit pulsé	Mousse Polyuréthane 20 PPI $u_G = 0,0012$ m/s $u_L = 0,001$ m/s Co-courant upflow	pHmétrie	0,027	Ce travail

V.3.3 Hydratation enzymatique du CO₂ en réacteur à lit élastique

Au paragraphe précédent il a été mise en évidence l'intensification du transfert de CO₂ en phase aqueuse avec la technologie EFR lorsque le lit-mousse est mis en cycles de compression-détente. Dans cette section, le réacteur à lit élastique (EFR) est testé pour l'hydratation enzymatique du CO₂ à 25 °C. Cette réaction peut être catalysée par les Anhydrases Carboniques (AC), une hydratase présentant un TOF très élevé. L'AC étant une enzyme très réactive, la vitesse intrinsèque de réaction peut être élevée. Les phénomènes de transfert de matière sont alors limitants d'où la nécessité de les optimiser.

Les tests d'activité des ACB supportées sur ces mousses se sont révélés non concluants. Par conséquent, l'hydratation enzymatique du CO₂ est testée en EFR en présence d'ACB libres en solution et d'une OCPUF brute employée comme un contacteur gaz-liquide flexible. La Figure 65 présente l'évolution du pH lors de l'hydratation du CO₂ en tampon phosphate mis en recirculation dans l'EFR avec un débit de 80 mL/min, et des cycles avec une fréquence de 1Hz et un débit de gaz de 30 mL/min. Le test est effectué avec et sans ACB afin de mettre en avant l'effet des enzymes.

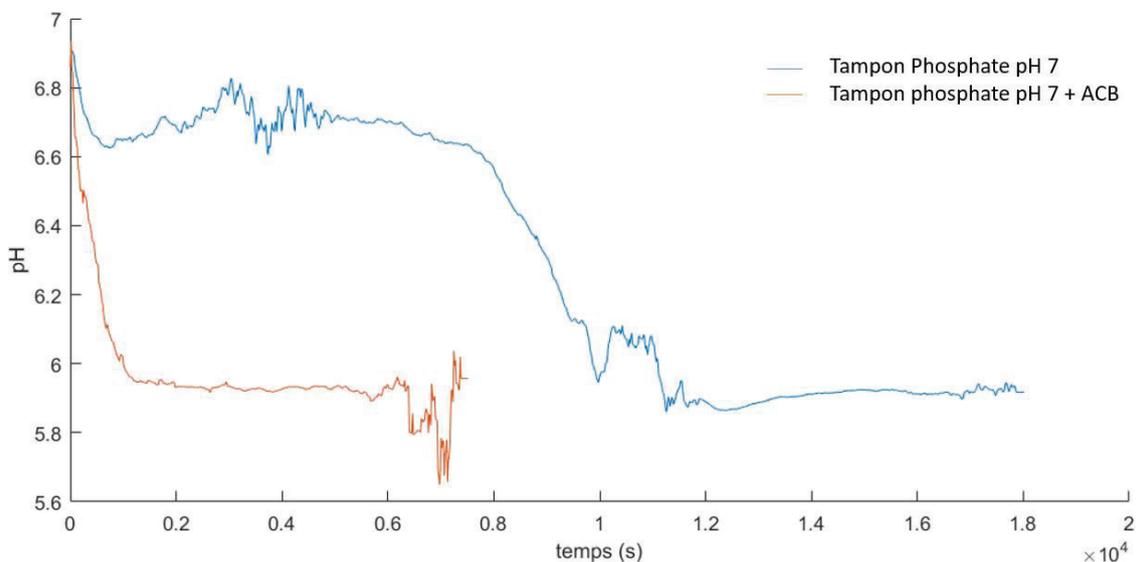


Figure 65 : Evolution du pH en fonction du temps lors de l'hydratation du CO₂ en EFR mis en pulsation à une fréquence de 1 Hz, dans un tampon phosphate à pH 7 avec ou sans ACB (0,25 g/L).

En l'absence d'ACB, le pH initialement de 7 diminue légèrement et se stabilise à un pH de 6,6 au bout de 10 min et pendant 2 h. En effet, la dissolution du CO₂ est effectuée dans une

solution tamponnée de phosphate de sodium à une concentration de 50 mM. Comme vu précédemment, le pouvoir tampon de cette solution est très important et est responsable de la stabilisation durable du pH lors de la production d'un acide fort tel que H^+ . Puis une chute du pH est observée au bout de 2 h 30, lorsque les quantités d' H^+ deviennent significatives par rapport au pouvoir tampon de la solution. En présence d'enzymes, le pH diminue immédiatement. L'application de pulsation de la mousse à 1 Hz ne semble pas perturber l'action des enzymes puisque pH diminue à 5,9 en environ 20 min. Cela signifie que le CO_{2L} est bien consommé par les enzymes et par conséquent cela implique une force motrice qui favorise la dissolution du CO_2 . Celles-ci génèrent une quantité significative d'ion H^+ pour provoquer une variation du pH. Il serait néanmoins intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus avec un lit-mousse fixe afin de mettre en avant le gain apporté par le lit à mousse flexible sur la réaction. Ces tests étaient initialement prévus pendant la période de confinement.

V.3.4 Nouvelle stratégie de contrôle d'une réaction catalytique en Réacteur à Lit Élastique

L'apport des mousses à cellule ouverte en polyuréthane en génie des procédés réside dans leurs propriétés élastiques. En effet, la nature élastomère de ce support permet la modification *in situ* de la morphologie du lit catalytique durant la réaction. La longueur du lit et sa porosité peuvent être des paramètres variables, en plus des variables d'entrées classiques du procédé telles que le débit, la concentration en réactif, la température ou la pression. Dans la section précédente, l'intensification des transferts de matière en écoulements bi-phasiques a été démontrée à iso-temps de séjour lorsque des cycles de compressions et détentes sont appliqués à un lot de mousse avec un système périodique en opposition de phase. Dans cette section, l'influence de la morphologie de la mousse sur la réaction d'hydrolyse catalytique du NaBH_4 en Réacteur à Lit Élastique (EFR) est étudiée. Une mousse fonctionnalisée par dépôt de cobalt est donc testée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre III. La compression de la mousse est modifiée de manière non périodique au court de la réaction et l'impact sur la production d'hydrogène est mesuré. Ces tests préliminaires étant effectués à débit liquide nul et sans pulsation de la mousse (ou autre agitation), une première étape consiste donc à vérifier que la diffusivité moléculaire des réactifs en phase liquide est suffisante.

Un échantillon de mousse en polyuréthane (220,5 mg) fonctionnalisé par dépôt de polydopamine et activé par dépôt de particules de cobalt est préparé selon la méthode détaillée au Chapitre III. La masse de cobalt sur OCPUF@PDA/Fe@Co est estimée à 4,83 mg. La production d' H_2 à 20 °C par hydrolyse d'une solution de NaBH_4 stabilisée à pH basique (Redubore2020) dans un erlenmeyer de 200 mL est mesurée en présence de cette mousse, avec et sans agitation magnétique. Les volumes cumulés normalisés d'hydrogène produit en fonction du temps, présentés Figure 66, sont comparés à ceux obtenus pour la même réaction sans arrêt de l'agitation (témoin). Comme attendu, les résultats montrent une augmentation des volumes cumulés d'hydrogène produit en présence d'une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co contrairement à ceux obtenus en l'absence de cobalt (blanc). En présence de OCPUF@PDA/Fe@Co, l'évolution des quantités d'hydrogène produites durant le test d'agitation est similaire à celle observée pour le témoin, avec agitation magnétique continue. Durant ce test, l'agitation magnétique est coupée durant 10 min et aucune diminution ou arrêt de la production d'hydrogène n'est observé. Les constantes de vitesse

apparentes de réaction estimées lors du test d'agitation et pour le témoin sont de 0,15 et 0,13 mmol/min respectivement. Cela montre que la diffusivité seule du NaBH_4 en solution liquide vers le solide est suffisante dans ces conditions pour assurer la réaction.

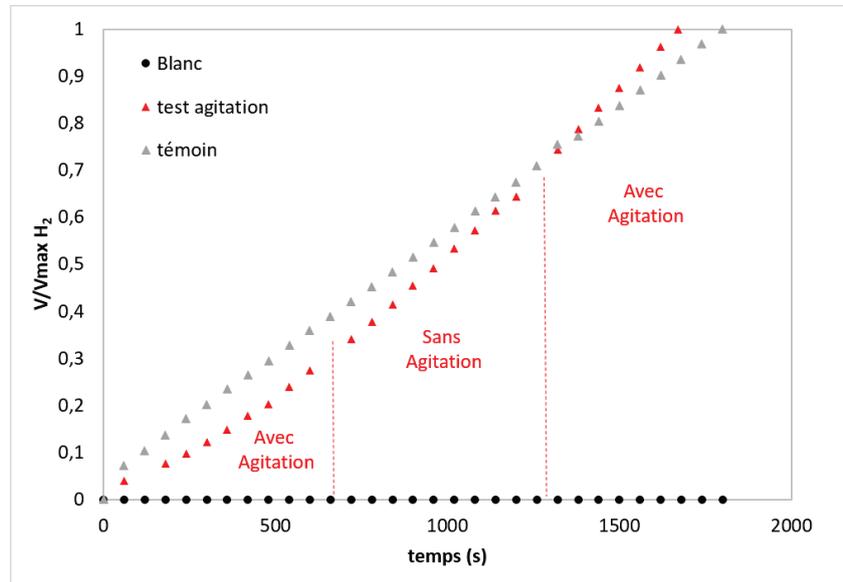


Figure 66 : Evolution des volumes cumulés normalisés d'hydrogène produit par hydrolyse de Redubore2020 (0,1 M) à 20 °C en fonction du temps en l'absence de catalyseur (Blanc) et en présence de OCPUF@PDA/Fe@Co durant le test d'agitation ou avec agitation magnétique continue (témoin).

Par la suite, une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co sera testée six fois pour l'hydrolyse catalytique d'une solution de NaBH_4 alcaline stable (150 mL) à 20 °C avec la technologie EFR. Les tests sont réalisés en réacteur EFR dans lequel le taux de compression de la mousse τ est varié lors de la réaction. Lors de chaque test, la réaction est suivie par mesure du débit sortant en H_2 gazeux. La conversion en NaBH_4 notée $X(\text{NaBH}_4)$ est déduite des volumes d'hydrogène produits calculés par intégration des courbes de débit d' H_2 en fonction du temps. Initialement, la mousse a une masse de cobalt estimée à 17 mg par pesée pour une masse totale de 1717 mg.

La Figure 67 présente les résultats obtenus pour les trois premiers tests. Durant le Test 1 (Figure 67A), la production d'hydrogène démarre à un débit de 13 mL/min avec une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co comprimée à 84%. Le débit d'hydrogène produit diminue rapidement et atteint 9 mL/min au bout de 10 min. La détente de la mousse à un τ de 33% cause une augmentation du débit de production qui revient à sa valeur initiale. La seconde détente de la mousse à 0% ne semble pas avoir d'effet notable sur le débit de production d' H_2 suite à la

première détente à 33%. Néanmoins, on observe l'apparition de deux pics de débit d' H_2 à 20 min lors de la détente de la mousse et à 30 min au moment de sa compression. Ce phénomène pourrait être dû à la libération de bulles de gaz piégées dans les cellules de la mousse et libérées lorsque qu'elle est mise en mouvement. Suite à la compression de la mousse à 33%, une diminution progressive du débit d'hydrogène généré est observée. Celui-ci passe de 13 mL/min à 10 mL/min en 20 min. La seconde compression de la mousse à 84% provoque la chute immédiate du débit de production à 4 mL/min et sa détente à 33% cause le rétablissement du débit à 10 mL/min. Le débit d'hydrogène produit diminue continuellement malgré la détente de la mousse à 0% de compression. Cette diminution en fin de test peut être expliquée par l'épuisement de la réaction. Au vu de ce premier test, il semble donc possible de contrôler facilement la réaction avec τ .

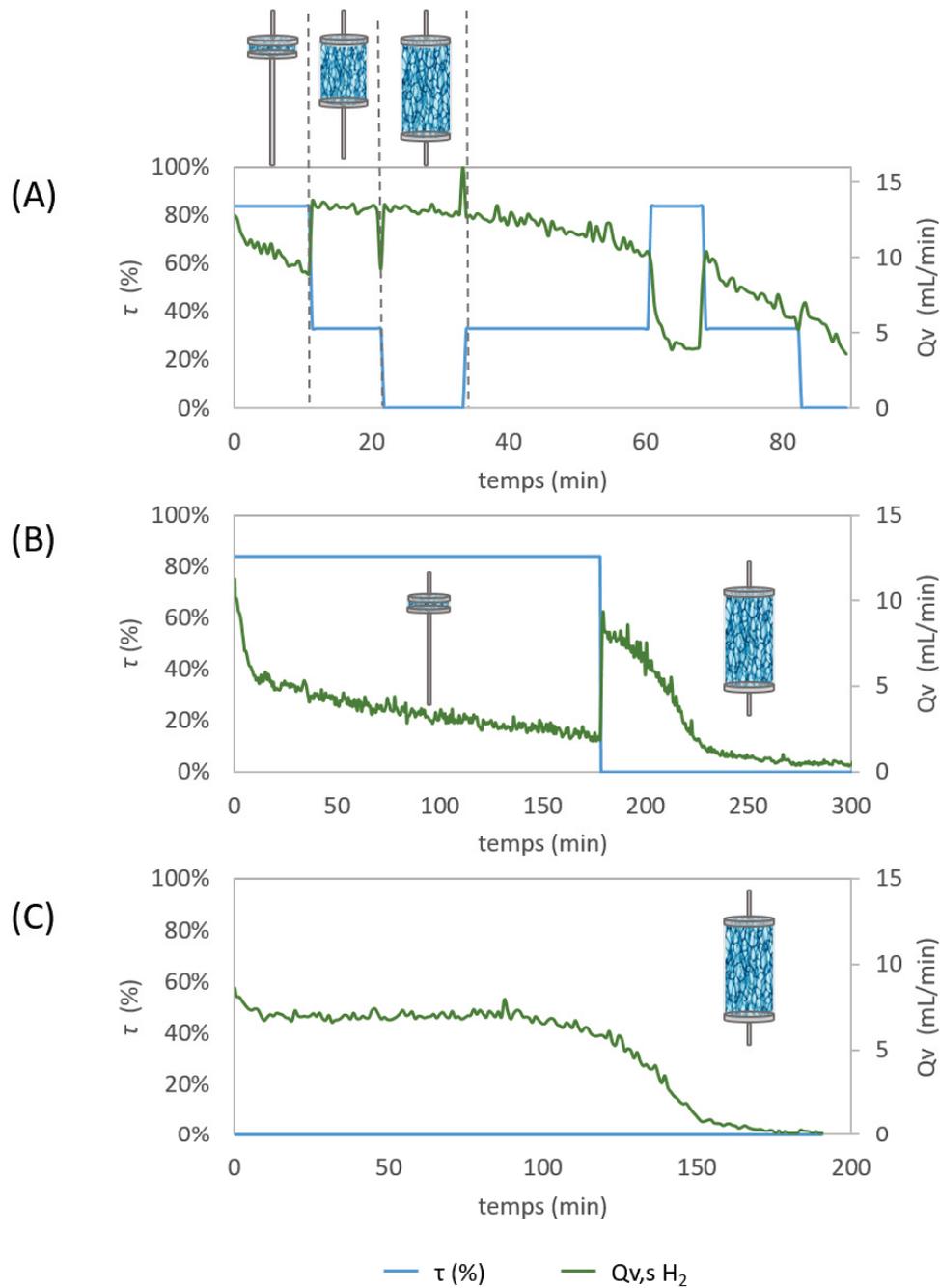


Figure 67 : Evolution du débit d'hydrogène produit $Q_{v,s} \text{H}_2$ et de la conversion $X(\text{NaBH}_4)$ en fonction du temps avec le taux de compression de la mousse τ lors de l'hydrolyse catalytique en EFR d'une solution alcaline stable de NaBH_4 (A) Test 1, (B) Test 2 et (C) Test 3.

