

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED222)
IPHC/DSA/CNRS UMR 7178
Laboratoire de Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire

THÈSE présentée par :
Cléopée GOURMAND
soutenue le **22 Novembre 2022**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie-Physique

**Adsorption de « métaux lourds » par des silices mésoporeuses
fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration
du matériau à son application à la dépollution de l'eau**

THÈSE dirigée par :

Madame HUBSCHER Véronique

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Madame BATONNEAU-GENER Isabelle

Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers

Madame PRELOT Bénédicte

Directrice de Recherche, Université de Montpellier

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Madame BERTAGNOLLI Caroline

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Madame BOOS Anne

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Monsieur CHAGNES Alexandre

Professeur, Université de Lorraine

INVITÉS :

Monsieur BRANDEL Jérémie

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Madame GONDET Laurence

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement d'un travail qui n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide de nombreuses personnes. Il y a trois ans, j'ai commencé mon doctorat en pensant que j'allais avoir énormément de temps. Quand vous commencez, trois ans semblent être une éternité. Mais voilà, sans même réaliser, la rédaction de la thèse est finie. Une autre étape se termine pour faire place à de nouvelles... Et comme à la fin de toute étape, il est toujours bon de s'arrêter, regarder en arrière et avoir une pensée pour ces gens qui vous ont aidé à arriver jusqu'ici. C'est aussi la bonne occasion pour dire merci à tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à la réussite de ce projet.

En premier lieu, j'aimerais remercier ma directrice de thèse, Véronique Hubscher. Il y a souvent beaucoup de compliments à faire sur son directeur de thèse et je suis ravie d'avoir eu l'opportunité d'être accompagnée et guidée par une personne comme elle. Je la remercie pour sa disponibilité malgré son emploi du temps chargé, sa confiance, sa bienveillance et pour tout ce qu'elle a pu m'enseigner au cours de cette thèse, notamment en calorimétrie.

J'aimerais ensuite remercier l'ensemble de mes autres encadrants pour leur gentillesse, leur patience, leur bienveillance et pour m'avoir transmis tout leur savoir. Je rajouterai à cela quelques mots :

Anne Boos, pour ses remarques toujours objectives, les heures de remue-méninges et les quelques expériences sur le terrain, toujours dans la bonne humeur. Sa rigueur et son savoir-faire dans des domaines très variés ont très fortement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Caroline Bertagnolli, dont le savoir-faire expérimental, l'implication dans le projet et la participation très active aux expériences (toujours avec une petite touche de bonne humeur) ont été très appréciées. C'était un grand plaisir de travailler à tes côtés. Merci pour ton soutien sans faille qui m'a toujours aidé à aller plus loin.

Jérémy Brandel dont la rigueur scientifique à toute épreuve a été un moteur de ce travail de thèse, notamment dans la présentation des résultats. Je te remercie également pour ton aide et ton implication dans le développement de l'analyse calorimétrique ainsi que pour tous les bons conseils, qu'ils soient professionnels ou personnels (thèse, réparation de vélo...).

Et enfin Laurence Gondet qui m'a initiée au monde merveilleux mais si complexe de la biologie végétale et grâce à qui j'ai beaucoup appris. Merci pour toutes les leçons (très appréciées) de biologie et les interrogations spontanées dans le couloir pour préparer la soutenance.

Je remercie Isabelle Batonneau-Gener de l'université de Poitiers, Alexandre Chagnes de l'université de Lorraine et Bénédicte Prelot de l'université de Montpellier pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Cette thèse n'aurait pu aller aussi loin sans l'aide des personnes suivantes, que je remercie :

- Pascale Ronot et Islah El Masoudi de la plateforme d'analyse des inorganiques pour leurs bons conseils et leur aide pour les analyses ICP-AES, ICP-MS et CHNS.
- Sylvia Michel pour l'aide précieuse avec le calorimètre, surtout lorsque celui-ci était récalcitrant...
- Bénédicte Prelot de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier pour sa disponibilité, ses conseils avisés, pour m'avoir transmis une partie de son savoir en analyse de données calorimétriques et sans qui le chapitre V n'aurait pu voir le jour.
- Adèle Karst (Institut Charles Sadron) qui malgré son emploi du temps chargé a toujours trouvé du temps pour les analyses FT-IR.
- Solène Dubs et Céline Leita (Twistaroma – Illkirch Graffenstaden) pour le travail important qu'elles ont réalisé avec les analyses UHPLC-UV ainsi que Laura Haas pour sa contribution aux chapitres VI et VII.

Cette thèse a été réalisée à l'université de Strasbourg, que je remercie pour le financement, au sein du groupe de Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire (RePSeM) de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC – Université de Strasbourg). Mes remerciements vont également à Barbara Ernst pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe.

Pendant les trois ans que j'ai passés au RePSeM, j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes sans lesquelles la vie au laboratoire n'aurait pas été la même, surtout grâce à Roba, ma « sœur » de thèse, colocataire de bureau, de labo et camarade de rédaction. Merci pour ces trois années passées à tes côtés, toujours dans la joie et la bonne humeur ! Reste comme tu es !

La bonne humeur, l'optimisme et l'entraide constants de l'ensemble de la « famille » du RePSeM a été très appréciée, surtout de la part des groupes (très ouverts) des accros à la caféine, des champions de mölkky/pétanque/palet et le club du troisième âge (il faut comprendre ici, les cruciverbistes).

J'aimerais remercier ma famille, en particulier mes parents, ma grand-mère, ma sœur et ma tante qui, malgré leurs affinités pour les domaines littéraires et artistiques, ont toujours montré de l'intérêt pour ce que je faisais et m'ont toujours soutenue dans mon parcours. J'ai également une pensée pour Thomas et Adeline pour leur soutien sans faille depuis maintenant 6 ans et pour tous les gens qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce projet.

Enfin, *moltes gràcies* à la personne qui m'a le plus soutenue pendant ces trois ans. Celle sans qui cette expérience aurait été totalement différente. Celle qui a su me rattraper quand je tombais et me remettre les pieds sur terre quand j'en ai eu besoin. Ne change pas, bientôt ce sera ton tour !

Merci à tous,
Cléophrée

Liste de publications scientifiques

Publications dans des revues à comité de lecture

1. Cléophee Gourmand, Caroline Bertagnolli, Jérémy Brandel, Véronique Hubscher-Bruder, Anne Boos, **2022**. Bioinspired Mesoporous Silica for Cd(II) Removal from Aqueous Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2022**, 61 (23), 8188-8203.
2. Heloisa Pereira de Sá Costa, Giani de Vargas Brião, Talles Barcelos da Costa, Cléophee Gourmand, Caroline Bertagnolli, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira, **2022**. Biosorption of Toxic Metals from Multicomponent Systems and Wastewaters dans *Toxic Metals Contamination: Generation, Disposal, Treatment and Valuation*, CRC Press.

Communication à des congrès

Cléophee Gourmand, Véronique Hubscher-Bruder, Caroline Bertagnolli, Jérémy Brandel, Anne Boos ; **2021**. Application d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des ligands biosourcés pour l'élimination du Cd(II) des eaux usées, *10^{èmes} Journées de l'Adsorption : Thématique « Adsorption et métaux : dépollution et valorisation »*, en distanciel. Présentation orale.

Liste des abréviations

| | |
|------------------------|---|
| ADN | Acide désoxyribonucléique |
| ADP | Adénosine diphosphate |
| Ala | Alanine |
| ALG | Alginate |
| AMD | Amidon |
| APTES | (3-Aminopropyl)triéthoxysilane |
| ARN | Acide ribonucléique |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| ATP | Adénosine diphosphate |
| ATR | Réflectance totale atténuée |
| BBOT | 2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène |
| BET | Brunauer, Emmett, Teller |
| BJH | Barrett, Joyner, Halenda |
| BSE | Électrons retrodiffusés |
| CDD | Charge coupled device |
| CdPb | Mélange de Cd(II) avec Pb(II) |
| CHNS | Analyse élémentaire carbone, hydrogène, azote, soufre |
| CMC | Carboxyméthylcellulose |
| CTABr | Bromure de cetyltriméthylammonium |
| CuPb | Mélange de Cu(II) avec Pb(II) |
| CVIV | Culture végétale <i>in vitro</i> |
| Cys | Cystéine |
| Cyss | Cystine |
| DE | Degré d'estérification |
| DL₅₀ | Dose létale médiane |

| | |
|----------------|---|
| DM | Degré de méthylation |
| DRX | Diffraction de rayons X |
| DTNB | Réactif d'Ellman/5,5'-dithio-bis-(acide 2-nitrobenzoïque) |
| DTPA | Acide diéthylènetriaminepentaacétique |
| EDTA | Acide éthylènediaminetétraacétique |
| EDX | Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie |
| FDU | Université Fudan de Shanghai |
| FT | Transformée de Fourier |
| FT-IR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| G | Groupements α -L-gulonate de l'alginate |
| Glu | Glutamate |
| Gly | Glycine |
| GSH | Glutathion (forme réduite) |
| GSSG | Forme oxydée du glutathion |
| HEPES | Acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique |
| HG | Homogalacturonane |
| HKUST-1 | Hong Kong University of Science and Technology / MOF-199 (Cu-1,3,5-btc) |
| HMI | Ion métallique « lourd » |
| HMP | Haut degré de méthylation |
| HSM | Hexagonal Mesoporous Silica |
| HMW | Poids moléculaire élevé |
| Hyp | Hydroxyproline |
| ICP-AES | Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif |
| ICP-MS | Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif |
| ITC | Titration calorimétrique isotherme |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| KIT | Korean Advanced Institute of Science and Technology |

| | |
|-----------------------|--|
| LDH | Hydroxydes double lamellaire |
| LMP | Bas degré de méthylation |
| LMW | Faible poids moléculaire |
| M | Groupements β -D-mannuronate de l'alginate |
| MCM | Mobil Composition of Matter |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| MET | Microscopie électronique en transmission |
| MF | Matière fraîche |
| MOF | Metal-Organic Framework |
| MPTMS | (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane |
| MS | Matière sèche |
| MSS | Matière semi-sèche |
| Milieu MS | Milieu de Murashige et Skoog |
| MSU | Michigan State University |
| MT | Métallothionéines |
| NiPb | Mélange de Cd(II) avec Pb(II) |
| NO_x | Oxydes d'azote |
| NPSH | Thiols non protéiques |
| OMS | Organisation mondiale de la santé |
| P123 | Pluronic® 123 |
| PC | Phytochélatine |
| PCS | Phytochélatine synthase |
| PE | Énergie de passage |
| P_i | Phosphates inorganiques |
| PLA | Acide polylactique |
| POE | Poly(oxyde d'éthylène) ou polyéthylène glycol |
| POP | Poly(oxyde de propylène) ou polypropylène glycol |

| | |
|------------------------------------|--|
| PPFD | Intensité lumineuse (Densité de flux de photons photosynthétiques) |
| Pro | Proline |
| PVA | Alcool polyvinylique |
| RG | Rhamnogalacturonane |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire |
| SBA-15 | Santa Barbara Amorphous – 15 |
| SBA-NH₂ | Adsorbant après fonctionnalisation par l'APTES |
| SBA-GSH | Adsorbant final SBA-15-APTES-glutaraldéhyde-glutathion |
| SDEA | Syndicat des Eaux et de l'Assainissement Alsace-Moselle |
| SE | Électrons secondaires |
| SMO | Silice mésoporeuse organisée |
| SSA | Acide 5-sulfosalicylique |
| STP | Conditions standards de température et pression |
| TAM | Thermal Activity Monitor (microcalorimètre) |
| TCD | Détecteur à conductivité thermique |
| TEOS | Tétraéthylorthosilicate |
| TNB²⁻ | Anion 5-thio-2-nitrobenzoate |
| Tris | Tris(hydroxyméthyl)aminométhane |
| UE | Union Européenne |
| UHPLC-UV | Chromatographie en phase liquide à ultra haute performance avec détecteur UV |
| XPS | Spectrométrie photoélectronique X |
| ZAEU | Zone Atelier Environnementale Urbaine |
| ZTM | Zone de transfert de masse |
| γ-Glu-Cys | γ -L-glutamyl-L-cystéine |
| 1,3,5-btc | Acide benzène-1,3,5-tricarboxylique |

Table des matières

| | |
|--|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I – Étude bibliographique : polluants métalliques dans l'eau et procédés d'élimination par adsorption..... | 5 |
| 1.1. Les « métaux lourds » | 5 |
| 1.1.1. Les ions métalliques | 5 |
| 1.1.2. Toxicité des éléments métalliques | 8 |
| 1.1.3. Problématique environnementale | 10 |
| 1.1.4. Législation sur les teneurs en composés d'éléments traces métalliques..... | 11 |
| 1.2. Procédés d'élimination des ions métalliques : principe et limites..... | 12 |
| 1.2.1. Précipitation chimique | 12 |
| 1.2.2. Coagulation/floculation | 13 |
| 1.2.3. Flottation..... | 13 |
| 1.2.4. Échange d'ions..... | 13 |
| 1.2.5. Procédés membranaires | 13 |
| 1.2.6. Adsorption | 14 |
| 1.2.7. Autres technologies | 14 |
| 1.3. L'adsorption | 16 |
| 1.3.1. Principe..... | 16 |
| 1.3.2. Équilibre d'adsorption | 17 |
| 1.3.3. Cinétique d'adsorption..... | 19 |
| 1.3.4. Facteurs qui influencent le procédé d'adsorption | 20 |
| 1.3.5. Généralités sur les matériaux adsorbants..... | 21 |
| 1.4. Silices mésoporeuses organisées | 22 |
| 1.4.1. Généralités | 22 |
| 1.4.2. Synthèse et mécanisme de formation de silices mésoporeuses | 23 |
| 1.4.3. Applications | 25 |
| 1.5. Fonctionnalisation de silices mésoporeuses | 31 |
| 1.5.1. Nécessité de fonctionnalisation | 31 |
| 1.5.2. Méthodes de fonctionnalisation..... | 31 |
| 1.5.3. Choix des ligands..... | 32 |
| 1.5.4. Source végétale des ligands | 37 |
| 1.6. Étude des interactions métal-ligand | 38 |
| 1.6.1. Types d'interactions mises en jeu..... | 38 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 1.6.2. | Titration calorimétrique isotherme (ITC)..... | 41 |
| 1.7. | Mise en forme des adsorbants | 42 |
| 1.7.1. | Gels et hydrogels | 42 |
| 1.7.2. | Billes adsorbant-biopolymère..... | 43 |
| 1.7.3. | Pastilles/granules/extrudés d'adsorbant..... | 44 |
| 1.7.4. | Monolithes | 45 |
| 1.8. | Biopolymères..... | 46 |
| 1.8.1. | Alginate..... | 46 |
| 1.8.2. | Pectine..... | 48 |
| 1.8.3. | Chitosan | 50 |
| 1.8.4. | Agarose et Agar-agar..... | 52 |
| 1.8.5. | Cellulose et dérivés..... | 52 |
| 1.8.6. | Gélatine..... | 53 |
| 1.8.7. | Carraghénanes..... | 54 |
| 1.8.8. | Amidon | 54 |
| 1.8.9. | Le PVA, un polymère de synthèse émergent dans la recherche sur l'adsorption | 55 |
| 1.9. | Conclusions de l'étude bibliographique | 59 |
| 1.10. | Références bibliographiques du chapitre I | 60 |
| Chapitre II - Matériels et méthodes..... | | 79 |
| 2.1. | Réactifs | 79 |
| 2.2. | Synthèse du support silicique SBA-15 | 79 |
| 2.3. | Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse avec un ligand présentant des affinités pour les ions métalliques : le glutathion..... | 80 |
| 2.4. | Synthèse du matériau contenant les extraits cellulaires végétaux | 81 |
| 2.4.1. | Culture cellulaire végétale | 83 |
| 2.4.2. | Extraction des NPSH | 85 |
| 2.4.3. | Dosage des NPSH..... | 86 |
| 2.4.4. | Fonctionnalisation des silices par les extraits NPSH..... | 87 |
| 2.5. | Synthèse de billes composites silice greffée – biopolymère | 87 |
| 2.5.1. | Matériau SBA-GSH-Alginate..... | 87 |
| 2.5.2. | Matériau SBA-GSH-Alginate-CMC | 88 |
| 2.5.3. | Matériau SBA-GSH-Alginate-PVA | 89 |
| 2.6. | Caractérisation des matériaux..... | 89 |
| 2.6.1. | Diffraction de rayons X (DRX) | 89 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 2.6.2. | Détermination de la surface spécifique et des propriétés texturales des matériaux | 90 |
| 2.6.3. | Microscopies..... | 93 |
| 2.6.4. | Analyse élémentaire CHNS et détermination des taux de greffage | 94 |
| 2.6.5. | Analyse thermogravimétrique | 95 |
| 2.6.6. | Détermination du point isoélectrique par mesure de potentiel Zêta | 96 |
| 2.6.7. | Étude des groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)..... | 96 |
| 2.6.8. | Spectrométrie photoélectronique X (XPS) | 96 |
| 2.7. | Tests d'adsorption-désorption en mode « batch »..... | 97 |
| 2.7.1. | Étude de l'influence du pH | 97 |
| 2.7.2. | Étude de l'influence de la force ionique et du milieu d'extraction..... | 98 |
| 2.7.3. | Étude de la stabilité temporelle de stockage du matériau | 98 |
| 2.7.4. | Étude de la stabilité du greffage | 99 |
| 2.7.5. | Détermination de la quantité optimale d'adsorbant..... | 99 |
| 2.7.6. | Cinétique d'adsorption..... | 99 |
| 2.7.7. | Isothermes d'adsorption..... | 100 |
| 2.7.8. | Étude de la sélectivité | 100 |
| 2.7.9. | Élimination d'ultra-traces | 101 |
| 2.7.10. | Recherche d'un éluant de désorption et étude des performances du matériau (cycles adsorption/désorption) | 101 |
| 2.7.11. | Calcul des capacités d'adsorption et de désorption | 102 |
| 2.7.12. | Tests d'adsorption des matériaux contenant les extraits cellulaires | 103 |
| 2.8. | Tests d'adsorption-désorption en mode dynamique..... | 104 |
| 2.8.1. | Système de colonne à lit fixe | 104 |
| 2.8.2. | Protocole expérimental | 104 |
| 2.8.3. | Études réalisées..... | 105 |
| 2.8.4. | Calcul des grandeurs de capacité et pourcentages d'adsorption et de désorption | 105 |
| 2.9. | Modélisations | 107 |
| 2.9.1. | Modèle cinétique | 107 |
| 2.9.2. | Modélisation d'isothermes..... | 108 |
| 2.10. | Analyses ICP-AES | 110 |
| 2.11. | Analyses ICP-MS | 111 |
| 2.12. | Calorimétrie de titrage isotherme (ITC) | 111 |
| 2.12.1. | Calorimètre | 111 |

| | | |
|--|---|------------|
| 2.12.2. | Étude mono-élémentaire | 111 |
| 2.12.3. | Étude bi-élémentaire | 112 |
| 2.12.4. | Calcul d'enthalpie | 112 |
| 2.13. | Références du chapitre II | 116 |
| Chapitre III – De la SBA-15 au matériau SBA-GSH : synthèse et caractérisation | | 119 |
| 3.1. | Synthèse et caractérisation de la silice SBA-15 | 119 |
| 3.1.1. | Analyse structurale (DRX) | 119 |
| 3.1.2. | Analyse texturale (Adsorption et désorption de N ₂) | 120 |
| 3.1.3. | Analyse morphologique (MET) | 120 |
| 3.2. | Greffage de la fonction soufrée | 121 |
| 3.2.1. | Suivi de l'altération de la structure et de la porosité de la silice SBA-15 au cours de la synthèse | 121 |
| 3.2.2. | Autres caractérisations | 126 |
| 3.2.3. | Détermination de la quantité de ligand greffé | 132 |
| 3.2.4. | Comparaison avec la littérature | 133 |
| 3.2.5. | Stabilité du greffage en milieu acide et basique | 134 |
| 3.3. | Conclusions | 135 |
| 3.4. | Références bibliographiques du chapitre III | 136 |
| Chapitre IV – Étude de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur la poudre SBA-GSH | | 139 |
| 4.1. | Spéciation | 140 |
| 4.2. | Étude de l'influence des conditions physico-chimiques sur l'adsorption | 141 |
| 4.2.1. | Étude de l'influence du pH | 141 |
| 4.2.2. | Étude de l'influence du greffage sur l'adsorption | 145 |
| 4.2.3. | Influence de la quantité d'adsorbant | 147 |
| 4.2.4. | Durée de stockage | 148 |
| 4.2.5. | Étude de l'influence de la présence de différents sels | 149 |
| 4.3. | Étude cinétique de l'adsorption | 151 |
| 4.3.1. | Cinétique d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par la SBA-GSH . | 151 |
| 4.3.2. | Cinétique d'adsorption de Zn(II) par la SBA-15 | 155 |
| 4.4. | Isothermes d'adsorption | 157 |
| 4.4.1. | Adsorption sur le matériau SBA-GSH | 157 |
| 4.4.2. | Adsorption sur la SBA-15 non greffée | 163 |
| 4.4.3. | Isothermes d'adsorption de mélange d'ions métalliques | 164 |
| 4.4.4. | Comparaison avec d'autres adsorbants | 166 |
| 4.5. | Étude de la régénération et cycles adsorption/désorption | 169 |

| | | |
|---|---|------------|
| 4.5.1. | Recherche d'un éluant de désorption..... | 169 |
| 4.5.2. | Cinétique de désorption de Cd(II) | 175 |
| 4.5.3. | Cycles adsorption/désorption du cadmium..... | 175 |
| 4.6. | Étude de la sélectivité..... | 176 |
| 4.6.1. | Étude de l'adsorption de différents ions métalliques..... | 176 |
| 4.6.2. | Mélanges bi-élémentaires | 180 |
| 4.6.3. | Mélanges complexes synthétiques..... | 181 |
| 4.7. | Rétention d'éléments à l'état de traces | 183 |
| 4.8. | Étude en milieux réels | 183 |
| 4.8.1. | Description des sites de prélèvement..... | 183 |
| 4.8.2. | Eau contenant Cu(II) et du Zn(II) : eau du puits de Cronenbourg..... | 184 |
| 4.8.3. | Eau contenant Zn(II) : cas de l'Ostwaldergraben (ZAEU de Strasbourg)..... | 185 |
| 4.8.4. | Eau contenant différents métaux : cas de la SDEA de Strasbourg | 186 |
| 4.8.5. | Eau de recyclage des batteries Pb-acide | 188 |
| 4.9. | Comparaison aux résines échangeuses d'ions commerciales..... | 190 |
| 4.9.1. | Étude cinétique de l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) | 191 |
| 4.9.2. | Étude de la sélectivité | 192 |
| 4.10. | Caractérisation du matériau après adsorption | 193 |
| 4.10.1. | Microscopie électronique à balayage avec analyse élémentaire..... | 194 |
| 4.10.2. | Suivi des groupements fonctionnels par FT-IR | 194 |
| 4.10.3. | Analyse XPS | 196 |
| 4.11. | Conclusions du chapitre IV | 200 |
| 4.12. | Références bibliographiques du chapitre IV | 202 |
| Chapitre V – Étude thermodynamique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) par ITC | | 207 |
| 5.1. | Généralités..... | 208 |
| 5.1.1. | Spéciation des éléments | 208 |
| 5.1.2. | Définition..... | 209 |
| 5.2. | Interactions métal-glutathion libre | 209 |
| 5.3. | Optimisation des paramètres d'analyse | 211 |
| 5.3.1. | Choix du matériel | 211 |
| 5.3.2. | Détermination des conditions expérimentales optimales | 211 |
| 5.3.3. | Bilan des conditions expérimentales optimisées | 213 |
| 5.4. | Interprétation des effets thermiques obtenus | 214 |
| 5.5. | Suivi des contributions externes..... | 215 |

| | | |
|---|--|------------|
| 5.5.1. | Effet de l'injection du milieu d'étude dans la suspension de silice | 215 |
| 5.5.2. | Effet de l'injection du métal dans le milieu d'étude | 216 |
| 5.6. | Étude thermodynamique des interactions liées à l'adsorption en milieu mono-élémentaire | 217 |
| 5.6.1. | Thermogrammes | 218 |
| 5.6.2. | Étude thermodynamique de l'adsorption de Pb(II) | 219 |
| 5.6.3. | Étude thermodynamique de l'adsorption de Cu(II) | 220 |
| 5.6.4. | Étude thermodynamique de l'adsorption de Cd(II) | 220 |
| 5.6.5. | Calculs d'enthalpie | 221 |
| 5.7. | Étude thermodynamique des interactions liées à l'adsorption en milieu bi-élémentaire | 225 |
| 5.7.1. | Thermogrammes | 225 |
| 5.7.2. | Détermination des effets de compétition | 225 |
| 5.8. | Conclusions du chapitre V | 227 |
| 5.9. | Références bibliographiques du chapitre V | 227 |
| Chapitre VI – Mise en forme de l'adsorbant et adsorption dynamique | | 229 |
| 6.1. | Élaboration du matériau hybride biopolymère-SBA-GSH | 229 |
| 6.1.1. | Nomenclature | 229 |
| 6.1.2. | Comparaison des billes sèches et humides | 231 |
| 6.1.3. | Billes de biopolymères sans silice : description | 232 |
| 6.1.4. | Adsorption de Cd(II) et Pb(II) et sélectivité des billes sans SBA-GSH | 235 |
| 6.1.5. | Élaboration de billes contenant SBA-GSH | 237 |
| 6.1.6. | Adsorption de Cd(II) et Pb(II) et sélectivité avec les billes contenant SBA-GSH | 239 |
| 6.2. | Utilisation des billes ALG-75% SBA-GSH-Ca en « batch » et étude de leur recyclabilité | 243 |
| 6.2.1. | Influence du milieu d'adsorption | 243 |
| 6.2.2. | Étude des cycles d'adsorption/désorption de Cd(II) et Pb(II) | 245 |
| 6.2.3. | Rétention d'éléments à l'état de traces | 247 |
| 6.2.4. | Étude des performances en milieu réel | 247 |
| 6.3. | Détermination des débits d'adsorption et de désorption pour l'étude en colonne | 252 |
| 6.4. | Cycles d'adsorption/désorption de Cd(II) | 253 |
| 6.5. | Test de sélectivité entre Cd(II), Cu(II) et Pb(II) | 256 |
| 6.6. | Étude de billes ALG-75% SBA-GSH gélifiées dans Ba ²⁺ | 260 |
| 6.7. | Conclusions du chapitre VI | 262 |

| | | |
|---|---|------------|
| 6.8. | Références bibliographiques du chapitre VI | 262 |
| Chapitre VII – Vers un matériau biosourcé : fonctionnalisation de la silice par des extraits de cellules végétales | | 265 |
| 7.1. | Production de la biomasse végétale en présence de CdCl_2 | 265 |
| 7.2. | Optimisation du protocole d'extraction..... | 266 |
| 7.2.1. | Quantités extraites | 266 |
| 7.2.2. | Problématique du stockage | 269 |
| 7.2.3. | Détermination du temps de séchage et de conservation optimal des cellules | 271 |
| 7.3. | Étude de la composition des extraits cellulaires végétaux | 273 |
| 7.3.1. | Reproductibilité des mesures | 273 |
| 7.3.2. | Analyse du GSH et des PC contenus dans les extraits | 275 |
| 7.4. | Détermination du protocole de fonctionnalisation du matériau | 277 |
| 7.5. | Composition du matériau greffé..... | 279 |
| 7.5.1. | Détermination des éléments contenus dans les cellules avant extraction..... | 279 |
| 7.5.2. | Détermination de la composition de l'extrait avant et après greffage | 280 |
| 7.5.3. | Analyse des éléments métalliques contenus dans la silice | 281 |
| 7.6. | Adsorption de métaux à partir de solutions synthétiques..... | 284 |
| 7.6.1. | Adsorption de Cd(II) | 284 |
| 7.6.2. | Contrôle de la sélectivité : adsorption du mélange PbNi | 285 |
| 7.6.3. | Adsorption de Pd(II) | 285 |
| 7.6.4. | Suivi de la stabilité de stockage du matériau..... | 286 |
| 7.7. | Adsorption des métaux contenus dans un effluent industriel..... | 287 |
| 7.8. | Conclusions du chapitre VII..... | 290 |
| 7.9. | Références bibliographiques du chapitre VII..... | 291 |
| Conclusion générale et perspectives | | 293 |
| Annexe 1 – Réactifs | | i |
| Annexe 2 – Principes des techniques de caractérisation..... | | vii |
| Annexe 3 – Données utilisées pour le tracé des diagrammes de spéciation | | xv |
| Annexe 4 – Informations supplémentaires du chapitre IV | | xxi |

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de synthèse présentant l'organisation du manuscrit

Figure 1.1 : Émissions rapportées des huit « métaux lourds » d'intérêt et de leurs composés dans l'Union Européenne (EEA, dans l'eau, 2007-2017)

Figure 1.2 : Schéma général du procédé d'adsorption sur un solide poreux quelconque

Figure 1.3 : Classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse selon Giles (1960)

Figure 1.4 : Évolution du nombre de publications sur les silices mésoporeuses (Web of Science 1990-2021)

Figure 1.5 : Sites à la surface d'une silice mésoporeuse

Figure 1.6 : Mécanisme de détoxification des « métaux lourds », polluants organiques et espèces réactives de l'oxygène dans les cellules végétales par le glutathion (GSH)

Figure 1.7 : Ligands d'origine naturelle considérés dans ces travaux

Figure 1.8 : Interactions possibles entre des composés métalliques ioniques et un matériau adsorbant

Figure 1.9 : Structure des monomères G (A) et M (B) de l'alginate, de la conformation macromoléculaire de l'alginate (C), schéma des différents blocs (D) et modèle de la « boîte à œuf »

Figure 1.10 : Représentation schématique des pectines, de la chaîne homogalacturonane (HG) et des unités monomériques les composant

Figure 1.11 : Structure de différents biopolymères : (A) chitosan, (B) agarose et agar-agar, (C) cellulose, (D) carboxyméthylcellulose (CMC), (E) gélatine, (F) collagène, (G) carraghénane- λ , (H) carraghénanes ι et κ et (I) amidon

Figure 1.12 : Unité de répétition du PVA

Figure 2.1 : Protocole de synthèse de la SBA-15

Figure 2.2 : Schéma de synthèse d'une silice mésoporeuse SBA-15

Figure 2.3 : Protocole de greffage du glutathion sur la SBA-15

Figure 2.4 : Culture des cellules végétales, préparation des extraits, dosage des NPSH, fonctionnalisation de la silice par les extraits et adsorption de métaux

Figure 2.5 : Les différentes étapes de culture in vitro du lin pour l'obtention de cellules enrichies en phytochélatines

Figure 2.6 : Mécanisme réactionnel du dosage des thiols non protéiques par le DTNB

Figure 2.7 : Montage de formation des billes silice-biopolymère

Figure 2.8 : Description géométrique des grandeurs caractéristiques dans l'arrangement hexagonal des canaux de la silice et relation entre eux

Figure 2.9 : Allure des isothermes de type I et IV selon l'IUPAC

Figure 2.10 : Allure des thermogrammes en ATG pour différents phénomènes

Figure 2.11 : Système d'adsorption en colonne mis au point

Figure 2.12 : Allure des courbes de percée et description des phénomènes associés

Figure 2.13 : Détermination des concentrations à l'équilibre et quantités adsorbées réelles de chaque injection à partir de l'isotherme d'adsorption

Figure 3.1 : Diffractogramme de rayons X aux bas angles de la silice SBA-15

Figure 3.2 : Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 et distribution en taille de pores de la silice SBA-15

Figure 3.3 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la silice SBA-15 (coupes A et B)

Figure 3.4 : Diffractogramme de rayons X aux bas angles des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 et distribution en taille de pores des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Figure 3.6 : Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau SBA-GSH

Figure 3.7 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la silice SBA-GSH

Figure 3.8 : Mesures du potentiel Zêta de SBA-GSH en fonction du pH

Figure 3.9 : Analyse thermogravimétrique des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Figure 3.10 : Spectres infra-rouge des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Figure 3.11 : Spectre XPS de « survol » du matériau SBA-GSH

Figure 3.12 : Spectres XPS du matériau SBA-GSH

Figure 4.1 : Diagrammes de spéciations de Cd(II) (A), Cu(II) (B), Pb(II) (C) et Zn(II) (D)

Figure 4.2 : Étude de l'influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par SBA-GSH

Figure 4.3 : Étude de l'influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par la SBA-15

Figure 4.4 : Étude de l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par SBA-GSH

Figure 4.5 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) en fonction de la concentration en NaNO_3

Figure 4.6 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) en fonction de la présence de différents sels

Figure 4.7 : Étude cinétique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par SBA-GSH : suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0

Figure 4.8 : Étude cinétique de l'adsorption de Cu(II) et Cd(II) à différentes concentrations par SBA-GSH : suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0

Figure 4.9 : Modèle de la diffusion intra particulaire appliqué à l'étude cinétique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par SBA-GSH

Figure 4.10 : Étude cinétique de l'adsorption de Zn(II) sur SBA-GSH et SBA-15 : suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0 et modèle de la diffusion intra particulaire

Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption de Cu(II) et Pb(II) sur le matériau SBA-GSH

Figure 4.12 : Isothermes d'adsorption de Cd(II) et Zn(II) sur le matériau SBA-GSH

Figure 4.13 : Isothermes d'adsorption de Cd(II) sur le matériau SBA-GSH

Figure 4.14 : Isothermes d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur la silice SBA-15 non greffée et comparaison avec le matériau SBA-GSH

Figure 4.15 : Isothermes d'adsorption des systèmes bi-élémentaires CdPb et CuPb

Figure 4.16 : Désorption de Cd(II) de SBA-GSH avec différents éluants

Figure 4.17 : Comparaison entre les adsorptions 1 et 2 de Cd(II) sur SBA-GSH

Figure 4.18 : Désorption de Pb(II) de SBA-GSH avec différents éluants

Figure 4.19 : Désorption de Pb(II) de SBA-GSH avec différents éluants

Figure 4.20 : Comparaison entre les adsorptions 1 et 2 de Pb(II) sur SBA-GSH

Figure 4.21 : Cycles d'adsorption/désorption de Cd(II) sur SBA-GSH

Figure 4.22 : Suivi de l'adsorption de différents ions métalliques

Figure 4.23 : Suivi de l'adsorption de différents ions métalliques de la famille des platinoïdes par SBA-GSH et comparaison avec la SBA-15

Figure 4.24 : Étude de la compétition entre Pb(II) et d'autres ions métalliques sur SBA-GSH

Figure 4.25 : Tests d'adsorption du mélange équimolaire de 9 éléments de transition de concentrations initiales 0,1 mM et 1 mM par SBA-GSH

Figure 4.26 : Étude cinétique de l'adsorption de Cd(II) (A) et Pb(II) (B) sur différentes résines échangeuses d'ions commerciales et comparaison de leurs performances avec SBA-GSH

Figure 4.27 : Étude de la sélectivité entre Pb(II) et Cd(II) aux concentrations initiales de 0,9 mM (A) et 4,5 mM (B) sur différentes résines échangeuses d'ions commerciales et comparaison de leurs performances avec SBA-GSH

Figure 4.28 : Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau SBA-GSH après adsorption de Cd(II)

Figure 4.29 : Spectres infra-rouge du matériau SBA-GSH avant adsorption et après contact avec NaNO_3 , Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)

Figure 4.30 : Spectres XPS de « survol » du matériau SBA-GSH après adsorption de Cd(II) ou Pb(II)

Figure 4.31 : Spectres XPS du matériau SBA-GSH + Cd(II)

Figure 4.32 : Spectres XPS du matériau SBA-GSH + Pb(II)

Figure 4.33 : Superposition des spectres XPS S 2p du matériau SBA-GSH avant adsorption et après adsorption de Cd(II) ou Pb(II)

Figure 5.1 : Diagrammes de spéciation de Cd(II), Cu(II) et Pb(II)

Figure 5.2 : Optimisation de la concentration initiale de la solution de Pb(II) à injecter pour son adsorption sur SBA-GSH

Figure 5.3 : Thermogrammes des expériences de dilution de 0,1 M NaNO₃ dans SBA-GSH en suspension dans 0,1 M NaNO₃ et des expériences de dilution des solutions d'ions métalliques dans 0,1 M NaNO₃

Figure 5.4 : Variations de l'enthalpie cumulée de dilution des solutions d'ions métalliques dans 0,1 M NaNO₃ à 25°C pour les systèmes mono-élémentaires et bi-élémentaires

Figure 5.5 : Thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption de Pb(II), Cd(II) et Cu(II) sur le matériau SBA-GSH

Figure 5.6 : Thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur le matériau SBA-15

Figure 5.7 : Variations de l'enthalpie cumulée de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) en système mono-élémentaire sur SBA-GSH et SBA-15

Figure 5.8 : Thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption des mélanges bimétalliques CdPb et CuPb sur le matériau SBA-GSH

Figure 5.9 : Variations de l'enthalpie cumulée de l'adsorption de mélanges CdPb et CuPb sur SBA-GSH

Figure 6.1 : Cinétiques d'adsorption de Cd(II) par des billes ALG 2% et ALG + 85% SBA-GSH humides et sèches

Figure 6.2 : Capacités d'adsorption de Cd(II) par différentes billes sans SBA-GSH et comparaison avec SBA-GSH

Figure 6.3 : Capacités d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par différentes billes contenant SBA-GSH et comparaison avec SBA-GSH en poudre

Figure 6.4 : Étude de la sélectivité entre Pb(II) et Cd(II) (A) et Cu(II) (B) dans un mélange des deux éléments avec les billes contenant SBA-GSH et comparaison avec SBA-GSH en poudre

Figure 6.5 : Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau ALG + 75% SBA-GSH

Figure 6.6 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) (A) et Pb(II) (B) en fonction de la présence de différents sels

Figure 6.7 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par ALG + 75% SBA-GSH en présence de 10 ions alcalins et alcalino-terreux

Figure 6.8 : Cycles d'adsorption/désorption de Cd(II) et Pb(II) sur les billes ALG + 75% SBA-GSH

Figure 6.9 : Sachets de billes ALG 2% déposés dans la mare de l'Ostwaldergraben

Figure 6.10 : Sachet de billes ALG 2% après une semaine dans la mare, allure des billes ALG 2% et ALG + 80% SBA-GSH

Figure 6.11 : Suivi du rapport C/C_0 représentant la proportion de Cd(II) adsorbé par les billes ALG + 75% SBA-GSH dans la colonne aux débits 1 mL.min⁻¹ et 0,5 mL.min⁻¹

Figure 6.12 : Suivi de la concentration de Cd(II) désorbée par les billes ALG + 75% SBA-GSH dans la colonne aux débits 1 mL.min⁻¹ et 0,5 mL.min⁻¹

Figure 6.13 : Courbes de percée de l'adsorption (A) et de la désorption (B) de Cd(II) sur les billes ALG + 75% SBA-GSH sur 4 cycles

Figure 6.14 : Courbes de percée de l'adsorption (A) et de la désorption (B) du mélange CdCuPb sur les billes ALG + 75% SBA-GSH

Figure 6.15 : Courbes de percée de l'adsorption (A) et de la désorption (B) du mélange CdCu sur les billes ALG + 75% SBA-GSH

Figure 6.16 : Schéma représentant l'effet « overshoot » observé et l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) dans un système contenant trois colonnes remplies de billes ALG + 75% SBA-GSH

Figure 6.17 : Courbes de percée de l'adsorption du mélange CdCuPb sur les billes ALG + 75% SBA-GSH-Ba

Figure 7.1 : Comparaison de la composition des extraits de cellules de lin traitées par du CdCl_2 100 μM pendant 14 jours, issus des protocoles d'extraction « petit volume » et « grand volume » par analyse UHPLC-UV

Figure 7.2 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin traitées avec CdCl_2 100 μM pendant 14 jours après extraction « petit volume » à J0, après 15 jours de stockage à -20°C des extraits J0, après 4 jours de stockage des cellules fraîches à -20°C et après 4 jours de séchage et extraction à J4

Figure 7.3 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin témoins après extraction « petit volume » et analyse à J0 et à J1 et de cellules de lin traitées au CdCl_2 100 μM pendant 14 jours après extraction « petit volume » et analyse à J0 et à J1

Figure 7.4 : Comparaison par analyse UHPLC-UV en triplicat de la composition des extraits de cellules de lin témoin ou traitées au CdCl_2 100 μM pendant 14 jours

Figure 7.5 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin témoin et traitées avec CdCl_2 100 μM sur deux cultures différentes espacées de 14 jours

Figure 7.6 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin témoin ou traitées au CdCl_2 100 μM pendant 14 jours et identification des pics par comparaison avec les temps de rétention du GSH, des PC_2 et des PC_3 lors d'ajouts dosés

Figure 7.7 : Matériaux fonctionnalisés avec les extraits de cellules de lin témoin ou traitées au cadmium par greffage ou imprégnation

Figure 7.8 : Comparaison des matériaux SBA-LU-i et SBA-LU-g sur l'adsorption d'une solution bi-élémentaire PbNi

Figure 7.9 : Analyse par ICP-AES des éléments contenus au sein des cellules de lin

Figure 7.10 : Analyse par ICP-AES des éléments contenus dans les extraits de cellules de lin témoin (T) et traités au cadmium (Cd) avant et après greffage

Figure 7.11 : Analyse par ICP-AES des éléments contenus dans les matériaux SBA-LU-g T, SBA-LU-g Cd et comparaison avec SBA-GSH

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Normes et recommandations en vigueur en France et dans l'Union Européenne (2022) et référence des États-Unis (concentrations en $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Tableau 1.2 : Avantages et inconvénients des procédés de traitement d'eaux pour l'élimination des ions métalliques

Tableau 1.3 : Interactions tensioactif (S)/phase inorganique (I) impliquées dans la synthèse de différentes silices mésoporeuses

Tableau 1.4 : Tableau récapitulatif des polymères considérés, leur prix et les principales informations nécessaires à leur gélification

Tableau 2.1 : Composition du milieu de Murashige et Skoog

Tableau 2.2 : Teneurs massiques attendues de C, H, N et S au sein des matériaux SBA-NH₂ et SBA-GSH

Tableau 2.3 : pH de précipitation des hydroxydes métalliques de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) dans les conditions d'études

Tableau 2.4 : Gammes de concentrations étudiées pour les isothermes d'adsorption pour les quatre ions métalliques

Tableau 2.5 : Normes Européennes sur les teneurs (mg.L^{-1}) en composés des ions métalliques de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) dans les rejets et l'eau potable

Tableau 2.6 : Liste des éluants retenus pour la désorption de Cd(II) et Pb(II)

Tableau 2.7 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption et de désorption en colonne

Tableau 3.1 : Évolution des propriétés texturales de la silice SBA-15 au cours du greffage

Tableau 3.2 : Résultats de la microanalyse élémentaire sur le matériau SBA-GSH

Tableau 3.3 : Teneurs (en pourcentage atomique) du matériau SBA-GSH en différents éléments, selon l'analyse XPS

Tableau 3.4 : Étude par analyse élémentaire des quantités d'APTES et de glutathion greffés

Tableau 3.5 : Revue bibliographique de la fonctionnalisation de SBA-15 par des composés soufrés

Tableau 3.6 : Suivi de la stabilité de SBA-GSH : libération du soufre et de la silice en fonction du pH

Tableau 3.7 : Tableau récapitulatif des propriétés des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Tableau 4.1 : Contribution du greffage du glutathion dans l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)

Tableau 4.2 (A) : Étude de la capacité d'adsorption de Cd(II) en fonction du temps de stockage du SBA-GSH

Tableau 4.2 (B) : Étude de la capacité d'adsorption de Pb(II) en fonction du temps de stockage du SBA-GSH

Tableau 4.3 : Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption de Cd(II), Pb(II) et Zn(II) sur SBA-GSH

Tableau 4.4 : Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption de Zn(II) sur SBA-GSH et SBA-15

Tableau 4.5 : Constantes des modèles de Langmuir, Langmuir bi-site et BET pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur SBA-GSH

Tableau 4.6 : Comparaison des capacités d'adsorption q_m calculées selon le modèle de Langmuir entre SBA-GSH et différents adsorbants de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)

Tableau 4.7 : Suivi de la libération du soufre lors des tests de désorption de Cd(II)

Tableau 4.8 : Résultats des tests d'adsorption du mélange CdCuNiPbZn par SBA-GSH

Tableau 4.9 : Tests d'adsorption de l'eau du puits de Cronenbourg sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) ou Pb(II)

Tableau 4.10 : Tests d'adsorption de l'eau de la mare d'Ostwald sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Zn(II)

Tableau 4.11 (A) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « effluent non traité » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II)

Tableau 4.11 (B) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « fosse de broyage » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II)

Tableau 4.11 (C) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « eau entrée filtre » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II)

Tableau 4.11 (D) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « eau en fin de traitement » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II)

Tableau 4.12 : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec SBA-GSH

Tableau 4.13 : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec SBA-GSH

Tableau 4.14 : Résultats des tests d'adsorption du mélange CdCuNiPbZn par la résine Amberlite® IRN-77

Tableau 4.15 : Teneurs (en pourcentage atomique) des matériaux SBA-GSH + Cd(II) et SBA-GSH + Pb(II) en différents éléments, selon l'analyse XPS

Tableau 4.16 : Tableau récapitulatif des propriétés d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) du matériau SBA-GSH

Tableau 5.1 : Teneurs relatives (%) des composés présents aux pH d'étude de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) d'après les données de spéciation

Tableau 5.2 : Données de surface spécifique, teneur en soufre des matériaux et groupements de surface des matériaux SBA-15 et SBA-GSH

Tableau 5.3 : Tableau récapitulatif des résultats des chapitres III et IV pour le développement du titrage calorimétrique et l'interprétation de ses données

Tableau 5.4 : Influence de solutions tampons Tris et HEPES sur l'adsorption de Cd(II)

Tableau 5.5 : Matériels et conditions expérimentales optimales des mesures calorimétriques

Tableau 5.6 : Nature des contributions de différents phénomènes à l'effet thermique global

Tableau 5.7 : Valeurs d'enthalpie molaire des réactions d'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur les matériaux SBA-15 et SBA-GSH

Tableau 6.1 : Nomenclature des billes ne contenant pas de SBA-GSH

Tableau 6.2 : Nomenclature des billes contenant SBA-GSH

Tableau 6.3 : Caractéristiques qualitatives des billes ne contenant pas de SBA-GSH

Tableau 6.4 : Caractéristiques qualitatives des billes hybrides biopolymère-SBA-GSH

Tableau 6.5 : Tests d'adsorption de l'eau du puits de Cronenbourg sur ALG + 75% SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) ou Pb(II)

Tableau 6.6 : Tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec les billes ALG + 75% SBA-GSH

Tableau 6.7 : Éléments adsorbés par les billes ALG + 80% SBA-GSH dans la mare d'Ostwald

Tableau 6.8 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II) adsorbées et désorbées aux cours des cycles

Tableau 6.9 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) adsorbées et désorbées

Tableau 6.10 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II) et Cu(II) adsorbées et désorbées

Tableau 6.11 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) adsorbées et désorbées et comparaison des billes gélifiées dans Ba²⁺ avec celles gélifiées dans Ca²⁺

Tableau 7.1 : Comparaison des teneurs en NPSH obtenues par les deux protocoles d'extraction par dosage colorimétrique des NPSH

Tableau 7.2 : Teneurs en aluminium et métaux de transition des matériaux SBA-LU-g T (extraits de cellules témoin) et SBA-LU-g Cd (extraits de cellules traitées au CdCl₂) et comparaison avec le matériau SBA-GSH (GSH commercial)

Tableau 7.3 : Résultats des tests d'adsorption 1 et 2 de Cd(II) et du mélange PbNi sur SBA-LU-g

Tableau 7.4 : Tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec SBA-LU-g

Tableau 7.5 : Tableau récapitulatif des résultats du chapitre VII

Introduction générale

1. Contexte

Les métaux et les composés d'ions métalliques sont largement utilisés dans notre société moderne. Ils sont employés dans de nombreux domaines : la construction, les véhicules, l'électronique, les batteries, l'industrie pharmaceutique, la galvanoplastie, l'industrie céramique, ou encore la production d'électricité (centrales nucléaires). Avec l'augmentation des activités anthropiques, en particulier l'essor de l'industrie, la demande et par conséquent les besoins en ces composés, ont augmenté exponentiellement. Ces activités ont un impact non négligeable sur l'environnement et notamment sur l'eau, ressource vitale, qui voit sa qualité se dégrader par la présence de traces d'ions métalliques pour lesquels les traitements conventionnels ne sont pas performants. Parmi ces ions métalliques se trouvent des composés d'ions métalliques dits « lourds », néfastes pour la santé humaine comme par exemple le plomb ou le cadmium, mais également des métaux stratégiques tels que les terres rares ou les platinoïdes ou d'autres métaux de transition qui peuvent se bioaccumuler et représenter un risque pour les écosystèmes et la santé humaine. D'autre part, certains éléments représentent un marché stratégique ou une matière première critique trop peu valorisée du fait de leur épuisement ou leur faible présence dans la croûte terrestre. La récupération de ces contaminants de l'eau représente alors un enjeu important, tant économique qu'environnemental.