Les Test 2 (Figure 67B) et 3 (Figure 67C) appuient les résultats observés au Test 1. Durant le Test 2 présenté Figure 67B, la mousse catalytique est maintenue à un τ de 84% durant la moitié du test. Durant cette phase, on observe d'abord une chute brutale du débit de H_2 . Le débit de production est divisé par deux durant les dix premières minutes de test. Une diminution du débit moins brutale est également observée au début du Test 1 lorsque la mousse est comprimée à 84%. Le débit d'hydrogène diminue ensuite de manière linéaire et

est divisé par deux au bout de 3 h. Une détente complète de la mousse permet de relancer la production d'hydrogène. En effet, le débit d'hydrogène passe de 2 à 8 mL/min instantanément lorsque le τ passe à 0%. Cela peut être expliqué par l'effet combiné de la libération du gaz piégé dans la mousse ainsi qu'une meilleure accessibilité des sites actifs par augmentation du volume et de la porosité de la mousse. L'évolution du débit observé lorsque la mousse est maintenue à 0% de compression est très différente de celle enregistrée lorsque la mousse reste à 84% de compression. En effet, le Test 3 présenté Figure 67C montre que le débit se maintient à 7 mL/min lorsque la mousse est complètement détendue et ne diminue progressivement qu'au bout de 100 min.

Cela se traduit par une vitesse apparente de réaction plus élevée lorsque la mousse est complètement détendue comme le montre la Figure 70. Les courbes d'évolution de $X(\text{NaBH}_4)$ en fonction du temps y sont présentées. La réaction semble suivre une cinétique d'ordre 1. $X(\text{NaBH}_4)$ augmente de manière quasi linéaire puis atteint une valeur maximale autour de 70%. Ainsi, la conversion maximale est atteinte au bout de 140 min lorsque la mousse est complètement détendue (Test 3) alors que seul 50% du NaBH_4 est converti lorsque la mousse est maintenue à un τ de 84% (Test 2). La vitesse de conversion augmente et semble être rétablie en fin de Test 2 une fois que la mousse est détendue.

Ces premiers tests montrent bien l'influence de la compression de la mousse catalytique sur la réaction. Il semble bien qu'à iso-masse de catalyseur, une compression de la mousse provoque un ralentissement de la réaction et qu'une détente contribue au rétablissement de sa vitesse apparente initiale. En effet, en détendant la mousse, le volume de mousse ainsi que sa porosité augmentent. Ceci se traduit par l'augmentation de la taille des cellules occupées par le liquide et par conséquent, une meilleure accessibilité des sites actifs par le réactif. Ces tests révèlent également que la mise en mouvement de la mousse lors des phases de détente et compression permet de libérer le gaz piégé dans les cellules de la mousse (observé au cours des expériences mais non mesuré ici).

Ces résultats déjà observés lors du Test 1 sont confirmés par le Test 6 dont les débits d'hydrogène sont présentés Figure 68. La mousse est maintenue à une compression de 84% avec des phases de pulses intermittents puis celle-ci est détendue à 0% en fin de test. Des pics de libération d'hydrogène sont observés à chaque phase de pulsations. En dehors de ces

phases, l'évolution globale des débits d'hydrogène produits est similaire à celle observée durant le Test 2 dont le scénario est proche. Par conséquent, l'évolution de la conversion donnée Figure 70 des Tests 2 et 6 sont également similaires. On note néanmoins une diminution de l'activité de la mousse suite aux multiples recyclages. Une mauvaise désorption des produits (gazeux ou solide) de la surface du catalyseur peut être une problématique à l'origine de désactivation ou d'accessibilité des réactifs. La mise en œuvre de cette technique peut donc être intéressante afin de faciliter l'accès du réactif au catalyseur.

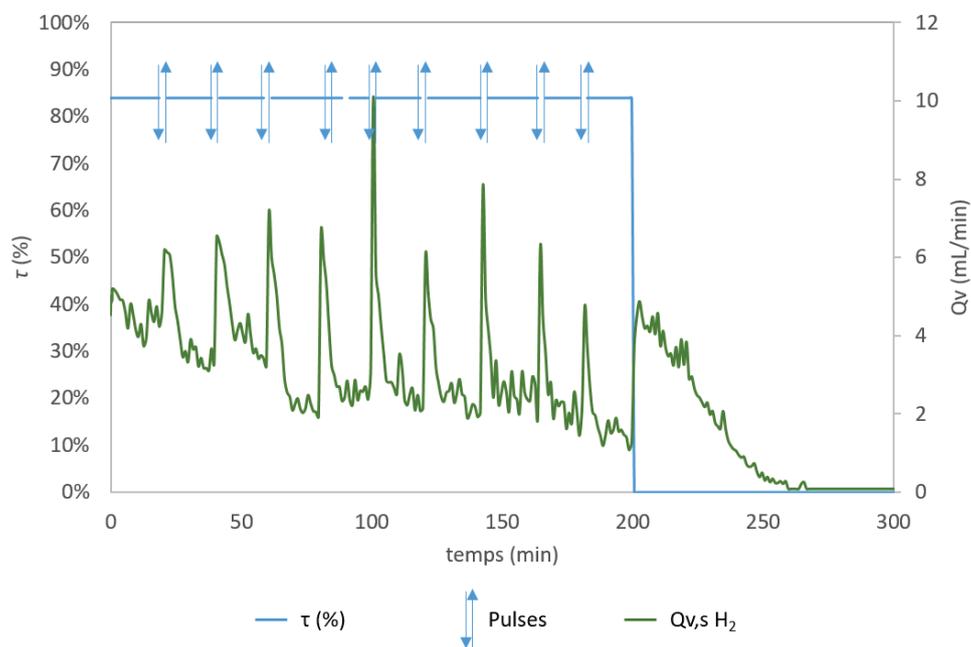


Figure 68 : Evolution du débit de production d' H_2 par hydrolyse catalytique d'une solution alcaline stable de $NaBH_4$ en EFR en présence d'une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co comprimée à 84% avec cycles de pulsations intermittents puis détendue à 0% (Test 6).

L'effet d'une variation périodique du taux de compression de la mousse sur la réaction est alors étudié lors du Test 4. Des cycles de compression et détente sont appliqués à la mousse à une faible fréquence de 0,03 Hz (ce qui représente une période de 33 s). Le débit enregistré en sortie de procédé est donné Figure 69A. Comme observé Section V.3.2.2, le débit en sortie de procédé est pulsé lorsque la mousse subit des cycles de compression et détente. On remarque également une tendance dans l'amplitude des pulsations du débit. Celle-ci est similaire à l'évolution du débit d' H_2 avec une mousse non pulsée et non comprimée ($\tau = 0\%$), comme observé lors du Test 3 (C. f. Figure 67C). L'amplitude du débit

est de 14 mL/min en début de test ce qui correspond à un débit moyen de 7 mL/min. Cette moyenne correspond bien aux débits observés lors du test précédent. Puis l'amplitude du débit diminue progressivement et stabilise à 6 mL/min au bout de 140 min. Par analogie avec les résultats obtenus au Test 3, la conversion maximale semble être atteinte et les volumes d'hydrogène produits sont négligeables après 140 min. Les pulsations observées après 140 min seraient alors dues au déplacement du ciel gazeux causé par la pulsation de la mousse. D'après la Figure 69B, la fréquence de pulsation du débit d'hydrogène semble être constante et proche de la fréquence des cycles de compression et détente de la mousse.

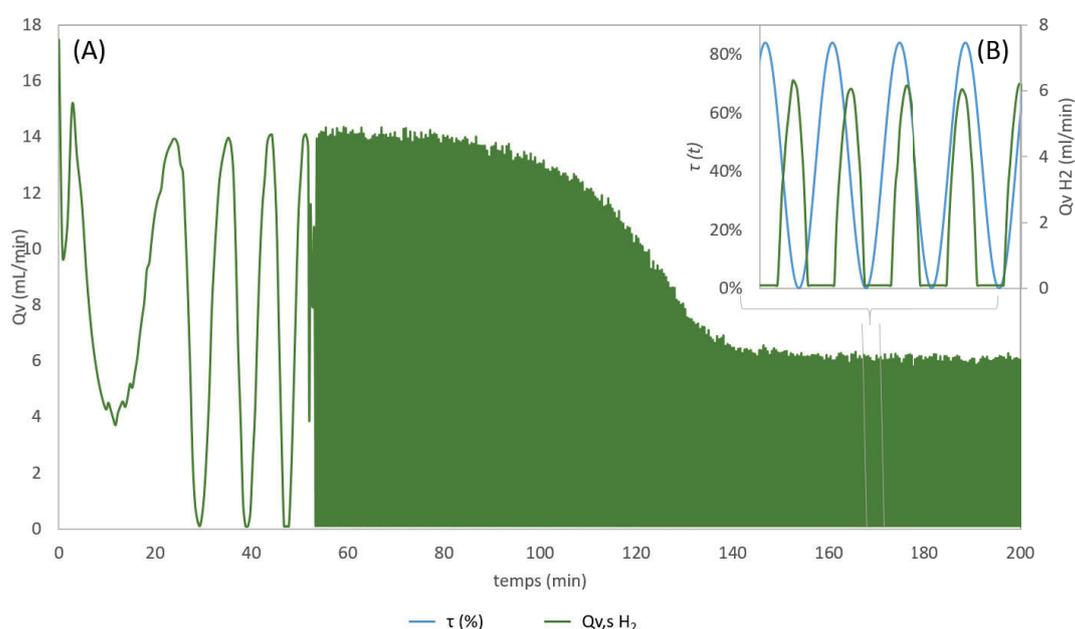


Figure 69 : (A) Evolution en fonction du temps du débit d'hydrogène produit par hydrolyse catalytique du NaBH_4 en présence d'une mousse OCPUF@PDA/Fe@Co pulsée à 0,03 Hz (Test 4). L'intervalle d'échantillonnage de l'acquisition est réduit à 1 s après 55 min. (B) Profil du taux de compression τ en fonction du temps et zoom sur l'évolution du débit en sortie de procédé.

Le taux de compression moyen de la mousse durant le Test 4 est de 42%. En se basant sur les résultats obtenus avec une mousse statique, la vitesse apparente de réaction d'une mousse comprimée à 42% devrait se situer entre les vitesses apparentes en présence d'une mousse à compression maximale ($\tau = 84\%$) et une mousse complètement détendue ($\tau = 0\%$). On peut s'attendre à ce que la vitesse apparente de réaction avec pulsations de la mousse soit similaire à celle d'une mousse statique comprimée à 42%. Néanmoins, contrairement à ce qui est attendu, la vitesse de réaction apparente avec une mousse pulsée est similaire à celle obtenue avec une mousse non comprimée (Figure 70). Cela ne peut s'expliquer par l'effet

d'une meilleure agitation avec la pulsation de la mousse (voir Figure 66) . Par contre on peut penser que pour une production importante de gaz (ce qui n'est pas le cas Figure 66 contrairement à l'expérience ici), celui-ci peut rester piégé dans la mousse et bloque l'accès aux sites actifs. Les cycles compression/détente permettent alors de favoriser cette libération d' H_2 . Cependant plus d'expériences sont nécessaires ici pour corroborer cette hypothèse. Un test complémentaire avec une mousse fixe comprimée à 42% permettrait de confirmer l'effet des pulsations.

Enfin, il est important de noter ici, que les cycles n'entraînent pas un détachement (leaching) majeur de la PDA-Co sur la mousse et ceci même après 6 utilisations en milieu fortement basique avec cycles de détente/compression.