L'enjeu économique de la récupération de ces contaminants a été prégnant ces deux dernières années à cause des difficultés d'approvisionnement auxquelles l'économie mondiale fait face. En effet, la crise du Covid-19 et le conflit russo-ukrainien ont mis l'économie mondiale à l'épreuve avec la fermeture (comme la Chine) ou le blocage économique (Russie) de pays possédant de nombreuses ressources minérales, ce qui a entraîné de graves perturbations des chaînes d'approvisionnement en ces ressources, dont les métaux de transition. L'objectif principal des pays dépendants est ainsi de diversifier les chaînes de production et de réduire la dépendance vis-à-vis de certains états, ce qui peut se faire notamment à travers la récupération et le recyclage des ressources disponibles dans les déchets solides et les effluents.

L'enjeu environnemental de la récupération de métaux est lié à la contamination des écosystèmes qui peut ensuite se propager tout au long de la chaîne alimentaire, dans les sols et les cours d'eau, multipliant ainsi l'impact de ces pollutions. En 2021, une étude de Santé Publique France (Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016) a révélé que l'ensemble de la population française était exposé aux métaux et métalloïdes. Dans cette étude, 27 métaux ont été suivis, dont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le mercure et le plomb et il a été montré que cette exposition se faisait majoritairement au travers de l'alimentation (poisson, céréales, viande, crustacés, légumes, pain, etc.), comme conséquence de l'utilisation de composés de ces éléments dans l'industrie et l'agriculture. Il est donc primordial pour diminuer cette exposition et ses conséquences, d'agir sur les traces d'éléments présentes dans les effluents industriels et urbains.

Dans la littérature, peu d'études se concentrent sur l'élimination de traces dans des solutions multi-élémentaires. Il s'agit principalement de travaux portant sur un ou deux

éléments, ou bien un type d'effluent en particulier, avec la présence des métaux en concentrations plus élevées ($> 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Trouver un procédé efficace et peu onéreux pour l'élimination de ces traces est donc un enjeu important.

2. Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le contexte présenté précédemment qui porte sur l'élimination de micropolluants métalliques et tout spécialement ici, sur les métaux dits « lourds ». Parmi toutes les techniques disponibles, l'adsorption est apparue comme l'alternative la plus attractive et la plus adaptée à cette problématique puisqu'elle combine à la fois une sensibilité aux faibles concentrations en ions métalliques et un coût plus modéré par rapport à d'autres procédés.

Le premier objectif de cette thèse est la synthèse d'un matériau adsorbant présentant des propriétés d'adsorption pour les ions métalliques. L'adsorbant développé sera ensuite caractérisé afin d'en décrire le maximum de propriétés.

Parmi les matériaux adsorbants, le choix s'est orienté sur les silices mésoporeuses organisées qui présentent une surface spécifique élevée, ce qui favorise les échanges avec le milieu aqueux. Pour augmenter la capacité et la sélectivité des silices, celles-ci doivent être fonctionnalisées par des molécules complexantes adaptées aux métaux ciblés. Ce travail s'inspire du processus de phytoremédiation dans lequel les plantes peuvent accumuler, transformer, dégrader, concentrer, stabiliser ou volatiliser des polluants (molécules organiques et inorganiques, métaux et radioéléments) contenus dans des sols ou des eaux contaminées. En effet, les plantes contiennent au sein de leurs cellules des composés ayant des propriétés de chélation des métaux. Il peut s'agir d'acides aminés, de peptides ou de protéines comportant chacun plusieurs groupements fonctionnels dont des thiols, des amines et des groupements carboxyliques. Le choix s'est porté sur les phytochélatines, qui sont des molécules peptidiques d'origine végétale. Leur synthèse est induite à partir du glutathion et de la cystéine chez certaines plantes en présence de « métaux lourds » (en particulier le cadmium), qu'elles vont chélater, limitant ainsi leurs effets inhibiteurs sur le métabolisme végétal. Afin d'établir la preuve de concept, c'est le glutathion commercial qui sera dans un premier temps utilisé comme ligand.

Un second objectif de cette thèse est de pouvoir bioproduire ces ligands qui pourront être directement extraits des cellules végétales et immobilisés sur la silice pour lui conférer des propriétés d'adsorption et de sélectivité. Le matériau obtenu sera donc fortement inspiré de la nature et développé en partie à partir de ressources végétales.

L'objectif suivant de ce travail de recherche est l'étude de l'adsorption de plusieurs ions métalliques sur le matériau développé. Il s'agira également de déterminer l'affinité et la sélectivité de ces silices vis-à-vis de nombreux éléments. Ces études incluront également l'influence de différentes conditions expérimentales sur le procédé d'adsorption. Ce projet vise également à étudier les interactions mises en jeu dans le phénomène d'adsorption afin de comprendre le mécanisme impliqué dans la réaction.

Enfin, le dernier objectif de cette thèse est la mise en forme du matériau pour une utilisation en continu au sein d'une colonne. Cette étape est importante pour envisager une

future utilisation de la silice à plus grande échelle pour traiter des effluents liquides avec une faible perte de charge et sans risque de colmater les colonnes. Cette mise en forme peut être réalisée avec plusieurs composés de la famille des biopolymères. Il faudra également s'assurer que ces propriétés d'adsorption ne sont pas altérées lorsque le matériau est utilisé sur des effluents réels, plus complexes qu'un milieu synthétique. C'est l'un des autres défis à relever dans ce travail.

3. Structure du manuscrit

Cette thèse décrit l'élaboration d'un matériau basé sur une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des ligands soufrés pour l'élimination de métaux « lourds ». L'organisation de ce manuscrit est présentée sur le schéma de synthèse dans la figure 1, en complément de cette introduction.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui introduit les généralités sur les éléments étudiés durant ce travail de thèse ainsi que les procédés utilisés pour éliminer ces contaminants de l'eau. Seront ensuite détaillés le phénomène d'adsorption et les matériaux adsorbants, principalement les matériaux siliciques, les ligands qui permettent de les fonctionnaliser, leur obtention et la mise en forme du matériau final.

Le chapitre II présente les matériels et méthodes ayant permis l'obtention des résultats décrits dans les chapitres suivants.

Ensuite, le chapitre III décrit le matériau adsorbant synthétisé et caractérisé avec l'ensemble des informations sur sa structure, sa composition, sa texture et sa morphologie. L'objectif de ce chapitre a été d'obtenir toutes les connaissances nécessaires à l'utilisation du matériau pour l'adsorption d'ions métalliques.

Une fois les propriétés du matériau connues et décrites, celui-ci a été utilisé pour l'adsorption de divers ions métalliques. Il est initialement employé sous forme de poudre de silice fonctionnalisée avec un ligand commercial dont l'ensemble des propriétés d'adsorption sont décrites dans le chapitre IV. Une caractérisation du matériau après adsorption a également été réalisée et est complétée avec les analyses thermodynamiques par titrage calorimétrique isotherme (ITC) détaillées dans le chapitre V afin d'obtenir des informations sur le mécanisme d'adsorption.

Pour envisager une utilisation industrielle de traitement d'effluents en continu, il est nécessaire de mettre en forme le matériau. Ces travaux sont l'objet du chapitre VI, dans lequel le matériau a également pu être utilisé sur des eaux réelles ou en cycles avec des étapes d'adsorption et de désorption successives réalisées avec des billes d'adsorbant au sein d'une colonne.

Enfin, le ligand utilisé étant d'origine naturelle, une ouverture a été réalisée sur la bioproduction de celui-ci à partir de cellules végétales (chapitre VII). Les ligands, extraits des cellules végétales cultivées *in vitro*, ont ensuite été utilisés pour fonctionnaliser la silice et adsorber des ions métalliques, suivant les conditions expérimentales préalablement déterminées dans les chapitres précédents.

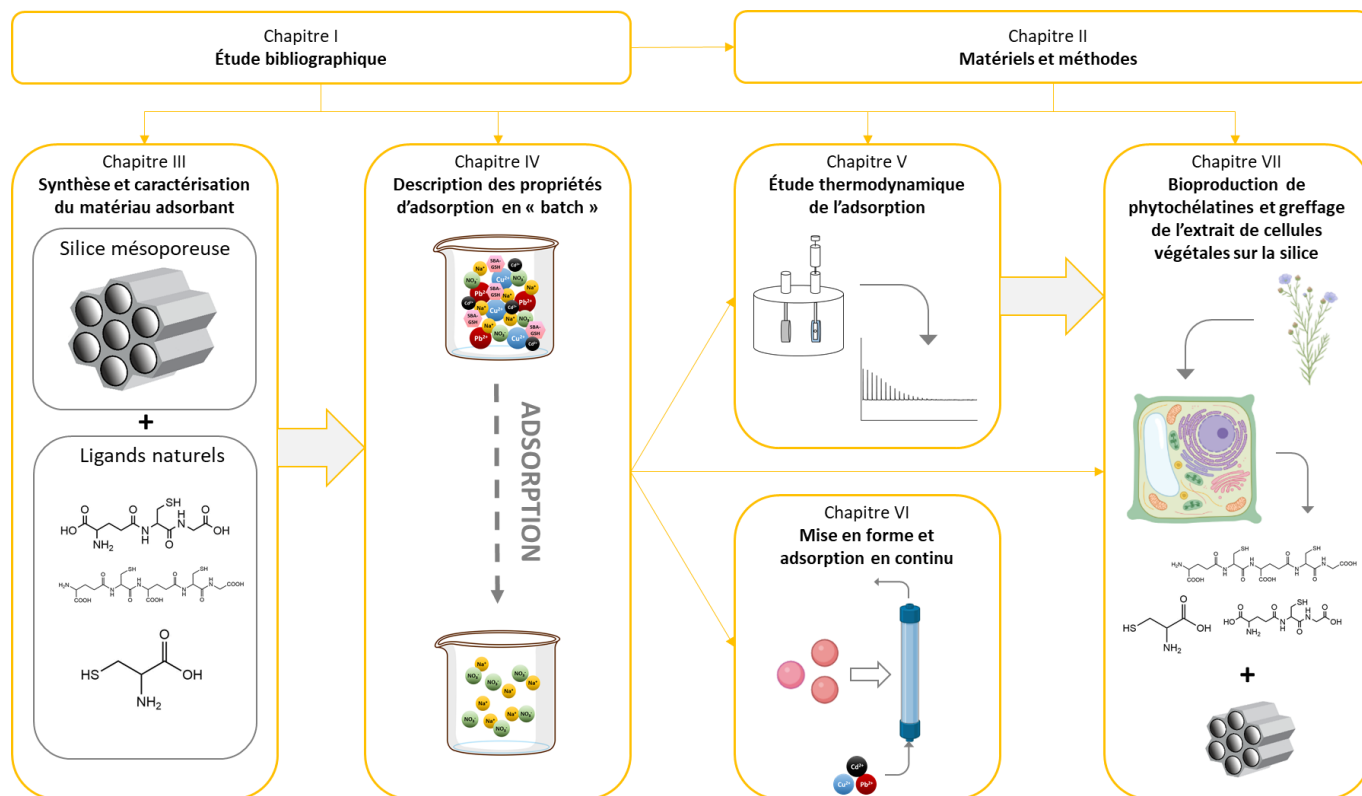


Figure 1 : Schéma de synthèse présentant l'organisation du manuscrit

Chapitre I – Étude bibliographique : polluants métalliques dans l'eau et procédés d'élimination par adsorption

1.1. Les « métaux lourds »

Le terme « métal lourd » a été utilisé pour la première fois en 1936 par Niels Bjerrum, qui définissait alors les « métaux lourds » comme tout élément métallique de masse volumique supérieure à 7 g.cm^{-3} [1]. Depuis, plusieurs définitions basées sur d'autres valeurs de masse volumique fluctuant entre 3,5 et 7 g.cm^{-3} ainsi que sur la masse atomique, le numéro atomique, la toxicité et diverses propriétés chimiques se sont succédées, créant un débat au sein de la communauté scientifique pour déterminer si l'utilisation de cette expression était appropriée [2]. Les premières contestations apparaissent dès 1980 quand Nieboer et Richardson ont proposé l'utilisation de classifications basées sur les propriétés chimiques et biologiques des éléments considérés [3]. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) considère le terme « métal lourd » comme dépourvu de sens, d'une part à cause le nombre élevé de différentes définitions proposées et d'autre part par le rapport à la toxicité et écotoxicité de ces composés qu'ils qualifient comme ne présentant aucun fondement tant par rapport aux données physiques qu'aux données toxicologiques [2]. Deux solutions ont alors été proposées par la communauté scientifique : (1) utiliser les classifications existantes basées par exemple sur le comportement acido-basique ou sur la configuration électronique, ou (2) mentionner spécifiquement les éléments étudiés ou, dans le cas d'une étude sur de multiples éléments, préférer les termes « ions métalliques » ou « éléments traces métalliques » [2, 4-8]. Par la suite, l'utilisation de ces deux expressions sera privilégiée.

1.1.1. Les ions métalliques

Huit éléments sont principalement étudiés pour leur présence dans les effluents industriels. Il s'agit de l'arsenic, du cadmium, du chrome, du cuivre, du mercure, du nickel, du plomb et du zinc. Les composés ioniques de ces éléments présentent des propriétés d'oxydo-réduction, une forte solubilité dans l'eau et une capacité élevée de coordination [9]. Dans cette partie, seuls seront considérés ces huit éléments.

Arsenic (As, numéro atomique 33)

L'arsenic est un semi-métal qui, sous forme d'hydrogéoarsénite de cuivre (vert de Scheele) ou de trisulfure d'arsenic a longtemps été utilisé comme pigment dans les peintures et comme poison, sous forme As_2O_3 [10]. Il est présent à l'état naturel dans la croûte terrestre à une teneur de 1,5 ppm environ [11-13]. Actuellement, sa production est issue des minerais de divers éléments tels que le cuivre, le plomb, le zinc ou l'or, pour un total de 32000 tonnes en 2020 [13, 14]. Dans l'environnement, il est présent sous forme de roches dans les sous-sols et peut se trouver sous deux de ses formes oxydées, As(III) et As(V) [10, 12, 15]. Les principaux rejets d'arsenic proviennent de la métallurgie, les usines de verre et d'électronique, l'industrie du bois, l'industrie des pesticides, la géothermie et les minerais où l'arsenic coexiste avec le cuivre et les sous-produits de minage [16-18]. Les acides méthylarsénique, diméthylarsénique, les acides arséniques et arsénieux, l'arsine, les arsénates et les arsénites sont les principaux composés

arséniés trouvés dans les eaux usées ^[10, 19]. La toxicité de l'arsenic dépend de son degré d'oxydation : $\text{As(0)} > \text{As(III)} > \text{As(V)}$ ^[14, 15]. Ses utilisations sont diverses : armes chimiques, traitement du bois, pesticides (dans certains pays) ou dans les semi-conducteurs ^[10].

Cadmium (Cd, numéro atomique 48)

Le cadmium est un métal relativement rare dans les roches terrestres, sa teneur est estimée à 0,15 ppm ^[11, 12, 20]. Il est principalement trouvé dans le minerai de zinc, de plomb ou de cuivre ainsi que dans les phosphates naturels ^[12, 21]. Il s'agit d'un composé présent uniquement sous sa forme oxydée Cd(II) dans les eaux, sous forme d'ion métallique facilement complexable par des ligands adaptés ^[20]. Sa présence dans les eaux usées provient d'activités anthropiques (effluents et retombées atmosphériques de fumées industrielles) ^[20, 22]. Les principales sources de rejets de cadmium sont les batteries nickel-cadmium, les agents anticorrosion, les industries du pigment et de la peinture, l'incinération, l'érosion naturelle et la corrosion de tuyaux galvanisés, les usines de synthèse d'engrais phosphorés, les industries des alliages et la métallurgie ^[9, 17, 18, 20, 22–24].

En 2020, 23 000 tonnes de cadmium ont été produites dans le monde, principalement en Asie Centrale et Orientale, chiffre ne tenant pas compte de la production des États-Unis tenue confidentielle ^[13]. Une partie du cadmium utilisé provient directement du recyclage des batteries Ni-Cd.

Chrome (Cr, numéro atomique 24)

Le chrome est un métal abondant dans l'écorce terrestre, sa teneur est estimée à 400 ppm, principalement sous forme de chromite FeCr_2O_4 ^[11, 12]. La production annuelle de chromite était de 40 millions de tonnes en 2020 ^[13]. Ces composés sont intéressants pour l'industrie de par leurs couleurs, leur résistance à la corrosion et leur solidité et sont par conséquent rejetés en grande quantité dans l'environnement ^[25–27]. Dans la nature, le chrome se trouve sous ses états d'oxydation Cr(III) et Cr(VI), sous forme d'oxydes ^[12, 27]. Les aciéries, les industries textiles, de colorant et de papier sont de grands consommateurs de chrome. Il est également utilisé pour la finition des métaux dans les sites métallurgiques et sidérurgiques, pour le tannage et la finition du cuir ^[9, 17, 18, 24, 27]. Son utilisation principale reste la sidérurgie, qui représente plus de 95% des utilisations des composés du chrome, dans les aciers inoxydables ^[27, 28]. Cet élément est rejeté en grandes quantités sous forme de chrome Cr(III) (élément essentiel du métabolisme des sucres) et de chrome Cr(VI) (dont la présence dans l'environnement est problématique, cette forme étant toxique) ^[9, 27, 29–32].

Cuivre (Cu, numéro atomique 29)

Le cuivre est un métal de haute conductivité thermique et électrique, ce qui en fait un élément de choix pour les installations et câbles électriques ^[12]. Il se trouve à l'état natif à une teneur de 55 ppm dans la croûte terrestre, sous sa forme métallique et est l'un des rares métaux qui existe dans cet état, mais il est cependant principalement présent sous forme de sulfure et d'oxyde ^[11, 12]. Ses utilisations sont multiples et anciennes. Ainsi, sa production annuelle est très élevée, plus de 20 millions de tonnes en 2020 ^[13]. Il est retrouvé dans les effluents de l'industrie de l'électroplacage, des industries du plastique, de la gravure, de la monnaie, dans les mines mais il peut également venir de l'érosion de dépôts naturels, de la corrosion des

systèmes de plomberies et de la préservation du bois ^[9, 17, 18, 24]. Présent sous deux degrés d'oxydation Cu(I) et Cu(II) dans les eaux, les composés du Cu(II) sont majoritaires, notamment du fait de l'usage important du sulfate de cuivre au niveau industriel ^[9]. Ses principales applications sont dans les domaines de la construction (tuyauteries, systèmes électrique, etc.), des infrastructures (télécommunications, réseau de distribution électrique, etc.), des transports et des équipements industriels ^[33]. Son importante utilisation en extérieur entraîne sa présence dans les eaux de ruissellement, en teneur parfois supérieure aux limites souhaitées par l'Union Européenne ^[34].

Mercury (Hg, numéro atomique 80)

Le mercure est un métal se présentant sous forme liquide à température et pression ambiante. Dans l'écorce terrestre, sa teneur moyenne est de 0,05 ppm et il est rencontré sous forme de sulfure de mercure HgS ainsi que dans d'autres minerais comme par exemple les minerais d'or, de zinc et de cuivre ^[11, 12]. La production annuelle de mercure était de 2300 tonnes en 2021 ^[13]. Les connaissances sur les effets secondaires de l'exposition au mercure ont conduit les états à réduire, voire supprimer tout ce qui peut contenir du mercure pour des usages domestiques et par conséquent, d'en réduire la demande globale, notamment au travers de la convention de Minamata en 2013 ^[9, 35, 36]. Cependant, il est encore utilisé par les industriels, notamment dans les industries du papier, du plastique (sous forme de catalyseur), les industries pharmaceutiques, les centrales thermiques, le raffinage, la production d'or, de métaux non ferreux et de ciment ^[9, 17, 18]. La présence de mercure dans certaines batteries est également une source de pollution. Dans les eaux usées on le trouve sous forme métallique au degré d'oxydation Hg(0) et sous forme ionisée au degré d'oxydation Hg(II) sous forme de Hg^{2+} , Hg_2^{2+} et méthylmercure, produit par réaction avec des micro-organismes sulfato-réducteurs ^[9, 37]. Le méthylmercure entraîne la contamination de l'ensemble de la chaîne alimentaire et est la première source de contamination au mercure chez les êtres humains, par ingestion avec fixation du composé sur les groupements thiols du glutathion et des protéines puis diffusion jusqu'aux organes, tissus et système nerveux central ^[38].

Nickel (Ni, numéro atomique 28)

Le nickel est étudié dans les travaux de recherche sur l'élimination des « métaux lourds » car il est présent dans les batteries, dont le recyclage et l'élimination sont difficiles ^[39]. Dans la croûte terrestre, il est présent avec une teneur de 75 ppm environ, principalement sous forme oxydée et sulfurée, comme par exemple la pentlandite, $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$, ainsi que dans d'autres minerais métalliques comme par exemple ceux du fer ou du cobalt, sa production donnant également une coproduction de cobalt, de platinoïdes et de scandium ^[11, 12, 39]. Le nickel a vu son utilisation fortement augmenter ses dernières années, en particulier pour ses propriétés brillantes mais aussi pour son utilisation dans les aciers inoxydables et l'électronique, domaines en plein essor. Sa production annuelle était de 2463 millions de tonnes en 2020 ^[13]. Les principales sources de nickel sont les industries de l'électroplacage et de placage, les procédés de finition de surfaces, les industries de l'électronique, les batteries nickel-cadmium, la métallurgie, les procédés utilisant l'électrolyse et il est également utilisé en catalyse, pour produire des alliages et dans les pièces de monnaie ^[9, 17, 18, 24, 39]. Toutes ces industries produisent des effluents contenant du nickel sous forme d'ion Ni^{2+} ^[39].

Plomb (Pb, numéro atomique 82)

La teneur moyenne en plomb dans l'écorce terrestre se situe aux alentours de 16 ppm ^[11, 12]. Naturellement présent dans de nombreux minerais, souvent associés au zinc, sa principale source est la galène (PbS) et sa forme oxydée anglésite (PbSO₄), ainsi que la cérusite (PbCO₃) ^[12]. Son utilisation dans les pigments tels que les chromates de plomb tend à être arrêtée, pour son caractère toxique connu. Récemment, son utilisation dans les batteries, piles et accumulateurs, a fait augmenter la consommation mondiale de plomb. Cette utilisation couplée à la présence de plomb dans les essences, officiellement éradiquée dans le monde depuis septembre 2021, ont fait de celui-ci un élément très étudié dans les travaux de toxicité et de pollution. Certes limité dans ses usages, sa production et consommation annuelles sont encore de plus de 11 millions de tonnes en 2020 ^[13]. Il est présent dans les batteries automobiles plomb-acide dans lesquelles il n'est pas substituable, les industries de placage, de l'électronique, les aciéries, les manufactures d'explosifs, les industries céramiques et des pigments et dans les mines ^[9, 17, 18, 24]. Il est également utilisé comme antidétonant. Sa présence dans les effluents industriels est due à sa présence dans les gaines de câbles, les constructions et les tuyaux. Dans les eaux usées, il se trouve sous forme ionique Pb²⁺ qui est facilement complexée par les ions carbonates, acétates, sulfates, chlorures et hydroxydes ^[40]. La succession de législations et recommandations limitant et restreignant l'usage du plomb ont recentré ses applications. Ainsi, en 2018, les batteries et accumulateurs représentaient 80% de l'utilisation mondiale du plomb.

Zinc (Zn, numéro atomique 30)

Le zinc est le métal le moins toxique de ceux déjà mentionnés. Il possède un unique état d'oxydation Zn(II) et possède une chimie peu complexe et une affinité pour le soufre ^[2]. Sa teneur naturelle est d'environ 80 ppm et l'un de ses principaux minerais est la blende (ou sphalérite) ZnS ^[11, 12]. L'une des principales sources de rejet non naturel de zinc est la galvanisation des aciers dans laquelle une fine couche de zinc est déposée à la surface pour le protéger de la corrosion. D'autres sources incluent les conduites, les usines de placage, l'acier, les mines, la combustion du charbon, les usines du papier et la métallurgie ^[9, 17, 24, 41]. C'est un élément en forte demande, la production annuelle en 2020 était de 13,6 millions de tonnes ^[13]. Son utilisation en très grande quantité et sa facilité à se retrouver dans les eaux par sa présence dans les tuyaux font du zinc un composé à prendre en compte dans les études de dépollution, bien que les normes et recommandations ne donnent pas toujours de limites pour les quantités de zinc dans l'eau ^[9, 18, 41, 42].

1.1.2. Toxicité des éléments métalliques

Les éléments métalliques sont séparés en deux groupes : les micronutriments essentiels (ou oligo-éléments) et les éléments traces sans fonction biologique connue. Les premiers sont des éléments métalliques nécessaires à l'organisme en petites quantités pour le développement et les divers processus vitaux des plantes et animaux comme le métabolisme, la croissance, l'intégrité des membranes cellulaires ou des fonctions de défense de l'organisme ^[43–45]. Dans ce groupe se trouvent, entre autres, le cobalt, le cuivre, le fer, le manganèse, le molybdène, le nickel et le zinc. Dans le groupe des éléments non essentiels, sont retrouvés principalement le cadmium, le mercure et le plomb ^[43–46].

La toxicité de ces éléments dépend de plusieurs paramètres intrinsèques aux métaux ou dépendant de l'environnement (pH, capacité d'échange cationique, présence d'autres métaux ou de ligands, la spéciation et degré d'oxydation des éléments) ou de leur concentration. Les cas du chrome (VI) et du chrome (III) ainsi que du méthylmercure, plus toxique que le mercure élémentaire illustrent ce phénomène ^[9, 47].

Les métaux pénètrent dans l'organisme principalement par (i) l'alimentation, dont la teneur en éléments métalliques dépend de la pollution des eaux et des sols et (ii) l'absorption par la peau des polluants contenus dans l'air, particulièrement dans le cas d'une proximité avec des sites industriels ^[48-51].

Deux types d'intoxication aux éléments métalliques sont alors distingués : la toxicité aiguë et la toxicité chronique. La première, est l'intoxication par exposition courte (inférieure à 24 h) à des taux élevés (supérieur à la dose létale médiane DL₅₀) d'éléments métalliques. La toxicité chronique est l'exposition continue sur le long terme à de plus faibles teneurs en ions métalliques. De fait, les épisodes de forte exposition sont peu communs dans les pays développés et proviennent principalement d'accidents ou de négligences. Il est utile de citer ici, le cas de la maladie *itai-itai* au Japon, un empoisonnement massif au cadmium, causé par la pollution des rivières et de l'environnement de Toyama à cause de l'activité minière ^[52]. L'exposition prolongée est souvent plus difficile à détecter et à prévenir puisque les conséquences viennent principalement de la bioaccumulation des éléments toxiques, qui peuvent apparaître des années après ^[53].

Cette étude a eu pour but de remédier à cette dernière problématique. En effet, la présence de micropolluants métalliques en sortie de stations d'épuration entraîne cette exposition prolongée des êtres vivants et microorganismes aquatiques à de faibles teneurs en éléments traces qui vont s'accumuler et peuvent avoir des effets néfastes à long terme.

Les ions métalliques peuvent interférer avec d'importantes voies métaboliques ^[18, 53, 54]. Bien que les symptômes et conséquences des expositions varient en fonction de l'élément, il est courant que les intoxications aux composés d'éléments métalliques provoquent des dommages au système nerveux central, au système cardiovasculaire, au système digestif, des problèmes et déficiences rénales, des problèmes cutanés ou osseux, des maladies gastro-intestinales et sont parfois reprotoxiques et cancérogènes ^[9, 17, 53, 55-58]. Dans de plus rares cas, l'exposition aux métaux est aussi associée à d'autres maladies comme l'arthrite, la maladie d'Alzheimer, l'anémie, le diabète, les états de fatigue, les pertes de mémoire et l'insomnie ^[48, 53]. D'autres affections, plus spécifiques à certains éléments peuvent être citées comme le saturnisme (exposition au plomb), l'hydrargyrie (exposition au mercure) ou la maladie de Wilson (exposition au cuivre) ^[55, 59].

Dans l'Union Européenne, il n'existe pas de classification des substances selon leur toxicité mais des bases de données plus explicites sur les risques encourus, ainsi qu'un système d'enregistrement-évaluation-autorisation des substances chimiques (REACH).

1.1.3. Problématique environnementale

Les éléments traces métalliques sont des composants naturels de la croûte terrestre qui peuvent facilement être libérés dans l'environnement. Les flux entre les différentes couches (lithosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère) sont contrôlés par des processus naturels. Parmi tous ces phénomènes, l'érosion, l'activité volcanique, les feux de forêts et les sources biogéniques sont ceux ayant la plus forte contribution ^[60]. Cependant, l'activité anthropique a considérablement augmenté ces dernières décennies et ont eu pour conséquence l'intensification des émissions de composés d'éléments traces, qui affectent et altèrent la spéciation naturelle, le comportement géologique, chimique et biologique des éléments ^[61-63]. Au niveau Européen, le règlement 166/2006 instaure la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants, obligeant les entités émettrices à déclarer leurs émissions de composés d'arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel et zinc, lorsque celles-ci sont supérieures aux quantités présentées dans le tableau 1.1 ^[64]. L'agence européenne pour l'environnement (EEA) rend ces données publiques. Il est ainsi possible de suivre les émissions de ces huit éléments traces et leurs composés sur la période 2007-2017. Ces données sont présentées sur la figure 1.1.

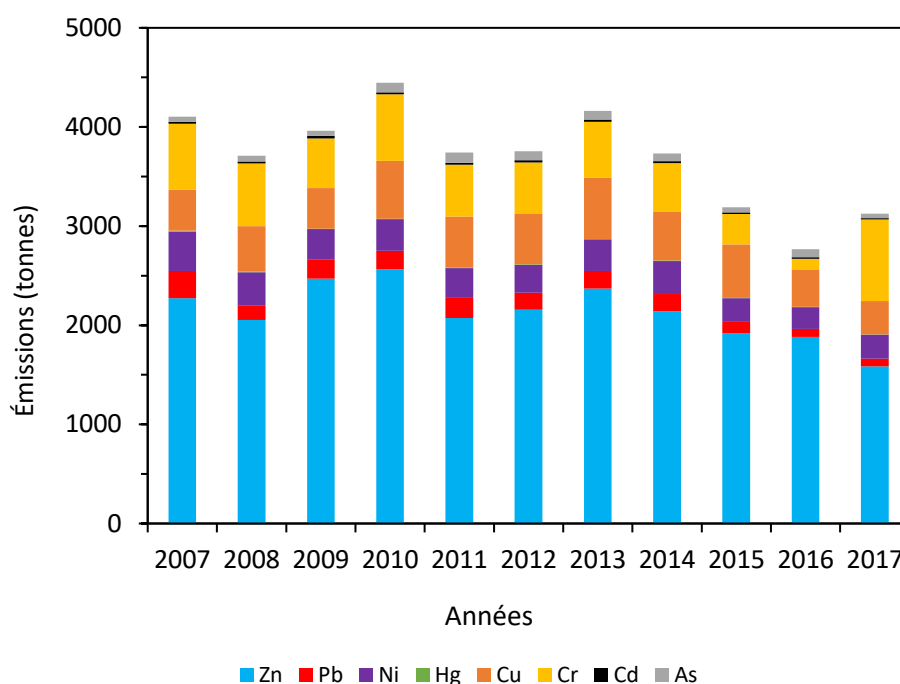


Figure 1.1 : Émissions rapportées des huit « métaux lourds » d'intérêt et de leurs composés dans l'Union Européenne (EEA, dans l'eau, 2007-2017) ^[65]

D'après la figure 1.1, il peut être observé une tendance à la diminution entre 2013 et 2017.

Parmi les quatre éléments les plus toxiques pour l'être humain (arsenic, cadmium, mercure et plomb), c'est le plomb qui présente les niveaux d'émissions les plus élevés. Toutefois, pour ces éléments, les émissions ont beaucoup diminué, notamment avec l'instauration de la directive sur la présence de plomb dans l'essence (UE/98/70) ou les

règlements sur l'utilisation, l'importation et le stockage du mercure (UE/1102/2008 et UE/2017/852) ^[35, 36, 66].

Le zinc représente plus de 50% des émissions totales des 8 éléments traces étudiés ici, principalement dues à son omniprésence dans l'industrie, comme mentionné précédemment. Malgré les plus faibles contributions des sept autres éléments cités dans le paragraphe précédent et en considérant à la fois la toxicité relative et les quantités émises, l'EEA classe le cuivre et le cadmium comme les deux substances prioritaires à contrôler ^[67].

Sur les presque 3000 tonnes d'éléments traces émis en 2016, environ la moitié (1 276 tonnes) sont émises dans l'environnement après le passage par les unités de traitements d'eaux usées, sous forme de micropolluants, d'où l'intérêt d'agir à ce niveau du traitement, sur les 8 éléments mentionnés précédemment ^[67].

1.1.4. Législation sur les teneurs en composés d'éléments traces métalliques

Depuis une vingtaine d'années, les considérations environnementales grandissantes et la prise de conscience des dangers représentés par les polluants dans l'eau ont poussé les états et organismes à légiférer pour limiter la présence de ces composés dans les eaux. Des décisions ont été prises à l'échelle nationale et internationale par différents gouvernements et organismes, pour contrôler à la fois les rejets de polluants par les industriels mais aussi leur présence dans les eaux potables et à potabiliser.

Le tableau 1.1 ci-dessous présente les valeurs limites imposées par les normes sur les rejets et la qualité de l'eau potable préconisées par différents organismes et gouvernements, incluant les Nations Unies, l'Union Européenne et la France. À titre d'information et de comparaison sont fournis les niveaux maxima de contaminants (MCL) admis par l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (USEPA) représentant la réglementation en termes de standards d'eaux potables.

Tableau 1.1 : Normes et recommandations en vigueur en France et dans l'Union Européenne (2022) et référence des États-Unis (concentrations en $\mu\text{g.L}^{-1}$)

| Eléments et composés | Directive EU 2010/75 (rejets) ^[68] | Recommandations OMS (eau potable) ^[69] | Décret France 2001/1220 (eau potable) ^[70] | Directive EU 2020/2184 (eau potable) ^[42] | MCL (USEPA) ^[71] |
|----------------------|---|---|---|--|-----------------------------|
| Arsenic total | 150 | 10 | 100 | 10 | 10 |
| Cadmium | 50 | 3 | 5 | 5 | 5 |
| Chrome total | 500 | 50 | 50 | 50* | 100 |
| Cuivre | 500 | 2000 | Non mentionné | 2000 | 1300 |
| Mercure | 30 | 6 | 1 | 1 | 2 |
| Nickel | 500 | 70 | Non mentionné | 20 | - |
| Plomb | 200 | 10 | 50 | 10* | 15 |
| Zinc | 1500 | 3000 | 5000 | Non mentionné | 5000 |

* Concernant les composés du chrome (total) et du plomb, les valeurs paramétriques de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement seront à respecter au plus tard le 12 janvier 2036.

Par la suite, seront considérées les valeurs limites préconisées par l'Union Européenne comme base de comparaison pour les études expérimentales.

Pour cette étude, quatre des huit éléments présentés précédemment seront particulièrement étudiés. Ce choix est fondé sur plusieurs considérations. Tout d'abord, il s'agit de réaliser un travail qui tient compte des demandes locales ^[72]. Par exemple, le site de l'Ostwaldergraben à Strasbourg présente des pollutions en zinc ^[73, 74]. De même, plusieurs industriels de la région utilisent du cuivre, du plomb et du cadmium. Ensuite, une simple analyse de l'eau du puits de Cronenbourg où se situe le laboratoire, montre la présence de traces de cuivre et de zinc. Par ailleurs, un historique des pollutions exceptionnelles permet également de constater que la région de Mulhouse pourrait avoir un besoin sur l'élimination du plomb et du nickel ^[75]. Ainsi, en corrélant les propriétés des éléments en termes de toxicité, les quantités émises et les considérations locales, ces travaux de thèse vont porter sur le développement d'un procédé pour le piégeage des quatre éléments suivants : cadmium, cuivre, plomb et zinc.

1.2. Procédés d'élimination des ions métalliques : principe et limites

Il existe un grand nombre de technologies permettant le traitement d'eaux contenant des polluants métalliques. Ceux-ci peuvent être partiellement éliminés par des procédés conventionnels comme la précipitation chimique, la flottation, l'échange d'ions, les procédés membranaires et l'adsorption. D'autres procédés plus avancés comme les procédés électrochimiques peuvent également être utilisés ^[9, 24, 55, 76].

Dans cette partie seront exposés les procédés les plus communs pour l'élimination de métaux. Ceux-ci peuvent être classés en trois groupes selon la nature du procédé. Les procédés physiques sont ceux avec lesquels le polluant ne subit pas de transformation dans sa structure, les traitements chimiques avec lesquels le polluant est modifié chimiquement et finalement les traitements biologiques dans lesquels le polluant est éliminé par l'action de microorganismes ^[77].

1.2.1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est l'une des techniques la plus utilisée pour sa simplicité et son faible coût ^[9, 55, 76]. En précipitation chimique, les ions métalliques réagissent avec les réactifs ajoutés pour former des précipités insolubles qui peuvent être ultérieurement séparés de l'eau par sédimentation ou filtration ^[9, 55, 76]. Ses deux inconvénients majeurs sont la grande consommation de réactifs pour atteindre les niveaux requis par les normes en vigueur et la génération d'une grande quantité de boues non valorisables qui requièrent un traitement supplémentaire. À ceux-ci peut être ajoutée la cinétique lente de précipitation des composés métalliques ^[9, 55, 76].

Les réactifs majoritairement utilisés sont les hydroxydes (Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , NaOH , etc.) et les sulfures (FeS , CaS , Na_2S , etc.) ^[9]. Les sulfures de métaux présentent des solubilités plus faibles que les hydroxydes et peuvent être utilisés sur une plus large gamme de pH. Toutefois, ceux-ci forment des précipités colloïdaux qui peuvent être plus difficile à séparer et présentent le risque de formation de H_2S toxique ^[76].

1.2.2. Coagulation/floculation

Le procédé de coagulation/floculation s'utilise pour remplacer la précipitation chimique et la sédimentation lorsque celle-ci génère des colloïdes dont la sédimentation est très lente ^[9]. La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales en ajoutant un coagulant qui va neutraliser les forces maintenant ces particules en suspension (double couches électriques) et résulter en une sédimentation ^[9, 55, 76]. Les agents coagulants les plus utilisés sont le sulfate de fer (II) et le chlorure de fer (III) ^[9]. Afin d'augmenter la taille des particules, la coagulation est suivie par la floculation. Avec ce procédé, des liaisons sont formées entre les floes pour créer des agglomérats de basse densité très peu solubles, qui seront ensuite séparés par filtration ou flottation ^[9, 55, 76]. Les floculants les plus utilisés sont le sulfate de fer (II) polyvinylique, la polyacrylamide et le polychlorure d'aluminium ^[9, 76].

1.2.3. Flottation

La flottation est un procédé physicochimique qui permet la séparation des solides et liquides dispersés dans une phase liquide en les fixant à des bulles d'air. La séparation se fait par l'ascension de ces bulles à la surface ^[9, 55, 76]. Il y a ainsi formation de systèmes colloïdaux avec des bulles d'air dispersées en phase aqueuse. Parmi les différents types de flottation, la flottation par air dissout (le plus commun), la flottation ionique et la flottation de précipités sont les plus utilisées pour l'élimination d'ions métalliques ^[9, 55, 76].

1.2.4. Échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont largement utilisés pour l'élimination des polluants ioniques métalliques ^[55]. Ils présentent de nombreux avantages tels que de hautes capacités de traitement et une élimination rapide des polluants ^[9, 24, 55, 76]. L'objectif est de réaliser un échange d'ion réversible entre une phase liquide et une phase solide. Des résines échangeuses d'ions, naturelles ou synthétiques, sont utilisées. Celles-ci ont la capacité d'échanger stœchiométriquement des ions neutralisant leurs fonctions de surface avec les ions métalliques d'une eau ^[9, 55, 76]. Les plus communes possèdent des groupements carboxyliques ou sulfoniques et échangent les ions métalliques avec des protons ^[76]. Un agent éluant peut ensuite être utilisé pour récupérer les métaux piégés sur la résine ^[9]. L'utilisation d'échangeurs naturels comme les zéolithes présente un grand intérêt pour une diminution du coût du procédé mais les résines de synthèse restent les plus efficaces ^[55]. L'avantage de cette technologie par rapport aux autres procédés physico-chimiques est l'absence de boues, diminuant ainsi le coût lié au traitement de celles-ci. Il s'agit d'une technologie rapide à haute capacité de traitement et adaptable à une utilisation sur le terrain. Cependant, elle n'est pas toujours sélective ni adaptée à tous les ions et un prétraitement est nécessaire afin d'enlever les particules en suspension car, pour des concentrations trop élevées, des pertes de charge ou des colmatages peuvent être observés ^[24, 55, 76]. De plus, les résines sont onéreuses.

1.2.5. Procédés membranaires

La séparation membranaire utilise l'application d'une pression pour séparer les polluants selon la taille des éléments, laquelle entraîne ou non la perméation de la membrane.

Les membranes sont en matériau poreux qui peut être de type céramique, métal, polymère ou composite ^[9, 58]. Les techniques d'ultrafiltration, de nanofiltration, d'osmose inverse et d'électrodialyse se différencient l'une de l'autre par la porosité, la taille des pores de la membrane et la distribution de cette taille de pores.

Leur haute efficacité, leur facilité d'utilisation et le faible espace nécessaire ont rendu ces procédés attractifs. Toutefois, la complexité des systèmes, leur coût de fonctionnement et de maintenance restent un frein à leur mise en œuvre à large échelle ^[9, 55, 76, 78].

1.2.6. Adsorption

L'adsorption est considérée comme une alternative efficace et économique à l'élimination de « métaux lourds » des eaux résiduelles. Elle offre une grande flexibilité tant dans l'élaboration du matériau et que dans ses conditions opératoires. En adsorption, les ions métalliques sont retenus par un matériau solide par des interactions physiques ou chimiques ^[79]. Ce procédé faisant l'objet de ce travail, il sera détaillé dans le chapitre 1.3.

1.2.7. Autres technologies

Dans la littérature de nombreuses autres technologies sont mentionnées comme les procédés électrochimiques (électrocoagulation, électroflottation, précipitation électrochimique et électrodéionisation), tous nécessitant des investissements et des coûts de fonctionnement et de maintenance importants ^[9, 55, 58, 76]. La photocatalyse et les procédés d'oxydation avancés sont également mentionnés mais sont beaucoup moins étudiés et donc moins avancés dans leur développement ^[24, 58, 78].

Il n'existe pas une méthode idéale, chaque traitement présente ses avantages et inconvénients, résumés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Avantages et inconvénients des procédés de traitement d'eaux pour l'élimination des ions métalliques

| Traitement | Avantages | Inconvénients |
|---------------------------|---|---|
| Précipitation chimique | Peu onéreux, facile à mettre en œuvre, efficace | Production de boues, besoin de beaucoup de réactifs et inefficace aux faibles concentrations |
| Coagulation, floculation | Facile à mettre en œuvre | Moins efficace, production de boues |
| Flottation | Longue durée de vie, élimination aisée des particules en suspension et composés insolubles | Coût élevé, requiert de l'espace |
| Échange d'ions | Simple d'utilisation, rapide, grandes capacités d'échange | Coût des résines élevé, résines non adaptées pour tous les ions, nécessité de prétraitement |
| Procédés membranaires | Large choix de membranes, efficacité élevée | Besoin de personnel qualifié, coût d'opération et de maintenance élevés, encrassement des membranes à hautes concentrations et peu rentable à faibles concentrations, travail à haute pression et peu viable pour traiter de grands volumes |
| Adsorption | Facile à mettre en œuvre, flexible, régénération possible, capacités d'adsorption élevées, efficace avec les traces | Coût dépendant de l'adsorbant et des conditions d'utilisation |
| Méthodes électrochimiques | Permet d'obtenir le métal à l'état M(0), efficace | Difficile à installer, investissement important, énergivore, non adapté/rentable à toutes les gammes de concentrations |

Les procédés actuels de traitement des eaux sont une combinaison de plusieurs technologies organisées en quatre étapes : un prétraitement, un traitement primaire (coagulation, précipitation, floculation, etc.), un traitement secondaire (biodégradation, filtration, adsorption, etc.) et tertiaire (filtration, membranes, adsorption etc.) [77, 80]. Le

traitement des eaux usées représente en moyenne 70% des eaux usées dans les pays développés, 38-28% dans les pays en voie de développement et seulement 8% dans les pays les moins avancés ^[81, 82]. Si en Europe 3,1% des eaux usées sont uniquement traitées au niveau primaire, 28,5% au niveau secondaire et 68,4% au niveau tertiaire, ces traitements restent insuffisants ^[81]. En effet, sur les 3 kt de composés d'ions métalliques émis dans l'Union Européenne en 2016, 40% de ces émissions proviennent directement des unités de traitement de l'eau sous forme de microtraces ^[67].

Les approches conventionnelles mentionnées dans cette section, malgré leur grande efficacité, présentent plusieurs inconvénients. Elles peuvent être onéreuses (procédés membranaires, résines échangeuses d'ions, techniques électrochimiques), énergivores (procédés membranaires, techniques électrochimiques), produire une grande quantité de déchets non valorisables (précipitation chimique, coagulation/floculation), nécessitent de la maintenance (procédés membranaires, techniques électrochimiques) ou de grandes quantités de réactifs (précipitation chimique) et n'éliminent pas entièrement les polluants ^[9, 24, 55, 58, 76, 78, 83].

Parmi toutes les techniques de retraitement de l'eau, l'adsorption présente le plus d'avantages pour éliminer les traces d'ions métalliques dans l'eau. En effet, celle-ci présente une bonne efficacité tout en étant simple d'utilisation, flexible et son coût dépend majoritairement du matériau adsorbant ^[84]. Selon les applications souhaitées il est également possible d'éliminer sélectivement certains composés ^[85, 86].

1.3. L'adsorption

Avec les procédés membranaires, l'adsorption est l'une des alternatives les plus étudiées ces dernières années. Elle présente l'avantage premier d'être simple à mettre en œuvre et est considérée comme plus efficace, plus économique, sélective et flexible tant par les matériaux adsorbants mis au point que par son utilisation. C'est sur ce point de flexibilité que jouent les équipes de recherche afin de développer de nouveaux adsorbants, plus performants, plus respectueux de l'environnement et moins onéreux. De plus, elle permet également de s'affranchir des grandes quantités de réactifs nécessaires et de déchets produits par la précipitation chimique avec la possibilité d'une part de régénérer et réutiliser le matériau par désorption et d'autre part de récupérer le polluant ^[9, 76, 87-90]. L'adsorption peut également être utilisée comme procédé complémentaire, pour concentrer les métaux contenus dans des effluents déjà traités par d'autres procédés et ne contenant les polluants qu'à de faibles teneurs.

1.3.1. Principe

L'adsorption est un procédé de séparation dans lequel un composé, appelé adsorbable (en phase gazeuse ou aqueuse) vient se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Au moment où l'adsorbable est retenu à la surface de l'adsorbant, il crée une phase appelée adsorbat. L'adsorption est, par conséquent, un phénomène superficiel qui implique une augmentation de la concentration d'un composé donné à la surface d'un solide. La figure 1.2 présente une représentation schématique d'un procédé d'adsorption, avec la nomenclature adaptée ^[79].