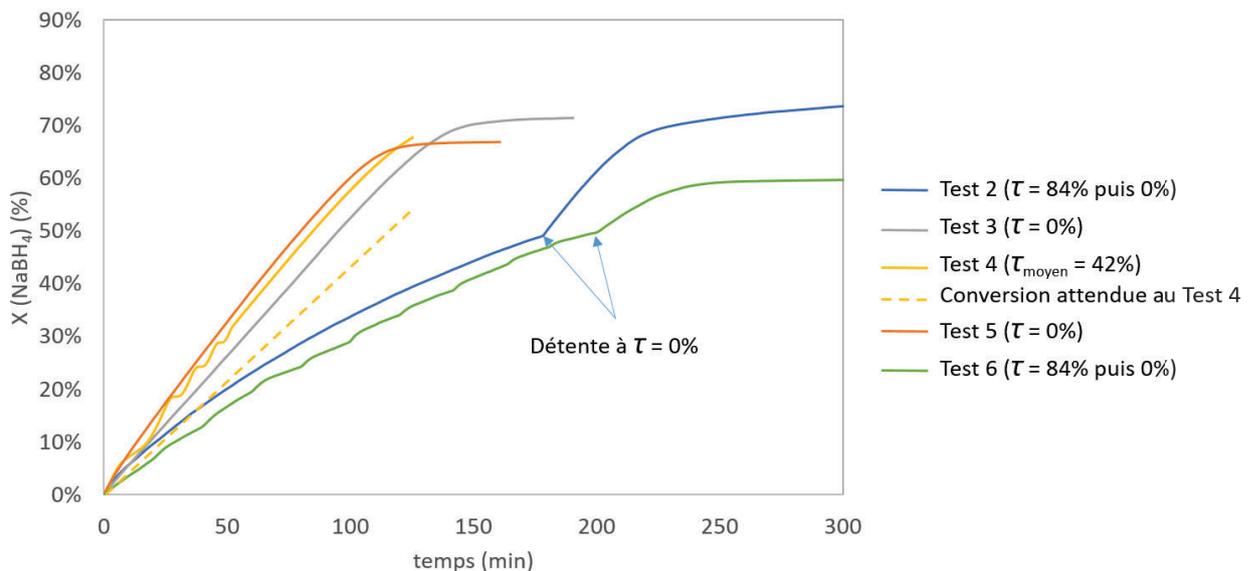


Figure 70 : Evolution de la conversion en $NaBH_4X(NaBH_4)$ en fonction du temps lors de l'hydrolyse catalytique d'une solution alcaline stable de $NaBH_4$ en présence de $OCPUF@PDA/Fe@Co$ en EFR et conversion estimée au Test 4.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives en termes de stratégies de contrôle d'un procédé catalytique. En effet, grâce à l'élasticité du support catalytique, il est possible de régler la vitesse globale de réaction en modifiant l'accessibilité aux sites actifs lors de la réaction. Le degré d'accessibilité des sites actifs est modulable par variation de la porosité du lit. Cela donne des perspectives intéressantes pour des applications telles que la production d'énergie verte à partir d'hydrogène dans des dispositifs embarqués (comme vu au Chapitre III). Il est également possible par cette technique d'éviter tout contact entre le

NaBH_4 et le catalyseur par compression de la mousse au-dessus du niveau de liquide pour arrêter la réaction. Cette technique pourrait être applicable dans un dispositif de production d'hydrogène portatif connecté à une pile à combustible comme batterie pour appareils légers consommant peu d'énergie et par intermittence tels que les téléphones ou ordinateurs portables. Cette méthode offre un degré de contrôle de la réaction supplémentaire particulièrement dans le cas de procédés dont la gamme de débits applicables est limitée.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, un pilote du Réacteur à Lit Elastique (EFR) a été développé et les premiers tests réalisés. Ce pilote consiste en un réacteur à lit structuré basé sur une mousse à cellule ouverte en polyuréthane (OCPUF) flexible pouvant être comprimée ou détendue *in situ*. Ce chapitre fournit une description ainsi qu'une preuve de concept de cette technologie de rupture. L'EFR est testé pour l'opération de dissolution du CO_{2g} en milieu aqueux. Cette approche a été choisie car elle constitue une stratégie intéressante pour capter ce gaz à effet de serre dans des conditions douces (température ambiante et dans l'eau). Cette dissolution du CO_2 peut ensuite être couplée à une réaction de transformation du CO_2 par catalyse enzymatique (anhydrases carboniques).

Pour ce type de procédé, les transferts de matière gaz-liquide sont primordiaux. Dans ce contexte, une étude simplifiée basée sur un modèle asymptotique a permis de comparer les valeurs de coefficients volumiques de transfert gaz-liquide ($k_L a$) du réacteur selon deux modes de fonctionnement : lit-mousse fixe et lit-mousse pulsé. Les résultats montrent une augmentation d'un facteur 9 (dans les conditions étudiées) du transfert du CO_2 gazeux dans une eau minérale à pH neutre avec cette technologie. Les $k_L a$ calculés pour l'EFR peuvent être supérieurs à ceux des colonnes à bulle ou TBR reportés dans la littérature même à plus faible vitesse spatiale liquide.

Après avoir mis en avant l'intensification des transferts de matière avec l'EFR en lit pulsé, la réaction d'hydratation catalytique du CO_2 est effectuée en présence d'anhydrases carboniques. Pour se faire, les mousses OCPUF doivent être activées par immobilisation d'anhydrases carboniques actives à leur surface. Plusieurs stratégies d'immobilisation d'enzymes issues de la littérature ont donc été étudiées. Parmi ces stratégies, l'adsorption des enzymes, l'encapsulation dans le film de polydopamine, l'ajout d'un cross-linker et la copolymérisation de la polydopamine avec le polyéthylèneimine. L'activité des mousses a été évaluée ensuite par une méthode simple à mettre en œuvre, l'hydrolyse enzymatique du para-nitrophénylacétate suivie par spectroscopie UV. Force est de constater qu'à ce jour, aucune des mousses préparées par ces méthodes n'a présenté une activité stable. L'emploi d'un cross-linker tel que le glutaraldéhyde semble être une voie à investiguer de manière plus approfondie. En conséquence, l'EFR a donc été testé pour l'hydratation enzymatique

du CO₂ par des anhydrases carboniques en solution en tampon phosphate à pH 7. Les résultats, obtenus avec l'EFR opéré avec une OCPUF brute comme contacteur gaz-liquide, montrent que les enzymes sont actives en solution avec pulsations du lit de mousses.

Enfin, nous avons montré que grâce à l'élasticité du support OCPUF@PDA, de nouvelles stratégies de contrôle d'une réaction catalytique peuvent être mises en œuvre dans l'EFR. En effet, l'EFR peut être employé comme un lit fixe dont la morphologie est modulable durant la réaction par compression ou détente du support structuré flexible. L'effet d'une modification *in situ* de la morphologie du lit est étudié pour la réaction d'hydrolyse catalytique du NaBH₄ à pH basique et à 20 °C en présence de OCPUF@PDA/Fe@Co. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de régler l'accessibilité des sites catalytiques par compression ou détente de la mousse. Une compression de la mousse catalytique entraîne une diminution de la fraction de liquide dans le solide menant à une plus faible accessibilité des sites actifs et à une diminution de la vitesse de réaction. Au contraire, la détente de la mousse catalytique augmente la fraction de réactifs liquides dans le solide permettant d'atteindre une vitesse globale de réaction supérieure à iso masse de catalyseur et à température constante. L'avantage de cette technique est la possibilité d'adapter la morphologie du lit catalytique sans arrêt de la réaction ou changement de dispositif.

Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en avant un autre atout de ce réacteur basé sur un support catalytique élastomère. Durant la réaction d'hydrolyse du NaBH₄, une faible désorption du l'hydrogène gazeux a pu être observée, en particulier lorsque la mousse est fortement comprimée. Des pulsations intermittentes de la mousse permettent de désorber le gaz formé, libérant l'accès aux sites actifs.

V.1 Références

- (1) Chaudhari, R. V.; Rode, C. V.; Deshpande, R. M.; Jaganathan, R.; Leib, T. M.; Mills, P. L. Kinetics of Hydrogenation of Maleic Acid in a Batch Slurry Reactor Using a Bimetallic Ru–Re/C Catalyst. *Chemical Engineering Science* **2003**, *58* (3–6), 627–632. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00588-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00588-2).

- (2) Pangarkar, K.; Schildhauer, T. J.; van Ommen, J. R.; Nijenhuis, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Structured Packings for Multiphase Catalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (10), 3720–3751. <https://doi.org/10.1021/ie800067r>.
- (3) Boelhouwer, J. G. Nonsteady Operation of Trickle-Bed Reactors: Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer. **2004**, *1*.
- (4) Huu, T. T.; Lacroix, M.; Pham Huu, C.; Schweich, D.; Edouard, D. Towards a More Realistic Modeling of Solid Foam: Use of the Pentagonal Dodecahedron Geometry. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64* (24), 5131–5142. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.028>.
- (5) Lacroix, M.; Nguyen, P.; Schweich, D.; Pham Huu, C.; Savin-Poncet, S.; Edouard, D. Pressure Drop Measurements and Modeling on SiC Foams. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62* (12), 3259–3267. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.027>.
- (6) Edouard, D.; Truong Huu, T.; Pham Huu, C.; Luck, F.; Schweich, D. The Effective Thermal Properties of Solid Foam Beds: Experimental and Estimated Temperature Profiles. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2010**, *53* (19), 3807–3816. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.04.033>.
- (7) Richardson, J. T.; Peng, Y.; Remue, D. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Pressure Drop. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *204* (1), 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00508-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00508-1).
- (8) Edouard, D.; Lacroix, M.; Pham, C.; Mbodji, M.; Pham-Huu, C. Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds. *AIChE Journal* **2008**, *54* (11), 2823–2832. <https://doi.org/10.1002/aic.11594>.
- (9) Stemmet, C. P.; Meeuwse, M.; van der Schaaf, J.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. Gas–Liquid Mass Transfer and Axial Dispersion in Solid Foam Packings. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62* (18–20), 5444–5450. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.016>.
- (10) Zapico, R. R.; Marin, P.; Diez, F. V.; Ordonez, S. Liquid Hold-up and Gas-Liquid Mass Transfer in an Alumina Open-Cell Foam. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *143*, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.008>.

- (11) Nguyen, T.-S.; Swesi, Y.; Edouard, D.; Fongarland, P. Platelet Millireactor Filled with Open Cell Foam-Supported Pt Nanoparticles for a Three-Phase Catalytic System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (22), 9352–9361. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01438>.
- (12) Lange, R.; Hanika, J.; Stradiotto, D.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L. Investigations of Periodically Operated Trickle-Bed Reactors. *Chemical Engineering Science* **1994**, *49* (24), 5615–5621. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00363-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00363-7).
- (13) Nikačević, N.; Todić, B.; Mandić, M.; Petkovska, M.; Bukur, D. B. Optimization of Forced Periodic Operations in Milli-Scale Fixed Bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Today* **2020**, *343*, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.032>.
- (14) Perng, C. C. Y.; Easterling, V. G.; Harold, M. P. Fast Lean-Rich Cycling for Enhanced NO_x Conversion on Storage and Reduction Catalysts. *Catalysis Today* **2014**, *231*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.026>.
- (15) Boelhouwer, J. G.; Piepers, H. W.; Drinkenburg, B. A. H. Advantages of Forced Non-Steady Operated Trickle-Bed Reactors. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *4*.
- (16) Castellari, A. T.; Haure, P. M. Experimental Study of the Periodic Operation of a Trickle -Bed Reactor. *AIChE J.* **1995**, *41* (6), 1593–1597. <https://doi.org/10.1002/aic.690410624>.
- (17) Banchemo, M.; Manna, L.; Sicardi, S.; Ferri, A. Experimental Investigation of Fast-Mode Liquid Modulation in a Trickle-Bed Reactor. *Chemical Engineering Science* **2004**, *59* (19), 4149–4154. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.048>.
- (18) Härting, H.-U.; Lange, R.; Larachi, F.; Schubert, M. A Novel Inclined Rotating Tubular Fixed Bed Reactor Concept for Enhancement of Reaction Rates and Adjustment of Flow Regimes. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 931–944. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.092>.
- (19) Gelhausen, M. G.; Yang, S.; Cegla, M.; Agar, D. W. Cyclic Mass Transport Phenomena in a Novel Reactor for Gas-Liquid-Solid Contacting. *AIChE J.* **2017**, *63* (1), 208–215. <https://doi.org/10.1002/aic.15532>.

- (20) Owusu, P. A.; Asumadu-Sarkodie, S. A Review of Renewable Energy Sources, Sustainability Issues and Climate Change Mitigation. *Cogent Engineering* **2016**, *3* (1), 1167990. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>.
- (21) Cormos, A.-M.; Gaspar, J. Assessment of Mass Transfer and Hydraulic Aspects of CO₂ Absorption in Packed Columns. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, *6*, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.11.013>.
- (22) Wang, M.; Joel, A. S.; Ramshaw, C.; Eimer, D.; Musa, N. M. Process Intensification for Post-Combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A Critical Review. *Applied Energy* **2015**, *158*, 275–291. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.083>.
- (23) Wang, M.; Lawal, A.; Stephenson, P.; Sidders, J.; Ramshaw, C. Post-Combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-Art Review. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89* (9), 1609–1624. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>.
- (24) Bhola, V.; Swalaha, F.; Ranjith Kumar, R.; Singh, M.; Bux, F. Overview of the Potential of Microalgae for CO₂ Sequestration. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *11* (7), 2103–2118. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0487-6>.
- (25) Fisher, M.; Gokhman, I.; Pick, U.; Zamir, A. A Salt-Resistant Plasma Membrane Carbonic Anhydrase Is Induced by Salt in *Dunaliella Salina*. *J. Biol. Chem.* **1996**, *271* (30), 17718–17723. <https://doi.org/10.1074/jbc.271.30.17718>.
- (26) Bermúdez, J. M.; Dominguez, P. H.; Arenillas, A.; Cot, J.; Weber, J.; Luque, R. CO₂ Separation and Capture Properties of Porous Carbonaceous Materials from Leather Residues. *Materials* **2013**, *6* (10), 4641–4653. <https://doi.org/10.3390/ma6104641>.
- (27) Sharma, T.; Sharma, S.; Kamyab, H.; Kumar, A. Energizing the CO₂ Utilization by Chemo-Enzymatic Approaches and Potentiality of Carbonic Anhydrases: A Review. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *247*, 119138. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119138>.
- (28) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO₂ Capture Technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program.

International Journal of Greenhouse Gas Control **2008**, *2* (1), 9–20.
[https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1).

(29) Meldrum, N. U.; Roughton, F. J. W. Carbonic Anhydrase. Its Preparation and Properties. *The Journal of Physiology* **1933**, *80* (2), 113–142.
<https://doi.org/10.1113/jphysiol.1933.sp003077>.