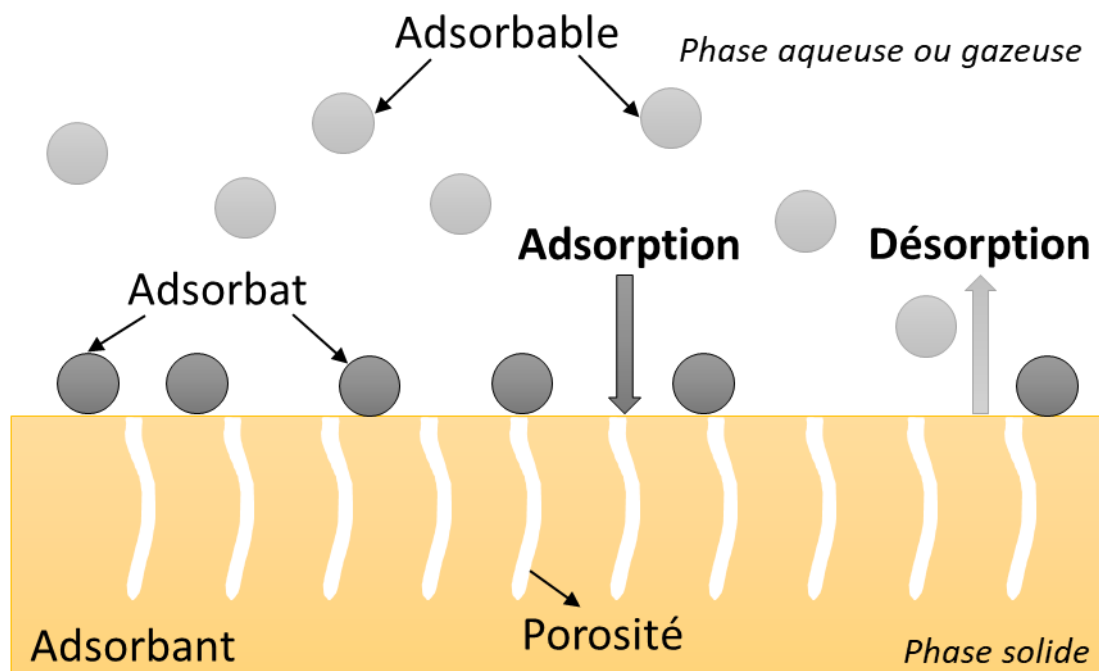


Figure 1.2 : Schéma général du procédé d'adsorption sur un solide poreux quelconque

Deux types de processus d'adsorption sont distingués selon la nature des forces d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption). L'adsorption physique est la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface par des liaisons de nature physique incluant les liaisons de Van der Waals et les interactions électrostatiques. Celles-ci sont de nature réversible et ne modifient pas la structure de l'adsorbant car il n'y a pas de transfert d'électrons ^[79]. Les réactions chimiques avec formation de liaisons entre les molécules d'adsorbant et les centres actifs de la surface de l'adsorbant constituent l'adsorption chimique. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes et beaucoup moins réversibles que pour la physisorption ^[79].

À l'intérieur de l'adsorbant, l'ensemble des électrons des atomes sont liés. À la surface, par définition, il y a une discontinuité de ces liaisons. Pour ces électrons disponibles, la réaction avec des composés tels que l'adsorbable est énergétiquement favorable et l'adsorption se produit de manière spontanée. Pour séparer différents composés par adsorption, trois mécanismes peuvent intervenir : la séparation stérique, cinétique et d'équilibre ^[91]. Dans le mécanisme de séparation stérique, les molécules sont séparées selon leur taille et l'adsorbant présente des pores qui permettent uniquement le passage des molécules les plus petites. Le mécanisme cinétique utilise quant à lui la différence de vitesse de diffusion des composés dans les pores. Enfin, la majorité des procédés passent par le mécanisme d'équilibre (ou de compétition), qui apparaît lorsqu'un adsorbant présente des affinités différentes pour des composés différents : celui avec lequel il présente le plus d'affinité sera le mieux retenu ^[91].

1.3.2. Équilibre d'adsorption

À l'équilibre, il y a une distribution du soluté entre les deux phases : liquide et solide. Cette distribution est représentée par la capacité d'adsorption à l'équilibre (q), décrite par l'équation 1.1., qui permet de calculer la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \times V}{m_s} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

avec C_0 et $C_{\text{éq}}$, respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre en solution de l'adsorbable (mmol.L^{-1}), V le volume de solution (L) et m_s la masse d'adsorbant (solide - g).

Pour caractériser les systèmes d'adsorption à l'équilibre, des isothermes d'adsorption sont tracées. Elles représentent l'évolution de la capacité d'adsorption (q) en fonction de la concentration à l'équilibre ($C_{\text{éq}}$) à une température donnée. Pour les isothermes en phase aqueuse, la classification est présentée par Giles qui utilise ces isothermes comme outil de détermination des mécanismes d'adsorption [92, 93]. Les isothermes de Giles sont séparées en quatre catégories, en fonction de leur allure et de la pente initiale, comportant chacune quatre sous-groupes en fonction du nombre de points d'inflexion et de plateaux [92, 93]. Celles-ci sont représentées sur la figure 1.3.

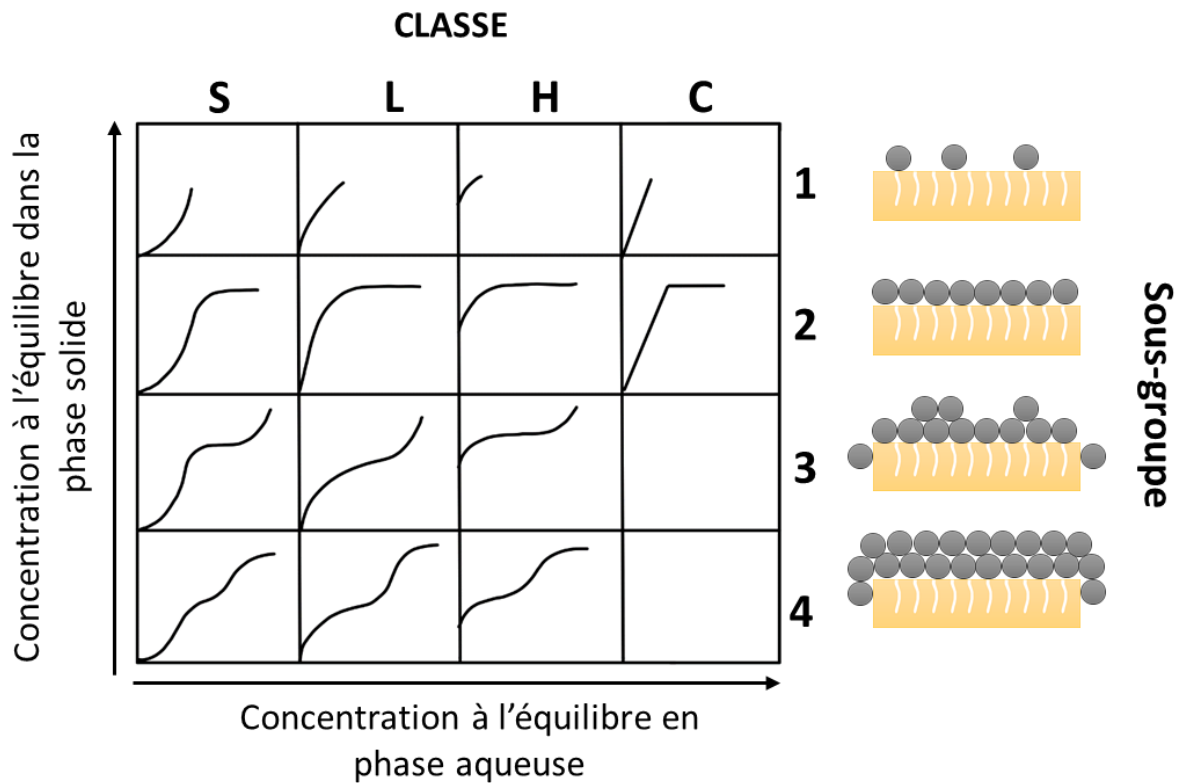


Figure 1.3 : Classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse selon Giles (1960)

Les isothermes suivantes peuvent être observées :

- Type L (Langmuir) : ce sont les isothermes les plus communes pour lesquelles la saturation est progressive. Au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites disponibles diminue jusqu'à atteindre un plateau qui indique que le solide est saturé et ne peut pas accueillir plus d'adsorbant. Ces isothermes existent également avec un plateau moins marqué dans le cas où la saturation n'est pas visible.

- **Type S** (sigmoïde, en forme de S) : les isothermes de classe S se présentent sous forme sigmoïdale avec un point d'inflexion. Elles traduisent une adsorption « coopérative », c'est-à-dire que l'affinité de l'adsorbat pour la surface de l'adsorbant est variable et la capacité d'adsorption du solide à retenir l'adsorbat augmente avec la concentration à l'équilibre. Cette classe d'isotherme est rencontrée lorsqu'il y a plusieurs mécanismes donc plusieurs sites d'adsorption avec une compétition entre ceux-ci ou qu'une interaction intermoléculaire est présente entre les molécules d'adsorbat.
- **Type C** (distribution constante) : elle traduit une distribution constante du soluté entre la phase solide et la phase aqueuse. La pente de la courbe ne varie pas avec la concentration car le nombre de sites libres reste constant. Il s'agit par conséquent d'un comportement intermédiaire entre les isothermes de classe S et les isothermes de classe L. Ces isothermes apparaissent dans des systèmes où le soluté pénètre facilement dans l'adsorbant, pour lequel il présente une plus haute affinité et peut alors atteindre des zones qui n'avaient pas été atteintes aux plus faibles concentrations.
- **Type H** (haute affinité) : ce sont les isothermes pour lesquelles l'adsorbant présente une grande affinité pour l'adsorbat. Même si la concentration à l'équilibre est faible les capacités d'adsorption sont élevées, ce qui se traduit par une forte pente initiale.

Il existe des sous-groupes, qui indiquent l'étendue du phénomène d'adsorption. Dans le sous-groupe 1, les isothermes sont incomplètes car la surface n'est pas saturée. Sur les isothermes du sous-groupe 2, un plateau apparaît, caractéristique de la formation d'une monocouche sur des sites d'adsorption bien localisés. Cela correspond à une barrière énergétique puisque l'adsorbable présente ensuite moins d'affinité pour la surface déjà saturée. Toutefois, il est possible en augmentant la concentration que l'adsorption puisse continuer en formant une nouvelle couche. En conséquence, les isothermes appartiennent soit au sous-groupe 3 (si la saturation n'est pas atteinte), soit au sous-groupe 4 lorsque la couche est complète. Ces nouveaux sites d'adsorption peuvent être dus à des interactions entre l'adsorbat et la phase aqueuse ou à des régions cristallines au sein de l'adsorbant au travers desquels le soluté peut commencer à pénétrer.

1.3.3. Cinétique d'adsorption

Les équilibres d'adsorption ne sont pas instantanés, surtout dans le cas de solides poreux. Le transfert de l'adsorbable aux centres actifs situés dans les pores de l'adsorbant est limité par les résistances au transfert de matière qui déterminent le temps requis pour atteindre l'équilibre ^[94]. La cinétique d'adsorption est l'étude du temps pour atteindre cet équilibre. Cette cinétique est déterminée par la diffusion des molécules dans le réseau poreux.

Quatre étapes caractérisent le procédé d'adsorption ^[94]:

1. Transport externe : diffusion de l'adsorbable dans la phase liquide jusqu'à la pellicule liquide stationnaire qui entoure la surface de l'adsorbant
2. Diffusion externe : transfert au travers de la pellicule liquide stationnaire jusqu'à la surface de l'adsorbant
3. Diffusion interne ou diffusion intra particulaire : transport de l'adsorbat à l'intérieur du solide. Celui-ci peut être transporté par diffusion dans les pores ou par diffusion superficielle le long de la surface interne des molécules déjà liées.
4. Adsorption sur les centres actifs

Normalement, les étapes 1 et 4 se produisent rapidement. Dans des systèmes convenablement agités, les limitations au transfert du soluté sont négligeables. La diffusion interne est quant à elle indépendante de la vitesse d'agitation. Elle dépend entre autres de la taille des particules et des pores ainsi que des changements de surfaces et de chemins diffusionnels. La vitesse de réaction est déterminée par l'étape cinétiquement limitante, c'est-à-dire la plus lente. Ici, il est difficile de distinguer la diffusion superficielle et la diffusion dans les pores. Un unique mécanisme de diffusion intra particulaire est souvent considéré et souvent décrit avec une approche de diffusion de surface ^[94].

1.3.4. Facteurs qui influencent le procédé d'adsorption

La vitesse et la capacité d'adsorption ne dépendent pas uniquement de la nature de l'adsorbant mais aussi de l'adsorbable étudié, de ses propriétés physico-chimiques et des conditions expérimentales du procédé d'adsorption. Par conséquent, les facteurs influant sur le procédé d'adsorption sont :

- Propriétés de l'adsorbant :
 - La surface spécifique est l'un des facteurs les plus importants puisque l'adsorption est un phénomène de surface ^[90].
 - La distribution de taille de pores détermine la surface accessible pour l'adsorption ^[90].
 - La taille des particules influe sur la cinétique du procédé d'adsorption ^[95].
 - La nature chimique de l'adsorbant, ses fonctions de surfaces, la composition chimique et minéralogique (zéolithes, argiles) et la présence de groupes oxygénés (matériaux carbonés, silices) ^[90, 96].
 - La charge qui influe sur le pH d'adsorption ^[96, 97].
- Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbable ^[96]:
 - Le rayon ionique hydraté : si celui-ci est plus élevé que les pores du matériau, des gênes stériques peuvent apparaître.
 - L'énergie de déshydratation : ce paramètre est relié au volume de la sphère d'hydratation. De plus petites sphères d'hydratation (faibles énergies de déshydratation) conduisent aux capacités d'adsorption les plus élevées. Ceci est également corrélé au rayon ionique hydraté.
 - La tendance à former des composés hydroxylés ou d'autres complexes avec des ions ou des ligands présents en solution

- La mobilité ionique. C'est un autre facteur important qui affecte les capacités d'adsorption. Plus la mobilité ionique est élevée, plus les capacités d'adsorption le seront.
- La compétition entre adsorbables : la présence de plusieurs composés peut influencer sur la cinétique et la capacité d'adsorption ^[98].
- La solubilité de l'adsorbable en solution. L'affinité de la phase aqueuse pour l'adsorbant peut dépendre de la solubilité de l'adsorbable. Il peut y avoir opposition au processus d'adsorption, c'est la règle de Lundelius « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » ^[99].
- Conditions expérimentales d'adsorption :
 - Le pH. Il ne détermine pas uniquement la concentration des ions H_3O^+ et HO^- mais aussi la nature chimique de l'adsorbable (dans le cas des métaux, sous la forme d'ion libre ou hydroxyde soluble), son degré de dissociation et les interactions qui peuvent se produire entre celui-ci et les fonctions de surface de l'adsorbant ^[90, 96, 97, 100].
 - La température, elle peut avoir un effet bénéfique ou inhibiteur d'adsorption ^[79, 101].
 - La composition du milieu d'adsorption. Ceci recoupe le point sur la compétition entre adsorbables.

1.3.5. Généralités sur les matériaux adsorbants

Il existe une multitude de matériaux qui peuvent être employés en tant qu'adsorbants. Le choix d'un matériau dépend principalement de l'application. Plusieurs propriétés sont recherchées pour l'élaboration d'un matériau adsorbant ^[90].

- (i) Une surface spécifique élevée, une structure poreuse ouverte avec des pores de taille et de géométrie contrôlée
- (ii) Des sites d'adsorption accessibles
- (iii) Une sélectivité pour le polluant ciblé, même en présence d'autre ions
- (iv) Une synthèse simple
- (v) Un procédé et un matériau peu onéreux, tant par rapport au coût de synthèse qu'au coût de l'équipement
- (vi) Une régénération possible en conditions douces pour permettre une réutilisation
- (vii) Une stabilité au long terme sur des cycles d'adsorption/désorption.

Les matériaux adsorbants les plus communément employés sont soit d'origine naturelle, soit résultent d'un procédé de production et/ou d'activation industriel ^[94]. Parmi les adsorbants d'origine naturelle se trouvent les zéolithes naturelles, les argiles, les oxydes, les biopolymères, des végétaux et même des déchets organiques ^[23, 94, 102, 103]. Dans l'autre groupe se trouvent l'ensemble des adsorbants synthétiques comme par exemple les matériaux carbonés, les zéolithes et oxydes de synthèse, les Metal-Organic Frameworks (MOF), les polymères synthétiques, les silices poreuses ou les hydroxydes double lamellaire (LDH) ^[81, 90, 94, 104, 105]. En général, les adsorbants synthétiques présentent des capacités d'adsorption plus élevées que

les adsorbants naturels, puisqu'ils sont développés spécifiquement pour l'adsorption de certains composés avec des contrôles stricts, conduisant à un matériau aux propriétés bien définies et reproductibles ^[94]. Toutefois, leur coût est plus élevé. Les adsorbants naturels, quant à eux, présentent plus d'irrégularités et d'hétérogénéité, de moins bonnes capacités d'adsorption et peu de sélectivité ^[90]. Entre tous ces matériaux, c'est le charbon actif qui est le plus utilisé ^[94]. Ses principaux inconvénients restent son prix, sa difficile régénération et la géométrie aléatoire de ses pores qui peut restreindre l'accès aux sites actifs ^[76, 90]. Les MOF et les matériaux basés sur des (hydr)oxydes métalliques présentent des risques de relargage de ces centres ^[106, 107]. Pour limiter ces risques, des matériaux synthétiques basés sur le dioxyde de silicium et ses dérivés comme les silices mésoporeuses et les zéolithes synthétiques semblent la meilleure option. L'avantage des silices mésoporeuses par rapport aux zéolithes sont de plus larges pores formant des canaux permettant une meilleure diffusion des gaz et des solutions aqueuses, ainsi qu'une surface mésoporeuse plus importante (et une surface microporeuse moins importante), permettant l'adsorption de plus grosses molécules que dans les zéolithes ^[108, 109]. Ceci favorise également l'introduction de groupements par fonctionnalisation sur les nombreux groupements silanols présents en surface ^[90]. Pour ces raisons, le choix pour notre étude va s'orienter sur les silices mésoporeuses.

1.4. Silices mésoporeuses organisées

1.4.1. Généralités

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) ont été découvertes au début des années 1990 ^[110, 111]. Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990 lorsque Yanagisawa *et al.* forment un matériau à réseau hexagonal de pores cylindriques en intercalant un tensioactif à base d'ammonium quaternaire entre les feuillets d'un silicate de sodium lamellaire ^[110]. Depuis lors, elles ne cessent de susciter l'intérêt des chercheurs, tant pour en concevoir de nouvelles que pour diversifier leurs applications. Le premier brevet, déposé par ExxonMobil Oil Corporation date quant à lui de 1991 (n° US5057296) et décrit la synthèse d'aluminosilicates mésoporeux en introduisant ces tensioactifs d'ammonium quaternaires dans un milieu précurseur de la synthèse de zéolithes ^[112, 113]. Cette synthèse a alors ouvert la voie à la découverte des composés de la famille M41S dont la MCM-41 (hexagonale) et la MCM 48 (cubique) restent les exemples les plus connus ^[111, 113]. Ce n'est qu'en 1993 que l'équipe de G. D. Stucky donnent une nouvelle orientation à la recherche sur les solides mésoporeux organisés en montrant que le paramètre clé de la synthèse de ces nouveaux matériaux poreux organisés résidait dans l'interaction entre le tensioactif et les composés inorganiques, qui dirige le procédé d'assemblage des phases organiques et inorganiques dans la synthèse ^[114, 115]. C'est alors que furent décrites les premières synthèses de matériaux de la famille SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous) : les SBA-1, 2 et 3 ^[115–118]. L'utilisation de tensioactifs non ioniques dans la synthèse est proposée en 1995 par Tanev *et al.* qui ont utilisé des amines primaires pour la synthèse des matériaux de la famille HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) puis par Bagshaw *et al.* en 1996 avec la famille MSU-n (Michigan State University), synthétisée à partir d'oxydes polyéthoxylés ^[119–121]. C'est à la suite de ces découvertes que Zhao *et al.* (1998) ont publié la première synthèse de silices SBA-11 et 12 avec les tensioactifs polyéthoxylés, puis les SBA-15

et 16 à partir de copolymères à bloc ^[122–124]. Ces SMO contiennent des mésopores qui, d'après la définition de l'IUPAC, ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm ^[125]. L'intérêt de ces matériaux réside essentiellement dans ces pores, qui présentent une organisation spatiale régulière et qui confèrent à la silice une surface spécifique élevée de l'ordre de 1000 m².g⁻¹.

1.4.2. Synthèse et mécanisme de formation de silices mésoporeuses

Afin de comprendre le mécanisme de formation des SMO, il est nécessaire de bien caractériser les interactions possibles entre les tensioactifs et les précurseurs de silice. Un tensioactif mis en solution va s'organiser sous forme de micelles, lorsque celui-ci est à une concentration supérieure à la « concentration micellaire critique », caractéristique de ce tensioactif. En solution aqueuse, ces tensioactifs vont s'organiser de manière à avoir leurs têtes hydrophiles en surface et la partie lipophile à l'intérieur. La forme des micelles est ensuite dépendante des conditions expérimentales.

Dans des conditions spécifiques, les précurseurs minéraux vont se condenser autour des micelles. Les interactions se font entre la tête polaire du tensioactif, habituellement appelée S et la phase inorganique, I ^[114, 122]. Les trois types d'interactions proposés par Huo *et al.* (1994) sont résumés dans le tableau 1.3 ^[115, 118, 122].

Pour choisir un matériau spécifique dans l'ensemble de ces familles, il est important de considérer l'application visée. Les deux SMO les plus répandues sont les MCM-41 et la SBA-15. Or, en comparant les deux méthodes de synthèse, un point peut permettre d'orienter le choix. Ainsi, la synthèse de SBA-15 est réalisée dans l'acide chlorhydrique à partir de tensioactif Pluronic® non toxique, contrairement à la MCM-41 qui utilise des tensioactifs tels que le bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr), un composé labélisé SGH08 avec phrases de risque H335 et H373 (irritation des voies respiratoires et risque présumé d'effets graves pour les organes) et qui présente également une toxicité aiguë et chronique pour le milieu aquatique ^[126, 127]. En effet, Zhao *et al.* (1998) avaient présenté l'utilisation des copolymères à blocs non ioniques comme l'un des grands avantages de la SBA-15, ceux-ci étant peu chers, biodégradables et non toxiques ^[123]. De plus la SBA-15 présente de plus larges pores, ce qui peut la rendre plus attractive pour le greffage, bien que les propriétés poreuses de la SBA-15 et par conséquent le greffage, soient très dépendants des conditions de synthèse ^[126, 128, 129]. D'autres propriétés de la SBA-15 en font un matériau de choix pour des applications en adsorption et en traitement de l'eau comme sa surface spécifique élevée (600-1000 m².g⁻¹), sa distribution de taille de pores étroite, son diamètre des pores contrôlé (5-30 nm) qui facilite la diffusion des polluants dans ses pores, ce qui se traduit par une cinétique d'adsorption plus rapide et sa plus grande épaisseur de mur (40 Å) qui lui confère une meilleure stabilité thermique que celle de la MCM-41 ^[90, 130, 131].

Tableau 1.3 : Interactions tensioactif (S)/phase inorganique (I) impliquées dans la synthèse de différentes silices mésoporeuses

| Type d'interactions | Nom | Description | Conditions de synthèse | Exemples de tensioactif | Exemples de SMO |
|---------------------|----------------------------|--|--|---|---|
| Électrostatique | S^+I^- ou S^-I^+ | Interaction entre un tensioactif et une phase inorganique de charges opposées | Basique | CTABr, ammoniums quaternaires, | MCM-41, MCM-48, SBA-2, SBA-6, SBA-8, FDU-2, FDU-11... [111, 116, 132–135] |
| | $S^+X^-I^+$ ou $S^-N^+I^-$ | Interaction entre un tensioactif et une phase inorganique de même charge avec intercalation d'un contre ion (X^- ou N^+) | Acide ($S^+X^-I^+$) Basique ($S^-N^+I^-$) | CTABr, ammoniums quaternaires, | SBA-1, SBA-2, SBA-3 [115–117] |
| Liaisons hydrogène | $(S^0H^+)(X^-I^+)$ | Tensioactifs en milieu très acide avec intercalation d'un contre ion | Acide | Pluronic® | SBA-15, SBA-16, FDU-12, KIT-6, ... [123, 124, 136–139] |
| | S^0I^0 | Tensioactif non ionique et précurseur hydroxyde très faiblement chargé | Neutre | Pluronic® | HMS [119] |
| | N^0I^0 | Tensioactif neutre aminé et précurseur hydroxyde | Neutre | $C_nH_{2n+1}NH_2$, $H_2NC_nH_{2n+1}NH_2$ | MSU [120, 121] |
| Liaisons covalentes | S-I | Précurseur inorganique contenant une chaîne hydrophobe qui joue le rôle de tensioactif | Basique | Tensioactifs contenant des silicates $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2$ $OSi(OC_2H_5)_3Br$ | Silices mésoporeuses [140, 141] |

CTABr : Bromure de cetyltriméthylammonium

1.4.3. Applications

Depuis leur découverte dans les années 1990, les silices mésoporeuses n'ont cessé de susciter de l'intérêt. L'histogramme présenté sur la figure 1.4. montre l'évolution annuelle du nombre de travaux publiés et référencés sur le Web of Science sur les silices mésoporeuses entre 1990 et 2021. Considérées comme une innovation majeure, le nombre de travaux a augmenté exponentiellement à partir de la fin des années 1990.

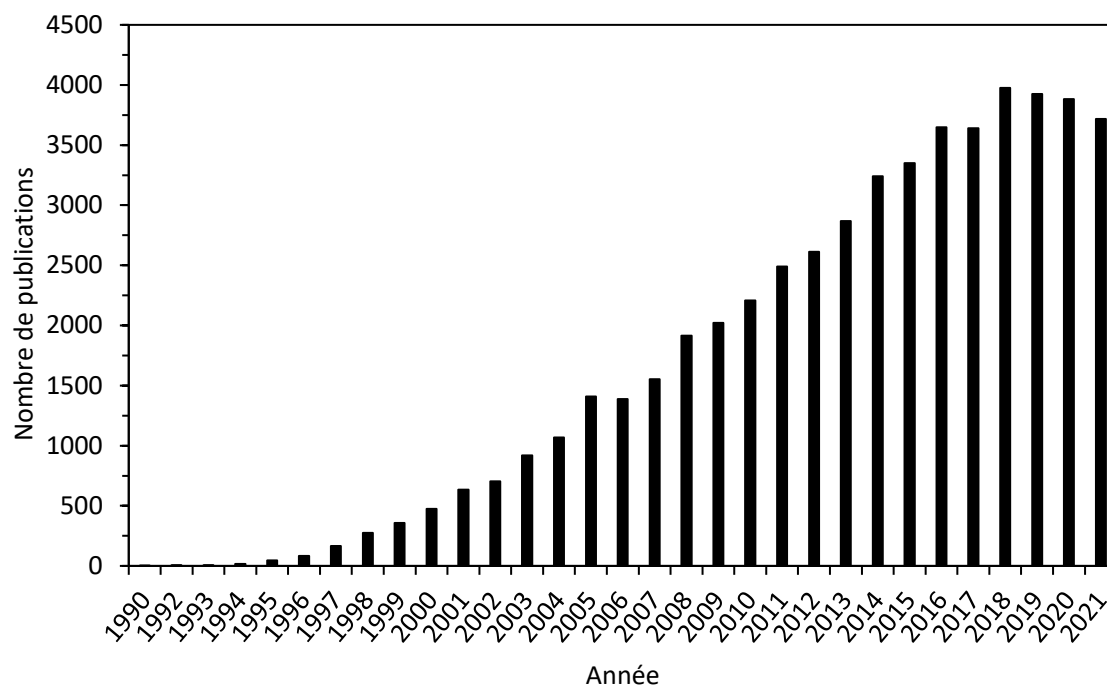


Figure 1.4 : Évolution du nombre de publications sur les silices mésoporeuses (Web of Science 1990-2021)

Conséquemment, ces matériaux sont utilisés dans de nombreux domaines, parmi lesquels la catalyse, la séparation, l'adsorption, la chromatographie, le stockage d'énergie et la libération de médicaments sont les plus connus. Au vu du nombre élevé de travaux concernant ces matériaux (plus de 50000 références), il est impossible de présenter une recherche bibliographique exhaustive sur le sujet. Ainsi, seuls quelques exemples dans les domaines les plus étudiés seront présentés dans ce chapitre.

Catalyse

Les surfaces spécifiques élevées, la haute stabilité thermique, le contrôle de la distribution poreuse, les larges pores qui permettent une excellente diffusion et la possibilité de fonctionnaliser les silices mésoporeuses en font de bonnes candidates pour des supports de catalyseurs [142, 143].

Les premiers travaux recensant l'utilisation de silices mésoporeuses en catalyse datent du milieu des années 1990. Ainsi, en 1995, Brunel *et al.* ont fonctionnalisé des MCM-41 pour pouvoir les utiliser comme support de catalyseurs et en 1996 Gontier *et al.* ont réalisé l'oxydation de plusieurs composés organiques (arylamines, cyclohexène, norbornylène et 2,6-di-tert-butylphénol) en présence de H₂O₂ sur une silice mésoporeuse contenant du zirconium

ou du titane ^[144, 145]. En 1997, Morin *et al.* ont quant à eux isomérisé le m-xylène directement à la surface d'une MCM-41 ^[146]. Les surfaces des silices mésoporeuses peuvent accueillir des centres actifs métalliques ou des ligands organiques ou inorganiques permettant de faciliter les réactions ^[143]. Depuis, les silices mésoporeuses se sont également imposées dans l'industrie avec dès 2001 le dépôt d'un brevet (n°US6531615) par Solvay sur le procédé d'oxydation de la cyclohexanone en ϵ -caprolactone par un catalyseur SbF_3/HMS ^[147]. Des catalyseurs à base de silices mésoporeuses accueillant divers éléments métalliques sont étudiés pour différentes réactions dans de nombreuses réactions comme le craquage catalytique des hydrocarbures sur Al-MCM-41, la déshydrogénation oxydante du propane avec V_2O_5 -SBA-15, diverses réactions organiques communes (alkylation, acylation, etc.) ou d'autres réactions d'oxydation et d'hydrogénation en utilisant des silices contenant des métaux de transition ou des métaux nobles ^[143, 148, 149].

Chromatographie/séparation

En chromatographie, les silices mésoporeuses sont utilisées en tant que phases stationnaires pour leur grande flexibilité, leur taille de pores uniforme, leur teneur en silanols, leur stabilité thermique et leur surface spécifique élevée qui confèrent à ces silices des propriétés d'adsorption et de séparation ^[142, 150]. Celles-ci sont parfois modifiées, notamment avec des alkylchlorosilanes (C8 et C18) pour des applications en HPLC en phase inverse ^[142]. La nature chimique de la surface de la phase stationnaire joue un grand rôle dans la séparation, il est alors possible de réaliser des colonnes de chromatographie avec des silices mésoporeuses fonctionnalisées selon l'application de séparation envisagée, offrant alors une plus grande flexibilité que les phases stationnaires conventionnelles ^[151–154].

Stockage d'énergie

Moins étudiés que les MOF ou les composés carbonés pour les applications de stockage d'énergie, les silices mésoporeuses restent toutefois des composés de choix pour le stockage d'énergie mécanique par intrusion et extrusion d'eau ou d'autres composés hydrophiles grâce à sa géométrie poreuse bien définie et l'absence d'interconnexion entre les pores ^[155–157]. Dès le début des années 2000, les premiers travaux sur l'intrusion et l'extrusion d'eau dans des silices mésoporeuses ont fait leur apparition ^[156, 158]. Depuis, cette application s'est étendue à d'autres électrolytes comme LiCl ^[155]. D'autres applications sont également envisagées comme le stockage de gaz tels que l'hydrogène, le méthane ou le dioxyde de carbone ^[157].

Domaine médical

Les débuts de l'utilisation de silices mésoporeuses dans le domaine médicamenteux remonte à 2001 lorsque l'équipe du Pr. María Vallet Regí a introduit avec succès de l'ibuprofène dans une silice de type MCM-41 ^[159, 160]. Avant cela, c'est l'équipe de G.D. Stucky qui a ouvert la voie à l'application des silices mésoporeuses dans le domaine biomédical avec des travaux sur la séquestration et la libération de protéines ^[161]. Depuis, de nombreux autres principes actifs médicamenteux ont été introduits dans des structures siliciques mésoporeuses afin de contrôler l'organe où ils seront libérés, la quantité de ces molécules libérée et de permettre ainsi le transport aisé et la libération de composés peu solubles en solution aqueuse tout en protégeant la molécule contre les facteurs environnementaux ^[162, 163]. Ainsi, il est

possible de citer par exemple les agents de chimiothérapie doxorubicine ou paclitaxel, des médicaments plus classiques comme le paracétamol, l'aspirine et l'ibuprofène, ou d'autres composés d'intérêt biologiques tels que des protéines, des anticorps, des sucres, des vitamines ou de l'ARN ^[160, 161, 163–168]. Plus récemment, la crise du COVID-19 a également permis de voir émerger plusieurs travaux utilisant les silices mésoporeuses comme vecteurs de principes actifs ou comme vecteurs vaccinaux ^[169–171].

Les SMO ont également trouvé leur place dans d'autres applications biomédicales en tant que vecteur d'agents fluorescents ou de contraste, ou comme matériau bioactif pour la régénération de tissus osseux notamment en cas d'ostéoporose ^[172–176].

Adsorption

L'adsorption est le principal domaine d'application des SMO. En effet, comme mentionné dans la section 1.3, parmi les critères majeurs dans le choix d'un matériau adsorbant se trouvent l'accessibilité des sites d'adsorption, une porosité importante avec des pores ouverts de taille et géométrie adaptées ^[90]. Les propriétés poreuses des SMO remplissent ces critères. Ainsi, en recherchant conjointement « mesoporous silica » et « adsorption », en excluant les articles spécifiques à la caractérisation par adsorption de N₂, apparaissent plus de 17500 références, soit presque 34% de la totalité des références dénombrées au début de cette section, dépassant ainsi la catalyse et les applications biomédicales/libération de médicaments (environ 10000 références chacun).

Les SMO sont principalement utilisées pour l'adsorption de polluants liquides ou gazeux, organiques ou inorganiques, dans un objectif de dépollution, mais également pour l'adsorption de composés d'intérêt biologique comme l'ADN ou certaines protéines ^[90, 177–180]. L'organisation poreuse de certaines SMO et particulièrement de la SBA-15 constitue une excellente alternative à la zéolithe pour surmonter les limitations de diffusion pour ces applications ^[181].

- Adsorption de composés en phase gazeuse

La pollution atmosphérique est une conséquence de la pollution chimique provoquée par la présence dans l'air de gaz et particules. Les principaux contaminants sont les particules (PM – poussières, aérosols), les composés du soufre (oxydes de soufre, H₂S), les composés de l'azote (NO_x), les oxydes de carbone (CO, CO₂), les composés organiques (méthane, composés organiques volatils, polychlorobiphényles, ...), les composés halogénés (Cl₂, HCl, ...) et les « métaux lourds » (Zn, Pb, Cd, ...) ainsi que leurs produits de réaction. Les oxydes de silicium formant les silices mésoporeuses restent stables à des températures supérieures à 600°C ^[182], celles-ci peuvent être développées en vue d'application sur des fumées industrielles. Dans la littérature il est possible de trouver des travaux sur l'adsorption de l'ensemble de ces polluants, utilisant notamment des centres métalliques tels que le cuivre qui peut se lier à des molécules organiques ou jouer le rôle de catalyseur, oxyder et réduire les oxydes d'azote et de soufre ^[183, 184]. Ainsi, des silices mésoporeuses modifiées par des oxydes métalliques ont été développées pour l'élimination de polluants gazeux ^[183–187]. Une autre application des silices mésoporeuses en adsorption est la capture de CO₂. Cette dernière peut être couplée à la séparation CH₄/CO₂, grande problématique industrielle, en présence de ligands azotés ^[188–193].

- Adsorption de polluants en phase aqueuse

L'adsorption de polluants en phase aqueuse et la dépollution d'effluents liquides industriels est le domaine dans lequel s'inscrit ce projet. En excluant la matière en suspension qui peut être séparée aisément de la phase aqueuse, les principaux polluants sont les polluants organiques, dont les pesticides et les polluants pharmaceutiques, les sels (carbonates, chlorures), les composés azotés (dont les nitrates), les composés phosphorés (dont les phosphates) et les composés de « métaux lourds ». Dans ces études, les silices mésoporeuses sont appréciées pour leur surface spécifique élevée, leurs propriétés de surface, leur distribution étroite en taille de pores dont le diamètre est contrôlé, ce qui permet une bonne diffusion des solutions ^[90].

L'adsorption de composés en phase aqueuse est étudiée depuis le milieu des années 1990, parallèlement au développement des silices mésoporeuses ^[131]. En adsorption, les SMO sont la plupart du temps utilisées sous forme fonctionnalisée, en présence d'un composé qui présente des affinités pour le polluant ciblé. Cette fonctionnalisation se fait principalement par greffage ou co-condensation ^[90]. La nature du ligand choisi et la voie de synthèse dépendent donc du polluant. Ainsi, pour les polluants inorganiques métalliques, des ligands organiques contenant des sites aminés, oxygénés ou soufrés pouvant se lier aux centres métalliques sont privilégiés ^[90, 194]. Pour cette application, on cite par exemple les composés de la famille des organosilanes, les mercaptans, les thiocarbamates, les amines primaires, le polyéthylène imine ou les acides organiques ^[19, 195–202]. Pour les anions inorganiques non métalliques et les composés organiques, des ligands organiques et des centres métalliques peuvent être utilisés. Par exemple, pour l'élimination de phosphates ou de nitrates, des SMO fonctionnalisées avec des oxydes de lanthanides ou des amines sont développées ^[195, 203–205]. Pour les polluants organiques, des ligands comportant des groupements amine, cyano, thiol et alkyle ou des centres métalliques à base de fer, de cuivre ou de manganèse sont par exemple étudiés ^[105, 206–210]. Parfois, certains matériaux sont également synthétisés en prévision de l'adsorption conjointe d'un polluant organique et d'un composé d'ion métallique comme par exemple des silices mésoporeuses dont certains sites seraient substitués par de l'aluminium greffées avec l'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane) pour l'adsorption de plomb et de nitrates ou bien la combinaison d'une SMO avec un ligand adapté pour l'adsorption simultanée d'ions métalliques et de colorants ou d'anions ^[107, 195, 211–213].

- Cas de l'adsorption de Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Zn(II)

Le MPTMS ((3-mercaptopropyl)triméthoxysilane) est souvent utilisé comme source de thiol pour l'adsorption de métaux. Par exemple, Tang *et al.* (2022) ont obtenu une capacité d'adsorption de Cd(II) de 0,34 mmol.g⁻¹ et de Pb(II) de 0,58 mmol.g⁻¹ pour une SBA-15 fonctionnalisée avec le MPTMS ^[201]. Un autre aspect de l'élimination de polluants métalliques qui émerge est l'utilisation de ligands moins toxiques. Par exemple, Gao *et al.* (2007) ont utilisé l'acide iminodiacétique pour l'adsorption de Cd(II) avec une capacité de 0,32 mmol.g⁻¹ ^[214]. Gao *et al.* (2017) ont quant à eux synthétisé une SBA-15 autour d'acide tannique et fonctionnalisée avec de la dopamine, ce qui a permis d'adsorber le Cu(II) avec une capacité de 0,92 mmol.g⁻¹ ^[215].

Pour le Cd(II), des capacités d'adsorption proches, voire supérieures à 1 mmol.g^{-1} ont été obtenues. C'est le cas du matériau mercaptopyrimidine-SBA-15 de Pérez-Quintanilla *et al.* (2006) avec $0,99 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ ou la polyamidoamine-SBA-15 de Shahbazi *et al.* (2011) avec $0,97 \text{ mmol.g}^{-1}$ [216, 217]. Ces derniers ont obtenu avec ce même matériau des capacités d'adsorption pour Cu(II) et Pb(II) respectivement de $1,74 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{g}^{-1}$ et $1,16 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ avec l'avantage de présenter une sélectivité pour le cuivre [218]. Thakur *et al.* (2017) ont développé un matériau polyéthylèneimine-MCM-41 présentant une capacité d'adsorption de $1,39 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ mais ne présentant pas de sélectivité entre Cd(II) et Ni(II) [200]. Le même groupe a développé un matériau SBA-15 dendrimères basés sur la mélamine qui présente une capacité d'adsorption de $0,87 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Cd(II) mais également de $1,99 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Cu(II) et $0,63 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Pb(II), cette fois sans sélectivité [217].

Le cuivre est un élément dont les composés bivalents présentent déjà une grande affinité pour les silices mésoporeuses. Ainsi, Benhamou *et al.* (2009) ont relevé une capacité d'adsorption de $0,81 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Cu(II) sur une silice MCM-41 non greffée [219]. Celle-ci est augmentée à $4,39 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{g}^{-1}$, $1,70 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ et $1,29 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ en présence de N-N diméthyldodécylamine [219]. Toutefois, ce composé présente une toxicité aigüe pour les organismes aquatiques, ce qui n'en fait pas un ligand de choix pour une utilisation avec des eaux réelles, au risque de libérer dans l'environnement une partie de ce ligand. Un matériau SBA-15-tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrine développé à l'Université Inha d'Incheon a pu éliminer le cuivre avec une capacité proche de 13 mmol.g^{-1} [220]. En 2011, Mureşeanu *et al.* avaient présenté un travail novateur en immobilisant des métallothionéines, protéines soufrées, sur une silice mésoporeuse commerciale, ouvrant alors la voie à l'utilisation de molécules d'intérêt biologique dans les travaux d'adsorption [86]. La capacité d'adsorption obtenue pour le cuivre était de $0,21 \text{ mmol.g}^{-1}$, plus faible que dans les études précédemment mentionnées, mais avec une sélectivité pour cet élément par rapport à Cd(II), Pb(II) et Zn(II) [86].

Pour le plomb, Huang *et al.* (2012) ont obtenu une capacité d'adsorption de $1,32 \text{ mmol.g}^{-1}$ avec leur matériau SBA-15-EDTA [198]. Un matériau o-Vanilline-Fe₃O₄-MCM-41 a également permis d'éliminer le plomb avec une capacité de $0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ [221]. Heidari *et al.* (2009) ont eux utilisé un organosilane aminé, le (3-aminopropyl)triméthoxysilane pour adsorber le plomb avec une capacité de $0,28 \text{ mmol.g}^{-1}$ [222].

La plus faible toxicité du zinc et l'absence de normes internationales sur les concentrations à respecter dans les eaux potables et les effluents font de celui-ci un élément moins présent dans les études d'adsorption. Au contraire, il sert parfois même de site actif d'adsorption comme par exemple la MCM-41-ZnCl₂ développée par Raji *et al.* (2015) pour l'adsorption de Pb(II) [223]. Il est toutefois possible de trouver quelques exemples comme l'étude de Mousavi *et al.* (2018) qui ont élaboré un matériau Fe₂O₃-SBA-15-chitosan-(3-aminopropyl)triméthoxysilane pour adsorber Cu(II) et Zn(II) avec des capacités d'adsorption de respectivement $1,67 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{g}^{-1}$ et $0,48 \text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{g}^{-1}$ ou celle de Pérez-Quintanilla *et al.* (2009), sur la 5-mercapto-1-méthyltetrazole-SBA-15 pouvant adsorber le zinc avec une capacité de $0,96 \text{ mmol.g}^{-1}$ [224, 225]. Les études s'intéressant au zinc sont réalisées la plupart du temps lors d'essais sur des effluents industriels réels dans lequel le zinc est presque systématiquement présent [226].

Ce petit aperçu des travaux de recherche sur l'élimination de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) présente plusieurs points de discussion. En effet, il semble que plusieurs points sont à prendre en compte lors du choix d'un matériau à développer.

En effet, une grande partie des ligands employés pour la fonctionnalisation de matériaux utilisés pour l'adsorption de métaux ou l'adsorption de polluants présentent une certaine toxicité, soit pour les êtres vivants, soit pour l'environnement. Le MPTMS cité précédemment est par exemple toxique et sa réaction avec les silanols de surface forme du méthanol comme coproduit de réaction ^[227]. D'autres ligands communément utilisés tels que la thiourée ou les thiocarbamates présentent également ces toxicités ^[228], mais continuent pourtant à être largement étudiés ces dernières années ^[201, 229–231].

Pour remédier à cette problématique, l'emploi de ligands non toxiques, le remplacement de certains solvants de synthèse et la prise en compte des coproduits de synthèse peuvent être privilégiés. Par exemple, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane est préférable au (3-aminopropyl)triméthoxysilane car sa réaction avec SiO₂ produit de l'éthanol et non pas du méthanol, plus toxique.

Le coût et la disponibilité du ligand sont également des facteurs à prendre en compte. En reprenant les exemples des matériaux précédents, le dérivé de porphyrine est beaucoup plus onéreux et difficile à obtenir que les organosilanes ou l'EDTA.

Le protocole de synthèse constitue également une contrainte. Les matériaux combinant magnétite, silice mésoporeuse et ligand nécessiteront plus de réactifs et de temps de synthèse.

La stabilité du matériau est également importante tant en termes de stabilité du ligand lui-même, que de celui-ci au sein du matériau. Par exemple, au cours de son utilisation, le matériau peut relarguer une quantité de ligand qui peut se retrouver dans l'environnement. Si celui-ci est toxique, cela entraîne des pollutions secondaires.

Enfin, le matériau doit offrir des capacités d'adsorption permettant de récupérer la quasi-totalité du composé ciblé ainsi qu'une sélectivité en présence d'autres ions et de concentrations élevées en sels. Ceci ne tenant pas compte d'autres paramètres comme la régénération et le coût de celle-ci et le nombre de cycles d'utilisation du matériau.

Ainsi, l'un des défis majeurs en adsorption et tout particulièrement pour l'adsorption de polluants inorganiques métalliques est alors de pouvoir combiner à la fois les propriétés d'un matériau support tel qu'une silice mésoporeuse organisée avec les propriétés d'un ligand présentant une affinité pour les composés ciblés mais qui soit également non toxique, stable, présentant des capacités d'adsorption élevées, une possible régénération et une sélectivité si celle-ci est souhaitée. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail.

Les silices mésoporeuses restent en plein développement, trente ans après leur découverte, surtout pour des applications en adsorption, catalyse et libération de médicaments. Celles-ci présentent une grande flexibilité, tant par leurs conditions de synthèse qui permettent d'obtenir de nombreuses organisations différentes que par leur possible fonctionnalisation par une molécule active, ce qui conduit à l'obtention de nombreux matériaux aux propriétés et

usages différents. Dans le cadre de ce projet, le choix s'est porté sur la SBA-15. Nous verrons par la suite, pourquoi et comment fonctionnaliser ces matériaux.

1.5. Fonctionnalisation de silices mésoporeuses

1.5.1. Nécessité de fonctionnalisation

L'un des points communs de la plupart des études citées dans la section 1.4 est que les silices ne sont pas utilisées brutes. En effet, celles-ci sont pour la plupart fonctionnalisées avec des ligands jouant le rôle de sites actifs spécifiques pour l'application visée comme par exemple des sites réactifs en catalyse ou des sites d'adsorption.

En s'intéressant de plus près à la silice et à sa surface, deux natures de liaisons sont présentes au sein du matériau : les ponts siloxanes Si-O-Si et les silanols Si-OH . Dans ces derniers, plusieurs natures de silanols peuvent être distingués : (i) les sites silanols isolés ou libres (Q^3) $-\text{SiOH}$; (ii) les silanols géminés (Q^2) $-\text{Si}(\text{OH})_2$; (iii) les silanols vicinaux ou pontants qui interagissent par liaison hydrogène (Q^3) et (iv) les siloxanes de surface (Q^4) (figure 1.5) ^[232]. Rosenholm *et al.* (2007) ont déterminé le pKa des silanols de la SBA-15 pour laquelle un cinquième des sites (Q^3) possèdent un $\text{pKa} \leq 2$ et quatre cinquièmes des sites (Q^2) un pKa d'environ 8,2 ^[233]. Le point isoélectrique de la silice SBA-15 est proche de $\text{pH}_i = 4$ ^[234, 235].

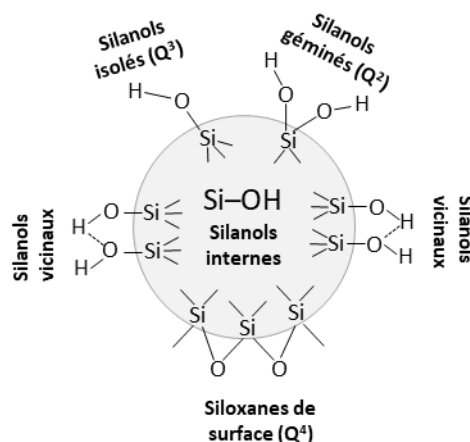


Figure 1.5 : Sites à la surface d'une silice mésoporeuse

Ces silanols sont présents en quantité abondante correspondant à 3,7 sites SiOH.nm^{-2} pour la SBA-15, ce qui la rend très hydrophile mais permet aussi de fixer sur ceux-ci des fonctions organiques par formation d'une liaison covalente ^[172, 178, 236].

1.5.2. Méthodes de fonctionnalisation

Pour fonctionnaliser une silice mésoporeuse, deux voies de synthèse sont distinguées : le greffage post synthèse, incluant la silylation, ou la co-condensation ^[90, 172, 178, 237].

Greffage post-synthèse

La synthèse d'une silice greffée se déroule en plusieurs étapes. En effet, la fonction souhaitée est greffée après la fin de la synthèse de la silice. Ce procédé utilise des composés tels que les organosilanes dont les exemples les plus communs sont les composés du type $(R'O)_3SiR$, par exemple l'APTES ou le MPTMS précédemment cités, mais il est également possible d'utiliser des chlorosilanes $ClSiR_3$ ou des silazanes $HN(SiR_3)_3$ ^[172]. Cette méthode peut s'effectuer selon différentes approches^[178]:

- Greffage (modification primaire) d'un composé par la réaction d'un organosilane
- Réaction de cette fonction préalablement greffée (modification secondaire) avec d'autres groupes fonctionnels
- Transformation des fonctions greffées par des traitements additionnels post-greffage.

Les avantages du greffage sont la conservation de la structure mésoporeuse, si les greffons n'entraînent pas le blocage d'un pore par leur taille, mais aussi une grande flexibilité par l'existence de ces modifications secondaires et transformations. Il est également possible, par exemple, de faire une fonctionnalisation sélective en greffant une molécule donnée à l'extérieur de la silice qui contient toujours le tensioactif, extraire ensuite celui-ci et réaliser le greffage interne de la silice avec un autre composé^[237, 238]. Toutefois, cela augmente drastiquement le temps de synthèse, ce qui peut être perçu comme l'inconvénient majeur du greffage, l'autre inconvénient étant la potentielle inhomogénéité des fonctions greffées^[178, 237].

Co-condensation

La co-condensation consiste à synthétiser le support silicique en présence de la fonction organique à greffer. Lors de la synthèse, la molécule à greffer est introduite simultanément au précurseur de silice par l'intermédiaire d'un silane ce qui a l'avantage de lier la fonction organique au réseau silicique par une liaison covalente non hydrolysable Si-C^[178]. Les principaux composés utilisés par cette voie sont les trialkoxyorganosilanes et les chlorosilanes^[178].

Les avantages de cette voie de synthèse sont un meilleur contrôle de la morphologie finale du matériau, une uniformité des groupes fonctionnels et une synthèse mono étape plus rapide^[90, 178]. Cependant, la co-condensation est très dépendante des conditions de synthèse et de l'environnement et les composés doivent être soigneusement choisis pour éviter les réactions secondaires et ne pas compromettre l'assemblage de la silice, elle n'est donc pas adaptée pour tous les systèmes^[178].

D'autres méthodes telles que l'imprégnation peuvent également être utilisées. Dans ce cas, les interactions entre la silice et la fonction organique sont faibles et celle-ci peut facilement être perdue^[239, 240].

1.5.3. Choix des ligands

Il s'agit alors de trouver une molécule non toxique (ou la moins toxique possible), stable et qui pourrait présenter une sélectivité pour les éléments ciblés. Les ions métalliques peuvent

être complexés par les ligands grâce à des interactions avec les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre. Plusieurs classes de métaux et ions métalliques sont alors définies selon leur affinité pour ces éléments ^[2]:

- Les ions métalliques de classe A respectent l'ordre de priorité O>N>S et présentent une meilleure réactivité avec l'oxygène. Il s'agit des ions Al(III), Ca(II), Fe(III), Sr(II), Ba(II) et La(III)

- Les ions métalliques de classe B respectent l'ordre de priorité S>N>O. Les ions Cu(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II) et Ag(I) forment préférentiellement des liaisons avec les atomes de soufre des ligands.

- Les ions métalliques intermédiaires ne présentent aucune affinité particulière et ont un comportement à la limite des deux classes précédentes. Ainsi la coordination des composés de Fe(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), Pb(IV) et Cu(II) peut se faire sur les amines et sur les thiols.

Ce classement correspond à la théorie HSAB de Pearson avec les acides durs (classe A) et les acides mous (classe B) interagissant respectivement avec les bases molles (thiols, halogènes, etc.) ou les bases dures (hydroxydes, carboxyliques, amines, etc.) ^[241]. Dans ce travail, les ions métalliques étudiés appartiennent à la classe B (acides mous), les ligands adaptés à leur élimination sont alors des ligands comportant des groupements thiols ou halogénés, qui peuvent être d'origine synthétique ou naturelle. Les cellules végétales, par exemple, sont capables de synthétiser diverses molécules soufrées pouvant former des complexes avec les « métaux lourds », qui seront ensuite compartimentés dans la vacuole, ce qui diminue leur impact sur le métabolisme végétal (Figure 1.6) ^[242]. Ces biomolécules ont l'avantage d'être naturelles, non toxiques, abondantes et de pouvoir être extraites directement des plantes. Il s'agit donc d'une piste intéressante pour une élimination de « métaux lourds » par complexation avec des ligands biosourcés.

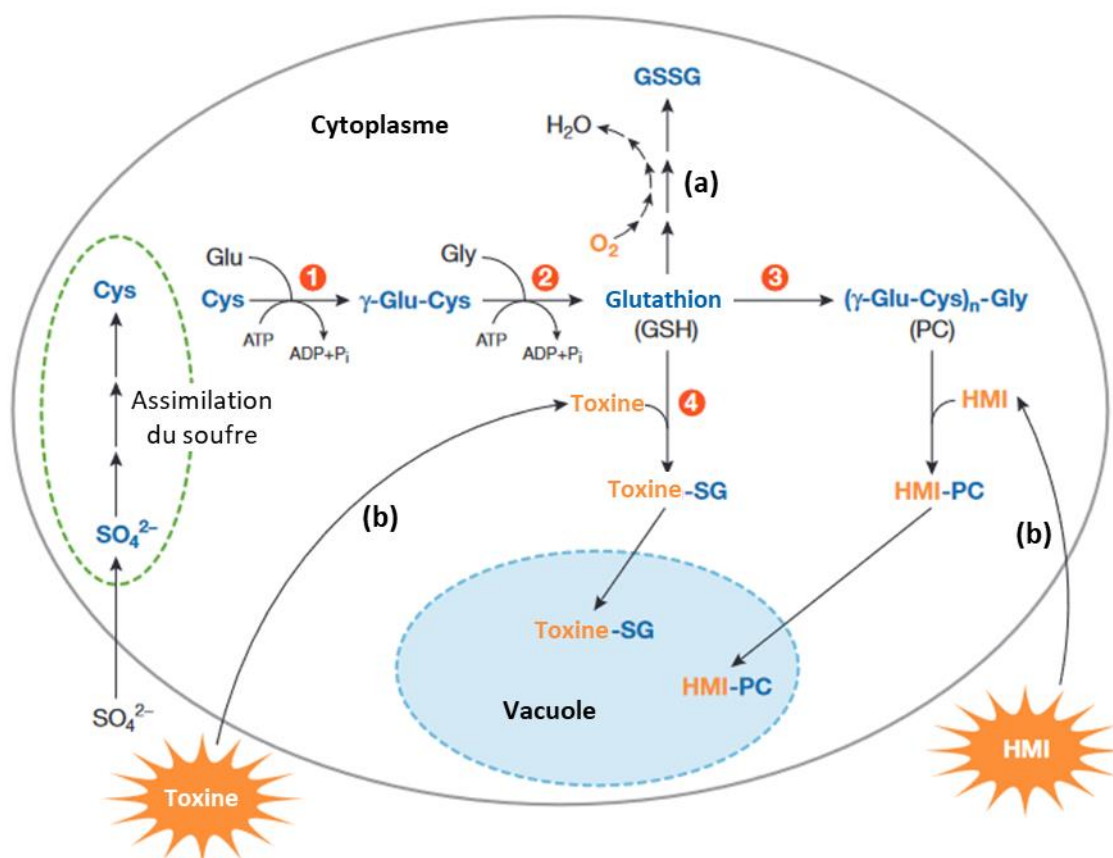


Figure 1.6 : Mécanisme de détoxification des « métaux lourds », polluants organiques et espèces réactives de l'oxygène dans les cellules végétales par le glutathion (GSH). (a) rôle antioxydant et (b) rôle de détoxification. Glu : glutamate, Cys : cystéine, γ -Glu-Cys : γ -L-glutamyl-L-cystéine, Gly : glycine, PC : phytochélatines, GSSG : glutathion oxydé, HMI : ion métallique « lourd », HMI-PC : complexe PC-HMI, toxine : xénobiotiques et toxine-SG : complexe toxine-GSH. Enzymes impliquées : (1) γ -glutamylcystéine synthétase, (2) glutathion synthétase, (3) phytochélatine synthase et (4) glutathion S-transférase. Figure adaptée de Peuke et Rennenberg (2005).

Plusieurs molécules possédant des fonctions thiol et amine interviennent dans les mécanismes de tolérance des plantes aux « métaux lourds ». Parmi elles la cystéine, le glutathion, les phytochélatines, les acides organiques (citrate, malate, oxalate, etc.) [63, 243, 244]. Les acides organiques tels que le citrate, le malate ou l'oxalate ne possèdent que des fonctions oxygénées qui, comme expliqué précédemment, ne sont pas les groupements idéaux pour interagir avec les métaux de classe B comme le plomb et le cadmium. Les acides aminés, à l'exception de la cystéine, ne possèdent pas la fonction thiol pour laquelle les ions tels que Cd(II) et Pb(II) présentent une affinité. Seuls cinq composés seront considérés par la suite : la cystéine, son dimère cystine, le glutathion, les phytochélatines et les métallothionéines, dont les structures sont représentées figure 1.7 [245]. Ces composés ont pour point commun de tous présenter des sites soufrés, aminés et oxygénés qui leur permettent d'être greffés à la silice et de se lier à différents ions métalliques.

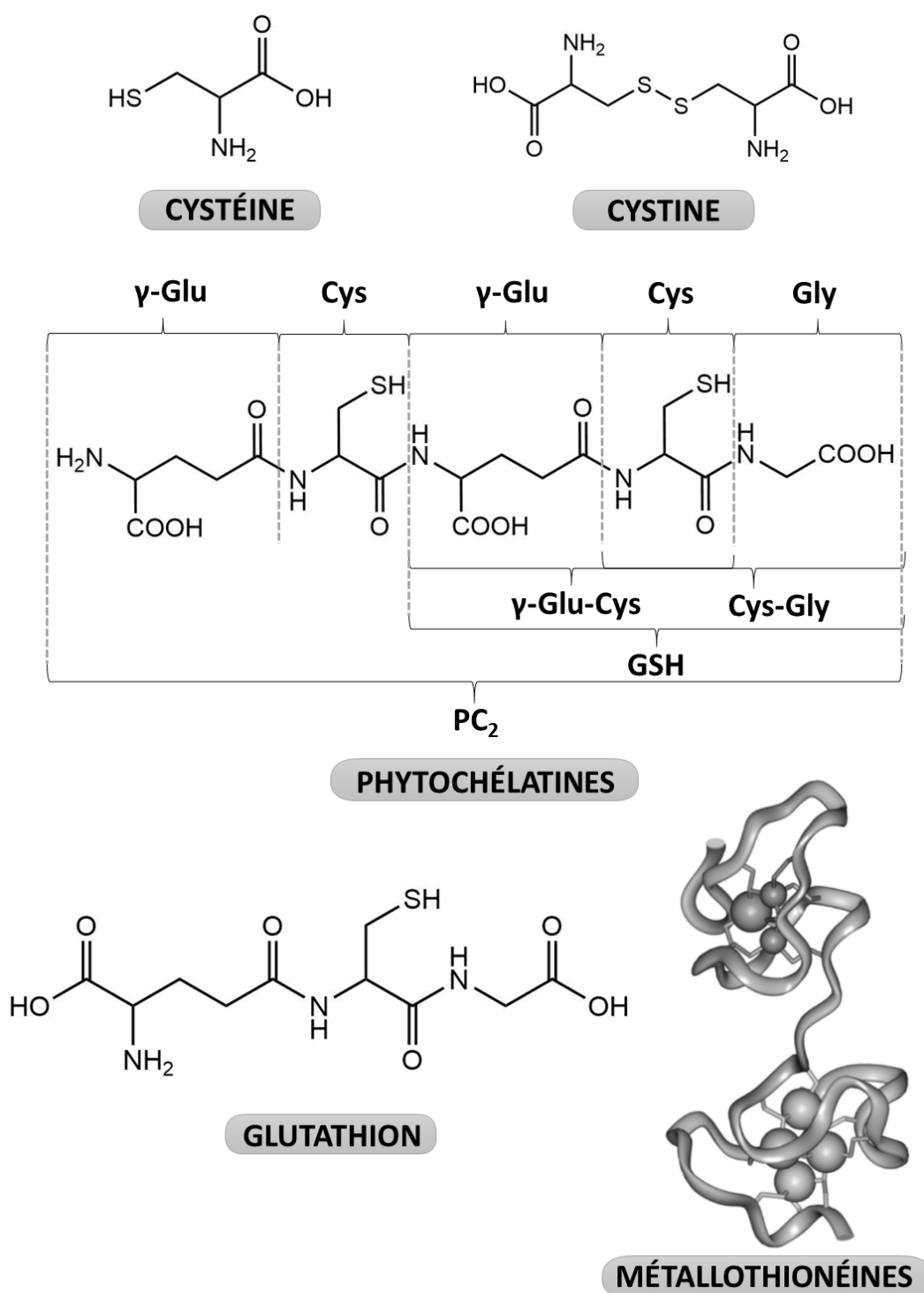


Figure 1.7 : Ligands d'origine naturelle considérés dans ces travaux

Cystéine

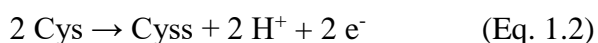
La cystéine (Cys) est l'un des vingt acides aminés mais l'un des seuls, avec la méthionine, à comporter un atome de soufre. Dans la méthionine, l'atome de soufre se trouve sous forme de fonction thioester, très peu réactive. Les acides aminés forment des complexes très stables avec les métaux par leurs fonctions acide et amine et parfois même leur chaîne

latérale ^[246]. De nombreux métaux ayant la capacité de se lier avec le soufre, la complexation de la cystéine est très largement étudiée pour de multiples applications dont des études d'adsorption pour des ions tels que le plomb, le mercure et le chrome ^[247–249].

Cette molécule présente plusieurs fonctions pouvant être déprotonées, selon le pH. Les valeurs de pKa données sont 1,7 (acide carboxylique); 8,3 (amine) et 10,8 (thiol) ^[250]. A pH>10, la fonction thiol devient très réactive. La cystéine présente une grande affinité pour les métaux et peut, si nécessaire, être oxydée ou dimérisée pour complexer d'autres métaux ^[251]. Ses propriétés de liaisons sont uniques, menant ainsi à la formation de composés de géométries diverses ^[251].

Cystine

La cystine (souvent notée Cyss), est la forme oxydée dimérisée préalablement mentionnée de la cystéine ^[251]. L'oxydation se déroule avec deux électrons selon l'équation suivante ^[252]:



L'intérêt porté à la cystine réside dans les structures particulières qu'elle peut former avec les métaux via ses deux fonctions amines et ses groupes carboxyliques et donc le piégeage facile des ions métalliques tels que le cadmium ^[246, 251, 253, 254]. Elle possède toutefois le grand inconvénient de ne pas avoir de site soufré directement disponible.

Glutathion

Le glutathion (GSH), (2S)-2-amino-5-[[[(2R)-1-(carboxymethylamino)-1-oxo-3-sulfanylpropan-2-yl]amino]-5-oxo acide pentanoïque ou γ -L-glutamyl-L-cystéinyl-glycine est un tripeptide vital pour les cellules ^[255–257]. Il peut jouer le rôle d'antioxydant, de transporteur d'acides aminés, de désactivateur de radicaux libres ou de détoxifiant pour les déchets métaboliques ^[257, 258]. Le glutathion est la source principale de thiol non protéique et est présent dans tous les compartiments cellulaires végétaux ^[255, 259, 260]. Comme représenté sur la figure 1.7, le glutathion comporte deux groupements carboxyliques, trois groupements amines et un groupement thiol, ce qui représente quatre centres de coordination possibles pour se lier à la silice et complexer les métaux. Les groupements carboxyliques ne sont seulement protonés qu'en conditions très acides. Les valeurs de pKa données sont 2,1 ; 3,5 ; 8,7 et 9,6, la plus élevée correspondant au groupement thiol ^[256].

Les quatre groupements réactifs mentionnés précédemment permettent au glutathion de se lier avec des métaux, avec une forte affinité pour le cadmium ^[256, 257, 259]. En présence de « métaux lourds », il est à l'origine de la synthèse de composés appelés phytochélatines au sein des cellules végétales ^[259].

Phytochélatines

Les végétaux ont la capacité de produire des thiols de faible masse molaire présentant une grande affinité pour les métaux ^[255, 259, 261–263]. Les phytochélatines (PC) sont des peptides identifiés uniquement dans les plantes, levures, champignons et algues ^[255, 259, 264–266]. Ces peptides sont riches en cystéine et capables de complexer les métaux par liaison métal-thiolate

avec les thiols de la cystéine ^[255, 261, 262, 267]. Leur rôle est de complexer les « métaux lourds » tels que le cadmium, le cuivre, le zinc, le plomb et le mercure qui seront ensuite compartimentés dans la vacuole, limitant ainsi leur phytotoxicité ^[243, 267]. Les phytochélatines sont constituées de trois acides aminés : le glutamate (Glu), la cystéine (Cys) et un troisième, le plus souvent la glycine (Gly) liés par une liaison γ -carboxylamide (Figure 1.7) ^[255, 263, 266]. Notées PC_n, elles sont considérées comme des « oligomères de glutathion », (γ -GluCys)_n-Gly, avec n = 2-5 la plupart du temps et pouvant aller jusqu'à 11 ^[261-263, 266, 267]. Le cadmium est le meilleur activateur de la PC synthase, l'enzyme permettant la synthèse des phytochélatines ^[263]. D'autres métaux tels que l'argent, le bismuth, le plomb, le zinc, le cuivre et le mercure sont également de bons activateurs contrairement à l'aluminium et au chrome ^[263, 266, 268]..

Métallothionéines

Les métallothionéines sont des protéines ou polypeptides riches en cystéine de faible masse molaire (6-7 kDa) ^[243, 245, 255, 269, 270]. Ces protéines comportent environ 30% de cystéine, aucun acide aminé aromatique et peuvent être trouvées dans les plantes, microorganismes et animaux ^[270]. Plusieurs classes de métallothionéines existent, selon leur provenance et l'ordre de la séquence d'acides aminés ^[245, 271].

Depuis leur première découverte, les propriétés de complexation des métallothionéines sont très étudiées pour de nombreuses applications ^[243]. Les métallothionéines se lient aux métaux par des liaisons M-S pour former des thiolates métalliques ^[243, 269, 270]. Leur rôle exact est peu connu, mais les métallothionéines lient, transportent et stockent les métaux essentiels et détoxifient des métaux non essentiels ^[245]. Des silices greffées par des métallothionéines (MT) ont déjà été étudiées pour les applications envisagées ^[86].

Les métallothionéines peuvent former des liaisons avec 7, 12 et même 18 métaux des groupes 11 et 12 dans un ou plusieurs clusters ^[245, 270]. Les métaux les plus communs sont le cadmium, le cuivre, le zinc et le mercure ^[245, 270].

Pour ce travail de thèse, parmi ces ligands, ce sont les thiols non protéiques (NPSH) qui seront choisis. Il s'agit de la cystéine (Cys), du glutathion (GSH) et des phytochélatines (PC). Tout d'abord, du glutathion commercial sera utilisé pour valider la méthode, puis les NPSH seront ensuite obtenus à partir d'un extrait d'origine végétale enrichi en PC, afin de s'orienter vers un procédé bio-sourcé.

1.5.4. Source végétale des ligands

Les PC sont synthétisées en réponse à l'absorption de « métaux lourds » par des plantes ou par des cellules végétales cultivées *in vitro* (suspensions cellulaire).

La culture végétale *in vitro* (CVIV) regroupe un ensemble de techniques permettant, à partir d'une plante source, de la multiplier (micropropagation), ou d'établir des cultures de cellules ou de racines à partir de différents organes de la plante afin de leur faire produire des molécules d'intérêt (bioproduction). La stratégie de bioproduction est déjà utilisée dans plusieurs industries pharmaceutiques ou cosmétiques, leur but étant d'obtenir des molécules végétales bioactives (le plus souvent des métabolites secondaires ou spécialisés, comme les polyphénols ou des terpènes) ^[272]. La CVIV présente plusieurs avantages : elle évite la

surexploitation des ressources végétales, elle garantit des conditions de cultures reproductibles et standardisées indépendantes des facteurs pédoclimatiques, elle offre la possibilité d'effectuer des traitements pour stimuler la biosynthèse du métabolite recherché (stratégie d'élicitation) et d'envisager un « scale-up » en bioréacteurs une fois la preuve de concept établie à l'échelle du laboratoire.

Le choix a été fait de travailler avec des suspensions cellulaires de lin (*Linum usitatissimum*), une plante dicotylédone de la famille des Linacées, largement cultivée pour ses fibres textiles et ses graines oléagineuses. Le lin est en effet capable d'extraire le Cd du sol sans que son développement en soit affecté (phytoextraction), ce qui en fait un bon candidat pour la mise en place de stratégies de phytoremédiation [273]. De plus, Najmanova *et al.* (2012) ont démontré dans des plantules de lin qu'un traitement avec du CdCl₂ induit la synthèse de PC, ce qui leur confère une tolérance au « métal lourd » [272]. D'autre part, le lin a déjà fait l'objet d'études de bioproduction, car il produit des polyphénols originaux aux propriétés intéressantes pour le secteur pharmaceutique, ses conditions de culture *in vitro* (en particulier l'établissement de suspensions cellulaires) sont donc déjà bien décrites.

De nombreux travaux décrivent l'utilisation de plantes pour dépolluer des écosystèmes (phytoremédiation) et des essais prometteurs ont été réalisés à l'échelle du laboratoire avec des suspensions cellulaires ou des cultures de racines [274, 275]. Ce travail est mené selon une autre approche : les cultures cellulaires étant utilisées pour produire des ligands valorisés ensuite dans un processus d'adsorption. Cette stratégie originale permettrait d'utiliser (voire d'amplifier) la capacité de phytoremédiation de certaines plantes, en la couplant avec un procédé d'adsorption sur silice adapté aux conditions industrielles.

1.6. Étude des interactions métal-ligand

1.6.1. Types d'interactions mises en jeu

La figure 1.8 présente les différentes contributions pouvant être impliquées dans l'adsorption d'ions métalliques [81, 276, 277]. Les mécanismes sont divers, peuvent mêler plusieurs de ces contributions et dépendent de l'adsorbant et du polluant métallique étudié. L'interaction hydrophobe entre un matériau et un polluant tous deux hydrophobes ne sera pas traitée ici puisque les polluants métalliques se trouvent sous forme ionique donc hydrophile. Pour la suite de ce paragraphe, il est utile de rappeler que les ions métalliques ne sont pas uniquement sous leur forme M^{n+} mais peuvent également se trouver sous forme d'hydroxydes ($M(OH)_x^{n-x}$), ou de nitrates ioniques ($M(NO_3)_x^{n-x}$) solubles, ou encore de complexes solubles de composés organiques (citrates, acétates, ...). Les écritures M^{n+} (cation métallique) ou $M_xO_y^{m-}$ (anion métallique) seront alors utilisées pour représenter tout ion métallique de manière simplifiée, mais les interactions seront cependant présentées en tenant compte de la présence d'éventuels ligands autour de l'ion.

Les interactions rencontrées dans les processus d'adsorption sont les suivantes :

- Échange d'ions : les ions en solution sont échangés avec les ions en surface du matériau. Ce sont les interactions utilisées par la technologie des résines échangeuses d'ions qui présentent à leur surface des ions (Na^+ , H^+ , Cl^- , etc.) avec lesquels s'échangent les ions en solution.
- Liaisons hydrogène : ce type d'interaction n'entre en jeu que pour les anions et les cations comportant soit des atomes d'hydrogène avec une surface présentant des atomes électronégatifs (O, N ou F), soit des atomes électronégatifs avec une surface comportant des atomes d'hydrogène.
- Complexation/chélation : le métal présente une affinité avec les fonctions de surface du matériau (thiols, amine, carboxylates, etc.) qui vont complexer ou chélater le centre métallique de l'ion en solution. Le complexe formé peut faire intervenir plusieurs fonctions de surface et plusieurs centres métalliques.
- Interactions acido-basiques : il s'agit d'un cas particulier d'interactions adsorbable-adsorbant, peu communes, mettant en jeu une réaction acide-base entre les fonctions acides ou basiques à la surface du matériau et les propriétés acides ou basiques du polluant métallique.
- Interactions électrostatiques : Il s'agit de l'attraction (ou de la répulsion) entre la surface chargée du matériau et celle de l'ion à éliminer. A $\text{pH} < \text{pH}_i$, la surface d'un adsorbant est positivement chargée et attirera à elle les anions, alors qu'à $\text{pH} > \text{pH}_i$, celle-ci sera négativement chargée et présentera une affinité pour les cations. Il s'agit ici d'un processus de physisorption.
- Autres contributions physiques (physisorption) : dans cette catégorie se retrouvent toutes les contributions physiques à l'adsorption qui ne sont pas décrites précédemment. Il peut s'agir par exemple de la diffusion dans les pores, le remplissage des pores ou la co-précipitation d'un sel métallique à l'aide des fonctions de surface du solide.

Il est très important de comprendre les interactions impliquées dans le procédé d'adsorption, sans quoi il sera difficile d'élaborer et de développer un matériau pour des futures applications d'adsorption.

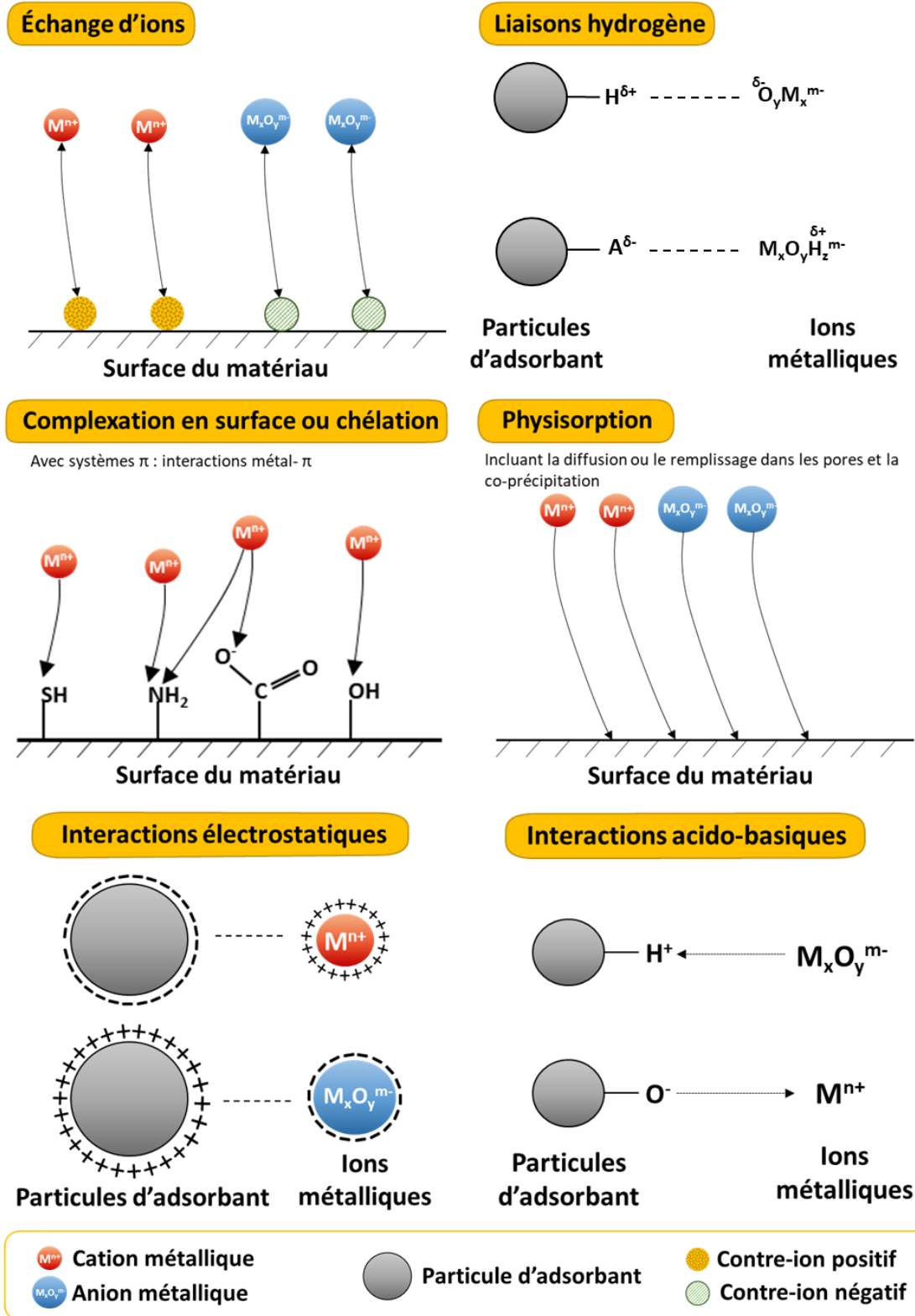


Figure 1.8 : Interactions possibles entre des composés métalliques ioniques et un matériau adsorbant. Les écritures M^{n+} et $\text{M}_x\text{O}_y^{m-}$ sont des simplifications et les interactions sont considérées pour tout complexe ionique d'ion métallique

Déterminer la nature exacte des interactions peut se révéler compliqué, surtout lorsque les matériaux adsorbants et/ou les polluants présentent un grand nombre de fonctions réactives. Les méthodes spectroscopiques sont les plus fréquemment utilisées. La spectroscopie infra-rouge et la spectrométrie photoélectronique X restent des techniques analytiques de choix voire de routine pour obtenir des informations sur les mécanismes éventuels d'adsorption. Toutefois, celles-ci restent limitées, surtout en présence de faibles quantités de groupements de surface. La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide peut également être utilisée, mais elle présente l'inconvénient majeur de ne pas ou difficilement pouvoir étudier certains atomes communément impliqués dans les procédés d'adsorption (^{15}N , ^{16}O). De plus, si ces techniques peuvent apporter des informations sur les groupes fonctionnels et les liaisons impliquées dans le procédé, elles n'apportent aucune information quant à l'aspect thermodynamique du procédé. Récemment, plusieurs études ont émergé sur l'utilisation de la calorimétrie de titrage isotherme (ITC) pour étudier l'influence de différents paramètres sur les phénomènes d'adsorption et parfois déterminer les paramètres thermodynamiques globaux du phénomène.

1.6.2. Titrage calorimétrique isotherme (ITC)

Le titrage calorimétrique isotherme (ITC) est une technique calorimétrique qui permet de mesurer directement la chaleur absorbée (réaction endothermique) ou libérée (réaction exothermique) lors d'une réaction chimique, laquelle, à pression constante, équivaut à l'enthalpie de cette réaction ^[278]. Les mesures ITC permettent d'obtenir la chaleur globale accompagnant une interaction et plus précisément, d'obtenir des informations sur l'enthalpie, l'entropie, la stœchiométrie de liaison, l'enthalpie libre et, par conséquent, les constantes d'équilibre ^[278, 279]. En réalisant les expériences en fonction de la température, il est également possible de calculer la capacité calorifique.

Les principales applications concernent les études biophysiques et biochimiques mais également l'analyse chimique et la reconnaissance moléculaire en milieu homogène en général ^[280]. L'ITC est également utilisée dans le domaine des nanosciences pour l'étude des interactions entre des biomolécules et des nanoparticules, ce qui apparaît comme les prémices de l'étude des interactions entre des particules solides et des molécules solubles ^[279–281]. Ces dernières années, plusieurs groupes ont étendu l'utilisation du titrage calorimétrique isotherme à l'étude d'interactions entre un métal, un composé organique ou une biomolécule et un matériau parmi lesquels des zéolithes, des silices mésoporeuses, des MOF, des argiles, de l'hydroxyapatite, des oxydes métalliques et même des sols, ce qui en fait une technique particulièrement adaptée à l'étude thermodynamique des phénomènes d'adsorption ^[282–290].

En 2000, Israël *et al.* ont étudié les échanges anioniques au sein d'un hydroxyde double lamellaire Al-Zn et déterminé les paramètres thermodynamiques des réactions d'échange d'ions ^[291]. Moins d'un an après, Grosmaire *et al.* (2001) ont étudié l'interaction entre des tensioactifs cationiques géminés et la surface d'une silice pour mettre en évidence des contributions d'échange d'ion, d'hydratation des ions et d'interactions hydrophobes entre chaînes alkyles ^[292–294]. La technique est également développée pour des systèmes biochimiques et des applications plus concrètes. Ainsi, en 2001, Lin *et al.* ont utilisé l'ITC pour mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre certaines protéines et les résines solides avec lesquelles celle-ci sont habituellement purifiées pour observer l'influence, notamment des sels communément

utilisés, de la nature du ligand des résines et du nombre de site sur cette purification ^[295]. De nombreuses études notamment dans le domaine de l'adsorption ont suivi ^[284, 285, 296, 297]. En effet, l'ITC est depuis devenue un outil permettant d'étudier par exemple l'influence d'une méthode de synthèse, l'affinité pour un polluant ou un effet de compétition entre deux adsorbables et ainsi d'expliquer, thermodynamiquement, les résultats observés lors des études d'adsorption. ^[104, 283, 289, 297, 298].

L'enthalpie calculée par ITC combine l'ensemble des contributions dans le processus d'adsorption. Celles-ci sont par exemple l'interaction entre espèces adsorbées, les effets d'hydratation et de déshydratation, l'attraction et la répulsion électrostatique, les interactions avec le solvant, le déplacement d'espèces ou les éventuelles modifications structurales du matériau ^[289]. Des contributions supplémentaires, notamment interfaciales interviennent dans les signaux calorimétriques en milieu hétérogène, ce qui rend les modèles mathématiques développés pour le calcul de paramètres thermodynamiques en milieu homogène inadaptés aux systèmes hétérogènes ^[283, 299]. Si les conclusions obtenues par ITC sur des systèmes hétérogènes ne sont parfois pas aussi précises dû à la complexité apparente des systèmes, il existe un certain nombre d'études pour lesquelles la calorimétrie a contribué à élucider une partie du mécanisme ^[104, 283, 284, 291, 296, 300, 301].

1.7. Mise en forme des adsorbants

Les matériaux élaborés dans le cadre de ce projet seront synthétisés dans la perspective d'une future application industrielle. Or, les systèmes de traitement de l'eau et d'élimination des polluants par adsorption fonctionnent majoritairement en mode continu avec le passage de l'effluent dans des colonnes à lit fixe remplis de matériau adsorbant. Les particules fines (taille de l'ordre du micromètre) de silice peuvent alors entraîner le colmatage de ces colonnes et une perte de charge importante ^[302]. Afin de s'affranchir des problèmes causés par la taille et par la pulvérulence de ces particules et pour faciliter l'utilisation de l'adsorbant, la silice doit être mise en forme (obtention de particules de l'ordre du millimètre). Il existe plusieurs manières de mettre en forme ces matériaux selon (i) l'utilisation envisagée (traitement d'effluents solides ou gazeux), (ii) les propriétés souhaitées (stabilité en température, pH, etc.), (iii) la sélectivité visée, ou les considérations sur la limitation d'apports de composés supplémentaires au système initial.

1.7.1. Gels et hydrogels

L'encapsulation des particules de silice dans un (hydro)gel est une mise en forme souvent utilisée dans le domaine biomédical. Un gel est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Dans le cas des hydrogels, ce solvant est l'eau, qui permet de former un réseau tridimensionnel de chaînes polymères connectées entre elles ^[303–305]. Ces connections peuvent être réversibles (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, etc.), ce qui permet de former des gels physiques ou irréversible/permanentes (liaisons covalentes), ce qui forme les gels chimiques ^[305, 306]. De nombreux polymères naturels (alginate, chitosan, carraghénanes, etc.) ou synthétiques (alcool polyvinylique, poly éthylène glycol, etc.) peuvent être utilisés pour former des hydrogels ^[303, 305].

Selon le polymère utilisé, les propriétés et les applications souhaitées, différents types de gélification peuvent être distingués pour les biopolymères les plus courants.

La gélification ionotropique est la formation d'un gel par interaction électrostatiques entre deux composés ioniques dont l'un est un polymère^[306, 307]. C'est le mode de gélification principal de l'alginate, de la pectine, des carraghénanes kappa et iota et de la carboxyméthylcellulose^[308–311].

La gélification thermique implique un chauffage à une température au-delà de la température de fusion du gel à laquelle les chaînes polymères sont sous forme de pelote aléatoire, suivi d'un refroidissement pour amorcer la formation des doubles hélices en trois dimensions^[312]. Les carraghénanes kappa et iota et la gélatine sont des exemples de polymères pouvant gélifier thermiquement^[309, 312].

Pour la gélification par émulsion, une solution gélifiante (sol) est dispersée dans un autre liquide auquel il n'est pas miscible, comme de l'huile. En présence d'un composé/de conditions aidant à la gélification, l'agitation va produire une émulsion et la formation de petites particules sphériques dans l'huile. Selon le procédé souhaité, la séparation peut se faire par centrifugation, filtration, sédimentation et échange de solvants^[313]. C'est la méthode employée pour la formation de billes d'agarose ou d'agar-agar^[314].

La réticulation chimique est la formation d'un réseau tridimensionnel par réaction chimique entre un agent réticulant (épichlorhydrine, glutaraldéhyde, etc.) et des chaînes polymères^[306, 315]. Son inconvénient est l'utilisation de composés organiques parfois toxiques. Le chitosan, l'alcool polyvinylique et le polyéthylène glycol sont des exemples de polymères pour lesquels la réticulation chimique est communément employée^[316–318].

D'autres interactions physiques permettent la formation de gels comme par exemple la réticulation physique par formation de liaisons hydrogène (cellulose), en présence d'énergie lumineuse, par l'utilisation de copolymères greffés ou de copolymères blocs amphiphiles (système polyéthylène glycol/acide polylactique) ou l'augmentation de pH (chitosan) qui permet de faire gélifier le chitosan par enchevêtrement^[302, 306, 319, 320].

1.7.2. Billes adsorbant-biopolymère

Les billes adsorbant-biopolymère représentent un cas particulier d'hydrogels qui se présentent sous forme de sphères. La forme régulière de ces sphères est particulièrement adaptée à une utilisation en colonne. Pour former ces sphères, une suspension contenant le matériau et le polymère dissout tombent goutte à goutte dans un bain adapté à la gélification du polymère (bain ionique, bain froid, etc.)^[310]. Pour la gélification ionotropique, deux catégories sont différenciées : la méthode conventionnelle avec le goutte à goutte de la solution de polymère dans le bain ionique et la méthode inverse avec le goutte à goutte de la solution ionique dans le bain de polymère^[310]. Cette dernière méthode permet d'obtenir des billes avec une coque de polymère comme dans l'étude de Kotte *et al.* (2014) qui ont préparé des billes encapsulées en faisant tomber goutte à goutte une solution de cystéine, carboxyméthylcellulose et CaCl₂ dans l'alginate pour former des gels capables d'adsorber l'or^[321]. Il est également possible de combiner les polymères afin d'obtenir plusieurs fonctions ou de diluer certaines

fonctions. Par exemple, Kim *et al.* (2018) ont éliminé le Cr(VI) avec des billes de SBA-15 fonctionnalisées avec le N-(3-triméthoxysilylpropyl)diéthylènetriamine et gélifiées dans un mélange alginate-alcool polyvinylique ^[322]. De nombreuses autres études utilisent des billes de biopolymères en présence ou non d'un matériau adsorbant pour des applications biomédicales ou l'élimination de polluants organiques et inorganiques ^[323–325].

L'avantage de cette mise en forme est tout d'abord l'obtention de billes sphériques, régulières, adaptées au remplissage d'une colonne sans souci d'orientation et limitant la formation des chemins préférentiels ^[326]. Une fois les conditions expérimentales optimisées, il est possible d'automatiser le système de goutte à goutte en utilisant une pompe, réduisant fortement la dépendance à la main d'œuvre. De plus, les biopolymères étudiés sont biocompatibles, biodégradables et abondants ^[327]. La possibilité de combinaison de différents polymères aux différentes fonctions pourrait permettre de jouer sur la sélectivité. L'inconvénient majeur est l'apport d'un composé externe pouvant diluer l'adsorbant et modifier ses propriétés d'adsorption et de sélectivité initiales.

1.7.3. Pastilles/granules/extrudés d'adsorbant

Les pastilles, granules ou extrudés de silice sont une association de petites particules de silice formant un agglomérat solide de quelques millimètres de hauteur dans lequel les particules d'origine peuvent toujours être identifiées ^[328, 329]. Deux catégories de procédés existent : par voie humide et par voie sèche ^[328]. Par voie humide, l'agglomération est réalisée en présence d'un liquide qui joue le rôle de liant. Les argiles et les dérivés de cellulose sont les principaux exemples de liants ^[330–332]. C'est la voie la plus communément utilisée. La seconde méthode, par voie sèche, est une technique par laquelle les particules sont mises en forme par compression à l'aide d'une presse ou d'un rouleau. Ce procédé permet de mettre en forme les matériaux pour obtenir des cylindres ou des sphères ^[333].

C'est dans l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire que ces procédés sont le plus utilisés, notamment pour la préparation de comprimés ou pour améliorer les propriétés mécaniques de certains aliments ^[328, 329]. Une autre grande application de la granulation est la mise en forme d'adsorbants et de catalyseurs. Cette mise en forme est parfaitement applicable aux silices mésoporeuses telles que la MCM-41 et la SBA-15 pour des applications en adsorption ^[331, 334, 335]. Ces applications sont développées autant en phase aqueuse qu'en phase gazeuse. Par exemple Kim *et al.* (2014) ont mis en forme une SBA-15 en cylindres avec un liant alcool polyvinylique pour l'adsorption de douze molécules pharmaceutiques organiques sur trois cycles d'adsorption/régénération ^[334]. Plusieurs études concernent l'adsorption et la séparation du CO₂, mais beaucoup moins présentent l'adsorption d'ions métalliques par des granules de silice ^[192, 336]. Il est toutefois possible de citer l'étude de Li *et al.* (2019) sur l'élimination du plomb par des sphères de silice mésoporeuse, de taille comprise entre 1 et 5 mm, fonctionnalisées par l'APTES ou le CTABr ^[337].

Ces agglomérats ont l'avantage d'être formés directement à partir du matériau final, fonctionnalisé. Dans le cas d'une granulation sèche, aucun composé tiers n'est à ajouter au matériau pour le mettre en forme. Cependant, un blocage partiel des pores du matériau par le liant (voie humide) peut être à prévoir ^[331]. Les deux méthodes (voie humide et voie sèche) ne

sont pas applicables à tous les matériaux. En effet, Nordström et Alderborn ont montré que la granulation était dépendante de la porosité, notamment en granulation par voie sèche pour laquelle les matériaux dont la porosité est supérieure à une valeur critique sont très friables ^[338]. Les sphères, uniformes sont préférables dans une colonne puisqu'elles ne présenteront aucun problème d'orientation contrairement aux cylindres qui peuvent s'orienter différemment. Ces orientations peuvent entraîner plus de problèmes de reproductibilité, de chemins préférentiels et de pertes de charge lors d'une utilisation en colonne ^[326].

1.7.4. Monolithes

Un monolithe de silice est une mise en forme du matériau réalisée au cours de sa synthèse afin d'obtenir une unique pièce ou bloc, de la forme souhaitée pour l'application. La méthode la plus utilisée pour synthétiser des monolithes de silice est la méthode de Nakanishi qui est une synthèse sol gel avec décomposition spinodale ^[339, 340]. Cette décomposition est une séparation de phases qui est provoquée par la présence d'un polymère en solution. Ceci induit la formation d'une phase riche en silice et une phase riche en eau. Le polymère assure la stabilité de l'interface et la morphologie finale dépend de la compétition entre la décomposition spinodale et le procédé sol-gel. Contrairement aux autres méthodes de mise en forme, les monolithes sont mis en forme au cours de la synthèse. Les SBA-15 peuvent être synthétisées sous forme de monolithes ^[341–343]. La fonctionnalisation de monolithes par imprégnation est également possible, mais plus rare par greffage ^[340, 344]. En adsorption, ceux-ci sont utilisés majoritairement pour de l'adsorption de gaz ^[340, 344, 345]. Toutefois, certaines études ont montré qu'ils étaient également utilisables en phase aqueuse, comme catalyseur ou comme phase stationnaire en chromatographie ^[340, 346–348]. Ces deux applications en phase aqueuse concernent des monolithes de silice fonctionnalisées avec la diglycolamide ou l'acide (3-(3-(méthoxycarbonyl)benzylidène)hydrazinyl)benzoïque pour l'adsorption de Th(IV) et Cu(II) respectivement ^[347, 348]. D'autres monolithes de graphène, de zéolithe, d'oxydes métalliques ou d'argiles pour l'adsorption de « métaux lourds » ont également été développés, certaines études utilisant la forme très spécifique du « nid d'abeille », utilisée industriellement pour les zéolithes ^[349–352].

Les avantages des monolithes sont l'absence totale d'utilisation de poudre, l'absence de composé supplémentaire dans le matériau nécessaire à la mise en forme, la variété de formes et de morphologies qui peuvent être obtenue et le contrôle de ses propriétés ^[347, 353]. Par contre, deux inconvénients sont à retenir, le premier est la plus faible adaptabilité. En effet, la forme du monolithe est adaptée au procédé et un « scale up » peut entraîner la nécessité de refondre la méthode de synthèse. D'autre part, lors de la synthèse d'une silice monolithique, celle-ci peut présenter des contractions de son réseau ^[342].

Ces quelques mises en forme ne sont qu'un aperçu de ce qu'il est possible de faire en adsorption avec des silices mésoporeuses. En 2016, Gleichmann *et al.* ont réalisé un inventaire des mises en formes possibles pour les zéolithes incluant également des tubes multicanaux, des « nids d'abeille » peu utilisées pour les silices ^[354]. En termes de remplissage de colonne, les billes/sphères sont préférables aux cylindres et aux monolithes, moins adaptables en cas par exemple de changement de colonne. En considérant le coût de la mise en forme, les possibilités de fonctionnalisation, la reproductibilité du procédé et la simplicité et l'utilisation de composés

abondants et peu toxiques, ce sont les billes de biopolymères qui se présentent comme la meilleure alternative.