(30) Hou, J.; Li, X.; Kaczmarek, M. B.; Chen, P.; Li, K.; Jin, P.; Liang, Y.; Daroch, M. Accelerated CO₂ Hydration with Thermostable Sulfurhydrogenibium Azorensis Carbonic Anhydrase-Chitin Binding Domain Fusion Protein Immobilised on Chitin Support. *Int J Mol Sci* **2019**, *20* (6). <https://doi.org/10.3390/ijms20061494>.

(31) Wilbur, K. M.; Anderson, N. G. Electrometric and Colorimetric Determination of Carbonic Anhydrase. *J. Biol. Chem.* **1948**, *176* (1), 147–154.

(32) Maheshwari, N.; Kumar, M.; Thakur, I. S.; Srivastava, S. Cloning, Expression and Characterization of β - and Γ -carbonic Anhydrase from *Bacillus* Sp. SS105 for Biomimetic Sequestration of CO₂. *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *131*, 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.082>.

(33) Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L.; Clarke, N. D. *Biochemistry*, 5.ed., 3.pr.; W. H. Freeman: New York, NY, 2003.

(34) De Simone, G.; Di Fiore, A.; Capasso, C.; Supuran, C. T. The Zinc Coordination Pattern in the η -Carbonic Anhydrase from *Plasmodium Falciparum* Is Different from All Other Carbonic Anhydrase Genetic Families. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2015**, *25* (7), 1385–1389. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.02.046>.

(35) Aggarwal, M.; Chua, T. K.; Pinard, M. A.; Szebenyi, D. M.; McKenna, R. Carbon Dioxide “Trapped” in a β -Carbonic Anhydrase. *Biochemistry* **2015**, *54* (43), 6631–6638. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.5b00987>.

(36) Korb, R. E.; Saville, P. J.; Johnston, A. M.; Raven, J. A. Sources of Inorganic Carbon for Photosynthesis by Three Species of Marine Diatom1. *Journal of Phycology* **1997**, *33* (3), 433–440. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1997.00433.x>.

- (37) Alber, B. E.; Ferry, J. G. A Carbonic Anhydrase from the Archaeon *Methanosarcina Thermophila*. *PNAS* **1994**, *91* (15), 6909–6913. <https://doi.org/10.1073/pnas.91.15.6909>.
- (38) Yeates, T. O.; Kerfeld, C. A.; Heinhorst, S.; Cannon, G. C.; Shively, J. M. Protein-Based Organelles in Bacteria: Carboxysomes and Related Microcompartments. *Nature Reviews Microbiology* **2008**, *6* (9), 681–691. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1913>.
- (39) Armstrong, J. M.; Myers, D. V.; Verpoorte, J. A.; Edsall, J. T. Purification and Properties of Human Erythrocyte Carbonic Anhydrases. *J. Biol. Chem.* **1966**, *241* (21), 5137–5149.
- (40) Pocker, Y.; Stone, J. T. The Catalytic Versatility of Erythrocyte Carbonic Anhydrase. The Enzyme-Catalyzed Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (23), 5497–5498. <https://doi.org/10.1021/ja00951a049>.
- (41) Sharma, A.; Sharma, T.; Meena, K. R.; Kumar, A.; Kanwar, S. S. High Throughput Synthesis of Ethyl Pyruvate by Employing Superparamagnetic Iron Nanoparticles-Bound Esterase. *Process Biochemistry* **2018**, *71*, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.05.004>.
- (42) Kumar, A.; Wu, G.; Liu, Z. Synthesis and Characterization of Cross Linked Enzyme Aggregates of Serine Hydroxyl Methyltransferase from *Idiomarina Leihensis*. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, *117*, 683–690. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.106>.
- (43) Kumar, A.; Patel, S. K. S.; Mardan, B.; Pagolu, R.; Lestari, R.; Jeong, S.-H.; Kim, T.; Haw, J. R.; Kim, S.-Y.; Kim*, I.-W.; Lee*, and J.-K. Immobilization of Xylanase Using a Protein-Inorganic Hybrid System. **2018**, *28* (4), 638–644. <https://doi.org/10.4014/jmb.1710.10037>.
- (44) Oviya, M.; Giri, S. S.; Sukumaran, V.; Natarajan, P. IMMOBILIZATION OF CARBONIC ANHYDRASE ENZYME PURIFIED FROM *Bacillus Subtilis* VSG-4 AND ITS APPLICATION AS CO₂ SEQUESTERER. *Preparative Biochemistry & Biotechnology* **2012**, *42* (5), 462–475. <https://doi.org/10.1080/10826068.2012.654571>.

- (45) Kanbar, B.; Ozdemir, E. Thermal Stability of Carbonic Anhydrase Immobilized within Polyurethane Foam. *Biotechnology Progress* **2010**, *26* (5), 1474–1480. <https://doi.org/10.1002/btpr.452>.
- (46) Engels, H.-W.; Pirkl, G.; Albers, R.; Albach, R.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. ChemInform Abstract: Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
- (47) Hu, Z.-C.; Korus, Roger A.; Stormo, Keith E. Characterization of Immobilized Enzymes in Polyurethane Foams in a Dynamic Bed Reactor. *Appl Microbiol Biotechnol* **1993**, *39* (3). <https://doi.org/10.1007/BF00192080>.
- (48) Ozdemir, E. Biomimetic CO₂ Sequestration: 1. Immobilization of Carbonic Anhydrase within Polyurethane Foam. *Energy Fuels* **2009**, *23* (11), 5725–5730. <https://doi.org/10.1021/ef9005725>.
- (49) Capasso, C.; Luca, V. D.; Carginale, V.; Cannio, R.; Rossi, M. Biochemical Properties of a Novel and Highly Thermostable Bacterial α -Carbonic Anhydrase from Sulfurihydrogenibium Yellowstonense YO3AOP1. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2012**, *27* (6), 892–897. <https://doi.org/10.3109/14756366.2012.703185>.
- (50) Moon, H.; Kim, S.; Jo, B. H.; Cha, H. J. Immobilization of Genetically Engineered Whole-Cell Biocatalysts with Periplasmic Carbonic Anhydrase in Polyurethane Foam for Enzymatic CO₂ Capture and Utilization. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *39*, 101172. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101172>.
- (51) Migliardini, F.; Luca, V. D.; Carginale, V.; Rossi, M.; Corbo, P.; Supuran, C. T.; Capasso, C. Biomimetic CO₂ Capture Using a Highly Thermostable Bacterial α -Carbonic Anhydrase Immobilized on a Polyurethane Foam. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2014**, *29* (1), 146–150. <https://doi.org/10.3109/14756366.2012.761608>.

- (52) Sun, J.; Wang, C.; Wang, Y.; Ji, S.; Liu, W. Immobilization of Carbonic Anhydrase on Polyethylenimine/Dopamine Codeposited Membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136* (29). <https://doi.org/10.1002/app.47784>.
- (53) Xu, Y.; Lin, Y.; Chew, N. G. P.; Malde, C.; Wang, R. Biocatalytic PVDF Composite Hollow Fiber Membranes for CO₂ Removal in Gas-Liquid Membrane Contactor. *Journal of Membrane Science* **2019**, *572*, 532–544. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.043>.
- (54) Zhai, T.; Wang, C.; Gu, F.; Meng, Z.; Liu, W.; Wang, Y. Dopamine/Polyethylenimine-Modified Silica for Enzyme Immobilization and Strengthening of Enzymatic CO₂ Conversion. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8* (40), 15250–15257. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04975>.
- (55) Al-Deffeeri, N. The Release of CO₂ in MSF Distillers and Its Use for the Recarbonation Plant: A Case Study. *Desalination* **2008**, *222*, 579–591. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.124>.
- (56) Hasson, D.; Bendrihem, O. Modeling Remineralization of Desalinated Water by Limestone Dissolution. *Desalination* **2006**, *190* (1–3), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.003>.
- (57) Bandyopadhyay, S. S.; Biswas, A. K.; Roy, N. C. Carbonation of Aqueous Sodium Chromate. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1981**, *20* (3), 445–450. <https://doi.org/10.1021/i200014a008>.
- (58) Packer, M. Algal Capture of Carbon Dioxide; Biomass Generation as a Tool for Greenhouse Gas Mitigation with Reference to New Zealand Energy Strategy and Policy. *Energy Policy* **2009**, *37* (9), 3428–3437. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.12.025>.
- (59) Pires, J. C. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Martins, F. G.; Simões, M. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using Microalgae: Engineering Aspects and Biorefinery Concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (5), 3043–3053. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.055>.

- (60) Babcock, R. W.; Malda, J.; Radway, J. C. Hydrodynamics and Mass Transfer in a Tubular Airlift Photobioreactor. *Journal of applied phycology* **2002**, *14* (3), 169–184.
- (61) Smith, J. M.; Davison, S. W.; Payne, G. F. Development of a Strategy to Control the Dissolved Concentrations of Oxygen and Carbon Dioxide at Constant Shear in a Plant Cell Bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering* **1990**, *35* (11), 1088–1101. <https://doi.org/10.1002/bit.260351104>.
- (62) Arun, J.; Gopinath, K. P.; Sivaramakrishnan, R.; SundarRajan, P.; Malolan, R.; Pugazhendhi, A. Technical Insights into the Production of Green Fuel from CO₂ Sequestered Algal Biomass: A Conceptual Review on Green Energy. *Science of the Total Environment* **2021**, *755*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142636>.
- (63) Kordač, M.; Linek, V. Dynamic Measurement of Carbon Dioxide Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Well-Mixed Reactor Using a PH Probe: Analysis of the Salt and Supersaturation Effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (4), 1310–1317. <https://doi.org/10.1021/ie0711776>.
- (64) Hill, G. A. Measurement of Overall Volumetric Mass Transfer Coefficients for Carbon Dioxide in a Well-Mixed Reactor Using a PH Probe. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (16), 5796–5800. <https://doi.org/10.1021/ie060242t>.
- (65) Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M. Gas/Liquid Mass Transfer Processes in a Carbon Dioxide/Alkane System. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, *80* (7), 812–818. <https://doi.org/10.1002/jctb.1251>.
- (66) Chaumat, H.; Billet-Duquenne, A. M.; Augier, F.; Mathieu, C.; Delmas, H. Mass Transfer in Bubble Column for Industrial Conditions—Effects of Organic Medium, Gas and Liquid Flow Rates and Column Design. *Chemical Engineering Science* **2005**, *60* (22), 5930–5936. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.026>.
- (67) Hashemi, S.; Macchi, A.; Servio, P. Gas–Liquid Mass Transfer in a Slurry Bubble Column Operated at Gas Hydrate Forming Conditions. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64* (16), 3709–3716. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.023>.

- (68) Álvarez, E.; Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M.; Sanjurjo, B. Continuous Removal of Carbon Dioxide by Absorption Employing a Bubble Column. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *137* (2), 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.027>.
- (69) Kováts, P.; Thévenin, D.; Zähringer, K. Investigation of Mass Transfer and Hydrodynamics in a Model Bubble Column. *Chemical Engineering & Technology* **2017**, *40* (8), 1434–1444. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600679>.
- (70) Chen, B. H. Holdup and Axial Mixing in Bubble Columns Containing Screen Cylinders. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1976**, *15* (1), 20–24. <https://doi.org/10.1021/i260057a005>.
- (71) Evren, V.; Çağatay, T.; Özdural, A. R. Carbon Dioxide–Air Mixtures: Mass Transfer in Recycling Packed-Bed Absorption Columns Operating under High Liquid Flow Rates. *Separation and Purification Technology* **1999**, *17* (2), 89–96. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00014-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00014-3).
- (72) Mansourizadeh, A. Experimental Study of CO₂ Absorption/Stripping via PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor. *Chemical Engineering Research and Design* **2012**, *90* (4), 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.08.017>.
- (73) Golkhar, A.; Keshavarz, P.; Mowla, D. Investigation of CO₂ Removal by Silica and CNT Nanofluids in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors. *Journal of Membrane Science* **2013**, *433*, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.022>.
- (74) Peyravi, A.; Keshavarz, P.; Mowla, D. Experimental Investigation on the Absorption Enhancement of CO₂ by Various Nanofluids in Hollow Fiber Membrane Contactors. *Energy Fuels* **2015**, *29* (12), 8135–8142. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01956>.
- (75) Hassan, M. H.; Way, J. D.; Thoen, P. M.; Dillon, A. C. Single Component and Mixed Gas Transport in a Silica Hollow Fiber Membrane. *Journal of Membrane Science* **1995**, *104* (1), 27–42. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00009-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00009-2).
- (76) Stormo, K. E. Dynamic Bed Reactor. US5531897A, July 2, 1996.

- (77) Birba, L.; Ritleng, V.; Jierry, L.; Agusti, G.; Fongarland, P.; Edouard, D. An Efficient Bio-inspired Catalytic Tool for Hydrogen Release at Room Temperature from a Stable Borohydride Solution. *Int J Energy Res* **2020**, er.5702. <https://doi.org/10.1002/er.5702>.
- (78) Facin, B. R.; Valério, A.; Bresolin, D.; Centenaro, G.; de Oliveira, D.; Oliveira, J. V. Improving Reuse Cycles of *Thermomyces Lanuginosus* Lipase (NS-40116) by Immobilization in Flexible Polyurethane. *Biocatalysis and Biotransformation* **2018**, 36 (5), 372–380. <https://doi.org/10.1080/10242422.2018.1458842>.
- (79) Zhang, H.; Luo, J.; Li, S.; Wei, Y.; Wan, Y. Biocatalytic Membrane Based on Polydopamine Coating: A Platform for Studying Immobilization Mechanisms. *Langmuir* **2018**, 34 (8), 2585–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02860>.
- (80) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, 318 (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (81) Bowers, G. N.; McComb, R. B.; Christensen, R. G.; Schaffer, R. High-Purity 4-Nitrophenol: Purification, Characterization, and Specifications for Use as a Spectrophotometric Reference Material. *Clin. Chem.* **1980**, 26 (6), 724–729.
- (82) Monsan, P. Optimization of Glutaraldehyde Activation of a Support for Enzyme Immobilization. *Journal of Molecular Catalysis* **1978**, 3 (5), 371–384. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(78\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(78)80026-1).
- (83) Voet, D.; Voet, J. G.; Rousseau, G. *Biochimie*; De Boeck: Bruxelles, 2005.
- (84) Henri, V. *Théorie Générale de l'action de Quelques Diastases*; Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris; 135; Académie des sciences de Paris, 1902; pp 916–919.
- (85) Brown, A. J. XXXVI.—Enzyme Action. *J. Chem. Soc., Trans.* **1902**, 81 (0), 373–388. <https://doi.org/10.1039/CT9028100373>.
- (86) COMBES, D.; MONSAN, P. Biocatalyse Ou Catalyse Enzymatique. October 11, 2009.