1.8. Biopolymères

Les biopolymères sont une famille de polymères issus de sources naturelles, composés de biomolécules monomères formant une longue chaîne par liaisons covalentes ^[355]. Leurs sources sont multiples, il peut s'agir d'une synthèse chimique à partir de composés d'origine biologique (maïs, sucre, ...) ou d'une biosynthèse au sein d'organismes vivants (animaux, végétaux et microorganismes) ^[355, 356]. Une autre différence majeure avec les polymères de synthèse est que les biopolymères sont un assemblage complexe, conduisant le plus souvent à la formation d'une structure tridimensionnelle ^[355]. Les biopolymères sont pour la majorité des polysaccharides, bien qu'il existe également d'autres familles tels que les polypeptides et polynucléotides ^[355]. Ces polymères sont très utilisés dans l'industrie et la recherche pharmaceutique et biomédicale, mais également pour les études de dépollution et de stockage d'énergie ^[355, 356]. Leurs sources et compositions diverses, leurs comportements physiques modulables et leur grande variété ont participé à la naissance de l'intérêt des industries et de la recherche pour ces composés, propriétés auxquelles il est possible d'ajouter leur origine naturelle renouvelable, leur abondance, leur biocompatibilité, leur non-toxicité, leur bas coût et leur moindre impact environnemental ^[355–357]. Pour cette étude, ce sont ces dernières propriétés qui semblent les plus attractives.

Les biopolymères sont classés par familles soit en termes de chaîne polymérique, soit en termes d'unités monomères, cette seconde classification s'avérant plus utile pour la suite de ce paragraphe. Ainsi, les polysaccharides sont formés d'unités monosaccharides liées entre elles par une liaison O-glycosidique. L'alginate, le chitosan et la cellulose, par exemple, sont classés dans cette famille. Les polynucléotides sont formés à partir de nucléotides, il est possible ici de citer l'ADN et l'ARN. Enfin, les composés polymériques, formés par liaison peptidique entre acides aminés forme les polypeptides, famille dans laquelle se trouve par exemple la gélatine ^[355].

Par la suite seront présentés quelques biopolymères candidats à la formation d'une bille hybride d'adsorbant pour l'élimination des polluants.

1.8.1. Alginate

L'alginate est le sel de l'acide alginique, un polymère naturel extrait d'algues marines brunes et de certaines bactéries comme la *Pseudomonas aeruginosa* ^[310]. C'est un copolymère de α -L-guluronate (terme commun pour le gulopyranuronate) (G) et β -D-mannuronate (terme commun pour le mannopyranuronate) (M) liés par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4) et α -(1 \rightarrow 4) et dont la structure est représentée sur la figure 1.9 (A, B, C) ^[310, 327, 358–360]. Plusieurs enchaînements sont possibles avec la formation de blocs M, de blocs G et de blocs MG (Figure 1.9 D). Les groupements α -L-guluronate confèrent au composé sa viscosité mais sont également les groupements utilisés pour former l'hydrogel permettant la tenue des billes. En effet, la gélification a lieu principalement par voie ionotrope, lorsque des cations métalliques

divalents, en général Ca^{2+} , induisent la formation de dimères en s'insérant dans des cavités formées par deux groupements G de deux chaînes voisines ^[307, 310, 361]. Ces interactions sont des interactions électrostatiques dites être en « boîte à œuf » (Figure 1.9 E) ^[361]. Il y a alors un phénomène de gélification avec la formation d'un réseau tridimensionnel dont les chaînes sont liées par les groupements MG ^[362]. L'ordre d'affinité de l'alginate pour les cations métalliques est le suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ ^[359, 363]. L'alginate est l'un des composés les plus étudiés dans la recherche sur l'adsorption, en partie par sa grande disponibilité et facilité de gélification. Toutefois, il a comme principal défaut un manque évident de sélectivité, dû à la grande affinité entre certains ions métalliques et les groupements carboxyliques, nécessaires à la gélification du matériau.

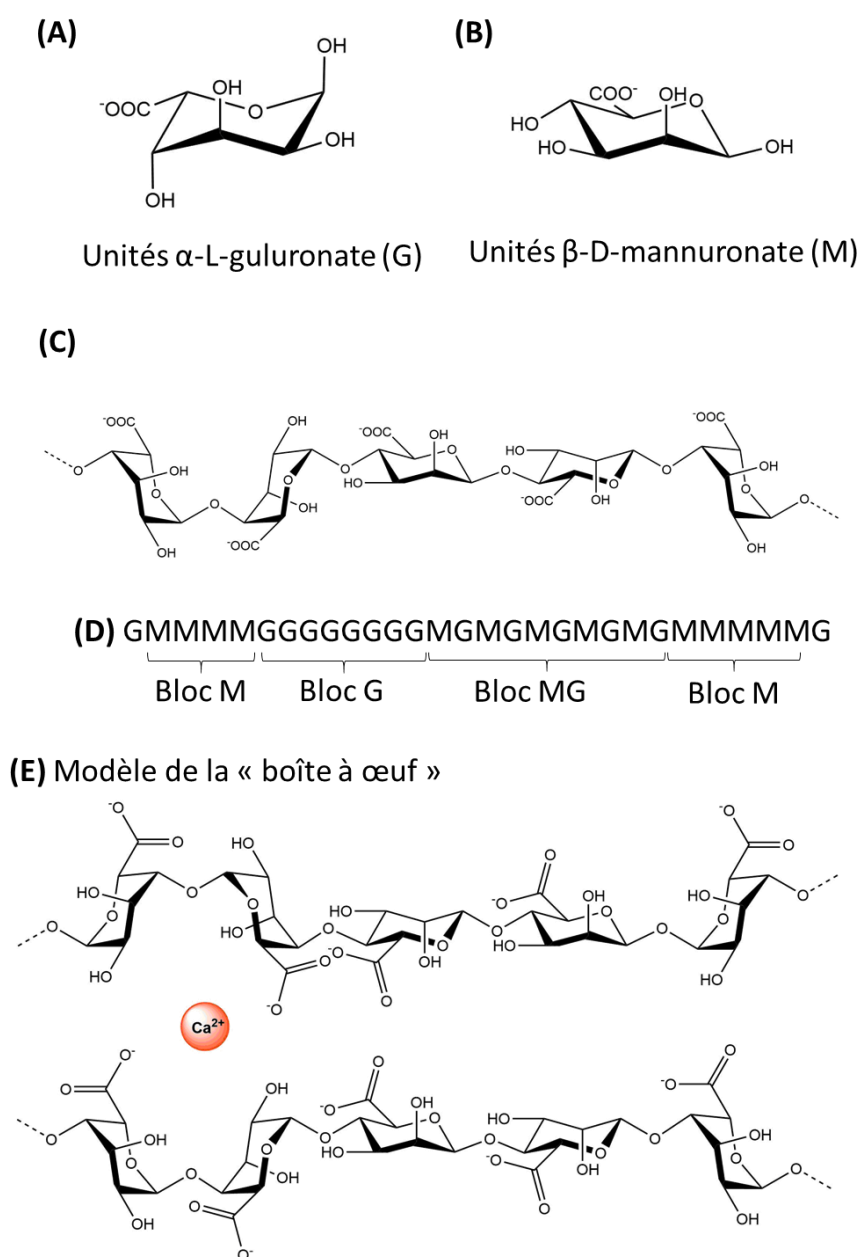


Figure 1.9 : Structure des monomères G (A) et M (B) de l'alginate, de la conformation macromoléculaire de l'alginate (C), schéma des différents blocs (D) et modèle de la « boîte à œuf »

1.8.2. Pectine

Un composé d'intérêt pour la formation de billes est la pectine. Il s'agit d'un hétéropolysaccharide naturel et non toxique qui peut être extrait de plusieurs plantes et fruits comme les agrumes ou la peau de pommes ^[327, 364]. Une pectine est composée d'au moins 17 polysaccharides naturels, le principal étant l'acide α -D-galacturonique ^[364–366]. Sa structure est décrite en sous-unités appelées homogalacturonane (HG), rhamnogalacturonane I (RG-I) et rhamnogalacturonane II (RG-II) comme représenté sur la figure 1.10 ^[367]. Habituellement, l'ensemble des molécules composant la pectine sont nommées selon les monosaccharides linéaires desquels elles sont issues. En réalité, ces unités correspondent à leurs formes cycliques pyranose (ou furanoses pour l'acide acérique et l'apiose). Cette notation est utilisée dans l'ensemble du paragraphe 1.8.2., incluant la figure 1.10. Ces unités RG sont elles-mêmes constituées de disaccharide α -(1 \rightarrow 4)-D-acide galacturonique-(1 \rightarrow 2)- α -L-rhamnose. Les unités HG sont une longue chaîne d'acide α -(1 \rightarrow 4)-D-acide galacturonique qui peut être partiellement méthoxylée ^[311, 364, 366]. Cette chaîne contient des chaînes latérales comportant des sucres neutres tels que le rhamnose, le galactose et l'arabinose ^[366]. Les pectines sont classées selon leur degré de méthylation ou d'estérification (DM/DE) qui est la caractéristique principale de ces composés et affecte leur solubilité et leur affinité avec d'autres composés ^[311]. On distingue alors des pectines à bas degré de méthylation (LMP) lorsque DM < 50% et des pectines à haut degré de méthylation (HMP) lorsque DM > 50%. Les résidus non méthoxylés peuvent être ionisés et se lier à des ions métalliques. L'un des paramètres principaux pouvant favoriser ou non la liaison pectine/ « métaux lourds » est le degré de méthylation DM. Khotimchenko *et al.* (2008) ont mis en évidence une relation entre l'adsorption du zinc et la degré de méthylation ^[368]. Ainsi, une pectine de faible degré de méthylation va lier plus d'éléments métalliques puisque le matériau comporte plus de groupements carboxyliques libres. Un autre paramètre important est la distribution de la méthylation (DB). Plus il y a une longue chaîne de groupements carboxyliques libres, plus il y a d'adsorption ^[368]. Comme expliqué précédemment, la structure des pectines varie selon leurs origines. Ces différentes pectines n'ont pas toutes la même affinité pour les ions métalliques. Ainsi, les pectines d'agrumes présentent l'ordre d'affinité suivant : $\text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+}$ ^[369]. Cependant, pour la pectine de Nopal, une plante grasse, l'ordre d'affinité est légèrement différent : $\text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ^[370]. Wang *et al.* (2019) ont réalisé un état des lieux de capacités d'adsorption de quelques ions métalliques par différentes pectines ^[364]. Toutes ces études ont confirmé l'hypothèse de la liaison des métaux avec les groupements carboxyliques par échange d'ions ou liaisons selon le modèle de la « boîte à œuf » ^[364, 368]. L'hypothèse d'une liaison de certains éléments tels que le mercure avec les atomes d'oxygène pontant les monomères est également avancée ^[371].

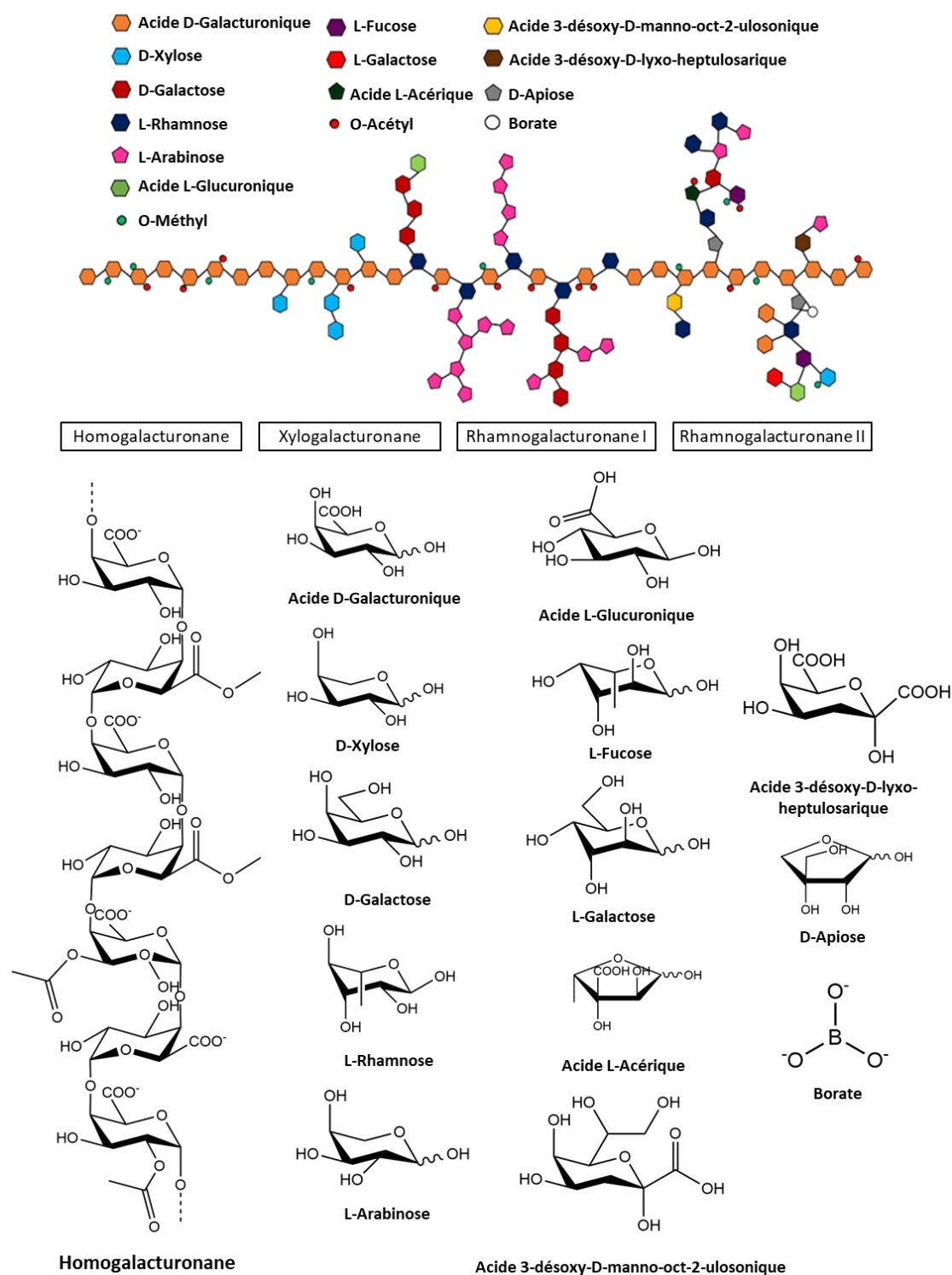


Figure 1.10 : Représentation schématique des pectines, de la chaîne homogalacturonane (HG) et des unités monomériques les composant

Tout comme l'alginate, la pectine peut former un gel. Les pectines de degré de méthoxylation élevé peuvent former un hydrogel en présence de sucres. Les pectines à faible degré de méthoxylation forment plus facilement un hydrogel, en présence d'ions multivalents^[311]. Cette formation se fait selon un mécanisme de gélification ionotrope identique à celui

de l'alginate décrit dans le paragraphe 1.8.1 pour lequel les ions calcium sont l'agent réticulant le plus largement utilisé ^[364]. Alors que les solutions d'alginate utilisées sont habituellement de 1 à 2% massiques, les articles recommandent une concentration de pectine en solution de 5 à 6% massiques ^[372, 373].

Pour l'utilisation de ce biopolymère dans ce projet, il s'agira de choisir une pectine qui ne présente pas un degré de méthoxylation trop faible afin de limiter les phénomènes d'adsorption de « métaux lourds » similaires à ceux rencontrés avec l'alginate, tout en ayant une pectine pouvant gélifier en présence d'ions calcium. Les billes de pectine présentent une capacité d'adsorption de « métaux lourds » plus faible que la pectine sans mise en forme. Cette capacité d'adsorption peut encore être réduite par réalisation de billes de pectine contenant de l'agarose ^[373].

1.8.3. Chitosan

Deuxième polysaccharide le plus important après la cellulose, le chitosan est le dérivé N-désacétylé de la chitine ^[302, 374–377]. Celle-ci peut être extraite de coquilles de crustacés, de mollusques et d'insectes ^[302]. Le chitosan est composé d'unités β -D-glucopyranosamine et β -D-N-acétylglucopyranosamine représentées en figure 1.11 (A) liées par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4) ^[302, 374, 378]. Il possède des groupements hydroxyles et des fonctions amines, le rendant soluble en milieu acide ($pK_a = 6,3-6,5$) et lui permettant de former des liaisons avec d'autres composés tels que les ions métalliques ^[375]. Le degré de désacétylation caractérise le chitosan, un degré de désacétylation peu élevé implique une faible quantité de groupements amines et donc une plus faible solubilité ^[379]. Le chitosan présente la capacité de se lier aux « métaux lourds ». Le mécanisme envisagé implique la fonction amine avec une possible contribution des hydroxyles ^[374, 376, 377]. En effet, le groupement amine possède en milieu neutre et basique un doublet non liant qui permet de capter les éléments métalliques ^[376]. En milieu acide, celui-ci est protoné et permet de capter des polluants métalliques anioniques tels que les chromates par attraction électrostatique.

Le chitosan présente de nombreux avantages, lui permettant de se situer parmi les composés les plus étudiés en élimination de « métaux lourds ». Il est peu onéreux, très abondant, non toxique et biodégradable et présente également des sites actifs.

Des hydrogels de chitosan peuvent être préparés à partir de chitosan seul ou en présence d'autres composés. Le groupement amine du chitosan lui confère une solubilité dans les milieux acides dilués. Ainsi, lors d'une forte augmentation de pH, le composé devient insoluble et il y a enchevêtrement de chaînes et gélification ^[378]. La mise en forme du chitosan peut être réalisée par plusieurs procédés tels que la réticulation par émulsion, l'extrusion ou l'échange d'ions. Toutefois, l'augmentation de pH reste la solution la plus utilisée pour la formation de billes ^[375]. Le protocole consiste en l'ajout goutte à goutte d'une solution de chitosan acide dans un bain basique. Les protocoles pour préparer des billes de chitosan par augmentation de pH utilisent l'acide acétique (1 à 4% massiques) comme milieu de dissolution avec un goutte à goutte dans un bain de soude à une concentration 2-2,5 M ^[380, 381].

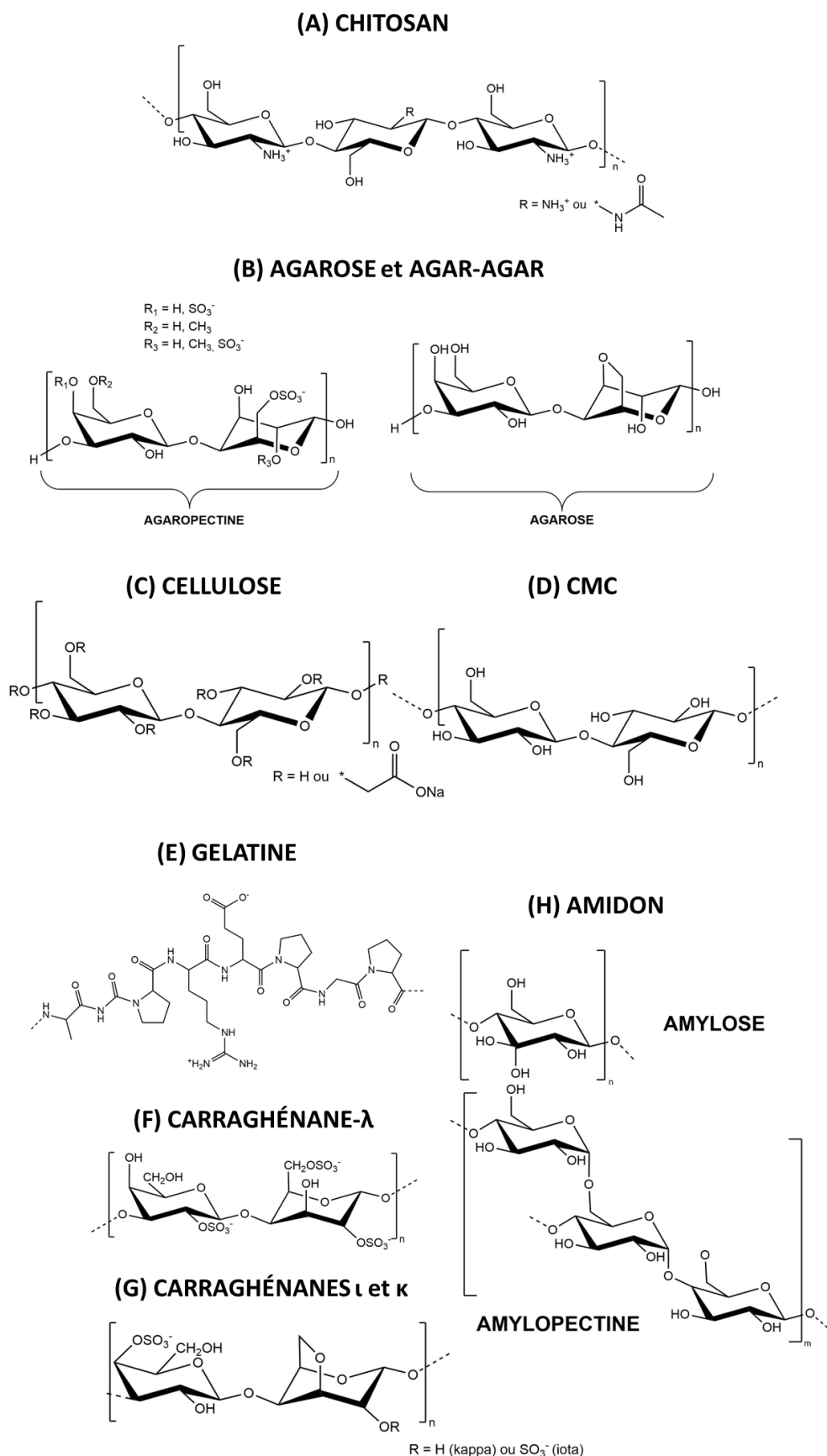


Figure 1.11 : Structure de différents biopolymères : (A) chitosan, (B) agarose et agar-agar, (C) cellulose, (D) carboxyméthylcellulose (CMC), (E) gélatine, (F) carraghénane-λ, (G) carraghénanes ι et κ et (H) amidon

1.8.4. Agarose et Agar-agar

Les agars sont une famille de polysaccharides linéaires qui peuvent être extraits de la paroi cellulaire de différentes espèces d'algues rouges de classe *Rhodophyceae*, principalement *Gelidiales* et *Gracilariales* [382, 383].

L'agarose est un polysaccharide linéaire constitué de β -D-galactopyranose lié en β -(1 \rightarrow 3) et de 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose lié en α -(1 \rightarrow 4) [382, 384–386]. Il est le composé majoritaire de l'agar-agar (70%). Le second constituant de ce dernier est l'agaropectine (30%) [314, 384]. Ces deux composés sont représentés sur la figure 1.11 (B). Sur cette figure est représenté un type d'agaropectine. Toutefois, il en existe avec d'autres substituants tels des groupements méthoxy, uroniques ou pyruvates [383, 386]. Ces groupements sont présents de manière à ce que la teneur en groupements sulfates de l'agar-agar soit inférieure à 4,5%, bien en deçà de celle des carraghénanes (22 à 37%) [382]. L'agarose est insoluble dans l'eau froide mais soluble à plus haute température (70-100°C) [314]. Principalement employés dans l'industrie agroalimentaire, en chromatographie, en biologie et dans l'industrie pharmaceutique, l'agarose et l'agar-agar sont connus pour la micro encapsulation de composés et la formation de billes en cuisine moléculaire [302, 382, 384].

L'agarose et l'agar agar forment des hydrogels par émulsion. La formation de gel se fait par liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires lorsque l'agarose est refroidi à 30-40°C et devient insoluble dans l'eau froide [314]. Dans la plupart des études des billes d'agarose/agar-agar sont synthétisées à partir de solutions à 4% massique d'agarose dans l'eau dans une huile comestible ou des alcanes liquides [314, 385, 387, 388].

Moins connue et étudiée que l'alginate ou le chitosan, l'agarose possède également des propriétés d'adsorption des « métaux lourds ». Une équipe de l'université d'Ankara a mené une étude comparative de l'alginate et de l'agarose mettant en évidence de meilleures performances de l'agarose mais également des limitations diffusionnelles au sein des billes [389, 390]. L'avantage de l'agarose est que sa gélification ne se fait pas avec des ions métalliques et qu'aucun échange d'ions ne peut se dérouler entre la bille et l'eau à traiter. Toutefois, il présente un inconvénient majeur, puisqu'un système à 40°C est nécessaire pour sa mise en forme.

1.8.5. Cellulose et dérivés

Les polymères de la famille des celluloses sont les polymères naturels les plus abondants, environ 10^{11} à 10^{12} tonnes sont synthétisées par an par photosynthèse [391, 392]. La cellulose constitue environ un tiers de la matière végétale et est le constituant principal des parois cellulaires des plantes [382]. Les principales sources de cellulose sont le bois (composé de 40-50% de cellulose) et le coton (85-97%) [382]. Il s'agit d'un polysaccharide comportant des unités β -D-glucopyranose, possédant une fonction alcool primaire et deux secondaires. Ces unités sont liées entre elles par une fonction acétal entre les hydroxyles des carbones 1 et 4 (β -1,4-glucane) [382, 391]. Cela forme une longue chaîne linéaire avec un nombre élevé d'hydroxyles, trois par unité anhydroglucose (AGU), comme représenté sur la figure 1.11 (C).

La cellulose possède de nombreux groupements hydroxyles qui peuvent être fonctionnalisés. Son principal dérivé est la carboxyméthylcellulose (CMC), issu de la

carboxyméthylation de la cellulose avec de l'acide chloroacétique (Figure 1.11 D) ^[382]. D'autres dérivés communs sont la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et l'éthylcellulose. A l'état cellulosique non modifié, la cellulose n'adsorbe que très faiblement les « métaux lourds », principalement ceux possédant une affinité pour les hydroxyles ^[391]. Plus souvent utilisé sous ses formes dérivées, la CMC est le composé cellulosique le plus étudié pour l'adsorption de « métaux lourds ». Toutefois, ce dérivé comporte également des groupements carboxyliques propices à l'adsorption non sélective.

Les hydrogels de cellulose sont formés par réticulation physique. Celle-ci est réalisée assez facilement grâce au nombre élevé de liaisons hydrogène qui peuvent être formées ^[320]. Cependant, la principale difficulté reste la dissolution difficile de la cellulose, due au nombre élevé de liaisons hydrogène que le composé peut former. Les principaux solvants utilisés sont un mélange urée/base, des liquides ioniques ou la N-méthylmorpholine-N-oxyde ^[320]. Les principales procédures mises en œuvre utilisent un couple solvant/coagulant, la plupart du temps NaOH-urée/eau. Les billes de cellulose sont préparées par dissolution de la cellulose ou de l'un de ses dérivés, mises en forme et régénérées. Un brevet de 1951 décrit ces trois étapes (n° US2543928) ^[393]. La mise en forme sphérique fixe provient d'un établissement du réseau de liaisons hydrogène et d'interactions cellulose-cellulose ^[319]. On distingue les procédures de synthèse par formation de billes avec une seringue et par dispersion. Par exemple la cellulose dissoute dans un mélange NaOH/urée dispersé dans l'huile et coagulé dans l'acide chlorhydrique ^[319]. C'est pourquoi les dérivés de la cellulose sont privilégiés puisqu'ils peuvent être dissous dans l'eau. Leur gélification est ainsi simplifiée. De ces dérivés, seule la CMC peut former des billes par gélification ionotropique avec les ions ferriques par formation de « boîtes à œuf » comme pour l'alginate ^[308].

1.8.6. Gélatine

La gélatine est un polypeptide provenant de tissus animaux et obtenu par hydrolyse du collagène ^[382]. Commercialement, la peau et les os de différentes espèces telles que les bœufs, les porcs, les poissons et la volaille constituent les sources principales de gélatine ^[382]. Sa composition est donc similaire à celle du collagène, sans toutefois être clairement définie. Il s'agit d'un composé d'acides aminés dont la quantité et le type d'acides aminés sont peu connus. Il s'agirait principalement de glycine (Gly), proline (Pro), hydroxyproline (Hyp) et alanine (Ala). La structure de base de la gélatine est représentée sur la figure 1.11 (E). La gélatine ne contient que très peu d'acides aminés soufrés, moins de 1% de méthionine et pas de cystéine. La liaison avec des « métaux lourds » est possible par les groupements fonctionnels portés par les acides aminés, les principaux étant les hydroxyles, amines et acides carboxyliques. Les ions divalents et trivalents s'y lient aisément. Les résidus glycine de la gélatine peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupements amine et carboxyliques. Des hydrogels peuvent être formés à partir de ces gélatines lors de leur agglomération. Les gélatines forment alors un réseau hélicoïdal dans lequel de l'eau est piégée. Selon l'origine et la composition de la gélatine, ces réseaux seront plus ou moins cristallins. La température de fusion de la gélatine est de 20°C à 35°C et sa température de gélification est de 12°C à 30°C

rendant son utilisation plus délicate que celle de l'agarose (température de fusion au-delà de 85°C et gélification entre 30 et 50°C), notamment lors de l'utilisation de pompes avec tubulures.

1.8.7. Carraghénanes

Les carraghénanes sont des polyosides extraits d'algues rouges de classe *Rhodophyceae* [309, 312, 382, 394]. Ce sont des polysaccharides sulfatés linéaires d'unité de répétition disaccharide contenant deux unités D-galactopyranose plus ou moins sulfatées, la seconde présentant ou non un pont 3,6-anhydrogalactose. Ces unités sont liées en alternant les liaisons glycosidiques α -(1→3) et β -(1→4) et substituées respectivement en O-3 et O-4 [309, 312, 382, 394]. Plusieurs types de carraghénanes sont distingués selon la présence sur le résidu de 3,6-anhydro- α -D-galactopyranose liées en α -(1→4) et selon la position et le nombre de groupements sulfatés [382, 394]. La figure 1.11 (F) et (G) présente les unités de répétition des principales familles de carraghénanes : lambda, kappa et iota.

La capacité de lier les « métaux lourds » est différente pour chaque carraghénane selon leur teneur en sulfates (κ : 22%, ι : 32% et λ : 37%) [382, 395, 396]. Pour les carraghénanes comme l'agaropectine l'adsorption se produit principalement par les groupements sulfates, la liaison avec les « métaux lourds » est donc moins importante que pour des composés tels que l'alginate [397]. Les carraghénanes de type iota sont celles se liant le plus aux « métaux lourds » [395]. Les carraghénanes lambda sont les moins aptes à se lier aux « métaux lourds » et non gélifiantes. L'ordre d'affinité est le suivant [397]:

Kappa : Pb > Cd > Mn > Zn > Cu > Co > Ni

Iota : Pb > Zn > Cd > Ni > Co > Mn

Lambda : Pb > Cd > Ni/Mn > Zn > Cu > Co.

Les carraghénanes kappa et iota peuvent former des hydrogels. Toutefois, le mécanisme de gélification est très peu connu et en débat [309]. Il s'agirait d'un mécanisme en deux étapes impliquant une transition pelote-hélice suivi d'une rapide agrégation de ces hélices. Cette transition est induite soit par la présence d'ions spécifiques (gélification ionotropique), soit par voie thermique [309, 312]. La gélification ionotropique des carraghénanes est réalisée avec des ions alcalins tels que K⁺ pour les carraghénanes kappa et K⁺ ou Na⁺ pour les carraghénanes iota. D'autres cations tels que Rb⁺, Cs⁺ et NH₄⁺ peuvent également être employés [309, 312]. Ces hydrogels peuvent également être mis en forme pour obtenir des billes en partant par exemple d'une solution à 2,5% massique de carraghénane dans KCl [309].

1.8.8. Amidon

Dans les plantes, le glucose est stocké sous forme d'amidon, qui constitue leur réserve d'énergie primaire [325]. Ce sont de longues chaînes polymères d'unité α -D-glucopyranose qui diffèrent selon la plante dont il provient [382]. C'est un glucide qui peut être trouvé dans les amyloplastes des graines, des racines et des tiges/tubercules et dans les plastes d'une plante, sous forme granulaire (sphères, tubules, ellipsoïdes, etc.) [398, 399]. Industriellement, il est majoritairement extrait du manioc, du maïs, de pommes de terre et du blé [382]. Le terme amidon est utilisé pour désigner un mélange de deux entités moléculaires : l'amylose, linéaire (10-30%) et l'amylopectine, ramifiée (70-90%) [325, 398]. Il diffère des celluloses par les liaisons entre les

chaînes. En effet, les chaînes amylose et amylopectine sont liées en α -(1→4), ces dernières pouvant également être liées en α -(1→6) comme représenté sur la figure 1.11 (H) ^[382, 399, 400]. Selon l'origine de l'amidon, celui-ci présente des ratios amylose/amylopectine différents ^[382]. Structuellement proche de la cellulose, il est également insoluble dans l'eau mais peut se dissoudre dans les systèmes urée/base similaires à ce qui est fait pour la cellulose ^[400]. Il peut y avoir gélification puisque le composé comporte des chaînes amylose et amylopectine qui peuvent former un gel ^[382, 398]. La réticulation est également possible avec de l'épichlorhydrine ^[401]. L'amidon est beaucoup moins étudié seul pour des applications de gélification car ses propriétés mécaniques sont inférieures à celles de la cellulose, souvent utilisée pour renforcer les composites à base d'amidon ^[402, 403].

L'absence de groupements fonctionnels autres que les hydroxydes rend difficile, l'adsorption des « métaux lourds » par l'amidon. Il peut alors être étudié sous forme modifiée, soit par des xanthates ou après une étape de carboxyméthylation pour lui conférer des groupements carboxyliques capables de lier les « métaux lourds » ^[404]. Couplé à d'autres polymères gélifiant plus simplement comme l'alginate, il peut également permettre de former des billes par voie ionotropique pour immobiliser la poudre de silice ^[405, 406].

1.8.9. Le PVA, un polymère de synthèse émergeant dans la recherche sur l'adsorption

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère synthétique obtenu par hydrolyse alcaline de l'acétate de polyvinyle $-(CH_2CHOAc)_n-$ ^[407]. Il est utilisé depuis le début des années 1930 dans de nombreuses applications notamment biomédicales et alimentaires ^[407]. La figure 1.12 présente l'unité de répétition du PVA. Celui-ci contient des groupements hydroxyles mais peut également présenter des substituants $-COOCH_3$ en cas d'hydrolyse partielle ^[407, 408]. Le PVA est connu pour former des gels par réticulation chimique avec l'acide borique par complexation entre les ions borates et deux de ses groupements hydroxyles ^[409, 410]. Il est possible de mettre en forme ces gels en tant que billes. Pour cela, l'acide borique est utilisé comme agent réticulant et ces billes sont ensuite estérifiées par le phosphate de sodium, sans lequel, leur solidification ne serait pas stable ^[408, 411]. Une autre méthode pour aider les billes de PVA à conserver leur forme est de les combiner à l'alginate ^[412]. Plusieurs études, dont certaines dans le domaine de l'adsorption ont alors combiné les propriétés de l'alginate avec celles du PVA pour former des billes contenant le matériau adsorbant et permettant d'éliminer des polluants métalliques de l'eau ^[413, 414]. Ces billes sont formées par ajout goutte à goutte d'un mélange PVA-alginate dans un bain de $CaCl_2$ contenant de l'acide borique. Ainsi, les billes d'alginate considérées plus fragiles mécaniquement deviennent plus résistantes grâce à l'élasticité du PVA ^[415]. Ceci pourrait également contribuer à diminuer la teneur en alginate dans une bille et indirectement le nombre de groupements carboxylates non sélectifs.

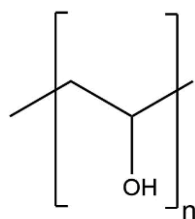


Figure 1.12 : Unité de répétition du PVA

De nombreux autres composés comme les gommes (gellane, xanthane, guar), les dextranes et dextrines, l'inuline ou plus récemment la fibroïne de la soie peuvent également être utilisés pour mettre en forme l'adsorbant dans des billes ^[306, 382, 416–420]. Toutefois, ces composés sont moins fréquemment utilisés et moins facilement utilisables pour plusieurs raisons. En effet, ils sont globalement moins abondants, plus difficiles à obtenir, plus chers, plus difficiles à dissoudre ou à gélifier et nécessitent parfois l'utilisation de réactifs cancérogènes. Pour toutes ces raisons, l'ensemble de ces composés ne sera pas considéré dans cette étude.

Le tableau 1.4 reprend l'ensemble des biopolymères présentés dans cette section, les principaux paramètres sur lesquels le choix peut s'appuyer, ainsi que les arguments entraînant le choix ou non de chacun des biopolymères considérés. Même si ces composés peuvent pour la plupart être extraits des organismes les produisant, les prix sont indiqués de manière informative, (d'après les principaux fournisseurs de ces composés) et sans considération de propriétés spécifiques du polymère.

En termes de facilité d'utilisation, la gélification ionotropique reste la plus simple et rapide. Afin de se limiter à un nombre fixe de systèmes simples, à des biopolymères peu onéreux et disponibles facilement en grandes quantités, les composés suivants seront considérés dans le cadre de cette étude : l'alginate, l'amidon modifié, la carboxyméthylcellulose et le PVA.

Tableau 1.4 : Tableau récapitulatif des polymères considérés, leur prix et les principales informations nécessaires à leur gélification

| Famille | Polymère | Prix* (€/kg) | Groupes fonctionnels | Mode de gélification | Réactifs nécessaires | Arguments |
|-------------------------|-----------|-----------------|---|--|--|--|
| Alginate | Alginate | 114 | Hydroxyles, carboxyliques | Ionotropique | CaCl ₂ ou BaCl ₂ (cations divalents) | Couramment étudié en adsorption, abondant, peu onéreux et simple d'utilisation. |
| Pectines | Pectines | 600- 1000 | Hydroxyles, carboxyliques, esters | Ionotropique | CaCl ₂ (Cations multivalents) | Prix assez élevé |
| Chitine | Chitosan | 1500- 2300 | Hydroxyles, amines | Augmentation de pH ou réticulation chimique | Acide acétique et soude ou épichlorhydrine, glutaraldéhyde, ... | Prix élevé ; nécessité d'utilisation de réactifs cancérogènes pour la formation de gels (épichlorhydrine) |
| Agarose | Agarose | 1800- 12000 | Hydroxyles | Thermique + Émulsion | Huiles naturelles comestibles (+ NaCl) | Prix élevé ; mise en forme contraignante : la gélification thermique présente le risque de gélification avant la formation des billes, la température du montage pour la préparation des billes doit être contrôlée à 40°C. La gélification par émulsion apporte moins de résistance et complique le contrôle de taille de billes. |
| | Agar | 250-600 | Hydroxyles, sulfates | Thermique + Émulsion | Huiles naturelles comestibles ou éthanol (+ NaCl) | |
| Cellulose et dérivés | Cellulose | 200-250 | Hydroxyles | Réticulation physique (liaisons hydrogène) | (thio)urée/NaOH/eau et NaCl | Difficulté de dissolution de la cellulose |
| | CMC | 155 | Hydroxyles, carboxyliques | Ionotropique | AlCl ₃ ou FeCl ₃ (cations trivalents) | Avec la carboxyméthylation, la cellulose devient plus simple à utiliser. Très visqueuse. |

Tableau 1.4 (suite)

| Famille | Polymère | Prix* (€/kg) | Groupes fonctionnels | Mode de gélification | Réactifs nécessaires | Arguments |
|---------------------------|----------|--------------|--|---|--|--|
| Polypeptides et protéines | Gélatine | 100-250 | Multiples : amines, carboxyliques, hydroxyles... | Thermique | - | Gélification thermique contraignante |
| Carraghénanes | Kappa | 1200 | Hydroxyles, sulfates | Ionotropique | KCl (ions alcalins sauf Na ⁺) | Apport de groupements sulfates qui peuvent potentiellement affecter la sélectivité |
| | Iota | 570 | Hydroxyles, sulfates | Ionotropique | KCl ou NaCl (ions alcalins) | |
| | Lambda | 17600 | Hydroxyles, sulfates | Non gélifiant | - | Pas de gélification possible |
| Amidons | Amidons | 30-250 | Hydroxyles | Réticulation physique (liaisons hydrogène) | Eau ou épichlorhydrine, mélanges eau/urée/NaOH | L'amidon modifié pour être soluble peut représenter une bonne alternative à l'alginate classique. |
| PVA | PVA | 100-500 | Hydroxyles | Ionotropique (avec alginate), réticulation chimique | Acide borique | Combinaison alginate/PVA émergente dans les travaux de recherche. Contrôle possible de la sélectivité avec seulement des groupements –OH |

* Les prix indiqués sont pour un achat au sein d'un laboratoire sur des quantités comprises entre 100 g et 1 kg et converties en prix au kilogramme.

1.9. Conclusions de l'étude bibliographique

Les métaux et composés d'ions métalliques sont naturellement présents au sein de la croûte terrestre. Cependant, avec l'accroissement de l'activité anthropique les émissions de composés d'éléments traces se sont intensifiées, affectent et altèrent la spéciation naturelle, le comportement géologique, chimique et biologique des éléments. Les considérations environnementales grandissantes et la meilleure connaissance des dangers représentés par ces polluants dans l'eau ont poussé les états et organismes à légiférer pour limiter la présence de ces composés dans les eaux avec des normes de plus en plus contraignantes. Les techniques actuelles d'élimination de ces éléments ne permettent pas d'éliminer toutes les traces de polluants métalliques encore présents dans l'eau après traitement.

Pour éliminer ces traces, l'adsorption se présente comme une bonne alternative puisque les matériaux peuvent être élaborés en fonction du/des polluant(s) à traiter et de leur environnement. Les silices mésoporeuses, de surface spécifique proche de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, de porosité contrôlée permettant une bonne diffusion des phases liquides et gazeuses et de densité élevée en silanols, se présente comme d'excellentes candidates à l'élaboration d'un matériau adsorbant. Leurs groupements silanols permettent la fonctionnalisation du matériau par un ligand adapté, pour lequel les ions métalliques présentent des affinités. Dans le cadre de ce projet, le choix du ligand s'est porté sur les phytochélatines et leur précurseur, le glutathion, ligands d'origine naturelle contribuant à la phytoremédiation des métaux. Ces ligands comportent des groupements fonctionnels aminés, soufrés et oxygénés pouvant fournir des paires d'électrons pour interagir avec les orbitales vides des ions métalliques et former des complexes.

Dans l'objectif d'utiliser ces matériaux dans des systèmes en continu, ceux-ci peuvent être mis en forme dans des billes de biopolymères. Pour le présent travail, des adsorbants combinant les propriétés poreuses de la SBA-15 avec la capacité de complexation du glutathion et des phytochélatines ont été choisis. La mise en forme du matériau final sera réalisée par extrusion d'une suspension de silice-biopolymère avec de l'alginate, du PVA, du CMC et de l'amidon.

1.10. Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Bjerrum, N. *Bjerrum's Inorganic Chemistry*, 3rd Danish edition.; Heinemann: Londres, **1936**.
- [2] Duffus, J. "Heavy Metals" a Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2002**, 74, 793–807.
- [3] Nieboer, E.; Richardson, D. H. S. The Replacement of the Nondescript Term 'Heavy Metals' by a Biologically and Chemically Significant Classification of Metal Ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, **1980**, 1 (1), 3–26.
- [4] Pourret, O. On the Necessity of Banning the Term "Heavy Metal" from the Scientific Literature. *Sustainability*, **2018**, 10 (8), 2879.
- [5] Pourret, O.; Bollinger, J.-C. "Heavy Metal" - What to Do Now: To Use or Not to Use? *Science of The Total Environment*, **2018**, 610–611, 419–420.
- [6] Madrid, L. "Heavy Metals": Reminding a Long-Standing and Sometimes Forgotten Controversy. *Geoderma*, **2010**, 155 (1), 128–129.
- [7] Gustin, M. S.; Hou, D.; Tack, F. M. G. The Term "Heavy Metal(s)": History, Current Debate, and Future Use. *Science of The Total Environment*, **2021**, 789, 147951.
- [8] Hodson, M. E. Heavy Metals—Geochemical Bogey Men? *Environmental Pollution*, **2004**, 129 (3), 341–343.
- [9] Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G. J.; Naushad, Mu. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, 5 (3), 2782–2799.
- [10] O'Day, P. A. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements*, **2006**, 2 (2), 77–83.
- [11] Yaroshevsky, A. A. Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geochemistry International*, **2006**, 44 (1), 48–55.
- [12] Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th edition.; CRC Press, 2014.
- [13] United States Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2022*; Mineral Commodity Summaries; USGS Numbered Series 2022; U.S. Geological Survey: Reston, VA, **2022**.
- [14] Valenzuela, A. Arsenic Management in the Metallurgical Industry, Université de Laval: Laval, Canada, **2000**.
- [15] Hughes, M. F. Arsenic Toxicity and Potential Mechanisms of Action. *Toxicology Letters*, **2002**, 133 (1), 1–16.
- [16] Hayat, K.; Menhas, S.; Bundschuh, J.; Chaudhary, H. J. Microbial Biotechnology as an Emerging Industrial Wastewater Treatment Process for Arsenic Mitigation: A Critical Review. *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 151, 427–438.
- [17] Gao, Q.; Xu, J.; Bu, X.-H. Recent Advances about Metal–Organic Frameworks in the Removal of Pollutants from Wastewater. *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 378, 17–31.
- [18] Shrestha, R.; Ban, S.; Devkota, S.; Sharma, S.; Joshi, R.; Tiwari, A. P.; Kim, H. Y.; Joshi, M. K. Technological Trends in Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9 (4), 105688.
- [19] Arencibia, A.; López-Gutiérrez, M. S.; Arsuaga, J. M. Efficient Aqueous As(III) Removal by Adsorption on Thiol-functionalized Mesoporous Silica. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2020**, 95 (7), 1883–1891.
- [20] Kumar, M.; Kushwaha, A.; Goswami, L.; Singh, A. K.; Sikandar, M. A Review on Advances and Mechanism for the Phycoremediation of Cadmium Contaminated Wastewater. *Cleaner Engineering and Technology*, **2021**, 5, 100288.
- [21] Hiatt, V.; Huff, J. E. The Environmental Impact of Cadmium: An Overview. *International Journal of Environmental Studies*, **1975**, 7 (4), 277–285.
- [22] Yuan, Z.; Luo, T.; Liu, X.; Hua, H.; Zhuang, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Xu, W.; Ren, J. Tracing Anthropogenic Cadmium Emissions: From Sources to Pollution. *Science of The Total Environment*, **2019**, 676, 87–96.
- [23] Pyrzynska, K. Removal of Cadmium from Wastewaters with Low-Cost Adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019**, 7 (1), 102795.
- [24] Barakat, M. A. New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, **2011**, 4 (4), 361–377.
- [25] Aneja, K. S.; Bohm, S.; Khanna, A. S.; Bohm, H. L. M. Graphene Based Anticorrosive Coatings for Cr(VI) Replacement. *Nanoscale*, **2015**, 7 (42), 17879–17888.
- [26] Lennartson, A. The Colours of Chromium. *Nature Chemistry*, **2014**, 6 (10), 942–942.
- [27] Vaiopoulou, E.; Gikas, P. Regulations for Chromium Emissions to the Aquatic Environment in Europe and Elsewhere. *Chemosphere*, **2020**, 254, 126876.

- [28] Genchi, G.; Lauria, G.; Catalano, A.; Carocci, A.; Sinicropi, M. S. The Double Face of Metals: The Intriguing Case of Chromium. *Applied Sciences*, **2021**, *11* (2), 638.
- [29] Yamazaki, H.; Gohda, S.; Nishikawa, Y. Chemical Forms of Chromium in Natural Water. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, **1980**, *35* (6), 233–240.
- [30] Govindaraju, K.; Ramasami, T.; Ramaswamy, D. Chromium(III)-Insulin Derivatives and Their Implication in Glucose Metabolism. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1989**, *35* (2), 137–147.
- [31] Sanjay, M. S.; Sudarsanam, D.; Raj, G. A.; Baskar, K. Isolation and Identification of Chromium Reducing Bacteria from Tannery Effluent. *Journal of King Saud University - Science*, **2018**.
- [32] Guerrero-Romero, F.; Rodríguez-Morán, M. Complementary Therapies for Diabetes: The Case for Chromium, Magnesium, and Antioxidants. *Archives of Medical Research*, **2005**, *36* (3), 250–257.
- [33] IWCC Statistics and Data Series. *Copper End-Uses*; IWCC Statistics and Data Series.
- [34] Gromaire, M. C.; Veiga, L.; Grimaldi, M.; Aires, N. *Outils de bonne gestion des eaux de ruissellement en zones urbaines*; Eau Seine Normandie, **2013**.
- [35] Union Européenne. *Règlement (UE) 2017/852 du Parlement Européen et du Conseil du 17 Mai 2017 Relatif au mercure et abrogeant le règlement (CE) N° 1102/2008*; **2017**; Vol. 137.
- [36] Union Européenne. *Règlement (UE) 1102/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 22 Octobre 2008 Relatif à l'interdiction des exportations de mercure métallique et de certains composés et mélanges de mercure et au stockage en toute sécurité de cette substance*; 2008; Vol. 304.
- [37] Ravichandran, M. Interactions between Mercury and Dissolved Organic Matter—a Review. *Chemosphere*, **2004**, *55* (3), 319–331.
- [38] Hong, Y.-S.; Kim, Y.-M.; Lee, K.-E. Methylmercury Exposure and Health Effects. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, **2012**, *45* (6), 353–363.
- [39] Coman, V.; Robotin, B.; Ilea, P. Nickel Recovery/Removal from Industrial Wastes: A Review. *Resources, Conservation and Recycling*, **2013**, *73*, 229–238.
- [40] Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Edition, 3rd edition.; Wiley Interscience: New York, **1996**.
- [41] Ngabura, M.; Hussain, S. A.; Ghani, W. A. W. A.; Jami, M. S.; Tan, Y. P. Utilization of Renewable Durian Peels for Biosorption of Zinc from Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, *6* (2), 2528–2539.
- [42] Union Européenne. *Directive (UE) N° 2020/2184 Du 16/12/20 Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Refonte)*; **2020**; Vol. 435, pp 1–62.
- [43] Zoroddu, M. A.; Aaseth, J.; Crisponi, G.; Medici, S.; Peana, M.; Nurchi, V. M. The Essential Metals for Humans: A Brief Overview. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2019**, *195*, 120–129.
- [44] Williams, R. J. P. The Chemical Elements of Life. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1991**, No. S, 539–546.
- [45] Ali, H.; Khan, E.; Ilahi, I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, **2019**, *2019*, e6730305.
- [46] Crichton, R. R. CHAPTER 1 Metal Toxicity – An Introduction. **2016**, 1–23.
- [47] Marrugo-Negrete, J.; Verbel, J. O.; Ceballos, E. L.; Benitez, L. N. Total Mercury and Methylmercury Concentrations in Fish from the Mojana Region of Colombia. *Environmental Geochemistry and Health*, **2008**, *30* (1), 21–30.
- [48] Baby, J.; Raj, J. S.; Biby, E. T.; Sankarganesh, P.; Jeevitha, M. V.; Ajisha, S. U.; Rajan, S. S. Toxic Effect of Heavy Metals on Aquatic Environment. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **2010**, *4* (4).
- [49] Govind, P.; Madhuri, S. Heavy Metals Causing Toxicity in Animals and Fishes. *Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences*, **2014**, *2* (2), 17–23.
- [50] Gall, J. E.; Boyd, R. S.; Rajakaruna, N. Transfer of Heavy Metals through Terrestrial Food Webs: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2015**, *187* (4), 201.
- [51] Rodríguez-Barranco, M.; Lacasaña, M.; Aguilar-Garduño, C.; Alguacil, J.; Gil, F.; González-Alzaga, B.; Rojas-García, A. Association of Arsenic, Cadmium and Manganese Exposure with Neurodevelopment and Behavioural Disorders in Children: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Science of The Total Environment*, **2013**, *454–455*, 562–577.
- [52] Woolf, A. D. Chapter 1.9 - Itai-Itai Disease—Japan, 1955. In *History of Modern Clinical Toxicology*; Woolf, A. D., Ed.; History of Toxicology and Environmental Health; Academic Press, **2022**; pp 109–120.
- [53] Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M. Chapter 1 - Toxicology of Metals: Overview, Definitions, Concepts, and Trends. In *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*; Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M., Eds.; Academic Press: San Diego, **2015**; pp 1–12.
- [54] Martelli, A.; Rousselet, E.; Dycke, C.; Bouron, A.; Moulis, J.-M. Cadmium Toxicity in Animal Cells by Interference with Essential Metals. *Biochimie*, **2006**, *88* (11), 1807–1814.

- [55] Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W.-H.; Babel, S. Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals. *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 118 (1), 83–98.
- [56] Renu; Agarwal, M.; Singh, K. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Various Adsorbents: A Review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, **2017**, 7 (4), 387–419.
- [57] Cheng, S. Y.; Show, P.-L.; Lau, B. F.; Chang, J.-S.; Ling, T. C. New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. *Trends in Biotechnology*, **2019**, 37 (11), 1255–1268.
- [58] Azimi, A.; Azari, A.; Rezakazemi, M.; Ansarpour, M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*, **2017**, 4 (1), 37–59.
- [59] Davenport, S. J.; Harrington, D. *Mercury Poisoning as a Mining Hazard*; U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1941.
- [60] Nriagu, J. O. A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. *Nature*, **1989**, 338 (6210), 47–49.
- [61] *Metals in Society and in the Environment: A Critical Review of Current Knowledge on Fluxes, Speciation, Bioavailability and Risk for Adverse Effects of Copper, Chromium, Nickel and Zinc*; Landner, L., Reuther, R., Eds.; Environmental Pollution; Springer Netherlands: Dordrecht, **2004**.
- [62] Mackenzie, F. T.; Lantzy, R. J.; Paterson, V. Global Trace Metal Cycles and Predictions. *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, **1979**, 11 (2), 99–142.
- [63] Ali, H.; Khan, E.; Sajad, M. A. Phytoremediation of Heavy Metals—Concepts and Applications. *Chemosphere*, **2013**, 91 (7), 869–881.
- [64] Union Européenne. Règlement (CE) n° 166/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 janvier 2006 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants et modifiant les directives 91/689/CEE et 96/61/CE du Conseil (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE); **2006**; Vol. 033.
- [65] Agence Européenne pour l'environnement. European Industrial Emissions Portal <https://industry.eea.europa.eu>.
- [66] Union Européenne. Directive 98/70/CE du Parlement Européen et du Conseil du 13 Octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du conseil; 1998; Vol. 350.
- [67] Agence Européenne pour l'environnement. *Industrial Waste Water Treatment Pressures on Environment*; Publication 23/2018; Agence Européenne pour l'environnement, **2018**.
- [68] Union Européenne. Directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution); **2010**; Vol. 334, pp 17–119.
- [69] Organisation Mondiale de la Santé. *Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition*; Genève; Volume 1; Organisation Mondiale de la Santé, **2008**; p 668.
- [70] République Française. Décret N°2001-1220 Du 20 Décembre 2001 Relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles; **2001**; Vol. 0297.
- [71] United States Environmental Protection Agency. *National Primary Drinking Water Regulations*; **2015**.
- [72] Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement. *Bilan Industrie & Environnement Alsace 2014*; DREAL, **2014**.
- [73] Walaszek, M.; Bois, P.; Laurent, J.; Lenormand, E.; Wanko, A. Urban Stormwater Treatment by a Constructed Wetland: Seasonality Impacts on Hydraulic Efficiency, Physico-Chemical Behavior and Heavy Metal Occurrence. *Science of The Total Environment*, **2018**, 637–638, 443–454.
- [74] Walaszek, M.; Laurent, J.; Bois, P.; Wanko, A. Dynamique de rétention des micropolluants par un système extensif de traitement de rejets urbains de temps de pluie stricts d'un bassin versant résidentiel. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, **2018**, 31 (2), 89–95.
- [75] Fuchs, F. Dans la région mulhousienne, éviter de boire l'eau du premier jet. *L'Alsace*. June 7, **2017**.
- [76] Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92 (3), 407–418.
- [77] Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment. *Environmental Chemistry Letters*, **2019**, 17 (1), 145–155.
- [78] Al-Saydeh, S. A.; El-Naas, M. H.; Zaidi, S. J. Copper Removal from Industrial Wastewater: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2017**, 56, 35–44.
- [79] Sun, L.-M.; Meunier, F.; Brodu, N.; Manero, M.-H. Adsorption - Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur*, **2016**, No. J2730 V2.
- [80] Gerba, C. P.; Pepper, I. L. Chapter 22 - Municipal Wastewater Treatment. In *Environmental and Pollution Science (Third Edition)*; Academic Press, **2019**; pp 393–418.
- [81] Rojas, S.; Horcajada, P. Metal–Organic Frameworks for the Removal of Emerging Organic Contaminants in Water. *Chemical Reviews*, **2020**, 120 (16), 8378–8415.
- [82] Sato, T.; Qadir, M.; Yamamoto, S.; Endo, T.; Zahoor, A. Global, Regional, and Country Level Need for Data on Wastewater Generation, Treatment, and Use. *Agricultural Water Management*, **2013**, 130, 1–13.

- [83] Huerta-Fontela, M.; Ventura, F. Traceability of Emerging Contaminants from Wastewater to Drinking Water. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects*; Barceló, D., Petrovic, M., Eds.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, **2008**; pp 143–168.
- [84] Peng, W.; Li, H.; Liu, Y.; Song, S. A Review on Heavy Metal Ions Adsorption from Water by Graphene Oxide and Its Composites. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, *230*, 496–504.
- [85] Gupta, R.; Gupta, S. K.; Pathak, D. D. Selective Adsorption of Toxic Heavy Metal Ions Using Guanine-Functionalized Mesoporous Silica [SBA-16-g] from Aqueous Solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, *288*, 109577.
- [86] Mureşeanu, M.; Cioatera, N.; Trandafir, I.; Georgescu, I.; Fajula, F.; Galarneau, A. Selective Cu²⁺ Adsorption and Recovery from Contaminated Water Using Mesoporous Hybrid Silica Bio-Adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, *146* (1), 141–150.
- [87] Velepini, T.; Pillay, K. Sulphur Functionalized Materials for Hg(II) Adsorption: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019**, *7* (5), 103350.
- [88] Upadhyay, U.; Sreedhar, I.; Singh, S. A.; Patel, C. M.; Anitha, K. L. Recent Advances in Heavy Metal Removal by Chitosan Based Adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, *251*, 117000.
- [89] Chatterjee, A.; Abraham, J. Desorption of Heavy Metals from Metal Loaded Sorbents and E-Wastes: A Review. *Biotechnology Letters*, **2019**, *41* (3), 319–333.
- [90] Da'na, E. Adsorption of Heavy Metals on Functionalized-Mesoporous Silica: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, *247*, 145–157.
- [91] Kapoor, A.; Yang, R. T. Kinetic Separation of Methane—Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon. *Chemical Engineering Science*, **1989**, *44* (8), 1723–1733.
- [92] Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1974**, *47* (3), 755–765.
- [93] Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, N.; Smith, D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society*, **1960**, No. 0, 3973–3993.
- [94] Worch, E. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*; De Gruyter, **2012**.
- [95] Stylianou, M. A.; Inglezakis, V. J.; Moustakas, K. G.; Malamis, S. Ph.; Loizidou, M. D. Removal of Cu(II) in Fixed Bed and Batch Reactors Using Natural Zeolite and Exfoliated Vermiculite as Adsorbents. *Desalination*, **2007**, *215* (1), 133–142.
- [96] Mihaly-Cozmuta, L.; Mihaly-Cozmuta, A.; Peter, A.; Nicula, C.; Tutu, H.; Silipas, D.; Indrea, E. Adsorption of Heavy Metal Cations by Na-Clinoptilolite: Equilibrium and Selectivity Studies. *Journal of Environmental Management*, **2014**, *137*, 69–80.
- [97] Bradl, H. B. Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soils Constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, *277* (1), 1–18.
- [98] Jin, Y.; Wu, Y.; Cao, J.; Wu, Y. Adsorption Behavior of Cr(VI), Ni(II), and Co(II) onto Zeolite 13x. *Desalination and Water Treatment*, **2015**, *54* (2), 511–524.
- [99] Ross, S. Profoams and Antifoams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, *118* (3), 187–192.
- [100] Qiu, B.; Tao, X.; Wang, H.; Li, W.; Ding, X.; Chu, H. Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal: A Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2021**, *155*, 105081.
- [101] Boroumand Jazi, M.; Arshadi, M.; Amiri, M. J.; Gil, A. Kinetic and Thermodynamic Investigations of Pb(II) and Cd(II) Adsorption on Nanoscale Organo-Functionalized SiO₂Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *422*, 16–24.
- [102] Motsi, T.; Rowson, N. A.; Simmons, M. J. H. Adsorption of Heavy Metals from Acid Mine Drainage by Natural Zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, **2009**, *92* (1), 42–48.
- [103] Otunola, B. O.; Ololade, O. O. A Review on the Application of Clay Minerals as Heavy Metal Adsorbents for Remediation Purposes. *Environmental Technology & Innovation*, **2020**, *18*, 100692.
- [104] Darmograi, G.; Prelot, B.; Geneste, A.; Martin-Gassin, G.; Salles, F.; Zajac, J. How Does Competition between Anionic Pollutants Affect Adsorption onto Mg–Al Layered Double Hydroxide? Three Competition Schemes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, *120* (19), 10410–10418.
- [105] Tian, H.; Li, J.; Shen, Q.; Wang, H.; Hao, Z.; Zou, L.; Hu, Q. Using Shell-Tunable Mesoporous Fe₃O₄@HMS and Magnetic Separation to Remove DDT from Aqueous Media. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *171* (1), 459–464.
- [106] Ngomsik, A.-F.; Bee, A.; Draye, M.; Cote, G.; Cabuil, V. Magnetic Nano- and Microparticles for Metal Removal and Environmental Applications: A Review. *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, *8* (6), 963–970.

- [107] Gallo-Cordova, A.; Lemus, J.; Palomares, F. J.; Morales, M. P.; Mazarío, E. Superparamagnetic Nanosorbent for Water Purification: Assessment of the Adsorptive Removal of Lead and Methyl Orange from Aqueous Solutions. *Science of The Total Environment*, **2020**, 711, 134644.
- [108] Grela, A.; Kuc, J.; Bajda, T. A Review on the Application of Zeolites and Mesoporous Silica Materials in the Removal of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Antibiotics from Water. *Materials*, **2021**, 14 (17), 4994.
- [109] Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature*, **2002**, 417 (6891), 813–821.
- [110] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium–Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1990**, 63 (4), 988–992.
- [111] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114 (27), 10834–10843.
- [112] Beck, J. S. Method for Synthesizing Mesoporous Crystalline Material. US5057296A, **1991**.
- [113] Kresge, C. T.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E. The Discovery of ExxonMobil's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Terasaki, O., Ed.; Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials; Elsevier, **2004**; Vol. 148, pp 53–72.
- [114] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic–Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, **1993**, 261 (5126), 1299–1303.
- [115] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature*, **1994**, 368 (6469), 317–321.
- [116] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chemistry of Materials*, **1996**, 8 (5), 1147–1160.
- [117] Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Stucky, G. D. Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array. *Science*, **1995**, 268 (5215), 1324–1327.
- [118] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chemistry of Materials*, **1994**, 6 (8), 1176–1191.
- [119] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science*, **1995**, 267 (5199), 865–867.
- [120] Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1996**, 35 (10), 1102–1105.
- [121] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science (New York, N.Y.)*, **1995**, 269 (5228), 1242–1244.
- [122] Wan, Y.; Zhao. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews*, **2007**, 107 (7), 2821–2860.
- [123] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120 (24), 6024–6036.
- [124] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, **1998**, 279 (5350), 548–552.
- [125] Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57 (4), 603–619.
- [126] Benamor, T.; Vidal, L.; Lebeau, B.; Marichal, C. Influence of Synthesis Parameters on the Physico-Chemical Characteristics of SBA-15 Type Ordered Mesoporous Silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 153, 100–114.
- [127] Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Cooperative Organization of Inorganic–Surfactant and Biomimetic Assemblies. *Science*, **1995**, 267 (5201), 1138–1143.
- [128] Galarneau, A.; Cambon, H.; Martin, T.; De Ménorval, L.; Brunel, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. SBA-15 versus MCM-41: Are They the Same Materials? *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2002**, 141, 395–402.
- [129] Sousa, A.; Souza, K. C.; Reis, S. C.; Sousa, R. G.; Windmöller, D.; Machado, J. C.; Sousa, E. M. B. Positron Annihilation Study of Pore Size in Ordered SBA-15. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354 (42), 4800–4805.

- [130] Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A. Influence of Synthesis Conditions on Mercury Adsorption Capacity of Propylthiol Functionalized SBA-15 Obtained by Co-Condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 109 (1), 513–524.
- [131] Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg(II) Uptake. *Environmental Science & Technology*, **1998**, 32 (18), 2749–2754.
- [132] Shen, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Liu, Z.; Lu, Q.; Shi, Y.; Yan, Yu, C.; Liu, W.; Cai, Y.; Terasaki, O.; Zhao, D. Three-Dimensional Low Symmetry Mesoporous Silica Structures Templated from Tetra-Headgroup Rigid Bolaform Quaternary Ammonium Surfactant. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127 (18), 6780–6787.
- [133] Shen, S.; Li, Y.; Zhang, Z.; Fan, J.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D. A Novel Ordered Cubic Mesoporous Silica Templated with Tri-Head Group Quaternary Ammonium Surfactant. *Chemical Communications*, **2002**, No. 19, 2212–2213.
- [134] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Kim, J.; Han, Y.; Stucky, G. D. Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesostructure Direction Using Rigid Bolaform Surfactants. *Chemistry of Materials*, **1999**, 11 (10), 2668–2672.
- [135] Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Terasaki, O.; Zhao, D. Y.; Kim, J. M.; Stucky, G.; Shin, H. J.; Ryoo, R. Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-Dimensional Mesoporous Materials. *Nature*, **2000**, 408 (6811), 449–453.
- [136] Fan, J.; Yu, C.; Gao, F.; Lei, J.; Tian, B.; Wang, L.; Luo, Q.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D. Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties. *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, 42 (27), 3146–3150.
- [137] Yu, C.; Yu, Y.; Zhao, D. Highly Ordered Large Caged Cubic Mesoporous Silica Structures Templated by Triblock PEO–PBO–PEO Copolymer. *Chemical Communications*, **2000**, No. 7, 575–576.
- [138] Kleitz, F.; Liu, D.; Anilkumar, G. M.; Park, I.-S.; Solovyov, L. A.; Shmakov, A. N.; Ryoo, R. Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m Mesoporous Silica: Synthesis and Structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107 (51), 14296–14300.
- [139] Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. Cubic Ia3d Large Mesoporous Silica: Synthesis and Replication to Platinum Nanowires, Carbon Nanorods and Carbon Nanotubes. *Chemical Communications*, **2003**, No. 17, 2136–2137.
- [140] Shimojima, A.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Kuroda, K. Self-Assembly of Designed Oligomeric Siloxanes with Alkyl Chains into Silica-Based Hybrid Mesostructures. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127 (40), 14108–14116.
- [141] Shimojima, A.; Kuroda, K. Direct Formation of Mesostructured Silica-Based Hybrids from Novel Siloxane Oligomers with Long Alkyl Chains. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, **2003**, 42 (34), 4057–4060.
- [142] Giraldo, L. F.; López, B. L.; Pérez, L.; Urrego, S.; Sierra, L.; Mesa, M. Mesoporous Silica Applications. *Macromolecular Symposia*, **2007**, 258 (1), 129–141.
- [143] Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials*, **2017**, 29 (30), 1701139.
- [144] Brunel, D.; Cauvel, A.; Fajula, F.; DiRenzo, F. MCM-41 Type Silicas as Supports for Immobilized Catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Eds.; Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites; Elsevier, **1995**; Vol. 97, pp 173–180.
- [145] Gontier, S.; Tuel, A. Novel Zirconium Containing Mesoporous Silicas for Oxidation Reactions in the Liquid Phase. *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 143 (1), 125–135.
- [146] Morin, S.; Ayrault, P.; El Mouahid, S.; Gnep, N. S.; Guisnet, M. Particular Selectivity of M-Xylene Isomerization over MCM-41 Mesoporous Aluminosilicates. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 159 (1), 317–331.
- [147] Rocca, M. C.; Carr, G.; Lambert, A. B.; MacQuarrie, D. J.; Clark, J. H. Process for the Oxidation of Cyclohexanone to ϵ -Caprolactone. US6531615B2, **2003**.
- [148] Dinse, A.; Khennache, S.; Frank, B.; Hess, C.; Herbert, R.; Wrabetz, S.; Schlögl, R.; Schomäcker, R. Oxidative Dehydrogenation of Propane on Silica (SBA-15) Supported Vanadia Catalysts: A Kinetic Investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2009**, 307 (1), 43–50.
- [149] Koch, H.; Reschetilowski, W. Is the Catalytic Activity of Al-MCM-41 Sufficient for Hydrocarbon Cracking? *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 25 (1), 127–129.
- [150] Hou, L.; Feng, F.; You, W.; Xu, P.; Luo, F.; Tian, B.; Zhou, H.; Li, X. Pore Size Effect of Mesoporous Silica Stationary Phase on the Separation Performance of Microfabricated Gas Chromatography Columns. *Journal of Chromatography A*, **2018**, 1552, 73–78.

- [151] Fan, J.-P.; Yuan, T.-T.; Xu, X.-K.; Zhang, X.-H.; Cheng, Y.-T.; Luo, J.-J. Preparation and Characterization of Mock Strawberry-like Aminopropyl-Modified Mesoporous Silica for Column Chromatographic Purification of Paclitaxel in *Taxus* × *Media*. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 359, 1509–1517.
- [152] Zhao, L.; Zhu, Q.; Zhang, X.; Chen, Y.; Mao, L.; Lian, H.; Hu, X. Preparation and Analytical Application of Novel Thiol-Functionalized Solid Extraction Matrices: From Mesoporous Silica to Hybrid Monolithic Capillary Column. *Talanta*, **2018**, 189, 517–526.
- [153] Borges-Muñoz, A. C.; Miller, D. P.; Zurek, E.; Colón, L. A. Silanization of Superficially Porous Silica Particles with P-Aminophenyltrimethoxysilane. *Microchemical Journal*, **2019**, 147, 263–268.
- [154] Hopkins, P. D.; Mastren, T.; Florek, J.; Copping, R.; Brugh, M.; John, K. D.; Nortier, M. F.; Birnbaum, E. R.; Kleitz, F.; Fassbender, M. E. Synthesis and Radiometric Evaluation of Diglycolamide Functionalized Mesoporous Silica for the Chromatographic Separation of Actinides Th, Pa and U. *Dalton Transactions*, **2018**, 47 (15), 5189–5195.
- [155] Pillot, M.; Lebeau, B.; Nouali, H.; Daou, T. J.; Patarin, J.; Ryzhikov, A. High Pressure Intrusion of Water and LiCl Aqueous Solutions in Hydrophobic KIT-6 Mesoporous Silica: Influence of the Grafted Group Nature. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 280, 248–255.
- [156] Lefevre, B.; Saugey, A.; Barrat, J. L.; Bocquet, L.; Charlaix, E.; Gobin, P. F.; Vigier, G. Intrusion and Extrusion of Water in Hydrophobic Mesopores. *The Journal of Chemical Physics*, **2004**, 120 (10), 4927–4938.
- [157] Putz, A.-M.; Policicchio, A.; Stelitano, S.; Sfirloagă, P.; Ianăși, C.; Agostino, R. G.; Cecilia, S. Tailoring Mesoporous Silica by Functionalization for Gases (H₂, CH₄, CO₂) Storage Applications. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2018**, 26 (12), 810–819.
- [158] Martin, T.; Lefevre, B.; Brunel, D.; Galarneau, A.; Renzo, F. D.; Fajula, F.; Gobin, P. F.; Quinson, J. F.; Vigier, G. Dissipative Water Intrusion in Hydrophobic MCM-41 Type Materials. *Chemical Communications*, **2002**, No. 1, 24–25.
- [159] Vallet-Regí, M. Our Contributions to Applications of Mesoporous Silica Nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, **2022**, 137, 44–52.
- [160] Vallet-Regí, M.; Rámila, A.; del Real, R. P.; Pérez-Pariente, J. A New Property of MCM-41: Drug Delivery System. *Chemistry of Materials*, **2001**, 13 (2), 308–311.
- [161] Han, Y.-J.; Stucky, G. D.; Butler, A. Mesoporous Silicate Sequestration and Release of Proteins. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121 (42), 9897–9898.
- [162] Manzano, M.; Vallet-Regí, M. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery. *Advanced Functional Materials*, **2020**, 30 (2), 1902634.
- [163] Sábio, R. M.; Meneguín, A. B.; Ribeiro, T. C.; Silva, R. R.; Chorilli, M. New Insights towards Mesoporous Silica Nanoparticles as a Technological Platform for Chemotherapeutic Drugs Delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, **2019**, 564, 379–409.
- [164] Pishnamazi, M.; Hafizi, H.; Pishnamazi, M.; Marjani, A.; Shirazian, S.; Walker, G. M. Controlled Release Evaluation of Paracetamol Loaded Amine Functionalized Mesoporous Silica KCC1 Compared to Microcrystalline Cellulose Based Tablets. *Scientific Reports*, **2021**, 11 (1), 535.
- [165] Lei, L.; Liu, Z.; Yuan, P.; Jin, R.; Wang, X.; Jiang, T.; Chen, X. Injectable Colloidal Hydrogel with Mesoporous Silica Nanoparticles for Sustained Co-Release of MicroRNA-222 and Aspirin to Achieve Innervated Bone Regeneration in Rat Mandibular Defects. *Journal of Materials Chemistry B*, **2019**, 7 (16), 2722–2735.
- [166] Castillo, R. R.; Lozano, D.; González, B.; Manzano, M.; Izquierdo-Barba, I.; Vallet-Regí, M. Advances in Mesoporous Silica Nanoparticles for Targeted Stimuli-Responsive Drug Delivery: An Update. *Expert Opinion on Drug Delivery*, **2019**, 16 (4), 415–439.
- [167] Mandal, T.; Beck, M.; Kirsten, N.; Lindén, M.; Buske, C. Targeting Murine Leukemic Stem Cells by Antibody Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles. *Scientific Reports*, **2018**, 8 (1), 989.
- [168] Bernardos, A.; Aznar, E.; Coll, C.; Martínez-Mañez, R.; Barat, J. M.; Marcos, M. D.; Sancenón, F.; Benito, A.; Soto, J. Controlled Release of Vitamin B2 Using Mesoporous Materials Functionalized with Amine-Bearing Gate-like Scaffolds. *Journal of Controlled Release*, **2008**, 131 (3), 181–189.
- [169] Alazzawi, H. F.; Salih, I. K.; Albayati, T. M. Drug Delivery of Amoxicillin Molecule as a Suggested Treatment for Covid-19 Implementing Functionalized Mesoporous SBA-15 with Aminopropyl Groups. *Drug Delivery*, **2021**, 28 (1), 856–864.
- [170] Piao, H.; Rejinold, N. S.; Choi, G.; Pei, Y.-R.; Jin, G.; Choy, J.-H. Niclosamide Encapsulated in Mesoporous Silica and Geopolymer: A Potential Oral Formulation for COVID-19. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2021**, 111394.
- [171] Qiao, L.; Chen, M.; Li, S.; Hu, J.; Gong, C.; Zhang, Z.; Cao, X. A Peptide-Based Subunit Candidate Vaccine against SARS-CoV-2 Delivered by Biodegradable Mesoporous Silica Nanoparticles Induced High Humoral and Cellular Immunity in Mice. *Biomaterials Science*, **2021**, 9 (21), 7287–7296.

- [172] Vallet-Regí, M.; Izquierdo-Barba, I.; Colilla, M. Structure and Functionalization of Mesoporous Bioceramics for Bone Tissue Regeneration and Local Drug Delivery. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2012**, 370 (1963), 1400–1421.
- [173] Arcos, D.; Vallet-Regí, M. Sol–Gel Silica-Based Biomaterials and Bone Tissue Regeneration. *Acta Biomaterialia*, **2010**, 6 (8), 2874–2888.
- [174] Izquierdo-Barba, I.; Ruiz-González, L.; Doadrio, J. C.; González-Calbet, J. M.; Vallet-Regí, M. Tissue Regeneration: A New Property of Mesoporous Materials. *Solid State Sciences*, **2005**, 7 (8), 983–989.
- [175] Wang, Y.; Zhao, Q.; Han, N.; Bai, L.; Li, J.; Liu, J.; Che, E.; Hu, L.; Zhang, Q.; Jiang, T.; Wang, S. Mesoporous Silica Nanoparticles in Drug Delivery and Biomedical Applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2015**, 11 (2), 313–327.
- [176] Wartenberg, N.; Fries, P.; Raccurt, O.; Guillermo, A.; Imbert, D.; Mazzanti, M. A Gadolinium Complex Confined in Silica Nanoparticles as a Highly Efficient T1/T2 MRI Contrast Agent. *Chemistry – A European Journal*, **2013**, 19 (22), 6980–6983.
- [177] Dou, B.; Hu, Q.; Li, J.; Qiao, S.; Hao, Z. Adsorption Performance of VOCs in Ordered Mesoporous Silicas with Different Pore Structures and Surface Chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186 (2), 1615–1624.
- [178] Diagboya, P. N. E.; Dikio, E. D. Silica-Based Mesoporous Materials; Emerging Designer Adsorbents for Aqueous Pollutants Removal and Water Treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 266, 252–267.
- [179] Solberg, S. M.; Landry, C. C. Adsorption of DNA into Mesoporous Silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110 (31), 15261–15268.
- [180] Moerz, S. T.; Huber, P. PH-Dependent Selective Protein Adsorption into Mesoporous Silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119 (48), 27072–27079.
- [181] Hu, Q.; Li, J.; Qiao, S.; Hao, Z.; Tian, H.; Ma, C.; He, C. Synthesis and Hydrophobic Adsorption Properties of Microporous/Mesoporous Hybrid Materials. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 164 (2), 1205–1212.
- [182] Zhao, J.; Yuan, H.; Qin, X.; Tian, K.; Liu, Y.; Wei, C.; Zhang, Z.; Zhou, L.; Fang, S. Au Nanoparticles Confined in SBA-15 as a Highly Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline to 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline. *Catalysis Letters*, **2020**, 150 (10), 2841–2849.
- [183] Hadjiivanov, K.; Dimitrov, L. IR Spectroscopy Study of CO and NO_x Adsorption on a Cu/Zr-HMS Catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27 (1), 49–56.
- [184] Gaudin, P.; Dorge, S.; Nouali, H.; Vierling, M.; Fiani, E.; Molière, M.; Brilhac, J.-F.; Patarin, J. CuO/SBA-15 Materials Synthesized by Solid State Grinding: Influence of CuO Dispersion and Multicycle Operation on DeSO_x Performances. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 181, 379–388.
- [185] Gaudin, P.; Dorge, S.; Nouali, H.; Kehrli, D.; Michelin, L.; Josien, L.; Fioux, P.; Vidal, L.; Soulard, M.; Vierling, M.; Molière, M.; Brilhac, J. F.; Patarin, J. Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 Materials for SO_x Removal. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, 504, 110–118.
- [186] Mathieu, Y.; Soulard, M.; Patarin, J.; Molière, M. Mesoporous Materials for the Removal of SO₂ from Gas Streams. *Fuel Processing Technology*, **2012**, Complete (99), 35–42.
- [187] Karthik, M.; Lin, L.-Y.; Bai, H. Bifunctional Mesoporous Cu–Al–MCM-41 Materials for the Simultaneous Catalytic Abatement of NO_x and VOCs. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 117 (1), 153–160.
- [188] Mafra, L.; Čendak, T.; Schneider, S.; Wiper, P. V.; Pires, J.; Gomes, J. R. B.; Pinto, M. L. Amine Functionalized Porous Silica for CO₂/CH₄ Separation by Adsorption: Which Amine and Why. *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 336, 612–621.
- [189] Policicchio, A.; Conte, G.; Agostino, R. G.; Caputo, P.; Oliviero Rossi, C.; Godbert, N.; Nicotera, I.; Simari, C. Hexagonal Mesoporous Silica for Carbon Capture: Unrevealing CO₂ Microscopic Dynamics by Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of CO₂ Utilization*, **2022**, 55, 101809.
- [190] Miao, Y.; He, Z.; Zhu, X.; Izikowitz, D.; Li, J. Operating Temperatures Affect Direct Air Capture of CO₂ in Polyamine-Loaded Mesoporous Silica. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 426, 131875.
- [191] Venet, S.; Plantier, F.; Miqueu, C.; Shahtalebi, A.; Brown, R.; Pigot, T.; Bordat, P. CO₂ Capture and CO₂/CH₄ Separation by Silicas with Controlled Porosity and Functionality. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2022**, 332, 111651.
- [192] Wadi, B.; Mahomed, A.; Bai, Y.; Osatiashtiani, A.; Manovic, V.; Nabavi, S. A. Formulation, Adsorption Performance, and Mechanical Integrity of Triamine Grafted Binder-Based Mesoporous Silica Pellets for CO₂ Capture. *Powder Technology*, **2021**, 393, 257–264.
- [193] Girimonte, R.; Testa, F.; Turano, M.; Leone, G.; Gallo, M.; Golemme, G. Amine-Functionalized Mesoporous Silica Adsorbent for CO₂ Capture in Confined-Fluidized Bed: Study of the Breakthrough Adsorption Curves as a Function of Several Operating Variables. *Processes*, **2022**, 10 (2), 422.
- [194] Liu, A. M.; Hidajat, K.; Kawi, S.; Zhao, D. Y. A New Class of Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Organic Monolayers for Selective Adsorption of Heavy Metal Ions. *Chemical Communications*, **2000**, No. 13, 1145–1146.

- [195] Chen, F.; Wu, Q.; Lü, Q.; Xu, Y.; Yu, Y. Synthesis and Characterization of Bifunctional Mesoporous Silica Adsorbent for Simultaneous Removal of Lead and Nitrate Ions. *Separation and Purification Technology*, **2015**, *151*, 225–231.
- [196] Kenawy, I. M. M.; Abou El-Reash, Y. G.; Hassanien, M. M.; Alnagar, N. R.; Mortada, W. I. Use of Microwave Irradiation for Modification of Mesoporous Silica Nanoparticles by Thioglycolic Acid for Removal of Cadmium and Mercury. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, *258*, 217–227.
- [197] Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascón, V. Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *163* (1), 213–221.
- [198] Huang, J.; Ye, M.; Qu, Y.; Chu, L.; Chen, R.; He, Q.; Xu, D. Pb (II) Removal from Aqueous Media by EDTA-Modified Mesoporous Silica SBA-15. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, *385* (1), 137–146.
- [199] Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R. Removal of Complexed Mercury by Dithiocarbamate Grafted on Mesoporous Silica. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, *256* (2), 213–218.
- [200] Thakur, A. K.; Nisola, G. M.; Limjoco, L. A.; Parohinog, K. J.; Torrejos, R. E. C.; Shahi, V. K.; Chung, W.-J. Polyethylenimine-Modified Mesoporous Silica Adsorbent for Simultaneous Removal of Cd(II) and Ni(II) from Aqueous Solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2017**, *49*, 133–144.
- [201] Tang, N.; Liu, X.; Jia, M.-R.; Shi, X.-Y.; Fu, J.-W.; Guan, D.-X.; Ma, L. Q. Amine- and Thiol-Bifunctionalized Mesoporous Silica Material for Immobilization of Pb and Cd: Characterization, Efficiency, and Mechanism. *Chemosphere*, **2022**, *291*, 132771.
- [202] Shah, S. M.; Makhdoom, A. R.; Su, X.; Faheem, M.; Irfan, M.; Irfan, M.; Wang, G.; Gao, Y. Synthesis of Sulphonic Acid Functionalized Magnetic Mesoporous Silica for Cu(II) and Co(II) Adsorption. *Microchemical Journal*, **2019**, *151*, 104194.
- [203] Hamoudi, S.; Saad, R.; Belkacemi, K. Adsorptive Removal of Phosphate and Nitrate Anions from Aqueous Solutions Using Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, *46* (25), 8806–8812.
- [204] Yang, X.; Wei, Y.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Peng, L.; Zhang, S.; Yan, Y.; Yan, Y. High Efficiency Phosphate Removal Was Achieved by Lanthanum-Modified Mesoporous Silica Aerogels with Cellulose-Guided Templates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2021**, *60* (15), 5352–5363.
- [205] Han, B.; Chen, N.; Deng, D.; Deng, S.; Djerdj, I.; Wang, Y. Enhancing Phosphate Removal from Water by Using Ordered Mesoporous Silica Loaded with Samarium Oxide. *Analytical Methods*, **2015**, *7* (23), 10052–10060.
- [206] Barczak, M.; Wierzbicka, M.; Borowski, P. Sorption of Diclofenac onto Functionalized Mesoporous Silicas: Experimental and Theoretical Investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, *264*, 254–264.
- [207] Fan, J.; Wang, X.; Teng, W.; Yang, J.; Ran, X.; Gou, X.; Bai, N.; Lv, M.; Xu, H.; Li, G.; Zhang, W.; Zhao, D. Phenyl-Functionalized Mesoporous Silica Materials for the Rapid and Efficient Removal of Phthalate Esters. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, *487*, 354–359.
- [208] Brigante, M.; Avena, M. Synthesis, Characterization and Application of a Hexagonal Mesoporous Silica for Pesticide Removal from Aqueous Solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *191*, 1–9.
- [209] Wang, H.; Tian, H.; Hao, Z. Study of DDT and Its Derivatives DDD, DDE Adsorption and Degradation over Fe-SBA-15 at Low Temperature. *Journal of Environmental Sciences*, **2012**, *24* (3), 536–540.
- [210] Nanda, B.; Pradhan, A. C.; Parida, K. M. A Comparative Study on Adsorption and Photocatalytic Dye Degradation under Visible Light Irradiation by Mesoporous MnO₂ Modified MCM-41 Nanocomposite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, *226*, 229–242.
- [211] Gui, C.-X.; Li, Q.-J.; Lv, L.-L.; Qu, J.; Wang, Q.-Q.; Hao, S.-M.; Yu, Z.-Z. Core-Shell Structured MgO@mesoporous Silica Spheres for Enhanced Adsorption of Methylene Blue and Lead Ions. *RSC Advances*, **2015**, *5* (26), 20440–20445.
- [212] Zhang, Z.; Liu, H.; Wu, L.; Lan, H.; Qu, J. Preparation of Amino-Fe(III) Functionalized Mesoporous Silica for Synergistic Adsorption of Tetracycline and Copper. *Chemosphere*, **2015**, *138*, 625–632.
- [213] Wu, Q.; Chen, F.; Xu, Y.; Yu, Y. Simultaneous Removal of Cations and Anions from Waste Water by Bifunctional Mesoporous Silica. *Applied Surface Science*, **2015**, *351*, 155–163.
- [214] Gao, Z.; Wang, L.; Qi, T.; Chu, J.; Zhang, Y. Synthesis, Characterization, and Cadmium(II) Uptake of Iminodiacetic Acid-Modified Mesoporous SBA-15. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**, *304* (1), 77–81.
- [215] Gao, J.; Lei, H.; Han, Z.; Shi, Q.; Chen, Y.; Jiang, Y. Dopamine Functionalized Tannic-Acid-Templated Mesoporous Silica Nanoparticles as a New Sorbent for the Efficient Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution. *Scientific Reports*, **2017**, *7* (1), 45215.

- [216] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Media onto a Mesoporous Silica Chemically Modified with 2-Mercaptopyrimidine. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16* (18), 1757–1764.
- [217] Shahbazi, A.; Younesi, H.; Badiei, A. Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica by Melamine-Based Dendrimer Amines for Adsorptive Characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) Heavy Metal Ions in Batch and Fixed Bed Column. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, *168* (2), 505–518.
- [218] Shahbazi, A.; Younesi, H.; Badiei, A. Batch and Fixed-Bed Column Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution onto Functionalised SBA-15 Mesoporous Silica. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **2013**, *91* (4), 739–750.
- [219] Benhamou, A.; Baudu, M.; Derriche, Z.; Basly, J. P. Aqueous Heavy Metals Removal on Amine-Functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *171* (1), 1001–1008.
- [220] Jeong, E.-Y.; Ansari, M. B.; Mo, Y.-H.; Park, S.-E. Removal of Cu(II) from Water by Tetrakis(4-Carboxyphenyl) Porphyrin-Functionalized Mesoporous Silica. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, *185* (2), 1311–1317.
- [221] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Patescu, R.-E.; Dragne, M.; Stanica, N.; Oprea, O. O-Vanillin Functionalized Mesoporous Silica – Coated Magnetite Nanoparticles for Efficient Removal of Pb(II) from Water. *Journal of Solid State Chemistry*, **2016**, *238*, 311–320.
- [222] Heidari, A.; Younesi, H.; Mehraban, Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, *153* (1), 70–79.
- [223] Raji, F.; Saraeian, A.; Pakizeh, M.; Attarzadeh, F. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Mesoporous Silica MCM-41 Modified by ZnCl₂: Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms. *RSC Advances*, **2015**, *5* (46), 37066–37077.
- [224] Mousavi, S. J.; Parvini, M.; Ghorbani, M. Adsorption of Heavy Metals (Cu²⁺ and Zn²⁺) on Novel Bifunctional Ordered Mesoporous Silica: Optimization by Response Surface Methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2018**, *84*, 123–141.
- [225] Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Preconcentration of Zn(II) in Water Samples Using a New Hybrid SBA-15-Based Material. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *166* (2), 1449–1458.
- [226] Dutta, D.; Arya, S.; Kumar, S. Industrial Wastewater Treatment: Current Trends, Bottlenecks, and Best Practices. *Chemosphere*, **2021**, *285*, 131245.
- [227] Liang, R.; Fang, X.; Qiu, B.; Zou, H. One-Step Synthesis of Golf Ball-like Thiol-Functionalized Silica Particles. *Soft Matter*, **2020**, *16* (39), 9113–9120.
- [228] International Agency for Research on Cancer (WHO). List of Classifications – IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>.
- [229] Niu, H.-Y.; Li, X.; Li, J. Dithiocarbamate Modification of Activated Carbon for the Efficient Removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) from Wastewater. *New Journal of Chemistry*, **2022**, *46* (11), 5234–5245.
- [230] Shekhawat, A.; Kahu, S.; Saravanan, D.; Jugade, R. Bi-Functionalized Ionic Liquid-Thiourea Chitosan for Effective Decontamination of Cd(II) and Hg(II) from Water Bodies. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, **2022**, *5*, 100246.
- [231] Su, Q.; Xie, Y.; Chen, M.; Xue, X.; Cui, X. Enhance the Removal and Immobilization of Cd(II) by the Synthesis in Situ of Dithiocarbamate-Geopolymer Microsphere Composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**.
- [232] Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, *173* (1), 1–38.
- [233] Rosenholm, J. M.; Czuryżkiewicz, T.; Kleitz, F.; Rosenholm, J. B.; Lindén, M. On the Nature of the Brønsted Acidic Groups on Native and Functionalized Mesoporous Siliceous SBA-15 as Studied by Benzylamine Adsorption from Solution. *Langmuir*, **2007**, *23* (8), 4315–4323.
- [234] Kokunešoski, M.; Gulicovski, J.; Matović, B.; Logar, M.; Milonjić, S. K.; Babić, B. Synthesis and Surface Characterization of Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, *124* (2), 1248–1252.
- [235] Bui, T. X.; Choi, H. Adsorptive Removal of Selected Pharmaceuticals by Mesoporous Silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *168* (2), 602–608.
- [236] Shenderovich, I. G.; Buntkowsky, G.; Schreiber, A.; Gedat, E.; Sharif, S.; Albrecht, J.; Golubev, N. S.; Findenegg, G. H.; Limbach, H.-H. Pyridine-15N A Mobile NMR Sensor for Surface Acidity and Surface Defects of Mesoporous Silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107* (43), 11924–11939.
- [237] Asefa, T.; Tao, Z. Mesoporous Silica and Organosilica Materials — Review of Their Synthesis and Organic Functionalization. *Canadian Journal of Chemistry*, **2012**, *90* (12), 1015–1031.
- [238] de Juan, F.; Ruiz-Hitzky, E. Selective Functionalization of Mesoporous Silica. *Advanced Materials*, **2000**, *12* (6), 430–432.

- [239] Judeinstein, P.; Sanchez, C. Hybrid Organic–Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity. *Journal of Materials Chemistry*, **1996**, 6 (4), 511–525.
- [240] Chlosta, R.; Tzolova-Müller, G.; Schlögl, R.; Hess, C. Nature of Dispersed Vanadium Oxide : Influence of the Silica Support Structure and Synthesis Methods. *Catalysis Science & Technology*, **2011**, 1 (7), 1175–1181.
- [241] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85 (22), 3533–3539.
- [242] Peuke, A. D.; Rennenberg, H. Phytoremediation. *EMBO reports*, **2005**, 6 (6), 497–501.
- [243] Yang, Z.; Chu, C. Towards Understanding Plant Response to Heavy Metal Stress. In *Abiotic Stress in Plants - Mechanisms and Adaptations*; IntechOpen: Londres, **2011**; p 442.
- [244] Clemens, S. Molecular Mechanisms of Plant Metal Tolerance and Homeostasis. *Planta*, **2001**, 212 (4), 475–486.
- [245] Romero-Isart, N.; Vašák, M. Advances in the Structure and Chemistry of Metallothioneins. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2002**, 88 (3), 388–396.
- [246] Rezvani, S. A.; Soleymannpour, A. Application of L-Cystine Modified Zeolite for Preconcentration and Determination of Ultra-Trace Levels of Cadmium by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2016**, 1436, 34–41.
- [247] Poole, L. B. The Basics of Thiols and Cysteines in Redox Biology and Chemistry. *Free Radical Biology and Medicine*, **2015**, 80, 148–157.
- [248] Bagbi, Y.; Sarswat, A.; Mohan, D.; Pandey, A.; Solanki, P. R. Lead and Chromium Adsorption from Water Using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *Scientific Reports*, **2017**, 7 (1), 7672.
- [249] Li, Q.; Wang, Z.; Fang, D.-M.; Qu, H.; Zhu, Y.; Zou, H.; Chen, Y.; Du, Y.-P.; Hu, H. Preparation, Characterization, and Highly Effective Mercury Adsorption of L-Cysteine-Functionalized Mesoporous Silica. *New Journal of Chemistry*, **2014**, 38 (1), 248–254.
- [250] Monterroso-Marco, B.; López-Ruiz, B. PH Effect on Cysteine and Cystine Behaviour at Hanging Mercury Drop Electrode. *Talanta*, **2003**, 61 (5), 733–741.
- [251] Giles, N. M.; Watts, A. B.; Giles, G. I.; Fry, F. H.; Littlechild, J. A.; Jacob, C. Metal and Redox Modulation of Cysteine Protein Function. *Chemistry & Biology*, **2003**, 10 (8), 677–693.
- [252] Ralph, T. R.; Hitchman, M. L.; Millington, J. P.; Walsh, F. C. The Electrochemistry of L-Cystine and L-Cysteine: Part 1: Thermodynamic and Kinetic Studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1994**, 375 (1), 1–15.
- [253] Çakır, S.; Biçer, E.; Çakır, O. Electrochemical Study of Cystine in the Presence of Cadmium and Folic Acid. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1999**, 77 (3), 249–255.
- [254] Yu, J.; Tong, M.; Sun, X.; Li, B. Cystine-Modified Biomass for Cd(II) and Pb(II) Biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 143 (1), 277–284.
- [255] Devez, A.; Achterberg, E.; Gledhill, M. Metal Ion-Binding Properties of Phytochelatin and Related Ligands. *Metal Ions in Life Science*, **2009**, 5, 441–481.
- [256] Leverrier, P.; Montigny, C.; Garrigos, M.; Champeil, P. Metal Binding to Ligands: Cadmium Complexes with Glutathione Revisited. *Analytical Biochemistry*, **2007**, 371 (2), 215–228.
- [257] Shankar, R.; Kolandaivel, P.; Senthil Kumar, L. Coordination and Binding Properties of Zwitterionic Glutathione with Transition Metal Cations. *Inorganica Chimica Acta*, **2012**, 387, 125–136.
- [258] Liu, J.; Liu, H.; Li, Y.; Wang, H. Probing the Coordination Properties of Glutathione with Transition Metal Ions (Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) by Density Functional Theory. *Journal of Biological Physics*, **2014**, 40 (4), 313–323.
- [259] Yadav, S. K. Heavy Metals Toxicity in Plants: An Overview on the Role of Glutathione and Phytochelatin in Heavy Metal Stress Tolerance of Plants. *South African Journal of Botany*, **2010**, 76 (2), 167–179.
- [260] Marí, M.; Colell, A.; Morales, A.; Montfort, C.; Garcia-Ruiz, C.; Fernandez-Checa, J. Redox Control of Liver Function in Health and Disease. *Antioxidants & redox signaling*, **2009**, 12, 1295–1331.
- [261] Zitka, O.; Krystofova, O.; Sobrova, P.; Adam, V.; Zehnalek, J.; Beklova, M.; Kizek, R. Phytochelatin Synthase Activity as a Marker of Metal Pollution. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 192 (2), 794–800.
- [262] Chekmeneva, E.; Prohens, R.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Thermodynamics of Cd²⁺ and Zn²⁺ Binding by the Phytochelatin (γ-Glu-Cys)₄-Gly and Its Precursor Glutathione. *Analytical Biochemistry*, **2008**, 375 (1), 82–89.
- [263] Serrano, N.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Recent Contributions to the Study of Phytochelatin with an Analytical Approach. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2015**, 73, 129–145.
- [264] Sanità di Toppi, L.; Gabbriellini, R. Response to Cadmium in Higher Plants. *Environmental and Experimental Botany*, **1999**, 41 (2), 105–130.
- [265] Grill, E.; Winnacker, E.-L.; Zenk, M. H. Phytochelatin: The Principal Heavy-Metal Complexing Peptides of Higher Plants. *Science*, **1985**, 230 (4726), 674–676.