- (87) López-Gallego, F.; Guisan, J. M.; Betancor, L. Immobilization of Enzymes on Supports Activated with Glutaraldehyde: A Very Simple Immobilization Protocol. In *Immobilization of Enzymes and Cells: Methods and Protocols*; Guisan, J. M., Bolivar, J. M., López-Gallego, F., Rocha-Martín, J., Eds.; Methods in Molecular Biology; Springer US: New York, NY, 2020; pp 119–127. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-0215-7_7.
- (88) Lefebvre, L.; Agusti, G.; Bouzeggane, A.; Edouard, D. Adsorption of Dye with Carbon Media Supported on Polyurethane Open Cell Foam. *Catalysis Today* **2018**, *301*, 98–103.
- (89) Gibbons, B. H.; Edsall, J. T. Rate of Hydration of Carbon Dioxide and Dehydration of Carbonic Acid at 25°. *J. Biol. Chem.* **1963**, *238* (10), 3502–3507.
- (90) Contreras, E. M. Carbon Dioxide Stripping In Bubbled Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (19), 6332–6337. <https://doi.org/10.1021/ie061350i>.
- (91) Danckwerts, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43* (6), 1460–1467. <https://doi.org/10.1021/ie50498a055>.
- (92) Altabash, G.; Al-Hindi, M.; Azizi, F. Intensifying the Absorption of CO₂ in Water Using a Static Mixer. Part I: Effect of Measurement Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (25), 11691–11704. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01269>.
- (93) Pratt, S.; Yuan, Z.; Keller, J. Modeling Aerobic Carbon Oxidation and Storage by Integrating Respirometric, Titrimetric, and off-Gas CO₂ Measurements. *Biotechnology and Bioengineering* **2004**, *88* (2), 135–147. <https://doi.org/10.1002/bit.20199>.
- (94) Al-Hindi, M.; Azizi, F. The Effect of Water Type on the Absorption and Desorption of Carbon Dioxide in Bubble Columns. *Chemical Engineering Communications* **2020**, *207* (3), 339–349. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1593832>.
- (95) Hill, G. A. Oxygen Mass Transfer Correlations for Pure and Salt Water in a Well-Mixed Vessel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (7), 3696–3699. <https://doi.org/10.1021/ie8019906>.

- (96) Tokumura, M.; Baba, M.; Kawase, Y. Dynamic Modeling and Simulation of Absorption of Carbon Dioxide into Seawater. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62* (24), 7305–7311. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.074>.
- (97) Ruen-ngam D; Wongsuchoto P; Limpanuphap A; Charinpanitkul T; Pavasant P. Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. *Chem. Eng. J.* **2008**, *141* (1–3), 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.024>.
- (98) Takahashi, K. M.; Alkire, R. C. Mass Transfer from Dispersed Bubbles to Electrolyte Solution in Packed Beds. *AIChE Journal* **1988**, *34* (9), 1504–1510. <https://doi.org/10.1002/aic.690340912>.
- (99) Robinson, C. W.; Wilke, C. R. Simultaneous Measurement of Interfacial Area and Mass Transfer Coefficients for a Well—Mixed Gas Dispersion in Aqueous Electrolyte Solutions. *AIChE Journal* **1974**, *20* (2), 285–294. <https://doi.org/10.1002/aic.690200212>.
- (100) Al Taweel, A.; Idhbeaa, A.; Ghanem, A. Effect of Electrolytes on Interphase Mass Transfer in Microbubble-Sparged Airlift Reactors. *Chemical Engineering Science* **2013**, *100*, 474–485. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.013>.
- (101) Al-Hindi, M.; Azizi, F. Absorption and Desorption of Carbon Dioxide in Several Water Types. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, *96* (1), 274–284. <https://doi.org/10.1002/cjce.22901>.
- (102) Edouard, D.; Schweich, D.; Hammouri, H. Observer Design for Reverse Flow Reactor. *AIChE Journal* **2004**, *50* (9), 2155–2166. <https://doi.org/10.1002/aic.10128>.
- (103) Stemmet, C. P.; Bartelds, F.; van der Schaaf, J.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. Influence of Liquid Viscosity and Surface Tension on the Gas–Liquid Mass Transfer Coefficient for Solid Foam Packings in Co-Current Two-Phase Flow. *Chemical Engineering Research and Design* **2008**, *86* (10), 1094–1106. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.04.007>.

(104) Thaker, K.; Rao, D. P. Effects of Gas Redispersion and Liquid Height on Gas–Liquid Hydrodynamics in a Multistage Bubble Column. *Chemical Engineering Research and Design* **2007**, *85* (10), 1362–1374. [https://doi.org/10.1016/S0263-8762\(07\)73176-3](https://doi.org/10.1016/S0263-8762(07)73176-3).

(105) PANJA, N. C.; PHANESWARA, D. Experimental Studies on $KL\alpha$ in a Mechanically Agitated Contactor from Transient Electrical Conductivity Response Data. *Chem. eng. res. des* **1991**, *69* (4), 302–307.

Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives

VI.1 Conclusion générale

De par leurs propriétés morphologiques, les mousses à cellule ouverte permettent une intensification des réacteurs à lit ruisselant (ou Trickle-Bed Reactor, TBR) constitué d'un lit de particules disposées de manière aléatoire et classiquement employés dans l'industrie chimique. En effet, ce support catalytique structuré présente un taux de vide supérieur au lit de particules permettant de limiter les pertes de charges en procédés continus et une surface spécifique suffisante pour favoriser les phénomènes de transfert. Dans la littérature ouverte, d'autres stratégies d'intensification des phénomènes de transferts sont également proposées. Elles sont basées sur la mise œuvre de conditions opératoires particulières. Ces stratégies consistent à imposer des régimes pseudo-transitoires forcés, soit par des variations périodiques des variables d'entrée du procédé (débits, pression, ...) soit par des techniques complexes de mise en mouvement des colonnes réactionnelles. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé un réacteur combinant ces deux stratégies pour l'intensification des transferts de matière en réactions multiphasiques : le réacteur à lit élastique (Elastic Foam Reactor, EFR). Basé sur un support catalytique structuré élastomère, une mousse à cellule ouverte en polyuréthane commerciale (OCPUF), ce réacteur de rupture consiste en un réacteur à lit de mousse fixe dont le garnissage peut être comprimé et détendu *in situ* grâce à un simple système de vilebrequin. La faisabilité d'une tel procédé catalytique repose sur l'activation catalytique des supports OCPUF. Contrairement aux supports classiquement employés, la nature polymérique et élastique d'OCPUF ne permet pas une fonctionnalisation selon une méthode conventionnelle requérant des traitements à haute température. Nous avons donc mise en œuvre une méthode innovante d'activation en conditions douces (température ambiante, solvant eau, pH neutre). Cette thèse s'est donc articulée autour de deux axes : (i) l'optimisation de support catalytique structuré élastomère, et (ii) la conception et la caractérisation d'un réacteur de rupture basé sur ces matériaux. Cette section donne une vue d'ensemble des résultats majeurs obtenus durant cette thèse. Les conclusions plus détaillées sont disponibles en fin de chaque chapitre.

Les mousses OCPUF commerciales ont été fonctionnalisées selon une méthode bio-inspirée des moules marines. Cette méthode consiste à enduire la surface des mousses d'un biopolymère adhésif, la polydopamine (PDA). La mousse est mise en dip-coating dans une solution aqueuse de dopamine. Le film de PDA se dépose spontanément par polymérisation

oxydante de la dopamine à température ambiante (Chapitre II). Grâce aux propriétés adhésives et oxydo-réductrices film de PDA, les mousses traitées par cette méthode (OCPUF@PDA) peuvent supporter une large gamme de catalyseurs. L'impact des conditions opératoires (concentration et nature de l'oxydant, pH, ...) lors de la synthèse du film de PDA sur ses propriétés chimiques et sa stabilité en solution a été étudié. Il a été mis en avant que le dépôt de PDA se détache du support à pH très alcalins ($> \text{pH } 13$). Ce détachement peut être limité par traitement des mousses OCPUF@PDA dans une solution de chlorure de fer (FeCl_3). Cette technique a donc été utilisée pour le dépôt sur OCPUF@PDA de particules de cobalt actives pour la production d'hydrogène par hydrolyse d'une solution aqueuse de tétrahydroborure de sodium (NaBH_4) (Chapitre III).

L'hydrolyse du NaBH_4 peut être une alternative intéressante pour la production d'hydrogène décarboné à température ambiante. Néanmoins, le NaBH_4 pur étant instable à l'hydrolyse en conditions ambiantes, il est préférable de l'utiliser sous forme d'une solution alcaline stable. Ces solutions commerciales consistent en un mélange de NaBH_4 et de soude ayant des pH supérieurs à 13. Dans ces conditions, la production d'hydrogène ne se fait qu'en présence d'un catalyseur. Le cobalt est employé ici comme modèle de catalyseur car c'est un métal de transition peu cher et disponible. Les mousses OCPUF@PDA ont été activées par réduction *in situ* d'une solution de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) par NaBH_4 à basse température, selon une méthode inspirée de la littérature. La phase active est constituée de micro feuillets d'oxyde de cobalt. Le détachement de la PDA et du cobalt est observé lors des trois premières utilisations puis devient négligeable. La mousse peut ainsi être réutilisée jusqu'à 10 fois sans désactivation significative avec une vitesse de génération de l'hydrogène de $76,4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Grâce à ses propriétés oxydo-réductrices, la PDA a un effet stabilisateur sur ces micro feuillets, ce qui permet à la mousse de conserver son activité après stockage à température ambiante et pression atmosphérique.

Pour mieux mettre en avant la polyvalence du support OCPUF@PDA, nous avons également procédé au dépôt d'un catalyseur commercial multifonctionnel, une poudre de palladium supportée sur alumine ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$). La mousse est mise en dip-coating dans une suspension contenant les particules à température ambiante puis séchée à basse température ($70 \text{ }^\circ\text{C}$). Cependant, principalement à causes des faibles interactions entre la PDA et les

microparticules lors du dépôt, les quantités de catalyseur sur la mousse (OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃) sont très faibles. Par conséquent, il est difficile de quantifier avec précision le Pd par simple bilan massique. Nous avons donc procédé à la quantification des sites actifs par mesure de l'activité des mousses pour une réaction modèle, l'hydrogénation de l'alphaméthylstyrène (AMS) à 30 °C. Cette réaction étant fortement inhibée par l'eau, a permis de mettre en évidence les limites d'utilisation de la mousse@PDA (à savoir des températures <100°, et conditions non-anhydre) Par la suite, les mêmes mousses OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ ont été testées pour une autre réaction modèle en solvant aqueux, la réduction du paranitrophénol (pNP) à 20 °C. Nous avons mis en avant l'intérêt de l'hydrogénation par transfert catalytique (Catalytic Transfer Hydrogenation, CTH) par rapport à l'emploi d'hydrogène gazeux. En effet, la CTH fait intervenir une espèce réductrice miscible en phase liquide et permet de s'affranchir du couplage transfert-réaction et des problématiques de stockage et de manutention de l'hydrogène gazeux. La solution commerciale alcaline (pH 13) de NaBH₄ introduite au Chapitre III est alors employée comme espèce réductrice. Les mousses OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ sont actives pour la réaction du pNP par CTH à pH 13 et peuvent être utilisées jusqu'à 7 fois sans perte significative d'activité. A partir d'un modèle de Langmuir-Hinshelwood, nous avons proposé une cinétique de pseudo-ordre 1, et déterminé l'activité des particules de palladium ainsi que la masse de sites actifs présents sur la mousse. Ces résultats ont été confirmés par analyse élémentaire (ICP et en accord avec la littérature).

Par la suite, nous avons également testé l'immobilisation d'anhydrases carboniques bovines (ACB) sur le support OCPUF@PDA par différentes méthodes inspirées de la littérature. Cette enzyme est intéressante car elle présente des TOF très élevés et une double activité : en tant qu'hydratase, elle catalyse l'hydratation réversible du CO₂ et en tant qu'estérase, elle catalyse l'hydrolyse d'esters. Pour évaluer la qualité de l'immobilisation des enzymes, les mousses sont testées pour la réaction modèle d'hydrolyse du paranitrophényl acétate à 25 °C. Malheureusement, aucune des méthodes d'immobilisation investiguées n'ont donné de résultats satisfaisants. Néanmoins, l'emploi d'un cross-linker bi-fonctionnel tel que le glutaraldéhyde semble être une approche prometteuse.

Finally, in the last chapter, a proof of concept of the EFR technology has been realized. The interest of this reactor has been evaluated by estimations of the volumetric gas-liquid transfer coefficient (k_{La}) from a semi-empirical model. The k_{La} calculated with the EFR in fixed foam mode is in agreement with the literature results and is then compared to that obtained with the EFR in flexible foam mode (with compression/expansion cycles at 1 Hz) for the same operating conditions. By putting into practice the foam pulsations, we have shown that it is possible to increase gas-liquid transfers by a factor of 9. The EFR is then tested for the enzymatic hydration of CO_2 in the presence of dissolved ACB in a buffered aqueous solution at pH 7. We have thus observed the activity of the enzymes for the hydration of CO_2 in the EFR operated in flexible foam mode through the rapid decrease in pH, despite the stabilizing effect of a buffer. Finally, we have put forward a new strategy for controlling catalytic reactions. This original approach consists of using the EFR as a fixed foam reactor whose foam morphology is adjustable *in situ* according to the needs of the reaction. This demonstration is put into practice for the catalytic hydrolysis of NaBH_4 in a stable solution as introduced in Chapter III in a closed process on the liquid. We have shown that it is possible to control the kinetics of the reaction by compression or expansion of the foam without interruption of the process. We have also shown that it is possible to perform this reaction with low frequency foam pulsations and those without significant loss of activity (notably by detachment of catalytic particles), and by favoring the desorption of the produced and trapped hydrogen in the catalytic foam.

VI.2 Perspectives

VI.2.1 Fonctionnalisation des mousses à cellule ouverte en polyuréthane par dépôt de polydopamine (Chapitre II)

In Chapter II, we have put forward problems of detachment of the PDA film from the surface of raw OCPUF foams under certain conditions. An interesting alternative allowing to avoid the detachment of the deposits would be to encapsulate the PDA in the polyurethane by copolymerization. The objective would be to combine the mechanical properties of polyurethane with the adhesive and chemical properties of PDA within a single composite polymer material. In fact, bio-sourced products already represent

alternative intéressante aux produits issus de l'industrie fossile comme monomères pour la synthèse des polyuréthanes.^{1,2} Ces produits phénoliques, riches en fonctions hydroxyl, peuvent être fonctionnalisés en carbonates cycliques. Ceux-ci peuvent alors substituer les monomères diisocyanates, dangereux et peu écologiques, employés classiquement dans la synthèse du polyuréthane. Par ailleurs, les tanins naturels (présents dans l'extrait de thé vert) sont pour la plupart dérivés de la catéchine, proches de la PDA car riches en fonctions catéchol. Ces composés ont déjà été employés comme précurseurs pour la synthèse de résines polymériques.³ Cette technique de copolymérisation de la PDA avec le polyuréthane requerrait néanmoins une meilleure connaissance du mécanisme de formation de la PDA seule à partir de la dopamine et de la structure finale du polymère. Une autre stratégie peut également être axée sur la fonctionnalisation catalytique de la PDA lors de sa synthèse sur la mousse.

VI.2.2 Activation des mousses à cellule ouverte en polyuréthane par dépôt de polydopamine suivi du dépôt de cobalt par réduction *in situ* (Chapitre III)

La méthode de dépôt de cobalt sur mousse brute en polyuréthane exposée dans le cadre de cette thèse, constitue une preuve de concept pour la préparation de matériaux catalytiques élastomères actifs pour la production d'hydrogène décarboné. Néanmoins cette méthode peut être optimisée en vue de l'augmentation de l'HGR. En effet, les quantités de cobalt et/ou réactivité pourraient être augmentées par changement de la concentration et de la nature de la solution de Co^{2+} . Effectivement, le $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ utilisé pour cette étude n'est pas le plus actif selon la littérature.⁴ Un stabilisateur polymérique de nanoparticules tel que l'alcool polyvynilique (PVA) pourrait également être employé comme c'est le cas dans la méthode dont ces travaux sont inspirés.⁵ L'agent stabilisateur limiterait la croissance des particules de cobalt sur le support. Ce qui permettrait d'augmenter la surface spécifique du catalyseur et par conséquent, l'activité apparente de la mousse.

La caractérisation des mousses $\text{OCPUF@PDA}(\text{TRIS})/\text{Fe@Co}(\text{NaBH}_4)$ pourrait être complétée afin de mieux caractériser la phase active. Une analyse de ces mousses par Microscopie Electronique en Transmission (MET) permettrait l'observation de leur surface à plus haute résolution afin de mieux comprendre l'organisation originale en micro-éponge du cobalt et connaître la distribution du métal dans le dépôt. Une cartographie EDS ou EDX donnerait la

répartition du cobalt dans la mousse. Pour valider ou non les hypothèses émises concernant l'état cristallin de la phase cobalt active, une analyse de Diffraction des Rayons X (DRX) des particules de cobalt peut s'avérer pertinente. Enfin, l'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons de mousse fournirait des informations complémentaires sur les propriétés physiques du dépôt de cobalt. Les résultats présentés dans ce chapitre ouvrent la voie à d'autres études visant notamment à mieux comprendre le mécanisme de désactivation du cobalt durant la procédure de recyclage de la mousse lavée en solution aqueuse après chaque utilisation. Il serait également intéressant d'éclaircir le rôle de la polydopamine en tant que médiateur rédox durant cette réaction, notamment son effet stabilisateur sur les particules de cobalt supportées.

Le système basé sur un catalyseur cobalt supporté sur une mousse élastomère OCPUF@PDA présente un potentiel pour la production d'hydrogène pur. En effet, le système réactionnel (OCPUF@PDA/Fe@Co / Redubore2020 / H₂O) apporte des solutions à la problématique de l'emploi d'H₂ comme vecteur énergétique tel que son stockage plus sûr à P_{atm} et température ambiante (en solution alcaline de NaBH₄ stabilisé) et sa production en conditions douces et sans émission de carbone. Cependant, la principale limite est l'emploi de NaBH₄ dont la synthèse en industrie est peu économique et peu écologique.^{6,7} Le recyclage économique et sans émission de carbone des métaborates NaBO₂·xH₂O (le produit secondaire de la réaction), en NaBH₄ est un véritable challenge scientifique et représente la principale verrou au développement de la technique proposée ici.⁸

VI.2.3 Dépôt de particules Pd/Al₂O₃ sur mousses à cellule ouverte en polyuréthane : caractérisation et preuve de concept pour l'hydrogénation par transfert catalytique (CTH) (Chapitre IV)

Dans le cadre de cette thèse, des particules commerciales de Pd/Al₂O₃ ont été également greffées sur mousse OCPUF@PDA par dip-coating dans une suspension aqueuse de Pd/Al₂O₃ en conditions douces. Malheureusement les quantités de catalyseur obtenues sur la mousse par cette méthode sont très limitées à cause des faibles interactions entre le film de PDA et les particules. Pour optimiser la masse de Pd sur la mousse PU, la formulation de la suspension peut être modifiée de manière à assurer le maximum d'interactions entre les particules et la PDA. Comme dans le cas de la méthode classique de dépôt de catalyseurs

commerciaux sur des supports métalliques ou céramiques, la viscosité, le pH ou la taille des particules sont des paramètres à prendre en compte. Il serait également intéressant de changer de stratégie de dépôt. Dans le cadre d'un stage de master que nous avons encadré, une méthode de dépôt à sec de micro particules sur film de PDA a également été brièvement investiguée comme nouvelle voie de fonctionnalisation des mousses OCPUF@PDA. Les particules sont mises en suspension dans l'air en présence d'une mousse OCPUF avec un film de PDA frais (i. e. avant séchage). En effet, il est possible que la PDA soit plus adhésive avant séchage. Ces tests ont donné des résultats positifs quant à la quantité de particules déposées. Néanmoins, l'étude doit se poursuivre afin de déterminer la robustesse des dépôts obtenus par cette méthode (résistance au détachement des particules).

Enfin, dans ce chapitre, nous avons mis en avant le potentiel des mousses OCPUF@PDA@Pd/Al₂O₃ pour la réduction d'un nitroaromatique par CTH en conditions douces par NaBH₄. Contrairement à la plupart des travaux de la littérature, le NaBH₄ utilisé ici est sous forme d'une solution alcaline stable à pH > 12. En l'absence de données cinétiques dans ces conditions de pH importants, pourtant essentielles au contrôle de la réaction, il serait pertinent d'approfondir le modèle cinétique proposé dans le cadre de cette thèse et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la CTH.

VI.2.4 Le Réacteur à Lit Elastique: Nouvelle technologie de réacteur continu pour l'intensification de procédés (Chapitre V)

En perspective, une caractérisation plus approfondie du pilote conçu dans le cadre de cette thèse et présenté Chapitre V, pourrait être effectuée. Il serait intéressant de caractériser les transferts sur une gamme plus large de vitesses spatiales du gaz et du liquide. Une étude axée sur la distribution en temps de séjour gaz et/ou liquide serait un plus indéniable pour caractériser le régime d'écoulement en particulier avec l'EFR en mode lit pulsé. Dans le cadre des résultats de cette thèse, le lit de mousse pulsé est approximé par un lit fixe dont les propriétés effectives sont données par la moyenne des paramètres morphologiques. Avec cette hypothèse, l'écoulement est donc considéré comme piston une porosité et une répartition gaz-liquide moyennes et constantes. En réalité, ces paramètres varient en fonction du temps. Intuitivement, l'hypothèse de l'écoulement piston pourrait ne pas s'appliquer lorsque le lit de mousse est pulsé car des phénomènes de rétromélages

peuvent se produire lors des cycles de compression-détente. De même la répartition gaz-liquide dans la mousse varie durant un cycle de compression-détente. Il serait également intéressant de déterminer l'aire interfaciale a_{GL} afin de voir l'effet des forces de cisaillement créées in-situ lors du mouvement de la mousse. Enfin, la caractérisation des pertes de charges en lit de mousse fixe et pulsé permettrait de déterminer la dissipation d'énergie du fluide lors des pulsations du lit. Ces données supplémentaires pourraient valider ou non un premier modèle de l'EFR développé en parallèle de cette thèse.

Enfin, l'élasticité du support OCPUF@PDA, a mis en avant la possibilité de définir de nouvelles stratégies de contrôle d'une réaction catalytique. L'avantage de la technique est la possibilité de modifier *in situ* la morphologie du lit catalytique sans interruption de l'unité. Il serait intéressant, dans la continuité de ces travaux, d'effectuer ces mêmes tests en flux continu, c'est-à-dire à débit liquide non nul. La compression ou détente du lit durant la réaction permettant la réduction ou l'augmentation du temps de séjour à vitesse de fluide constante, cela donnerait une nouvelle approche en terme de contrôle de réactions catalytiques lorsque la gamme de débits possibles est limitée, par exemple.

Les résultats présentés dans ce chapitre sur l'hydrolyse catalytique du NaBH_4 en EFR mettent en avant un autre atout de ce réacteur basé sur support catalytique élastomère. Des pulsations intermittentes de la mousse permettent de désorber le gaz formé, libérant l'accès aux sites actifs. Cette technique peut être une réponse aux problématiques de colmatage des sites catalytiques pouvant être à l'origine de leur désactivation. Elle est intéressante dans le cas de réactions donnant lieu à une précipitation. Par exemple, le CO_2 peut être piégé et valorisé par précipitation de carbonate de calcium (CaCO_3) en présence de fortes concentration en Ca^{2+} .⁹ Néanmoins, ce sel très peu soluble dans l'eau peut provoquer la calcification du catalyseur qui peut être résolue par compression de la mousse. Ces problèmes de colmatage sont une limite majeure des bioprocédés basés sur la technologie TBR et employés pour le traitement des gaz et eaux industrielles. Les composés organiques toxiques tels que le toluène ou les Composés Organiques Volatiles (COV), y sont transformés en composés inorganiques et en biomasse par des microorganismes immobilisés sur supports poreux. Cependant, cette biomasse s'accumule dans le lit causant l'augmentation de la perte de charge et la perte d'efficacité du procédé.^{10,11} Les solutions à cette

problématique consistent en un traitement physico-mécanique, par arrêt et vidange du réacteur, arrosage ou impulsion d'air comprimé.¹²⁻¹⁴ L'ajout d'espèces chimiques ou biologique pouvant dissoudre la biomasse ou la diminution de la concentration en nutriments sont également employés.¹⁴⁻¹⁶ La plupart de ces techniques impliquent une interruption cyclique du procédé ou un changement périodique des conditions opératoires. Afin de limiter le colmatage, les recherches se sont déjà tournées vers l'utilisation de biofiltres hautement poreux basé sur une mousse en polyuréthane compressible. Ainsi, le biofiltre reporté par Dobslaw et co-auteurs présentent des résultats encourageant contre les problèmes de colmatage du réacteur par accumulation de la biomasse.¹⁷

VI.3 Références

- (1) Mokhtari, C.; Malek, F.; Manseri, A.; Caillol, S.; Negrell, C. Reactive Jojoba and Castor Oils-Based Cyclic Carbonates for Biobased Polyhydroxyurethanes. *European Polymer Journal* **2019**, *113*, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.039>.
- (2) Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. Synthesis of Glycerin Carbonate -Based Intermediates Using Thiol –Ene Chemistry and Isocyanate Free Polyhydroxyurethanes Therefrom. *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (11), 2661–2667. <https://doi.org/10.1039/C1PY00289A>.
- (3) Benyahya, S.; Aouf, C.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Pascault, J. P.; Fulcrand, H. Functionalized Green Tea Tannins as Phenolic Prepolymers for Bio-Based Epoxy Resins. *Industrial Crops and Products* **2014**, *53*, 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.045>.
- (4) Akdim, O.; Demirci, U. B.; Muller, D.; Miele, P. Cobalt (II) Salts, Performing Materials for Generating Hydrogen from Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (6), 2631–2637. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.077>.
- (5) Delgado, J. A.; Claver, C.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Ordonsky, V. V.; Godard, C. Fischer–Tropsch Synthesis Catalysed by Small TiO₂ Supported Cobalt Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *513*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.019>.