- [266] Cobbett, C. S. Phytochelatins and Their Roles in Heavy Metal Detoxification. *Plant Physiology*, **2000**, 123 (3), 825–832.
- [267] Grill, E.; Winnacker, E.-L.; Zenk, M. H. Phytochelatins, a Class of Heavy-Metal-Binding Peptides from Plants, Are Functionally Analogous to Metallothioneins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1987**, 84 (2), 439–443.
- [268] Cheng, Y.; Yan, Y.-B.; Liu, J. Spectroscopic Characterization of Metal Bound Phytochelatin Analogue (Glu–Cys)₄–Gly. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2005**, 99 (10), 1952–1962.
- [269] Otvos, J. D.; Petering, D. H.; Shaw, C. F. Structure—Reactivity Relationships of Metallothionein, a Unique Metal-Binding Protein. *Comments on Inorganic Chemistry*, **1989**, 9 (1), 1–35.
- [270] Stillman, M. J. Metallothioneins. *Coordination Chemistry Reviews*, **1995**, 144, 461–511.
- [271] Binz, P.-A.; Kägi, J. H. R. Metallothionein: Molecular Evolution and Classification. In *Metallothionein IV*; Klaassen, C. D., Ed.; Advances in Life Sciences; Birkhäuser: Basel, **1999**; pp 7–13.
- [272] Najmanova, J.; Neumannova, E.; Leonhardt, T.; Zitka, O.; Kizek, R.; Macek, T.; Mackova, M.; Kotrba, P. Cadmium-Induced Production of Phytochelatins and Speciation of Intracellular Cadmium in Organs of Linum Usitatissimum Seedlings. *Industrial Crops and Products*, **2012**, 36 (1), 536–542.
- [273] Bjelková, M.; Genčurová, V.; Griga, M. Accumulation of Cadmium by Flax and Linseed Cultivars in Field-Simulated Conditions: A Potential for Phytoremediation of Cd-Contaminated Soils. *Industrial Crops and Products*, **2011**, 33 (3), 761–774.
- [274] Kafle, A.; Timilsina, A.; Gautam, A.; Adhikari, K.; Bhattarai, A.; Aryal, N. Phytoremediation: Mechanisms, Plant Selection and Enhancement by Natural and Synthetic Agents. *Environmental Advances*, **2022**, 8, 100203.
- [275] Jha, P.; Jobby, R.; Desai, N. S. Remediation of Textile Azo Dye Acid Red 114 by Hairy Roots of Ipomoea Carnea Jacq. and Assessment of Degraded Dye Toxicity with Human Keratinocyte Cell Line. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 311, 158–167.
- [276] Chkirida, S.; Zari, N.; Bouhfid, R.; Qaiss, A. El Kacem. Insight into the Bionanocomposite Applications on Wastewater Decontamination: Review. *Journal of Water Process Engineering*, **2021**, 43, 102198.
- [277] Hasan, Z.; Jung, S. H. Removal of Hazardous Organics from Water Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): Plausible Mechanisms for Selective Adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 283, 329–339.
- [278] Wiseman, T.; Williston, S.; Brandts, J. F.; Lin, L.-N. Rapid Measurement of Binding Constants and Heats of Binding Using a New Titration Calorimeter. *Analytical Biochemistry*, **1989**, 179 (1), 131–137.
- [279] Huang, R.; Lau, B. L. T. Biomolecule–Nanoparticle Interactions: Elucidation of the Thermodynamics by Isothermal Titration Calorimetry. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, **2016**, 1860 (5), 945–956.
- [280] Falconer, R. J.; Schuur, B.; Mittermaier, A. K. Applications of Isothermal Titration Calorimetry in Pure and Applied Research from 2016 to 2020. *Journal of Molecular Recognition*, **2021**, 34 (10), e2901.
- [281] Archer, W. R.; Schulz, M. D. Isothermal Titration Calorimetry: Practical Approaches and Current Applications in Soft Matter. *Soft Matter*, **2020**, 16 (38), 8760–8774.
- [282] Chen, W.-Y.; Lin, M.-S.; Lin, P.-H.; Tasi, P.-S.; Chang, Y.; Yamamoto, S. Studies of the Interaction Mechanism between Single Strand and Double-Strand DNA with Hydroxyapatite by Microcalorimetry and Isotherm Measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**, 295 (1), 274–283.
- [283] Prelot, B.; Araïssi, M.; Gras, P.; Marchandea, F.; Zajac, J. Contribution of Calorimetry to the Understanding of Competitive Adsorption of Calcium, Strontium, Barium, and Cadmium onto 4A Type Zeolite from Two-Metal Aqueous Solutions. *Thermochimica Acta*, **2018**, 664, 39–47.
- [284] Darmograi, G.; Prelot, B.; Layrac, G.; Tichit, D.; Martin-Gassin, G.; Salles, F.; Zajac, J. Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg–Al Layered Double Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119 (41), 23388–23397.
- [285] Morel, J.-P.; Marry, V.; Turq, P.; Morel-Desrosiers, N. Effect of Temperature on the Retention of Cs⁺ by Na-Montmorillonite: Microcalorimetric Investigation. *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17 (27), 2812–2817.
- [286] Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Calorimetric Study of Mesoporous SBA-15 Modified for Controlled Valproic Acid Delivery. *Journal of Chemistry*, **2012**, 2013, e267464.
- [287] Almeida, D. S.; Penn, C. J.; Rosolem, C. A. Assessment of Phosphorus Availability in Soil Cultivated with Ruzigrass. *Geoderma*, **2018**, 312, 64–73.
- [288] Agostoni, V.; Chalati, T.; Horcajada, P.; Willaime, H.; Anand, R.; Semiramoth, N.; Baati, T.; Hall, S.; Maurin, G.; Chacun, H.; Bouchemal, K.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Couvreur, P.; Rogez-Kreuz, C.; Clayette, P.; Monti, S.; Serre, C.; Gref, R. Towards an Improved Anti-HIV Activity of NRTI via Metal–Organic Frameworks Nanoparticles. *Advanced Healthcare Materials*, **2013**, 2 (12), 1630–1637.

- [289] Falaise, C.; Volkringer, C.; Giovine, R.; Prelot, B.; Huve, M.; Loiseau, T. Capture of Actinides (Th^{4+} , $[\text{UO}_2]^{2+}$) and Surrogating Lanthanide (Nd^{3+}) in Porous Metal–Organic Framework MIL-100(Al) from Water: Selectivity and Imaging of Embedded Nanoparticles. *Dalton Transactions*, **2017**, 46 (36), 12010–12014.
- [290] Navrotsky, A. Calorimetry of Nanoparticles, Surfaces, Interfaces, Thin Films, and Multilayers. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2007**, 39 (1), 1–9.
- [291] Israël, Y.; Taviot-Guého, C.; Besse, J.-P.; Morel, J.-P.; Morel-Desrosiers, N. Thermodynamics of Anion Exchange on a Chloride-Intercalated Zinc–Aluminum Layered Double Hydroxide: A Microcalorimetric Study. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**, No. 5, 791–796.
- [292] Grosmaire, L.; Chorro, M.; Chorro, C.; Partyka, S. Influence of the Chemical Surface State of Silica on Adsorption Process of Conventional Cationic and Gemini Surfactants: Thermodynamic Investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, 242 (2), 395–403.
- [293] Grosmaire, L.; Chorro, C.; Chorro, M.; Partyka, S.; Zana, R. Investigations of First Adsorption Step of Cationic Dimeric (Gemini) Surfactants onto Silica Surfaces by Analytical and Calorimetric Methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, 243 (2), 525–527.
- [294] Grosmaire, L.; Chorro, M.; Chorro, C.; Partyka, S.; Boyer, B. Calorimetric Investigations of Gemini and Conventional Cationic Surfactants at Two Silica-Solution Interfaces. *Thermochimica Acta*, **2001**, 379 (1), 261–268.
- [295] Lin, F.-Y.; Chen, W.-Y. Microcalorimetric Studies on the Interaction Mechanism between Proteins and Hydrophobic Solid Surfaces in Hydrophobic Interaction Chromatography: Effects of Salts, Hydrophobicity of the Sorbent, and Structure of the Protein. *Analytical Chemistry*, **2001**, 73 (16), 3875–3883.
- [296] Morel, J.-P.; Marmier, N.; Hurel, C.; Morel-Desrosiers, N. Effect of Temperature on the Sorption of Europium on Alumina: Microcalorimetry and Batch Experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 376 (1), 196–201.
- [297] Darmograi, G.; Prelot, B.; Geneste, A.; De Menorval, L.-C.; Zajac, J. Removal of Three Anionic Orange-Type Dyes and Cr(VI) Oxyanion from Aqueous Solutions onto Strongly Basic Anion-Exchange Resin. The Effect of Single-Component and Competitive Adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, 508, 240–250.
- [298] Thach, U. D.; Prelot, B.; Pellet-Rostaing, S.; Zajac, J.; Hesemann, P. Surface Properties and Chemical Constitution as Crucial Parameters for the Sorption Properties of Ionosilicas: The Case of Chromate Adsorption. *ACS Applied Nano Materials*, **2018**, 1 (5), 2076–2087.
- [299] Zajac, J. J. Calorimetry at the Solid–Liquid Interface. In *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*; Auroux, A., Ed.; Springer Series in Materials Science; Springer: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 197–270.
- [300] Thach, U. D.; Prelot, B.; Hesemann, P. Design of Ionosilicas: Tailoring Ionosilicas for the Efficient Adsorption of p-Aminosalicylate. *Separation and Purification Technology*, **2018**, 196, 217–223.
- [301] Morel-Desrosiers, N.; Pisson, J.; Israël, Y.; Taviot-Guého, C.; Besse, J.-P.; Morel, J.-P. Intercalation of Dicarboxylate Anions into a Zn–Al–Cl Layered Double Hydroxide: Microcalorimetric Determination of the Enthalpies of Anion Exchange. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13 (10), 2582–2585.
- [302] El Hankari, S.; Bousmina, M.; El Kadib, A. Biopolymer@Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey. *Progress in Materials Science*, **2019**, 106, 100579.
- [303] Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. *Journal of Advanced Research*, **2015**, 6 (2), 105–121.
- [304] Hoare, T. R.; Kohane, D. S. Hydrogels in Drug Delivery: Progress and Challenges. *Polymer*, **2008**, 49 (8), 1993–2007.
- [305] Hoffman, A. S. Hydrogels for Biomedical Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2012**, 64, 18–23.
- [306] Das, D.; Pal, S. Modified Biopolymer-Dextrin Based Crosslinked Hydrogels: Application in Controlled Drug Delivery. *RSC Advances*, **2015**, 5 (32), 25014–25050.
- [307] Hu, C.; Lu, W.; Mata, A.; Nishinari, K.; Fang, Y. Ions-Induced Gelation of Alginate: Mechanisms and Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 177, 578–588.
- [308] Rasoulzadeh, M.; Namazi, H. Carboxymethyl Cellulose/Graphene Oxide Bio-Nanocomposite Hydrogel Beads as Anticancer Drug Carrier Agent. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 168, 320–326.
- [309] Boissière, M.; Tournette, A.; Devoisselle, J. M.; Di Renzo, F.; Quignard, F. Pillaring Effects in Macroporous Carrageenan–Silica Composite Microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 294 (1), 109–116.
- [310] Bennacef, C.; Desobry-Banon, S.; Probst, L.; Desobry, S. Advances on Alginate Use for Spherification to Encapsulate Biomolecules. *Food Hydrocolloids*, **2021**, 118, 106782.
- [311] Rangelova, N.; Aleksandrov, L.; Nenkova, S. Synthesis and Characterization of Pectin/SiO₂ Hybrid Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2018**, 85 (2), 330–339.

- [312] Millane, R. P.; Chandrasekaran, R.; Arnott, S.; Dea, I. C. M. The Molecular Structure of Kappa-Carrageenan and Comparison with Iota-Carrageenan. *Carbohydrate Research*, **1988**, 182 (1), 1–17.
- [313] Baudron, V.; Gurikov, P.; Smirnova, I. A Continuous Approach to the Emulsion Gelation Method for the Production of Aerogel Micro-Particle. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2019**, 566, 58–69.
- [314] Kuroiwa, T.; Katsumata, T.; Sukeda, Y.; Warashina, S.; Kobayashi, I.; Uemura, K.; Kanazawa, A. Formulation of Uniform-Sized Agar Gel Microbeads from Water-in-Oil Emulsion Prepared Using Microchannel Emulsification under Controlled Temperature. *Japan Journal of Food Engineering*, **2016**, 17 (1), 11–19.
- [315] Jenkins, A. D.; Kratochvíl, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, **1996**, 68 (12), 2287–2311.
- [316] Bragg, J. C.; Kweon, H.; Jo, Y.; Lee, K. G.; Lin, C.-C. Modulating Properties of Chemically Crosslinked PEG Hydrogels via Physical Entrapment of Silk Fibroin. *Journal of Applied Polymer Science*, **2016**, 133 (9).
- [317] Laus, R.; Costa, T. G.; Szpoganicz, B.; Fávere, V. T. Adsorption and Desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions Using Chitosan Crosslinked with Epichlorohydrin-Triphosphate as the Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 183 (1), 233–241.
- [318] Sreedhar, B.; Chattopadhyay, D. K.; Karunakar, M. S. H.; Sastry, A. R. K. Thermal and Surface Characterization of Plasticized Starch Polyvinyl Alcohol Blends Crosslinked with Epichlorohydrin. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101 (1), 25–34.
- [319] Gericke, M.; Trygg, J.; Fardim, P. Functional Cellulose Beads: Preparation, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, **2013**, 113 (7), 4812–4836.
- [320] Chang, C.; Zhang, L. Cellulose-Based Hydrogels: Present Status and Application Prospects. *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 84 (1), 40–53.
- [321] Kotte, P.; Yun, Y. S. L-Cysteine Impregnated Alginate Capsules as a Sorbent for Gold Recovery. *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, 109, 424–429.
- [322] Kim, J.-H.; Kang, J.-K.; Lee, S.-C.; Kim, S.-B. Synthesis of Powdered and Granular N-(3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine-Grafted Mesoporous Silica SBA-15 for Cr(VI) Removal from Industrial Wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2018**, 87, 140–149.
- [323] Zubair, M.; Ullah, A. Chapter 14 - Biopolymers in Environmental Applications: Industrial Wastewater Treatment. In *Biopolymers and their Industrial Applications*; Thomas, S., Gopi, S., Amalraj, A., Eds.; Elsevier, **2021**; pp 331–349.
- [324] Jacob, J.; Haponiuk, J. T.; Thomas, S.; Gopi, S. Biopolymer Based Nanomaterials in Drug Delivery Systems: A Review. *Materials Today Chemistry*, **2018**, 9, 43–55.
- [325] Orta, M. del M.; Martín, J.; Santos, J. L.; Aparicio, I.; Medina-Carrasco, S.; Alonso, E. Biopolymer-Clay Nanocomposites as Novel and Ecofriendly Adsorbents for Environmental Remediation. *Applied Clay Science*, **2020**, 198, 105838.
- [326] Nemec, D.; Levec, J. Flow through Packed Bed Reactors: 1. Single-Phase Flow. *Chemical Engineering Science*, **2005**, 60 (24), 6947–6957.
- [327] Nasrollahzadeh, M.; Sajjadi, M.; Irvani, S.; Varma, R. S. Starch, Cellulose, Pectin, Gum, Alginate, Chitin and Chitosan Derived (Nano)Materials for Sustainable Water Treatment: A Review. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 251, 116986.
- [328] *Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology: Fourth Edition*, 4th ed.; Parikh, D. M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2021.
- [329] Iveson, S. M.; Litster, J. D.; Hapgood, K.; Ennis, B. J. Nucleation, Growth and Breakage Phenomena in Agitated Wet Granulation Processes: A Review. *Powder Technology*, **2001**, 117 (1), 3–39.
- [330] Cesario, M.; Schobing, J.; Bruder, F.; Dorge, S.; Nouali, H.; Habermacher, D.; Kerdoncuff, P.; Vierling, M.; Moliere, M.; Brilhac, J.-F.; Patarin, J.; Impact of Bentonite Content on the Structural, Textural and Mechanical Properties of SBA-15 Mesoporous Silica Beads. *Journal of Porous Materials*, **2020**, 27 (3), 905–910.
- [331] Chandrasekar, G.; Hartmann, M.; Murugesan, V. Preparation of SBA-15 Extrudates: Evaluation of Textural and Mechanical Properties. *Journal of Porous Materials*, **2009**, 16 (2), 175–183.
- [332] Chandrasekar, G.; Hartmann, M.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Extrusion of AlSBA-15 Molecular Sieves: An Industrial Point of View. *Catalysis Communications*, **2007**, 8 (3), 457–461.
- [333] Jiang, N.; Shang, R.; Heijman, S. G. J.; Rietveld, L. C. High-Silica Zeolites for Adsorption of Organic Micro-Pollutants in Water Treatment: A Review. *Water Research*, **2018**, 144, 145–161.
- [334] Kim, Y.; Bae, J.; Park, J.; Suh, J.; Lee, S.; Park, H.; Choi, H. Removal of 12 Selected Pharmaceuticals by Granular Mesoporous Silica SBA-15 in Aqueous Phase. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 256, 475–485.

- [335] Kim, S.-H.; Park, J.-H.; Hong, Y.; Lee, C.-Y. Removal of BTX Using Granular Octyl-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticle. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 95, 219–224.
- [336] Sharma, P.; Seong, J.-K.; Jung, Y.-H.; Choi, S.-H.; Park, S.-D.; Yoon, Y. I.; Baek, I.-H. Amine Modified and Pelletized Mesoporous Materials: Synthesis, Textural–Mechanical Characterization and Application in Adsorptive Separation of Carbondioxide. *Powder Technology*, **2012**, 219, 86–98.
- [337] Li, P.; Wang, J.; Li, X.; Zhu, W.; He, S.; Han, C.; Luo, Y.; Ma, W.; Liu, N.; Dionysiou, D. D. Facile Synthesis of Amino-Functional Large-Size Mesoporous Silica Sphere and Its Application for Pb²⁺ Removal. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 378, 120664.
- [338] Nordström, J.; Alderborn, G. The Granule Porosity Controls the Loss of Compactibility for Both Dry- and Wet-Processed Cellulose Granules but at Different Rate. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2015**, 104 (6), 2029–2039.
- [339] Nakanishi, K.; Soga, N. Phase Separation in Gelling Silica–Organic Polymer Solution: Systems Containing Poly(Sodium Styrenesulfonate). *Journal of the American Ceramic Society*, **1991**, 74 (10), 2518–2530.
- [340] Galarneau, A.; Sachse, A.; Said, B.; Pelisson, C.-H.; Boscaro, P.; Brun, N.; Courtheoux, L.; Olivi-Tran, N.; Coasne, B.; Fajula, F. Hierarchical Porous Silica Monoliths: A Novel Class of Microreactors for Process Intensification in Catalysis and Adsorption. *Comptes Rendus Chimie*, **2016**, 19 (1), 231–247.
- [341] Chiu, J. J.; Pine, D. J.; Bishop, S. T.; Chmelka, B. F. Friedel–Crafts Alkylation Properties of Aluminosilica SBA-15 Meso/Macroporous Monoliths and Mesoporous Powders. *Journal of Catalysis*, **2004**, 221 (2), 400–412.
- [342] Belmoujahid, Y.; Bonne, M.; Scudeller, Y.; Schleich, D.; Grohens, Y.; Lebeau, B. Thermal Conductivity of Monolithic Assemblies of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica Particles. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 201, 124–133.
- [343] Zhang, H.; Gu, F.; Liu, Q.; Gao, J.; Jia, L.; Zhu, T.; Chen, Y.; Zhong, Z.; Su, F. MnOx–CeO₂ Supported on a Three-Dimensional and Networked SBA-15 Monolith for NO_x-Assisted Soot Combustion. *RSC Advances*, **2014**, 4 (29), 14879–14889.
- [344] Guo, X.; Ding, L.; Kanamori, K.; Nakanishi, K.; Yang, H. Functionalization of Hierarchically Porous Silica Monoliths with Polyethyleneimine (PEI) for CO₂ Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, 245, 51–57.
- [345] Gargiulo, N.; Verlotta, A.; Peluso, A.; Aprea, P.; Caputo, D. Modeling the Performances of a CO₂ Adsorbent Based on Polyethylenimine-Functionalized Macro-/Mesoporous Silica Monoliths. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 215, 1–7.
- [346] Galarneau, A.; Iapichella, J.; Brunel, D.; Fajula, F.; Bayram-Hahn, Z.; Unger, K.; Puy, G.; Demesmay, C.; Rocca, J.-L. Spherical Ordered Mesoporous Silicas and Silica Monoliths as Stationary Phases for Liquid Chromatography. *Journal of Separation Science*, **2006**, 29 (6), 844–855.
- [347] Hu, Y.; Giret, S.; Meunier, R.; Han, J.; Fontaine, F.-G.; Kleitz, F.; Larivière, D. Selective Separation and Preconcentration of Th(IV) Using Organo-Functionalized, Hierarchically Porous Silica Monoliths. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, 7 (1), 289–302.
- [348] Awual, Md. R.; Yaita, T.; El-Safty, S. A.; Shiwaku, H.; Suzuki, S.; Okamoto, Y. Copper(II) Ions Capturing from Water Using Ligand Modified a New Type Mesoporous Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 221, 322–330.
- [349] Zhang, Y.; Yan, W.; Sun, Z.; Pan, C.; Mi, X.; Zhao, G.; Gao, J. Fabrication of Porous Zeolite/Chitosan Monoliths and Their Applications for Drug Release and Metal Ions Adsorption. *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 117, 657–665.
- [350] Liao, Y.; Wang, Y.; Zhu, X.; Ji, G. Amide-Functionalized Graphene-Assembled Monoliths with High Adsorption Capacity of Cd²⁺. *Environmental Technology & Innovation*, **2021**, 23, 101580.
- [351] Sharma, M.; Singh, J.; Hazra, S.; Basu, S. Adsorption of Heavy Metal Ions by Mesoporous ZnO and TiO₂@ZnO Monoliths: Adsorption and Kinetic Studies. *Microchemical Journal*, **2019**, 145, 105–112.
- [352] Ahrouch, M.; Gatica, J. M.; Draoui, K.; Bellido, D.; Vidal, H. Honeycomb Filters as an Alternative to Powders in the Use of Clays to Remove Cadmium from Water. *Chemosphere*, **2020**, 259, 127526.
- [353] Enke, D.; Gläser, R.; Tallarek, U. Sol-Gel and Porous Glass-Based Silica Monoliths with Hierarchical Pore Structure for Solid-Liquid Catalysis. *Chemie Ingenieur Technik*, **2016**, 88 (11), 1561–1585.
- [354] Gleichmann, K.; Unger, B.; Brandt, A. *Industrial Zeolite Molecular Sieves*; IntechOpen, **2016**.
- [355] Jayan, J. S.; Deeraj, B. D. S.; Saritha, A.; Joseph, K. Chapter Thirteen - Biopolymer-Derived Carbonaceous Composites and Their Potential Applications. In *Hybrid Natural Fiber Composites*; Khan, A., Rangappa, S. M., Siengchin, S., Jawaid, M., Asiri, A. M., Eds.; Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; Woodhead Publishing, **2021**; pp 253–280.
- [356] Smith, A. M.; Moxon, S.; Morris, G. A. 13 - Biopolymers as Wound Healing Materials. In *Wound Healing Biomaterials*; Ågren, M. S., Ed.; Woodhead Publishing, **2016**; pp 261–287.
- [357] Krebsz, M.; Pasinszki, T.; Tung, T. T.; Losic, D. 14 - Development of Vapor/Gas Sensors From Biopolymer Composites. In *Biopolymer Composites in Electronics*; Eds.; Elsevier, **2017**; pp 385–403.

- [358] Atkins, E. D. T.; Mackie, W.; Smolko, E. E. Crystalline Structures of Alginic Acids. *Nature*, **1970**, 225 (5233), 626–628.
- [359] Papageorgiou, S. K.; Kouvelos, E. P.; Favvas, E. P.; Sapalidis, A. A.; Romanos, G. E.; Katsaros, F. K. Metal–Carboxylate Interactions in Metal–Alginate Complexes Studied with FTIR Spectroscopy. *Carbohydrate Research*, **2010**, 345 (4), 469–473.
- [360] Meng, S.; Liu, Y. Alginate Block Fractions and Their Effects on Membrane Fouling. *Water Research*, **2013**, 47 (17), 6618–6627.
- [361] Sikorski, P.; Mo, F.; Skjåk-Bræk, G.; Stokke, B. T. Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium–Alginate Gels from Fiber X-Ray Diffraction. *Biomacromolecules*, **2007**, 8 (7), 2098–2103.
- [362] Dragnet, K. I.; Gåserød, O.; Aune, I.; Andersen, P. O.; Storbakken, B.; Stokke, B. T.; Smidsrød, O. Effects of Molecular Weight and Elastic Segment Flexibility on Syneresis in Ca–Alginate Gels. *Food Hydrocolloids*, **2001**, 15 (4), 485–490.
- [363] Mørch, Y. A.; Donati, I.; Strand, B. L. Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on Alginate Microbeads. *Biomacromolecules*, **2006**, 7 (5), 1471–1480.
- [364] Wang, R.; Liang, R.; Dai, T.; Chen, J.; Shuai, X.; Liu, C. Pectin-Based Adsorbents for Heavy Metal Ions: A Review. *Trends in Food Science & Technology*, **2019**, 91, 319–329.
- [365] Agoudjil, N.; Sicard, C.; Jaouen, V.; Garnier, C.; Bonnin, E.; Steunou, N.; Coradin, T. Design and Properties of Biopolymer–Silica Hybrid Materials: The Example of Pectin-Based Biodegradable Hydrogels. *Pure and Applied Chemistry*, **2012**, 84 (12), 2521–2529.
- [366] Rehman, A.; Ahmad, T.; Aadil, R. M.; Spotti, M. J.; Bakry, A. M.; Khan, I. M.; Zhao, L.; Riaz, T.; Tong, Q. Pectin Polymers as Wall Materials for the Nano-Encapsulation of Bioactive Compounds. *Trends in Food Science & Technology*, **2019**, 90, 35–46.
- [367] Martins, L. C.; Monteiro, C. C.; Semedo, P. M.; Sá-Correia, I. Valorisation of Pectin-Rich Agro-Industrial Residues by Yeasts: Potential and Challenges. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2020**, 104 (15), 6527–6547.
- [368] Khotimchenko, M. Y.; Kolenchenko, E. A.; Khotimchenko, Y. S. Zinc-Binding Activity of Different Pectin Compounds in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 323 (2), 216–222.
- [369] Dronnet, V. M.; Renard, C. M. G. C.; Axelos, M. A. V.; Thibault, J.-F. Characterisation and Selectivity of Divalent Metal Ions Binding by Citrus and Sugar-Beet Pectins. *Carbohydrate Polymers*, **1996**, 30 (4), 253–263.
- [370] Ibarra-Rodríguez, D.; Lizardi-Mendoza, J.; López-Maldonado, E. A.; Oropeza-Guzmán, M. T. Capacity of ‘Nopal’ Pectin as a Dual Coagulant-Flocculant Agent for Heavy Metals Removal. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 323, 19–28.
- [371] Ferreira, M. L.; Gschaidner, M. E. Theoretical and Experimental Study of Pb^{2+} and Hg^{2+} Adsorption on Biopolymers. 1. Theoretical Study. *Macromolecular Bioscience*, **2001**, 1 (6), 233–248.
- [372] Assifaoui, A.; Bouyer, F.; Chambin, O.; Cayot, P. Silica-Coated Calcium Pectinate Beads for Colonic Drug Delivery. *Acta Biomaterialia*, **2013**, 9 (4), 6218–6225.
- [373] Jakóbk-Kolon, A.; Bok-Badura, J.; Karoń, K.; Mitko, K.; Milewski, A. Hybrid Pectin-Based Biosorbents for Zinc Ions Removal. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 169, 213–219.
- [374] Vunain, E.; Mishra, A.; Mamba, B. Dendrimers, Mesoporous Silicas and Chitosan-Based Nanosorbents for the Removal of Heavy-Metal Ions: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2016**, 86, 570–586.
- [375] Qu, B.; Luo, Y. Chitosan-Based Hydrogel Beads: Preparations, Modifications and Applications in Food and Agriculture Sectors – A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**.
- [376] Vakili, M.; Deng, S.; Cagnetta, G.; Wang, W.; Meng, P.; Liu, D.; Yu, G. Regeneration of Chitosan-Based Adsorbents Used in Heavy Metal Adsorption: A Review. *Separation and Purification Technology*, **2019**, 224, 373–387.
- [377] Zhang, L.; Zeng, Y.; Cheng, Z. Removal of Heavy Metal Ions Using Chitosan and Modified Chitosan: A Review. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 214, 175–191.
- [378] Ravi Kumar, M. N. V. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *Reactive and Functional Polymers*, **2000**, 46 (1), 1–27.
- [379] Sogias, I. A.; Khutoryanskiy, V. V.; Williams, A. C. Exploring the Factors Affecting the Solubility of Chitosan in Water. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2010**, 211 (4), 426–433.
- [380] Vakili, M.; Deng, S.; Liu, D.; Li, T.; Yu, G. Preparation of Aminated Cross-Linked Chitosan Beads for Efficient Adsorption of Hexavalent Chromium. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2019**, 139, 352–360.
- [381] Ramasamy, D. L.; Puhakka, V.; Iftikhar, S.; Wojtuś, A.; Repo, E.; Ben Hammouda, S.; Iakovleva, E.; Sillanpää, M. N- and O- Ligand Doped Mesoporous Silica-Chitosan Hybrid Beads for the Efficient, Sustainable and Selective Recovery of Rare Earth Elements (REE) from Acid Mine Drainage (AMD):

- Understanding the Significance of Physical Modification and Conditioning of the Polymer. *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 348, 84–91.
- [382] Imeson, A. *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [383] Bertasa, M.; Botteon, A.; Brambilla, L.; Riedo, C.; Chiantore, O.; Poli, T.; Sansonetti, A.; Scalzone, D. Cleaning Materials: A Compositional Multi-Analytical Characterization of Commercial Agar Powders. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2017**, 125, 310–317.
- [384] Ioannidis, N.; Bowen, J.; Pacek, A.; Zhang, Z. Manufacturing of Agarose-Based Chromatographic Adsorbents – Effect of Ionic Strength and Cooling Conditions on Particle Structure and Mechanical Strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 367 (1), 153–160.
- [385] Yesmin, F.; Talukder, M. M. U.; Islam, M. S.; Laila, S.; Haque, T. Evaluation of Aceclofenac Loaded Agarose Beads Prepared by Ionotropic Gelation Method. *Stamford Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2008**, 1 (1), 10–17.
- [386] Araki, C. Structure of the Agarose Constituent of Agar-Agar. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1956**, 29 (4), 543–544.
- [387] Adedirin, O.; Adamu, U.; Nnabuk, E. O. Removal of Cd(II) from Aqueous Solution Using Bacillus Subtilis and Escherichia Coli Immobilized in Agarose Gel: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Study. *Archives of Applied Science Research*, **2011**, 3 (3), 59–76.
- [388] Hossain, Md. T.; Saem, A.; Ahsan, M.; Alam, M. Preparation of Uniform-Sized Agarose Beads for Affinity Chromatography Matrix. *The Experiment Journal*, **2014**, 20, 1406–1411.
- [389] Aksu, Z.; Egretli, G.; Kutsal, T. A Comparative Study for the Biosorption Characteristics of Chromium(VI) on Ca-alginate, Agarose and Immobilized *C. Vulgaris* in a Continuous Packed Bed Column. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **1999**, 34 (2), 295–316.
- [390] Aksu, Z.; Egretli, G.; Kutsal, T. A Comparative Study of Copper(II) Biosorption on Ca-Alginate, Agarose and Immobilized *C. Vulgaris* in a Packed-Bed Column. *Process Biochemistry*, **1998**, 33 (4), 393–400.
- [391] O'Connell, D. W.; Birkinshaw, C.; O'Dwyer, T. F. Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: A Review. *Bioresource Technology*, **2008**, 99 (15), 6709–6724.
- [392] Luo, X.; Zhang, L. High Effective Adsorption of Organic Dyes on Magnetic Cellulose Beads Entrapping Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171 (1–3), 340–347.
- [393] O'Neill Jr., J. J.; Reichardt, E. P. Method of Producing Cellulose Pellets. 2543928, March 6, 1951.
- [394] Rochas, C.; Rinaudo, M.; Landry, S. Relation between the Molecular Structure and Mechanical Properties of Carrageenan Gels. *Carbohydrate Polymers*, **1989**, 10 (2), 115–127.
- [395] Khotimchenko, Y. S.; Khozhaenko, E. V.; Khotimchenko, M. Y.; Kolenchenko, E. A.; Kovalev, V. V. Carrageenans as a New Source of Drugs with Metal Binding Properties. *Marine Drugs*, **2010**, 8 (4), 1106–1121.
- [396] Burdin, K. S.; Bird, K. T. Heavy Metal Accumulation by Carrageenan and Agar Producing Algae. *Botanica Marina*, **2009**, 37 (5), 467–470.
- [397] Güven, K. C.; Akyüz, K.; Yurdun, T. Selectivity of Heavy Metal Binding by Algal Polysaccharides. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **1995**, 47 (1–2), 65–70.
- [398] Zobel, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke*, **1988**, 40 (2), 44–50.
- [399] Richardson, S.; Gorton, L. Characterisation of the Substituent Distribution in Starch and Cellulose Derivatives. *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 497 (1), 27–65.
- [400] Hu, J.; Cheng, F.; Lin, Y.; Zhao, K.; Zhu, P. Dissolution of Starch in Urea/NaOH Aqueous Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, **2016**, 133 (19).
- [401] Wing, R. E.; Rayford, W. E.; Doane, W. M.; Russell, C. R. Preparation of Insoluble Cationic Starches and Their Use in Heavy Metal Anion Removal. *Journal of Applied Polymer Science*, **1978**, 22 (5), 1405–1416.
- [402] Woehl, M. A.; Canestraro, C. D.; Mikowski, A.; Sierakowski, M. R.; Ramos, L. P.; Wypych, F. Bionanocomposites of Thermoplastic Starch Reinforced with Bacterial Cellulose Nanofibres: Effect of Enzymatic Treatment on Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 80 (3), 866–873.
- [403] Babaei, M.; Jonoobi, M.; Hamzeh, Y.; Ashori, A. Biodegradability and Mechanical Properties of Reinforced Starch Nanocomposites Using Cellulose Nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 132, 1–8.
- [404] Kim, B. S.; Lim, S.-T. Removal of Heavy Metal Ions from Water by Cross-Linked Carboxymethyl Corn Starch. *Carbohydrate Polymers*, **1999**, 39 (3), 217–223.
- [405] Haider, T.; Husain, Q. Concanavalin A Layered Calcium Alginate–Starch Beads Immobilized β Galactosidase as a Therapeutic Agent for Lactose Intolerant Patients. *International Journal of Pharmaceutics*, **2008**, 359 (1), 1–6.
- [406] Singh, B.; Sharma, D. K.; Gupta, A. A Study towards Release Dynamics of Thiram Fungicide from Starch–Alginate Beads to Control Environmental and Health Hazards. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161 (1), 208–216.
- [407] DeMerlis, C. C.; Schoneker, D. R. Review of the Oral Toxicity of Polyvinyl Alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*, **2003**, 41 (3), 319–326.

- [408] Aslam, M.; Kalyar, M. A.; Raza, Z. A. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, **2018**, 58 (12), 2119–2132.
- [409] Shibayama, M.; Hiroyuki, Y.; Hidenobu, K.; Hiroshi, F.; Shunji, N. Sol-Gel Transition of Poly(Vinyl Alcohol)-Borate Complex. *Polymer*, **1988**, 29 (11), 2066–2071.
- [410] Wang, H.-H.; Shyr, T.-W.; Hu, M.-S. The Elastic Property of Polyvinyl Alcohol Gel with Boric Acid as a Crosslinking Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 74 (13), 3046–3052.
- [411] Jeong, S. K.; Cho, J.-S.; Kong, I.-S.; Jeong, H. D.; Kim, J. K. Purification of Aquarium Water by PVA Gel-Immobilized Photosynthetic Bacteria during Goldfish Rearing. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **2009**, 14 (2), 238–247.
- [412] Wang, P.-H.; Chang, Y.-R.; Lee, D.-J. Shape Stable Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels with Immobilized Activated Sludge at Repeated Dry-Rewet Cycles. *Bioresource Technology*, **2019**, 289, 121662.
- [413] Majidnia, Z.; Idris, A. Evaluation of Cesium Removal from Radioactive Waste Water Using Maghemite PVA–Alginate Beads. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 262, 372–382.
- [414] Zhang, Y.; Kogelnig, D.; Morgenbesser, C.; Stojanovic, A.; Jirsa, F.; Lichtscheidl-Schultz, I.; Krachler, R.; Li, Y.; Keppler, B. K. Preparation and Characterization of Immobilized [A336][MTBA] in PVA–Alginate Gel Beads as Novel Solid-Phase Extractants for an Efficient Recovery of Hg (II) from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 196, 201–209.
- [415] Zain, N. A. M.; Suhaimi, M. S.; Idris, A. Development and Modification of PVA–Alginate as a Suitable Immobilization Matrix. *Process Biochemistry*, **2011**, 46 (11), 2122–2129.
- [416] Morris, E. R.; Nishinari, K.; Rinaudo, M. Gelation of Gellan – A Review. *Food Hydrocolloids*, **2012**, 28 (2), 373–411.
- [417] Mudgil, D.; Barak, S.; Khatkar, B. S. Guar Gum: Processing, Properties and Food Applications—A Review. *Journal of Food Science and Technology*, **2014**, 51 (3), 409–418.
- [418] Kondaveeti, S.; Petri, D. F. S.; Jeong, H. E. Efficiency of Air-Dried and Freeze-Dried Alginate/Xanthan Beads in Batch, Recirculating and Column Adsorption Processes. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2022**, 204, 345–355.
- [419] Dhaneshwar, S. S.; Mini, K.; Gairola, N.; Kadam, S. S. Dextran: A Promising Macromolecular Drug Carrier. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2006**, 68 (6), 705.
- [420] Nogueira, G. M.; de Moraes, M. A.; Rodas, A. C. D.; Higa, O. Z.; Beppu, M. M. Hydrogels from Silk Fibroin Metastable Solution: Formation and Characterization from a Biomaterial Perspective. *Materials Science and Engineering: C*, **2011**, 31 (5), 997–1001.

Chapitre II - Matériels et méthodes

2.1. Réactifs

L'intégralité des réactifs et leurs principales propriétés sont présentés dans les tableaux 1 à 8 de l'annexe 1.

2.2. Synthèse du support silicique SBA-15

La silice SBA-15 est synthétisée selon le protocole de Zhao, mis au point à la fin des années 1990 et qui comporte cinq étapes ^[1]. La silice SBA-15, de structure 2D hexagonale $P6mm$ est préparée à partir d'un tensioactif copolymère tribloc neutre : le Pluronic® P123 de formule $POE_{20}POP_{70}POE_{20}$ et de tétraéthylorthosilicate (TEOS), source de silice, le tout en milieu acide ($HCl = 2\text{ M}$), conduisant à la formation de la mésosstructure par une combinaison d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogène ^[2]. La synthèse est réalisée dans les conditions représentées sur la figure 2.1 et dans les proportions suivantes :

$$1\text{ TEOS} : 0,017\text{ P123} : 5,9\text{ HCl} : 177\text{ H}_2\text{O}$$

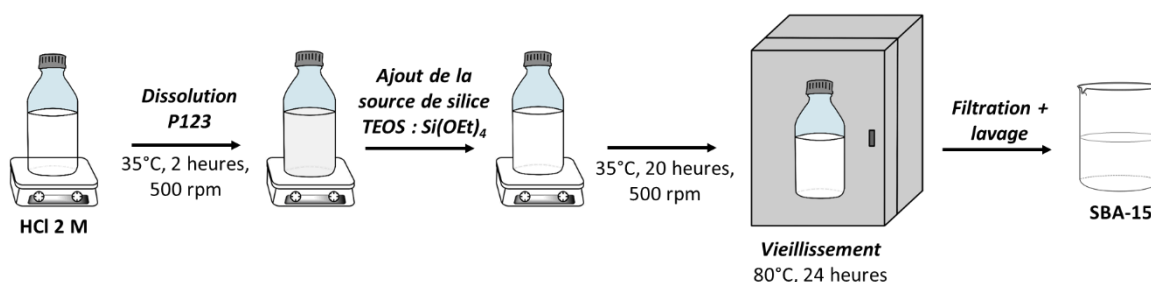


Figure 2.1 : Protocole de synthèse de la SBA-15

Le tensioactif est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique à 2 M à 35°C sous agitation magnétique 500 rpm pendant 2 heures. Ensuite, la source de silice est ajoutée et commence l'étape de mûrissement. Le TEOS vient se disposer autour des micelles allongées de P123 formant des canaux (polycondensation intra micellaire). Les réactifs sont laissés en contact 20 heures, dans les mêmes conditions que précédemment. La température est ensuite augmentée à 80°C pour 24 heures, sans agitation dans le but de consolider la structure. C'est l'étape de vieillissement (polycondensation inter micellaire). Le solide synthétisé est ensuite filtré, lavé à l'eau ultra pure, séché 24 heures à 60°C et calciné à 550°C avec une montée en température de 8 heures et un palier de même durée. La masse du produit calciné obtenue est de 12,3 grammes en moyenne.

Le mécanisme complet de la formation de la silice SBA-15 est décrit sur la figure 2.2. :

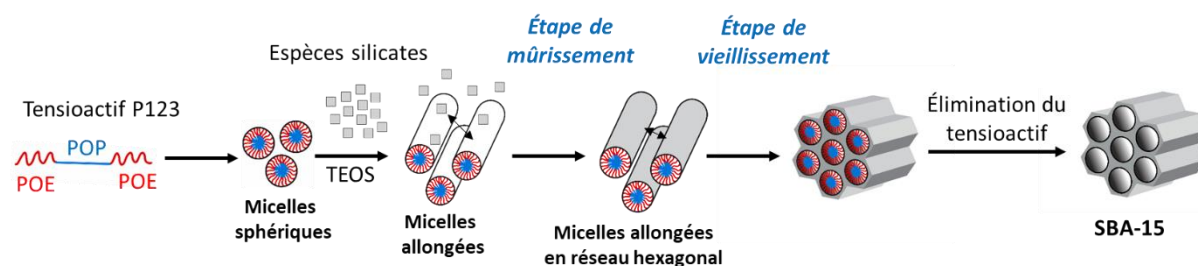


Figure 2.2 : Schéma de synthèse d'une silice mésoporeuse SBA-15

2.3. Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse avec un ligand présentant des affinités pour les ions métalliques : le glutathion

Comme expliqué précédemment, la silice SBA-15 préalablement synthétisée est fonctionnalisée afin de lui conférer des groupements présentant une affinité pour certains ions métalliques. Le glutathion, molécule d'intérêt de ce travail, est fixé sur la silice par greffage, selon un protocole inspiré de Mureşeanu *et al.* (2011) ^[3], représenté sur la figure 2.3.

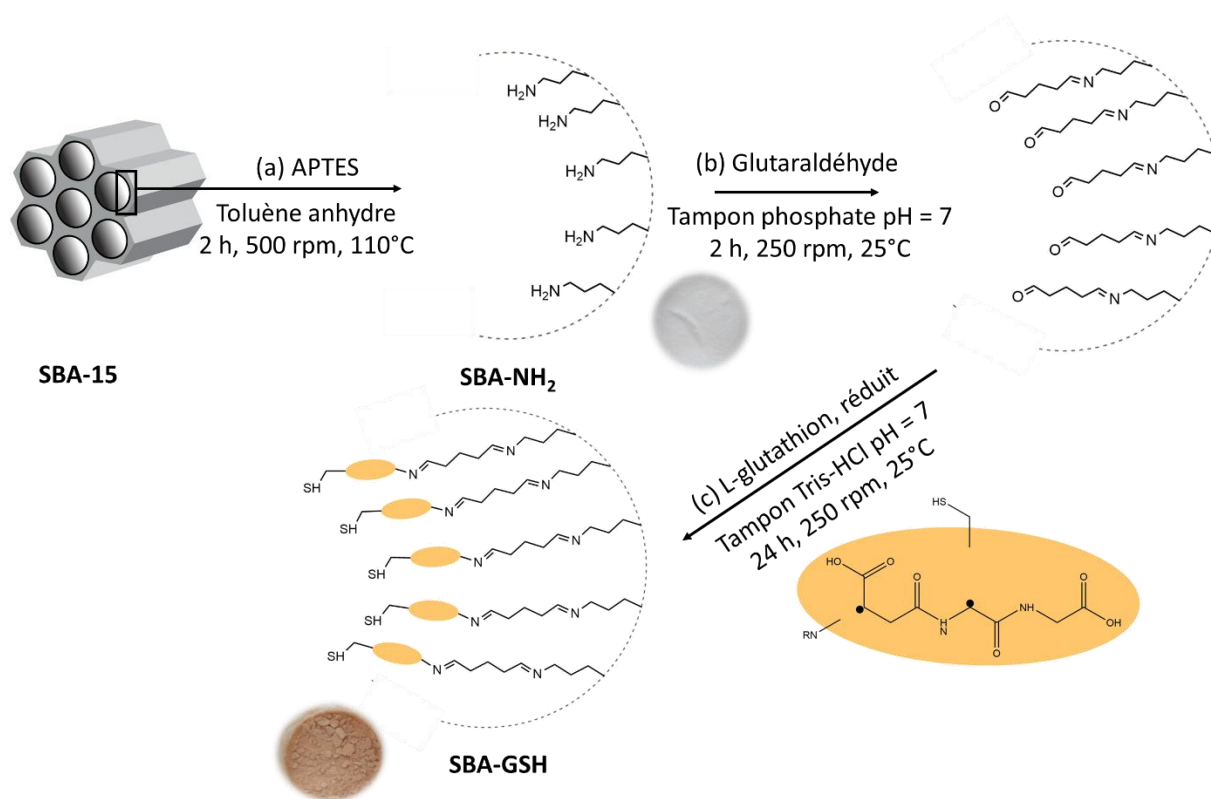


Figure 2.3 : Protocole de greffage du glutathion sur la SBA-15

Le support SBA-15 est d'abord silanisé par l'APTES (Figure 2.3, étape a). La procédure est la suivante : 3 grammes de silice préalablement séchée sont dispersés dans 240 mL de toluène anhydre. 3 mL d'APTES sont ensuite ajoutés et le tout est mis sous agitation à 500 rpm,

à reflux à 110°C pendant deux heures. Le matériau synthétisé est alors filtré, lavé avec 60 mL de toluène anhydre, 60 mL d'éthanol et 60 mL d'éther diéthylique. Le solide est ensuite dispersé dans un mélange contenant 120 mL d'éther diéthylique et 120 mL de dichlorométhane, à reflux pendant 1 heure 30, afin d'éliminer l'APTES non greffé. Le matériau obtenu est alors filtré et séché une nuit à 60°C. Lors de la deuxième étape (Figure 2.3, étape b), 0,5 gramme de ce matériau est ensuite dispersé dans 10 mL de tampon phosphate 0,1 M (pH = 7). 0,5 mL de glutaraldéhyde est ajouté goutte à goutte et le tout est laissé sous agitation à 250 rpm pendant 2 heures à 25°C. Une coloration rose est observée, due à la formation d'une liaison imine entre l'APTES et le glutaraldéhyde. L'excès de glutaraldéhyde est éliminé par trois cycles de centrifugation avec pour chaque cycle, l'ajout de 10 mL de tampon phosphate (pH = 7). Ensuite, le glutathion est greffé (Figure 2.3, étape c). 0,5 gramme de glutathion est mis en solution dans 10 mL de tampon Tris/HCl 10 mM (pH = 7) et ajouté au solide récupéré lors de l'étape précédente (b). La suspension est laissée 24 heures à 25°C, sous agitation à 250 rpm. Le solide est centrifugé, lavé à l'eau ultra pure, filtré et séché une nuit à 50°C. Tous les matériaux sont conservés à température ambiante dans un dessiccateur.