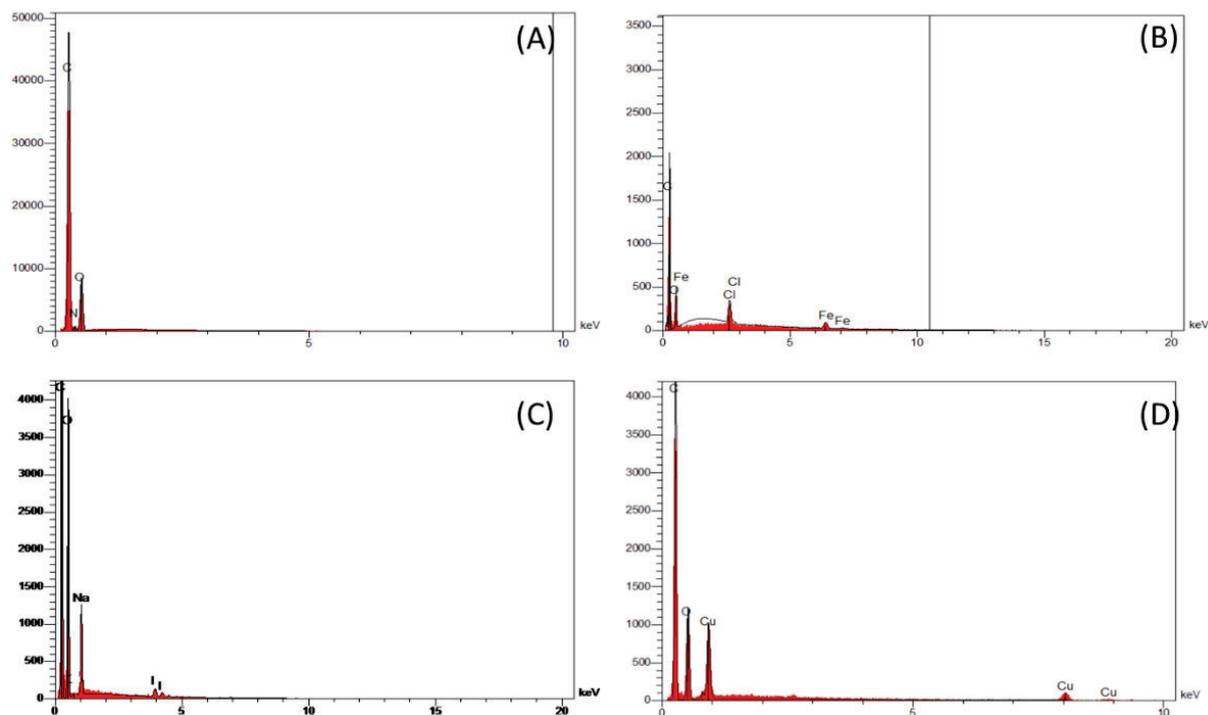
- (6) Dieter, G. Process for the Production of Metal Borohydrides. US3164441A, January 5, 1965.
- (7) Çakanyıldırım, Ç.; Gürü, M. Hydrogen Cycle with Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (17), 4634–4639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.084>.
- (8) Ouyang, L.; Zhong, H.; Li, H.-W.; Zhu, M. A Recycling Hydrogen Supply System of NaBH₄ Based on a Facile Regeneration Process: A Review. *Inorganics* **2018**, *6* (1), 10. <https://doi.org/10.3390/inorganics6010010>.
- (9) Huang, Y.-H.; Garcia-Segura, S.; de Luna, M. D. G.; Sioson, A. S.; Lu, M.-C. Beyond Carbon Capture towards Resource Recovery and Utilization: Fluidized-Bed Homogeneous Granulation of Calcium Carbonate from Captured CO₂. *Chemosphere* **2020**, *250*, 126325. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126325>.
- (10) Iliuta, I.; Larachi, F. Biomass Accumulation and Clogging in Trickle-Bed Bioreactors. *AIChE Journal* **2004**, *50* (10), 2541–2551. <https://doi.org/10.1002/aic.10201>.
- (11) Okkerse, W. J. H.; Ottengraf, S. P. P.; Osinga-Kuipers, B.; Okkerse, M. Biomass Accumulation and Clogging in Biotrickling Filters for Waste Gas Treatment. Evaluation of a Dynamic Model Using Dichloromethane as a Model Pollutant. *Biotechnology and Bioengineering* **1999**, *63* (4), 418–430. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19990520\)63:4<418::AID-BIT5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19990520)63:4<418::AID-BIT5>3.0.CO;2-0).
- (12) Wübker, S. M.; Laurenzis, A.; Werner, U.; Friedrich, C. Controlled Biomass Formation and Kinetics of Toluene Degradation in a Bioscrubber and in a Reactor with a Periodically Moved Trickle-Bed. *Biotechnology and Bioengineering* **1997**, *55* (4), 686–692. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19970820\)55:4<686::AID-BIT10>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19970820)55:4<686::AID-BIT10>3.0.CO;2-A).
- (13) Dorado, A. D.; Baeza, J. A.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. Biomass Accumulation in a Biofilter Treating Toluene at High Loads – Part 1: Experimental Performance from Inoculation to Clogging. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.018>.

- (14) Delhoménie, M.-C.; Bibeau, L.; Gendron, J.; Brzezinski, R.; Heitz, M. A Study of Clogging in a Biofilter Treating Toluene Vapors. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *94* (3), 211–222. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00052-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00052-4).
- (15) Diks, R. M. M.; Ottengraf, S. P. P.; van den Oever, A. H. C. The Influence of NaCl on the Degradation Rate of Dichloromethane By *Hyphomicrobium* Sp. *Biodegradation* **1994**, *5* (2), 129–141. <https://doi.org/10.1007/BF00700638>.
- (16) Cox, H. H. J.; Deshusses, M. A. Biomass Control in Waste Air Biotrickling Filters by Protozoan Predation. *Biotechnology and Bioengineering* **1999**, *62* (2), 216–224. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19990120\)62:2<216::AID-BIT12>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19990120)62:2<216::AID-BIT12>3.0.CO;2-4).
- (17) Dobslaw, D.; Woiski, C.; Winkler, F.; Engesser, K.-H.; Dobslaw, C. Prevention of Clogging in a Polyurethane Foam Packed Biotrickling Filter Treating Emissions of 2-Butoxyethanol. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *200*, 609–621. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.248>.

Annexes

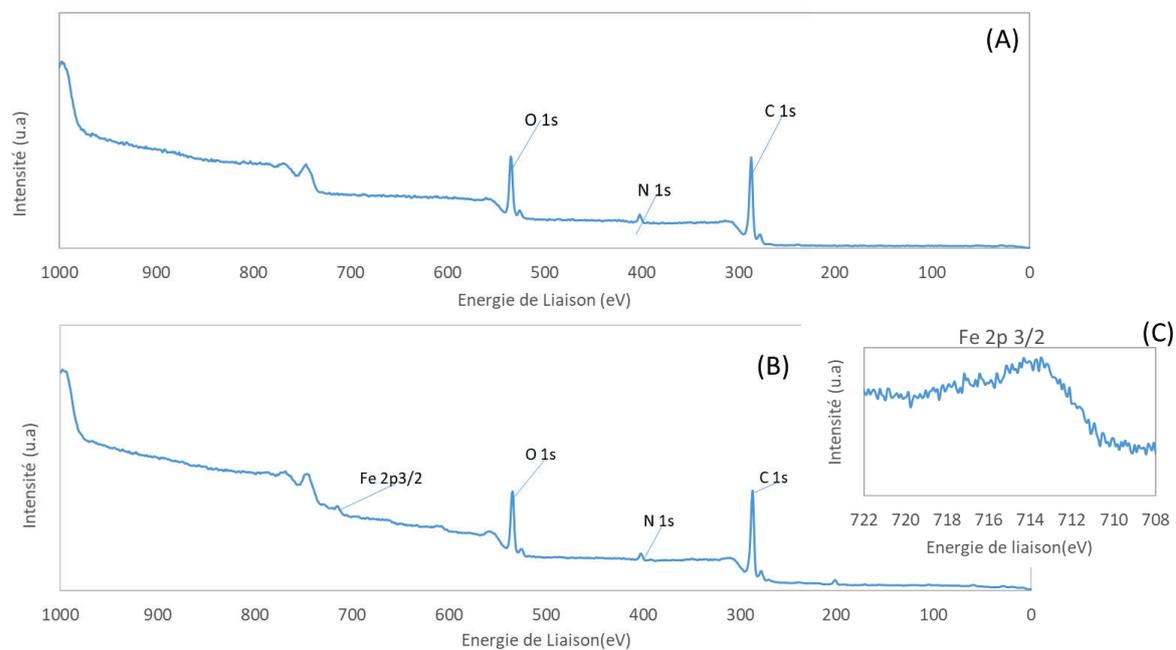
Annexe 1

Spectres EDX des mousses (A) OCPUF@PDA(TRIS), (B) OCPUF@PDA(TRIS)/Fe préparées par traitement dans une solution de FeCl_3 d'une mousse OCPUF@PDA(TRIS), (C) OCPUF@PDA(NaIO_4) et (D) OCPUF@PDA(CuSO_4).



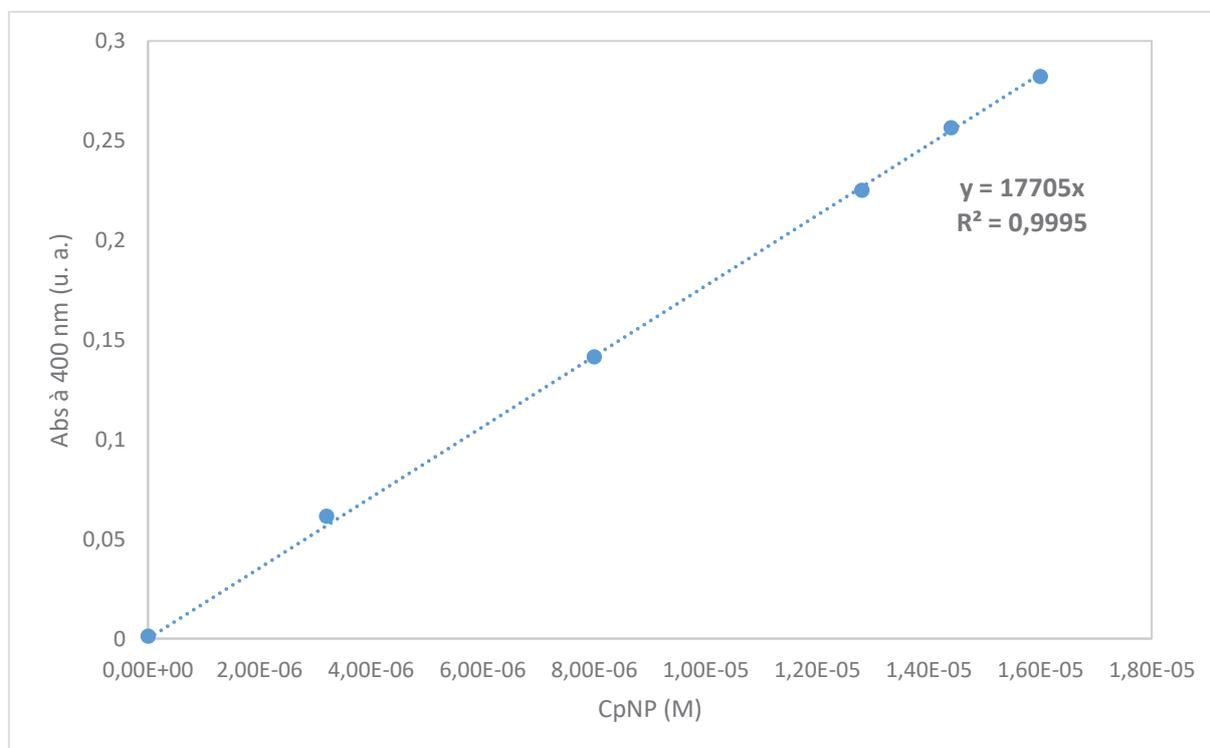
Annexe 2

Spectres XPS de (A) OCPUF@PDA(TRIS), (B) OCPUF@PDA(TRIS)/Fe et (C) spectre du Fe 2p sur OCPUF@PDA(TRIS)/Fe.



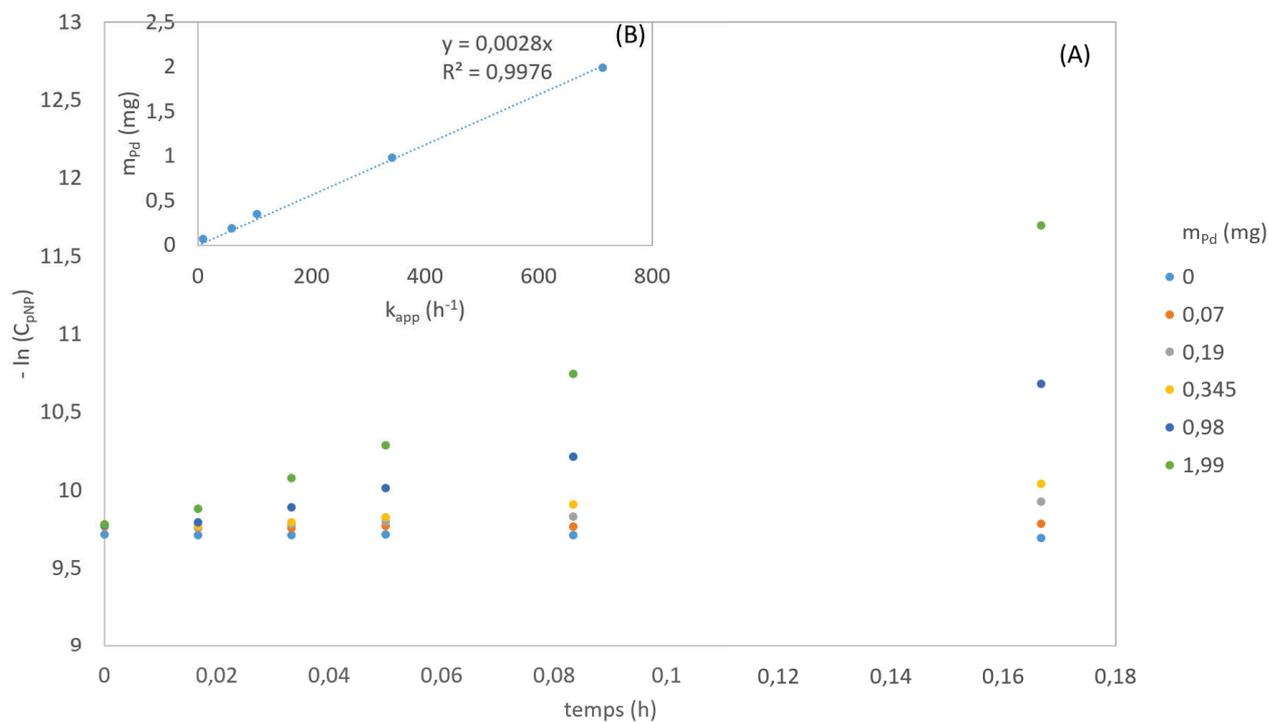
Annexe 3

Détermination du coefficient d'extinction molaire ξ de solutions aqueuses de paranitrophénol (pNP) à différentes concentrations.



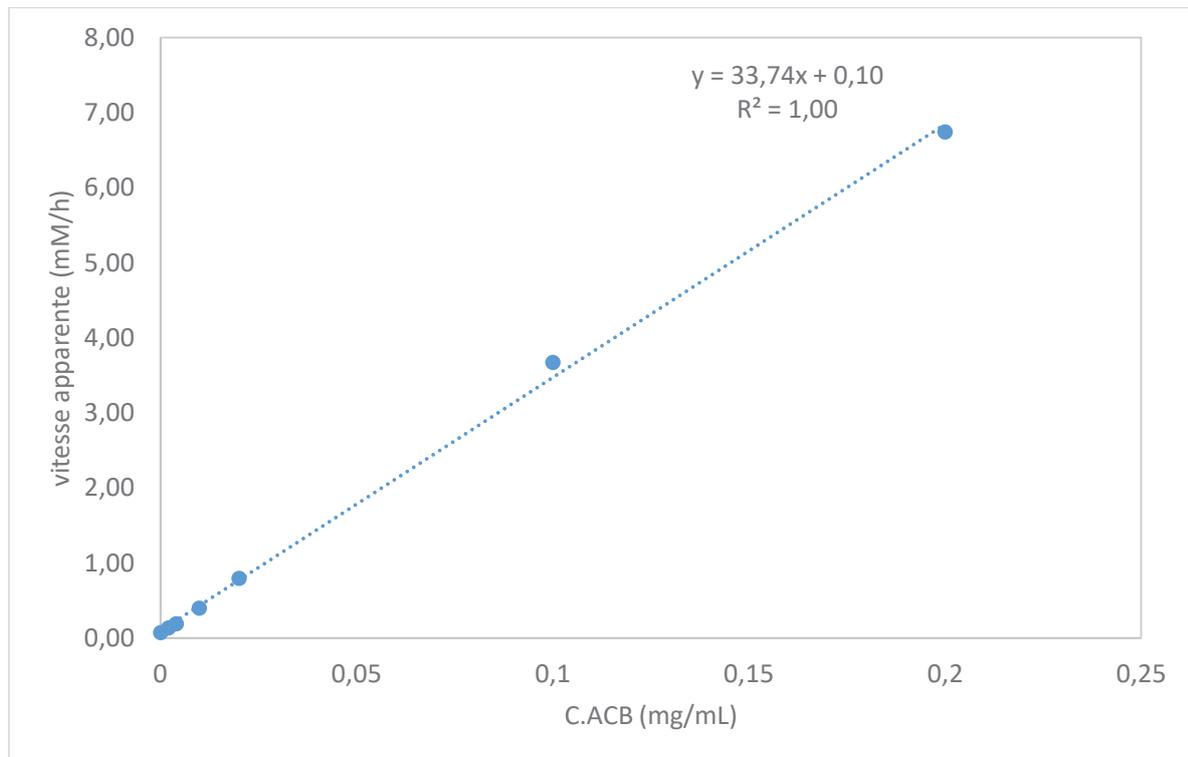
Annexe 4

(A) Droites cinétiques d'ordre 1 pour la réduction du paranitrophénol (pNP) avec différentes masses de palladium sous forme de poudre commerciale Pd/Al₂O₃ et (B) détermination de l'activité apparente du palladium à partir de poudres de masses connues et de la vitesse apparente d'ordre 1 k_{app} .



Annexe 5

Courbe de dosage enzymatique de solutions aqueuses d'anhydrases carboniques bovines.



Annexe 6

Compositions ioniques des eaux minérales commerciales employées dans le cadre de cette thèse.

Tableau 17: Composition ionique de l'eau de source Montcalm®

Cation	M	C	C · 10 ⁵	Anion	M	C	C · 10 ⁵
s	(g/mol)	(mg/L)	(mol/L)	s	(g/mol)	(mg/L)	(mol/L)
Ca ²⁺	40,08	3	7,49	SO ₄ ²⁻	96	10	10,4
Mg ²⁺	24,31	0,7	2,88	HCO ₃ ⁻	61	5,2	8,52
Na ⁺	22,99	2,2	9,57	Cl ⁻	35	0,6	1,71
K ⁺	39,1	0,6	1,53				

Tableau 18: Composition ionique de l'eau de source Grand Barbier d'Auvergne

Cations	M (g/mol)	C (mg/L)	C · 10 ⁵ (mol/L)	Anions	M (g/mol)	C (mg/L)	C · 10 ⁵ (mol/L)
Ca ²⁺	40,08	4,1	10,2	SO ₄ ²⁻	96	1,1	1,15
Mg ²⁺	24,31	1,7	6,99	HCO ₃ ⁻	61	25,8	42,3
Na ⁺	22,99	2,7	11,7	NO ₃ ⁻	62	0,8	1,29
K ⁺	39,1	0,9	2,30	Cl ⁻	35	0,9	2,57

Tableau 19 : Composition ionique de l'eau minérale Cristaline®

Cations	M(g/mol)	c(mg/L)	C · 10 ⁵ (mol/L)	Anions	M (g/mol)	c mg/L	C · 10 ⁵ (mol/L)
Ca ²⁺	40,08	64,5	161	SO ₄ ²⁻	96	6	6,25
Mg ²⁺	24,31	3,5	14,4	HCO ₃ ⁻	61	195	320
Na ⁺	22,99	12	52,2	NO ₃ ⁻	62	2,5	4,03
K ⁺	39,1	0,5	1,28	Cl ⁻	35	20	57,1
				SO ₄ ²⁻	19	0,1	0,53

Annexe 7

Code Matlab® utilisé pour le calcul des concentrations en CO₂ dissout en phase liquide en sortie de colonne et pour le calcul du kLa, à partir des données expérimentales (pH enregistrés en fonction du temps).

```

clear all
clc

load klamontcalm.txt
kla=klamontcalm;

%%Chargement données expérimentales
tempsmesure=kla(:,1);
phmesureau0=lisse(kla(:,2),20);
phmesureau1=lisse(kla(:,3),20);
phmesurecal0=lisse(kla(:,4),20);
phmesurecal1=lisse(kla(:,5)+0.4,20);

%%Mettres données expérimentales à traiter
phini0=phmesurecal0(1);%pH initial
ph0=phmesurecal0;%pH (t)
concini=15.79e-05;%concentration initiale en espèces carbonées dissoutes

kw=1e-014;% Constante d'éq thermo eau
k1=5.01e-07;% Constante premier eq thermo CO2
k2=5.01e-011;% Constante deuxième eq thermo CO2
taille=size(ph0,1)

%%Alpha initiaux

alpha0ini=(10.^(-phini0).*10.^(-phini0))./(10.^(-phini0).*10.^(-phini0)+k1.*10.^(-phini0)+k1.*k2);
alpha1ini=(k1.*10.^(-phini0))./(10.^(-phini0).*10.^(-phini0)+k1.*10.^(-phini0)+k1.*k2);
alpha2ini=k1.*k2./(10.^(-phini0).*10.^(-phini0)+k1.*10.^(-phini0)+k1.*k2);

A=(alpha1ini+2.*alpha2ini).*concini;
Z=ones(taille,1).*(kw./10.^(-phini0)-10.^(-phini0))+A

%%Alpha fonction du temps
alpha0=(10.^(-ph0).*10.^(-ph0))./(10.^(-ph0).*10.^(-ph0)+k1.*10.^(-ph0)+k1.*k2);
alpha1=(k1.*10.^(-ph0))./(10.^(-ph0).*10.^(-ph0)+k1.*10.^(-ph0)+k1.*k2);
alpha2=k1.*k2./(10.^(-ph0).*10.^(-ph0)+k1.*10.^(-ph0)+k1.*k2);

ct=(10.^(-ph0)+Z-kw./10.^(-ph0))./(alpha1+2.*alpha2);% Concentration totale d'espèces carbonées dissoutes
ct=lisse(ct,5);% Moyenne glissante ct
co2l=alpha0.*ct;% Concentration en CO2 dissout
Hco3=alpha1.*ct % Concentration en HCO3
co3=alpha2.*ct;% Concentration en CO32-

%hold on
%plot(tempsmesure,ct)
%plot(tempsmesure,co2l,'+')
%plot(tempsmesure,Hco3,'*')
%plot(tempsmesure,co3,'.-')
%pause

```

```

%%%%derivée :dct(t)/dt%%
%%

for i= 1:taille
    if i==1
        dct(i,1)=(co2l(i+1)-co2l(i))/(tempsmesure(i+1)-tempsmesure(i));
    else
        dct(i,1)=(co2l(i)-co2l(i-1))/(tempsmesure(i)-tempsmesure(i-1));
    end
end

%plot(co2l,-dct,'o')

%pause
%%logari=log(co2l);
%plot(tempsmesure,logari);
%pause

%%%%test pH estimés à partir bilan carbone vs données expérimentales%%
phestimated=ones(taille,1).*6.37+log10(Hco3./co2l);% pH estimé

%hold on
%plot(tempsmesure, phestimated)
%plot(tempsmesure,phmesureau0,'o')
%plot(tempsmesure,phmesureau1,'+')
%pause

%%%% Données EFR%%
rayon= (32/2)/1000;% rayon colonne 32 mm
S=pi*rayon^2;%Section EFR
Lm=0.09;%longueur max 1 bloc

%%%%porosité

psi0=0.97%%taux de vide mousse
tau1=0.4;%taux de compression 0.4 lit fixe ou 0.533 avec pulsations
psi=(1-(1-psi0)./(1-tau1));%porosité 1 bloc

psig0=0.02%%Rétention gazeuse
psil0=psi-psig0%%Rétention liquide (0.95)

H0=2*(Lm*(1-tau1))% Hauteur totale du lit

temperatureentregaz=(273.15+25);%%temperature entrée gaz
He=(3.09e06)/(8.32*temperatureentregaz*1000);%Henry constante

```

Fonction « lisse »

```
function [yy] = lisse(y, span)
yy = y;
l = length(y);

for i = 1 : l
    if i < span
        d = i;
    else
        d = span;
    end

    w = d - 1;
    p2 = floor(w / 2);

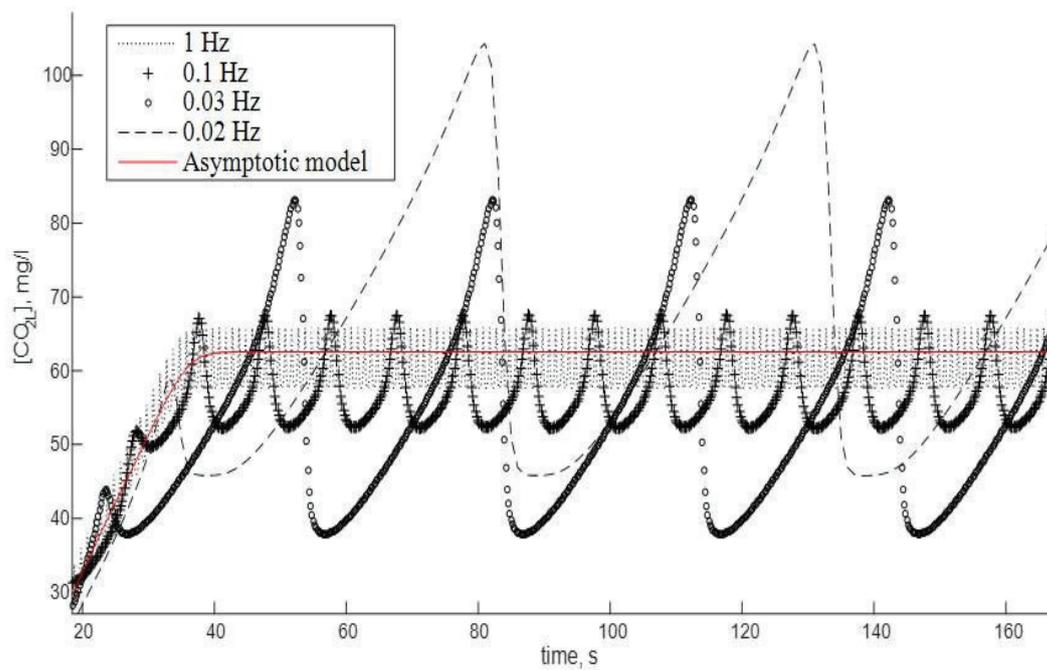
    if i > (l - p2)
        p2 = l - i;
    end

    p1 = w - p2;

    yy(i) = sum(y(i - p1 : i + p2)) / d;
end
end
```

Annexe 8

Concentration du CO₂ dans le liquide en sortie d'EFR CO_{2L} à différentes fréquences en fonction du temps et modèle asymptotique.



Liste des travaux

Publications

1. *Laura Birba, Vincent Ritleng, Loïc Jierry, Géraldine Agusti, Pascal Fongarland, David Edouard**. **An efficient bio-inspired catalytic tool for hydrogen release at room temperature from a stable borohydride solution**. International Journal of Energy Research, Issue 44, Juillet 2020, Pages 10612– 10627.

Communications orales

1. **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GREEN CHEMISTRY**, La Rochelle, France, 2019.
*Laura Birba, Pascal Fongarland, David Edouard**.
Mussels inspired (Bio)-polymer for H₂ production at room temperature.
2. **2nd FRENCH CONFERENCE ON CATALYSIS**, Frejus, France, 2019.
*Laura Birba**, *Valérie Meille, Pascal Fongarland, David Edouard**.
Open Cell Polyurethane Foams as innovative structured support for heterogeneous catalysis.
3. **6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURED CATALYSTS AND REACTORS**, Bad Herrenalb, Allemagne, 2019.
*Laura BIRBA**, *Valérie Meille, Pascal Fongarland, David Edouard**.
Open Cell Polyurethane Foams as advanced structured support for heterogeneous catalysis.
4. **17^{ème} CONGRES DE LA SOCIETE FRANCAISE DE GENIE DES PROCEDES**, Nantes, France, 2019.
*Laura BIRBA, Pascal Fongarland, David Edouard**.
Réacteur à Lit Fixe compressible basé sur un support catalytique structuré élastomère pour l'intensification de procédés.

5. **JOURNEE SCIENTIFIQUE DU COMITE DE DEVELOPPEMENT DU GENIE DES PROCEDES EN RHONE-ALPES AUVERGNE**, Lyon, France, 2019.

Laura BIRBA, Pascal Fongarland, David Edouard**

Réacteur à Lit Dynamique basé sur un support catalytique structuré élastomère pour la production d'hydrogène propre et pur.

Posters

1. **JOURNEE SCIENTIFIQUE DU COMITE DE DEVELOPPEMENT DU GENIE DES PROCEDES EN RHONE-ALPES AUVERGNE**, Lyon, France, 2019.

Laura BIRBA, Pascal Fongarland, David Edouard**

Réacteur à Lit Dynamique basé sur un support catalytique structuré élastomère pour la production d'hydrogène propre et pur.