Par la suite, les matériaux seront nommés SBA-(g), où (g) renvoie au composé greffé, à savoir -NH_2 (greffage d'une fonction amine avec l'APTES) ou -GSH (matériau final, avec greffage de glutathion).

2.4. Synthèse du matériau contenant les extraits cellulaires végétaux

Pour une meilleure compréhension de l'ensemble, l'intégralité des étapes de cette étude, de la culture cellulaire à l'adsorption d'ions métalliques, est représentée sur le schéma de la figure 2.4.

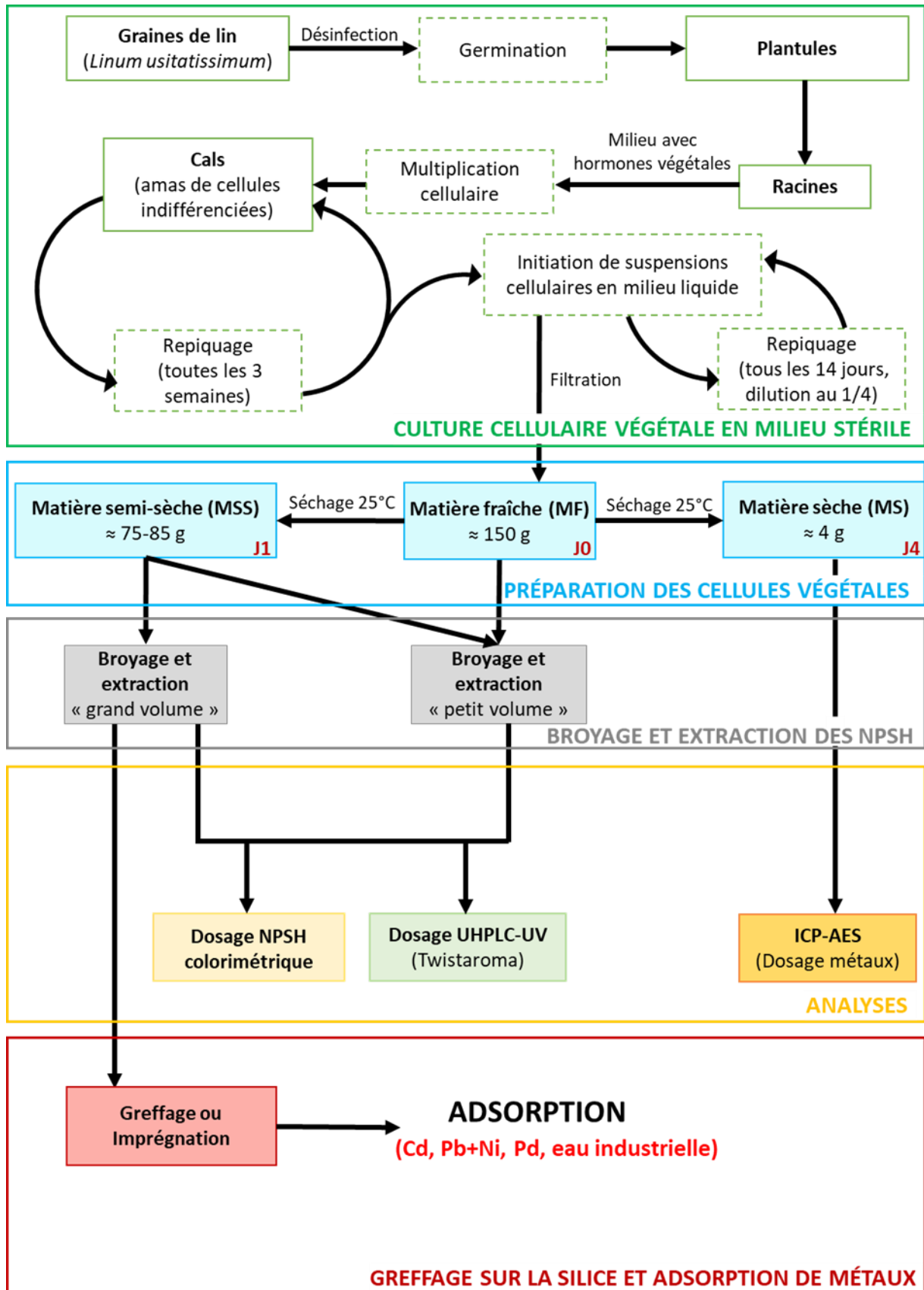


Figure 2.4 : Culture des cellules végétales, préparation des extraits, dosage des NPSH, fonctionnalisation de la silice par les extraits et adsorption de métaux

2.4.1. Culture cellulaire végétale

Tous les milieux de culture utilisés sont stérilisés par autoclavage, 20 minutes à 121°C.

Les suspensions cellulaires de lin (*Linum usitatissimum*) ont été obtenues au sein de l'équipe selon le protocole présenté à la figure 2.5, à partir d'explants racinaires de plantules de lin cultivées *in vitro*.

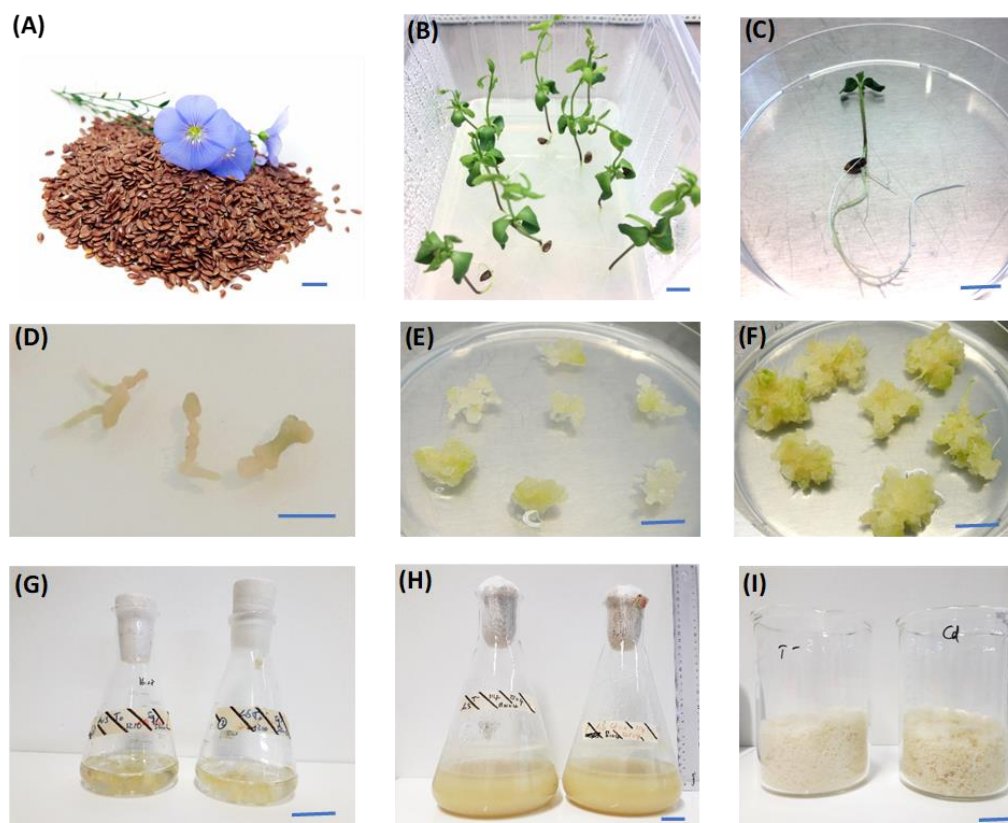


Figure 2.5 : Les différentes étapes de culture *in vitro* du lin pour l'obtention de cellules enrichies en phytochélatines. (A) graines de lin, (B) plantules axéniques âgées de 2 semaines, (C) plantule utilisée pour le prélèvement des explants, (D) explants racinaires après 2 semaines de culture sur le milieu de callogénèse, (E) explants racinaires après 4 semaines de culture sur le milieu de callogénèse, (F) cals homogènes, repiqués toutes les 4 semaines sur un milieu neuf, (G) initiation de suspensions cellulaires, (H) suspension cellulaire témoin (à gauche) et traitée avec du CdCl₂ 100 µM (à droite) après 2 semaines de culture, (I) cellules témoins et traitées au CdCl₂ 100 µM récoltées par filtration après deux semaines de culture. A-F : barre = 1 cm ; G-I : barre = 3 cm

Des graines de lin (Semences du Puy, <https://www.semencesdupuy.com/>) sont préalablement désinfectées par immersion 2 minutes dans de l'éthanol à 70% puis 5 minutes dans de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) à 5% de chlore actif + Tween 20 à 0,1% volumique, puis rincées trois fois 2 min dans de l'eau stérile. Elles sont déposées stérilement (sous une hotte à flux laminaire) dans des boîtes de culture contenant 100 mL d'un milieu de germination : milieu de Murashige et Skoog (avec des vitamines), contenant du saccharose (20 g.L⁻¹) et de l'agar (8 g.L⁻¹), à pH 5,8 ^[4, 5].

Le milieu de Murashige et Skoog contient des microéléments, des macroéléments et des vitamines selon les teneurs indiquées dans le tableau 2.1. ^[4] :

Tableau 2.1 : Composition du milieu de Murashige et Skoog

| MICROÉLÉMENTS | | |
|--|--|---------------------------|
| Composé | Concentration (mg.L⁻¹) | Concentration (μM) |
| CoCl ₂ , 6H ₂ O | 0,025 | 0,11 |
| CuSO ₄ , 5H ₂ O | 0,025 | 0,10 |
| FeNaEDTA | 36,70 | 100,00 |
| H ₃ BO ₃ | 6,20 | 100,27 |
| KI | 0,83 | 5,00 |
| MnSO ₄ , H ₂ O | 16,90 | 100,00 |
| Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O | 0,25 | 1,03 |
| ZnSO ₄ , 7H ₂ O | 8,60 | 29,91 |
| MACROÉLÉMENTS | | |
| Composé | Concentration (mg.L⁻¹) | Concentration (mM) |
| CaCl ₂ | 332,02 | 2,99 |
| KH ₂ PO ₄ | 170,00 | 1,25 |
| KNO ₃ | 1900,00 | 18,79 |
| MgSO ₄ | 180,54 | 1,50 |
| NH ₄ NO ₃ | 1650,00 | 20,61 |
| VITAMINES | | |
| Composé | Concentration (mg.L⁻¹) | Concentration (μM) |
| Glycine | 2,00 | 26,64 |
| Myo-Inositol | 100,00 | 554,94 |
| Acide nicotinique | 0,50 | 4,06 |
| Pyridoxine HCl | 0,50 | 2,43 |
| Thiamine HCl | 0,10 | 0,30 |

Après 2 semaines de culture, les plantules se sont bien développées, leurs racines sont prélevées et placées sur un milieu de callogénèse : milieu de Murashige et Skoog et vitamines, contenant des hormones végétales (0,5 mg.L⁻¹ d'acide naphthalène-acétique et 0,5 mg.L⁻¹ de kinétine), du saccharose (30 g.L⁻¹) et de l'agar (8 g.L⁻¹), à pH 5,8.

Les cals (amas de cellules indifférenciées) qui se développent à partir des explants racinaires sont repiqués toutes les 3 semaines sur un nouveau milieu. Pour l'initiation de suspensions cellulaires, 5 g de cals les plus friables sont inoculés dans 50 mL du milieu déjà utilisé pour la callogénèse, mais sans agar, dans un erlenmeyer de 250 mL, sous une agitation de 130 rpm (agitateur orbital Infors Celltron). Après deux semaines de culture, la suspension

cellulaire obtenue est repiquée toutes les deux semaines par dilution au quart dans un volume total de 100 mL (erlenmeyer de 250 mL). Pour les expériences de greffage sur la silice, l'échelle de culture est augmentée pour arriver à un volume de 400 mL dans des erlenmeyers de 1 litre, afin d'obtenir plus de biomasse et donc une quantité de NPSH plus importante, requise pour les expériences d'adsorption.

Pour induire la biosynthèse de phytochélatines, le CdCl_2 est ajouté directement dans le milieu de culture des suspensions cellulaires le jour du repiquage, à partir d'une solution stock à 0,1 M et stérilisée par filtration (Filtre Millex 0,22 μm).

A l'issue des 14 jours de culture, les cellules sont récoltées par filtration sous vide sur Büchner, puis pesées pour déterminer la masse fraîche (MF – sans séchage, J0). Celles-ci sont ensuite mises à sécher à 25°C et sont récupérées selon deux protocoles : (i) après 21 heures de séchage (J1), la masse de cellules dites « semi-sèches » (MSS) correspond alors à 50-60% de la MF et (ii) après 4 jours de séchage (J4), c'est-à-dire lorsque les cellules sont totalement sèches (matière sèche – MS). Leur masse correspond alors à environ 4% de la MF.

L'ensemble des cultures utilisées sont incubées à 25°C, avec une photopériode de 16h de lumière et 8h d'obscurité, dans une enceinte climatique MLR-352 (PHCBI). L'intensité lumineuse (PPFD) est de 50 $\mu\text{moles de photons}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

2.4.2. Extraction des NPSH

Pour extraire les NPSH, les cellules sont broyées dans l'azote liquide, afin de casser les parois cellulaires et libérer le contenu du cytoplasme. Cela permet également de maintenir les extraits au froid, étant donné la sensibilité à la chaleur des NPSH, en particulier des phytochélatines. Ensuite, sont ajoutées aux cellules broyées une solution d'acide 5-sulfosalicylique (SSA) 5% massiques dans l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) 6,3 mM (pH<1) ^[6]. Le premier est présent pour précipiter les protéines et le second pour chélater les métaux du milieu de culture ou ceux utilisés pour induire la synthèse de phytochélatines ^[7, 8]. On distingue deux protocoles d'extraction en fonction de l'utilisation des extraits :

- a. **Extraction « petit volume »** : ces extraits sont utilisés pour le dosage colorimétrique des NPSH dont le protocole est présenté dans le paragraphe 2.4.3. Le ratio masse de cellules/volume de solution d'extraction est de 0,7 g.mL⁻¹ pour la MF, 0,4 g.mL⁻¹ pour la MSS et 0,1 g.mL⁻¹ pour la MS pour des masses initiales comprises entre 0,1 et 1 g. L'agitation est réalisée par agitation au vortex trois fois 30 secondes avant et après une période de 15 minutes dans la glace. Les débris cellulaires et les protéines sont éliminés par centrifugation 15 minutes à 10000g, le surnageant constituant l'extrait NPSH.
- b. **Extraction « grand volume »** : ces extraits sont utilisés pour le greffage sur la silice, qui sera décrit ultérieurement. Dans cette extraction, le ratio masse de cellules/volume de solution d'extraction est de 0,04±0,02 g.mL⁻¹ pour la MS. Pour la MSS, celui-ci augmente à 0,3±0,1 g.mL⁻¹. Des masses initiales d'environ 4 g de MS et 50-100 g de MSS sont traitées selon ce protocole. Le mélange cellules/solution d'extraction est agité magnétiquement pendant 40 minutes à 500 rpm dans la glace. Les débris cellulaires et les protéines sont ensuite éliminés par filtration par gravité. 2 mL de l'extrait NPSH sont

prélevés pour analyse et le reste est ensuite greffé sur la silice selon le protocole décrit dans le paragraphe 2.4.4.

Les extraits sont stockés à -20°C et analysés et greffés le jour de l'extraction afin d'éviter la dégradation des phytochélatines.

2.4.3. Dosage des NPSH

Dosage colorimétrique des NPSH

La concentration totale en NPSH peut être déterminée par réaction avec le 5,5'-dithio-bis-(acide 2-nitrobenzoïque), connu sous le nom de DTNB ou réactif d'Ellman ^[9]. Celui-ci réagit avec les molécules contenant des thiols en produisant un composé coloré, l'anion 5-thio-2-nitrobenzoate (TNB²⁻) possédant un coefficient d'extinction molaire élevé dans le visible ($\epsilon_{412}=14,150 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 412 nm), selon la réaction de réduction présentée dans la figure 2.6. ^[10, 11]

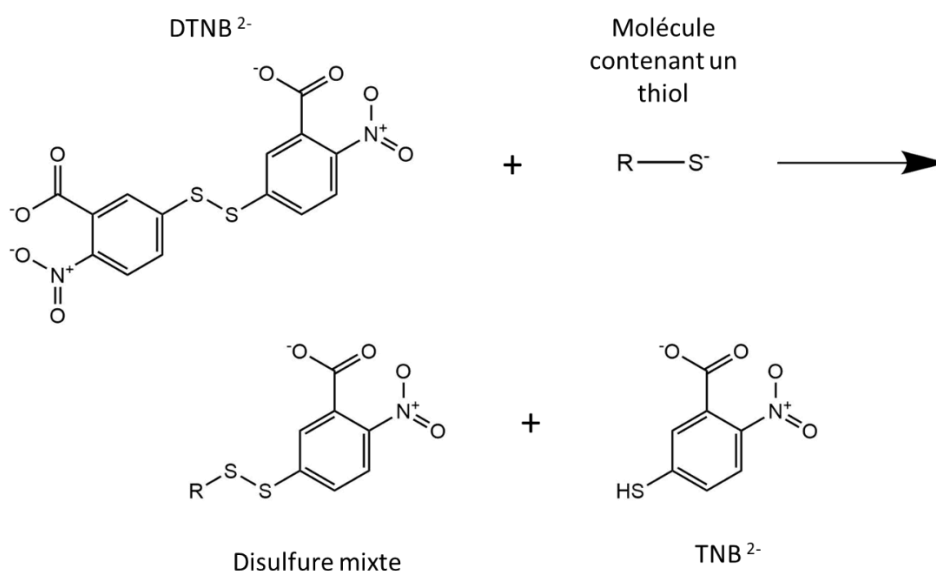


Figure 2.6 : Mécanisme réactionnel du dosage des thiols non protéiques par le DTNB

Pour le dosage, 300 μL de surnageant d'extraction sont mélangés avec 630 μL de K_2HPO_4 0,5 M, qui permet d'obtenir un pH final proche de 7 et 25 μL de réactif d'Ellman 10 mM (dans K_2HPO_4 0,5 M). L'absorbance à 412 nm est lue après 15 minutes et comparée à une gamme étalon préparée à partir de solutions de glutathion (standard de grade pharmaceutique), représentant ici l'unité « monomérique » des PC. Les concentrations de NPSH sont calculées en μg équivalent glutathion par gramme de MS. La masse de MS est obtenue à partir de la masse de MF ou de MSS et du pourcentage d'humidité mesuré par séchage à 25°C. Les concentrations en NPSH sont calculées selon l'équation 2.1 :

$$C_{\text{éq GSH}} = \frac{C_{\text{GSH}} \times V_{\text{extrait}}}{m_{\text{MS}}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où $C_{\text{éq GSH}}$ est la concentration massique en NPSH équivalent glutathion ($\mu\text{g}.\text{gms}^{-1}$), C_{GSH} la concentration calculée en glutathion à partir de la droite d'étalonnage et du facteur de dilution

de la préparation des échantillons (g.L^{-1}), V_{extrait} le volume de surnageant récupéré (mL) et m_{ms} la masse de cellules sèches (g).

Étude de la composition des extraits par UHPLC-UV

Afin d'obtenir plus de détails sur la composition des extraits cellulaires, ceux-ci sont analysés par chromatographie en phase liquide à ultra haute performance avec un détecteur UV (UHPLC-UV) en collaboration avec la société Twistaroma (<https://www.twistaroma.fr/>, analyses réalisées par Solène Dubs et Dr. Céline Leitao, Illkirch-Graffenstaden). Pour cette analyse, les extraits sont préparés selon le protocole présenté au paragraphe 2.4.2.a avec 0,1 g de cellules pour 2 mL de solution de SSA-DTPA. Les analyses ont été réalisées avec une colonne Kinetex® C18 2,6 μm , 150×4,6 mm (Phenomenex, Le Pecq, France). Le protocole est adapté de Özyürek *et al.* (2012) ^[12]. La phase mobile, délivrée à 1 mL.min^{-1} , consiste en un gradient de H_2O (0,1% acide formique) (A) et méthanol (B). Le gradient suivant a été utilisé : 0-2 min, 5-15% B ; 2-3 min, 15-25% B ; 3-4 min, 25-30% B ; 4-5 min, 30-50% B ; 5-10 min, 50% B ; 10-11 min, 50-5% B ; 11-20 min, 5% B. Le DTNB a été préparé à 0,25 mg.mL^{-1} dans 0,5% M- β -CD (méthyl- β -cyclodextrine) (masse/volume) dans un tampon phosphate 0,1 M à pH = 8. Le volume d'injection est 20 μL . La détection UV est réalisée à 205 nm et la détection de la réaction avec le DTNB est réalisée à 412 nm.

2.4.4. Fonctionnalisation des silices par les extraits NPSH

Pour la fonctionnalisation de la silice par les extraits NPSH, deux protocoles sont envisagés : (i) le greffage des extraits sur le matériau SBA-NH₂-glutaraldéhyde (obtenu lors de l'étape b du greffage présenté au paragraphe 2.3) ou (ii) l'imprégnation directe des extraits cellulaires sur la SBA-15 non greffée. Pour cela, les extraits sont préparés selon le protocole décrit au paragraphe 2.4.2.b. Le volume et le pH des extraits filtrés sont mesurés et le pH est ajusté à 5,9 avec une solution de K₂HPO₄ 2 M. Par la suite, les extraits sont ajoutés au matériau SBA-NH₂-glutaraldéhyde ou à la silice SBA-15 non greffée avec une masse de matériau de 0,1 g pour 30 mL d'extrait et laissés sous agitation 500 rpm 72 heures.

Les matériaux fonctionnalisés par les extraits cellulaires sont nommés SBA-LU-i pour l'imprégnation et SBA-LU-g pour le greffage. Le type d'extrait est identifié en ajoutant un T pour témoin et Cd pour ceux cultivés dans le CdCl₂ 100 μM .

Les extraits avant et après greffage sont dosés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, paragraphe 2.10) afin de vérifier que le cadmium présent dans le milieu de culture ne reste pas dans le matériau.

2.5. Synthèse de billes composites silice greffée – biopolymère

2.5.1. Matériau SBA-GSH-Alginate

La formation de billes d'alginate se fait par gélification ionotrope. Les quantités adaptées de matériau SBA-GSH et de solution d'alginate (2% massique) sont mises en contact et laissées sous agitation 200 rpm pendant 6 heures. La suspension est alors introduite goutte à

goutte dans une solution de 4% massique de chlorure de calcium sous agitation à 200 rpm à l'aide du montage présenté sur la figure 2.7.

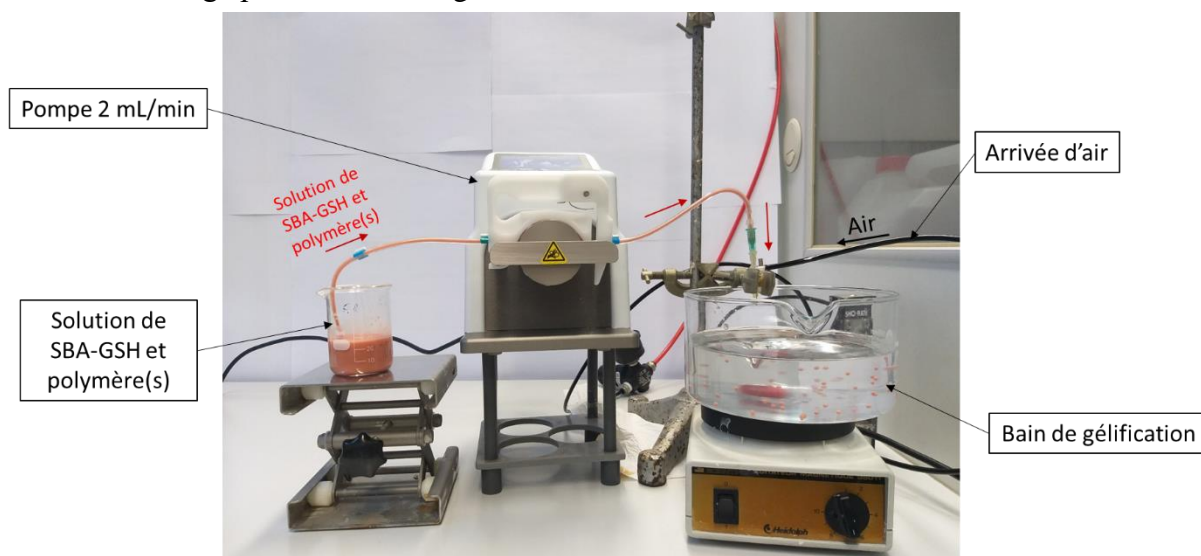


Figure 2.7 : Montage de formation des billes silice-biopolymère

La suspension est prélevée à travers un tube de diamètre interne 1,75 mm, à une vitesse de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et tombe dans le bain de CaCl_2 sous un léger flux d'air, ce qui permet d'obtenir des billes régulières de faible diamètre, adaptées aux colonnes utilisées pour l'étude en dynamique. Pour obtenir des billes de $2,3 \pm 0,3 \text{ mm}$ de diamètre, le réducteur de pression est réglé sur 1 bar et le rotamètre sur $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.5.2. Matériau SBA-GSH-Alginate-CMC

Deux sortes de matériaux hybrides ont été étudiés : une bille mixte Alginate-CMC contenant le matériau silicique SBA-GSH et une bille de SBA-GSH-CMC enrobée par l'alginate.

Billes SBA-GSH-Alginate-CMC

Ces billes sont synthétisées en utilisant le même montage (figure 2.7) et les mêmes conditions que pour les billes d'alginate. Les proportions adaptées de silice greffée, de solution d'alginate et de solution de CMC (2% massique pour chaque) sont mises en contact et laissées sous agitation pendant 6 heures, de manière à obtenir une suspension homogène. La gélification est également réalisée de manière ionotrope dans CaCl_2 , avec lequel la CMC présente moins d'affinité que l'alginate, mais qui permet de former des billes en s'affranchissant de l'utilisation d'un sel de fer ou d'aluminium, plus nocifs.

Billes SBA-GSH-CMC enrobées par l'alginate

La particularité de ces billes est la présence d'une couche extérieure d'alginate autour de la totalité de la poudre de silice, laissant alors uniquement l'alginate à la surface du matériau. Pour ces billes, la CMC est utilisée comme agent de viscosité, permettant d'obtenir une bille avec le matériau avant l'étape d'enrobage. Pour synthétiser ces billes, le matériau SBA-GSH est mis en suspension dans une solution contenant 1% massique de CMC et 2% massique de CaCl_2 . Les billes sont formées en utilisant le même montage et les mêmes conditions que

précédemment, à l'exception du flux d'air et tombent goutte à goutte dans une solution d'alginate à 0,4% massique, avec laquelle elles restent en contact 5 minutes sans agitation. Les billes sont ensuite égouttées et transvasées dans un bain de CaCl_2 à 4% massique, dans lequel elles restent 24 heures sans agitation.

2.5.3. Matériau SBA-GSH-Alginate-PVA

Le PVA est préalablement dissout à 80°C sous agitation. Les quantités nécessaires de solutions de PVA, d'alginate et de matériau SBA-GSH sont mises en contact et agitées pendant 6 heures pour obtenir une suspension homogène. Les billes sont formées en utilisant le montage de la figure 2.7, dans des conditions identiques et gélifient dans un bain contenant 2% massique de CaCl_2 et 4% massique d'acide borique.

2.6. Caractérisation des matériaux

Le principe de l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées est décrit dans l'annexe 2.

2.6.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Les silices mésoporeuses sont des matériaux amorphes. Bien que la diffraction de rayons X soit traditionnellement utilisée pour l'étude des propriétés cristallines des matériaux, l'organisation régulière des atomes à l'échelle mésoscopique entraîne l'observation de signaux de diffraction aux petits angles, permettant ainsi de déterminer le paramètre de maille a (en Å). Pour les réseaux hexagonaux, ce paramètre se calcule à l'aide de l'équation 2.2 ^[13]:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

où d_{100} est la distance entre deux plans réticulaires de la famille (100) en Å et a est le paramètre de maille en Å.

La figure 2.8 présente l'arrangement hexagonal des canaux de la silice ainsi que les relations entre les grandeurs a , d_{100} et le centre des pores ^[14].

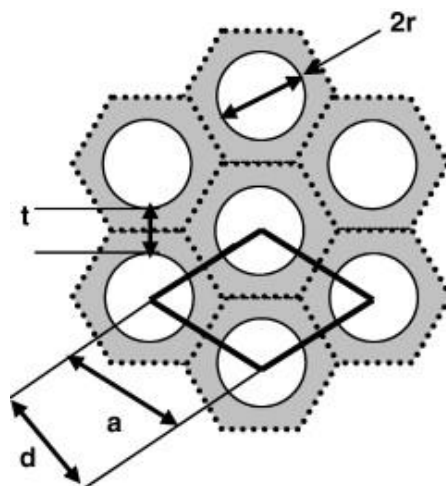


Figure 2.8 : Description géométrique des grandeurs caractéristiques dans l'arrangement hexagonal des canaux de la silice et relation entre eux ^[14]

Les analyses sont réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano sous configuration θ - θ avec un monochromateur aux cristaux de germanium. L'émission de rayons X résulte de l'impact d'électrons sur une anticathode au cuivre, en utilisant l'émission $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La fluorescence parasite est également éliminée. Les angles balayés vont de $0,5$ à $5^\circ 2\theta$ par pas de $0,02^\circ 2\theta$. Les échantillons de silice calcinée sont préparés sur une plaque de verre, recouverte d'une fine couche de matériau dispersée dans l'éthanol.

2.6.2. Détermination de la surface spécifique et des propriétés texturales des matériaux

Les caractéristiques texturales des silices greffées et non greffées, à savoir ici la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par adsorption et désorption de gaz à température fixée. Dans cette étude, il s'agira de diazote, adsorbable standard de l'IUPAC. L'analyse repose sur l'adsorption, par incréments réguliers de pression, de l'azote dans les pores du matériau maintenu à la température de l'azote liquide. Quatre étapes d'adsorption sont distinguées, selon l'évolution de la pression relative :

- Pour les pressions relatives $P/P_0 < 10^{-4}$: la quantité adsorbée suit la loi de Henry, l'adsorption se fait sur les sites les plus actifs.
- Pour les pressions relatives comprises entre $10^{-4} < P/P_0 < 10^{-1}$: la quantité adsorbée suit plus ou moins la loi de Dubinin, l'adsorption se fait dans les micropores de diamètre inférieur à quatre ou cinq fois la taille d'une molécule d'adsorbable. Il y a formation d'une couche mono-moléculaire dense.
- Pour les pressions $10^{-1} < P/P_0$: l'adsorption est multicouche, les mésopores les plus petits sont remplis par condensation capillaire et la loi de Kelvin permet de remonter à la taille des pores.
- Pour P/P_0 proche de 1 : il y a remplissage de tous les pores, le gaz se trouve dans un état proche de celui d'un liquide.

Pour toutes les analyses, le volume adsorbé est ramené aux conditions standards de température et pression (STP), à savoir 0°C et 760 mmHg. Le remplissage complet de la monocouche constitue une limite et engendre un point d'inflexion, visible sur l'isotherme, qui est le point de référence pour le calcul de surface spécifique. L'allure de l'isotherme, plus particulièrement le type d'isotherme et la présence d'hystérèse permettent de déterminer le type de porosité du matériau, ainsi que la forme et la disposition des mésopores. Les silices SBA-15 présentent deux types de pores, l'isotherme correspondante sera alors une combinaison des isothermes caractéristiques de ces deux porosités. Les isothermes sont classées en six catégories selon l'IUPAC. L'isotherme de type I correspond aux matériaux microporeux et l'isotherme de type IV aux matériaux mésoporeux avec condensation capillaire dans les mésopores. Ces deux types d'isotherme sont représentés sur la figure 2.9 ^[15].

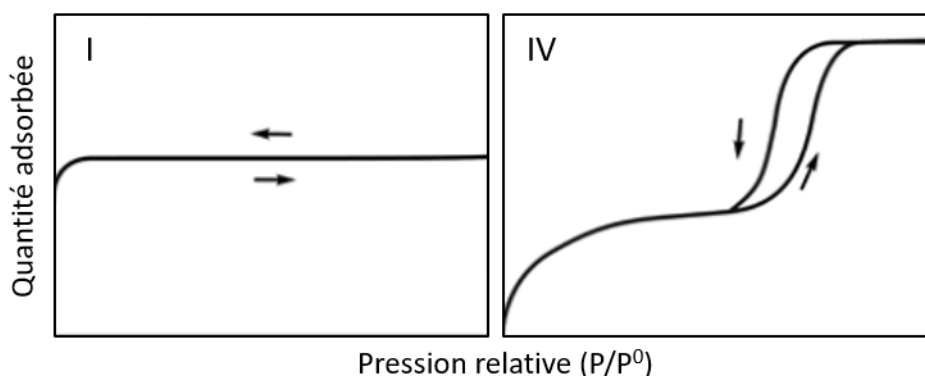


Figure 2.9 : Allure des isothermes de type I et IV selon l'IUPAC

Dans le cas de la silice SBA-15, la boucle d'hystérésis observée est due à la présence de condensation capillaire dans les mésopores et à l'irréversibilité de la désorption de l'azote de ceux-ci jusqu'à une pression relative de 0,2. L'augmentation du volume adsorbé est rapide pour les pressions relatives les plus faibles (adsorption sur la monocouche) et lors de la condensation capillaire dans les mésopores, avant d'atteindre un palier de saturation.

Les informations sur les caractéristiques texturales des matériaux sont obtenues par adsorption/désorption de N₂ à 77 K sur un appareil Micromeritics® Tristar 3000 sur des échantillons préalablement dégazés à 120°C pendant 6 heures. Les conditions de dégazage sont relativement douces pour éviter la dégradation du greffon et la déshydroxylation des groupements silanols présents à la surface du matériau.

La surface spécifique est calculée à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). Cette méthode de référence est applicable sur les pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35 et repose sur l'utilisation de plusieurs hypothèses ^[15]:

- La surface du solide est recouverte d'une monocouche statistique de molécules adsorbées servant de site d'adsorption pour les couches suivantes
- Il n'y a qu'un seul type de sites d'adsorption, homogènes et de même énergie
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées

- Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante
- L'enthalpie d'adsorption d'une molécule autre que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction.
- La vitesse d'évaporation de la couche n est égale à la vitesse de condensation de la couche $n-1$.

Ces hypothèses permettent de calculer la surface spécifique des matériaux avec l'équation BET ^[16]:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

où V est le volume (ou la quantité n) adsorbée à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP), V_m est le volume (ou la quantité n_m) adsorbée pour recouvrir la surface d'une monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP), P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température d'analyse, l'azote à 77 K dans ce cas. C est une constante sans dimension, caractéristique du modèle BET et image de l'interaction adsorbat/adsorbant, de la surface du matériau et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote.

La surface spécifique et la valeur de V_m peuvent alors être déduite à l'aide de l'équation 2.4 (dans les conditions STP) :

$$A_{BET} = n \times N_A \times \sigma = \frac{V_m \times N_A \times \sigma}{V_M} = 4,35 \times V_m \quad (\text{Eq. 2.4})$$

où A_{BET} est la surface spécifique du matériau ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), n le nombre de moles d'adsorbat contenues dans une monocouche, égal à V_m/V_M , $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, le nombre d'Avogadro, σ est la surface occupée par une molécule adsorbée de la monocouche (pour N_2 à 77 K $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ ^[17]), V_m est le volume de la monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP) et $V_M = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, le volume molaire dans les conditions STP.

La taille des pores est déterminée à l'aide de la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda), applicable pour des isothermes de type IV présentant des boucles d'hystérésis de type H1 ou H2 ^[15, 18]. Cette méthode repose également sur quelques hypothèses qui sont :

- L'équation de Kelvin peut être utilisée sur tout le domaine mésoporeux
- Il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les pores
- L'angle de contact gaz/surface est nul et le rayon de courbure du ménisque est uniquement contrôlé par la taille du pore et par sa forme
- Les pores sont des mésopores rigides de géométrie bien définie
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation et l'adsorption se produit de la même manière sur une surface plane que sur les mésopores.

La taille des pores est déterminée par analyse pas à pas de la branche de désorption, avec laquelle le calcul est considéré plus fiable car les conditions d'équilibre sont plus rapidement assurées que sur l'adsorption, très progressive. Le calcul est basé sur la détermination du

volume désorbé à chaque point de pression relative P/P_0 en considérant que le volume désorbé provient non seulement de la quantité de gaz condensé désorbé, mais aussi de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores précédemment vidés :

$$\Delta V_{\text{désorbé}} = V_{\text{condensation capillaire}} + \Delta t \times A_{\text{pore interne}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

avec V les volumes, A les aires et t l'épaisseur du film adsorbé défini dans le cas de pores cylindriques par la relation :

$$r_p = r_K + t \quad (\text{Eq. 2.6})$$

avec r_p le rayon du pore et r_K le rayon de Kelvin.

Le volume poreux total, considéré égal au volume adsorbé à l'état liquide dans les pores est déterminé par l'équation 2.7, pour $P/P_0 > 0,95$:

$$V_p = \frac{V \times \rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \times 10^{-3} \times V \quad (\text{Eq. 2.7})$$

avec V_p le volume d'azote adsorbé (volume poreux - $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ρ_{gaz} la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), ρ_{liquide} la masse volumique de l'azote à l'état liquide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et V le volume total d'azote gazeux adsorbé à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP).

2.6.3. Microscopies

Pour étudier la morphologie des matériaux, des techniques de microscopies telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) sont utilisées. La surface de l'échantillon est, comme le nom l'indique, balayée par un faisceau concentré d'électrons à haute énergie. Les interactions entre les électrons et la surface permettent d'obtenir des informations sur la morphologie et grâce au cliché de microscopie, sur la taille moyenne des particules. L'observation en microscopie électronique à balayage peut parfois être accompagnée de microanalyse élémentaire, appelée spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) qui permet d'obtenir des informations sur la composition à la surface. La microscopie électronique en transmission permet également la traversée de l'échantillon par le faisceau d'électrons.

Méthode expérimentale de la microscopie électronique à balayage

Les observations sont réalisées sur un appareil Zeiss Gemini SEM 500. Il possède un filament émetteur de champ thermique Schottky, source d'électrons très intense et cohérente, pour l'imagerie entre 0,1 et 30 kV ainsi que plusieurs détecteurs dont un détecteur de rayons X pour réaliser la microanalyse élémentaire.

Le détecteur Everhart-Thornley collecte les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés pour l'imagerie générale. La lentille comporte deux détecteurs SE-*in lense* d'électrons secondaires et BSE-*in lense* d'électrons rétrodiffusés, pour respectivement la très haute résolution et le contraste de composition chimique à faible distance. Les électrons rétrodiffusés sont également collectés par un détecteur rétractable à diode à cinq segments pour réaliser le contraste chimique. Enfin, il possède également un détecteur d'électrons transmis.

L'analyse chimique qualitative ou quantitative de la composition de la surface est réalisée grâce à un détecteur EDAX SDD de 30 mm², collectant les rayons X caractéristiques émis par la surface de l'échantillon.

Les échantillons sont préalablement déshydratés et soumis à une métallisation, rendant la surface conductrice. Celle-ci est réalisée par pulvérisation cathodique d'or. Les images présentées sont obtenues grâce aux signaux reçus par le détecteur d'électrons secondaires SE2 et le détecteur *in lense* BSE. Pour le MEB, les billes polymère-silice sont séchées par lyophilisation, ce qui permet de garder une structure plus proche de celle des billes humides.

Méthode expérimentale de la microscopie électronique en transmission

Les observations sont réalisées sur un appareil JEOL 2100F. Ce microscope est équipé d'une source à effet de champ de type Schottky ZrO/W(100), accélérant les électrons sous une tension de 200 kV, leur permettant alors de traverser l'échantillon. Une sonde de taille inférieure à 0,5 nm permet l'observation à ultra haute résolution des échantillons, ainsi que l'analyse chimique élémentaire et la cartographie de leur composition. Il est équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques, de deux caméras pour l'obtention d'images à haute résolution ou à faible grandissement, de deux détecteurs champ clair et HAADF (*High-angle annular dark-field imaging*) pour la microscopie électronique en transmission à balayage et d'un détecteur de 50 mm² pour la détection de rayons X et la microanalyse élémentaire. Avant analyse, une coupe de 30 à 50 nm de l'échantillon par ultramicrotomie (ATUMtone ultramicrotome) est réalisée, recueillie sur ruban adhésif pour analyse.

2.6.4. Analyse élémentaire CHNS et détermination des taux de greffage

1 mg de solide est pesé dans une nacelle en étain, auquel est ajouté 1 mg d'oxyde de vanadium (V) pour la quantification du soufre. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un analyseur élémentaire organique Thermo Fisher® Flash 2000. Le composé utilisé pour étalonner l'appareil est le standard certifié 2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène dit BBOT (C₂₆H₂₆N₂O₂S), de composition C (72,56%) ; H (6,11%) ; N (6,49%) ; S (7,4%) et O (7,41%). Pour ce travail, l'analyse porte sur les quantités d'azote et de soufre, les hétéroatomes caractéristiques des fonctions greffées, à savoir l'azote pour l'APTES et le soufre et l'azote pour le glutathion. La quantification est réalisée à deux étapes de la synthèse de l'adsorbant : après la silanisation par l'APTES sur le matériau SBA-NH₂ et sur le matériau SBA-GSH final. Cette analyse permet de calculer le rendement de la réaction de greffage à chaque étape et la quantité d'élément greffée.

Les quantités théoriques attendues pour les matériaux SBA-NH₂ et SBA-GSH sont présentées dans le tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Teneurs massiques attendues de C, H, N et S au sein des matériaux SBA-NH₂ et SBA-GSH

| Élément | %N | %C | %H | %S |
|---------------------|------|------|-----|-----|
| SBA-NH ₂ | 4,4 | 11,3 | 2,5 | 0 |
| SBA-GSH | 10,1 | 34,3 | 4,8 | 4,4 |

La quantité d'élément greffée est calculée à l'aide de l'équation 2.8:

$$\text{Quantité greffée (mmol.g}^{-1}\text{)} = \frac{\% \text{ élément}}{100 \times \text{masse molaire}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Le rendement du greffage est calculé à l'aide du ratio entre la quantité expérimentale obtenue pour un élément et la quantité théoriquement greffée de cet élément, en utilisant la quantité d'azote greffé pour le matériau SBA-NH₂ et la quantité de soufre pour le matériau SBA-GSH. Pour la seconde étape, à savoir après le greffage du groupement glutaraldéhyde-glutathion, la quantité théorique de soufre greffé est calculée en utilisant la quantité d'azote mesurée par cette même analyse CHNS pour le matériau SBA-NH₂.

2.6.5. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est utilisée dans la caractérisation de nombreux matériaux pour déterminer leur stabilité thermique mais également pour suivre les phénomènes de déshydratation, déshydroxylation, combustion, oxydation/réduction, décomposition ainsi que l'étude de réactions dans différentes atmosphères (Figure 2.10).

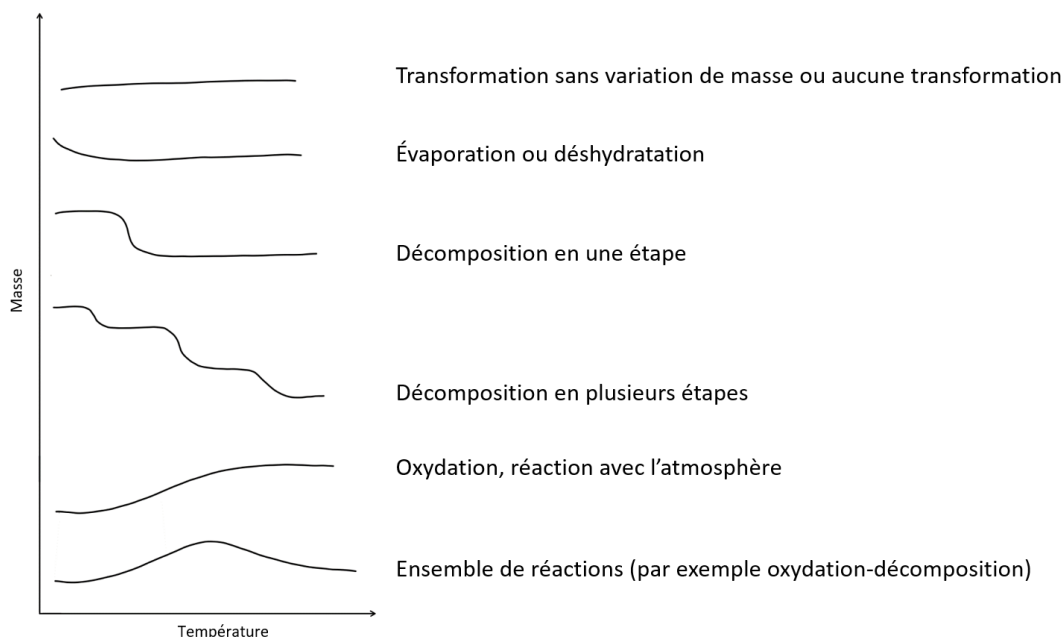


Figure 2.10: Allure des thermogrammes en ATG pour différents phénomènes

Dans le cas du matériau SBA-GSH, l'analyse thermogravimétrique est utilisée pour le suivi en température de la décomposition des greffons glutathion, glutaraldéhyde et APTES, le calcul des quantités greffées et le suivi de la stabilité thermique du matériau. L'analyse est réalisée sur un appareil Mettler Toledo TGA 2 STAR System entre 20 et 850°C par pas de 10°C/min.

Le taux de greffage d'APTES est calculé à l'aide des données thermogravimétriques et de l'équation 2.9 ^[19]:

$$\text{Quantité greffée (}\mu\text{g.mg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Quantité d'APTES greffé (}\mu\text{g)}}{\text{Masse totale de matériau (mg)}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Il est possible de calculer cette quantité par gramme de SiO₂. Pour cela, il faut utiliser le ratio $\frac{m_{\text{SBA-NH}_2}}{m_{\text{SBA-15}}}$. La quantité de fonctions amine par unité de surface est calculée à l'aide de la surface spécifique du matériau :

$$\text{Fonctions amine (par unité de surface)} = \frac{N_N}{S_{\text{BET}}} \times N_A \quad (\text{Eq. 2.10})$$

avec N_N la quantité d'azote (mmol.g⁻¹), S_{BET} la surface spécifique (nm²) et $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹, le nombre d'Avogadro.

Pour calculer la quantité de glutathion greffée, la contribution du glutaraldéhyde est préalablement estimée à l'aide de la quantité de carbone mesurée par analyse élémentaire CHNS.

2.6.6. Détermination du point isoélectrique par mesure de potentiel Zêta

Le point isoélectrique du matériau SBA-GSH est déterminé par mesure du potentiel Zêta à différentes valeurs de pH. Le pH au point isoélectrique pH_i correspond au pH pour lequel le potentiel Zêta s'annule. Les mesures sont réalisées sur l'analyseur de taille de particules et de potentiel Zêta AMERIGO (AMERIGO Particle Size & Zeta Potential Analyzer – Cordouan Technologies). 0,005% massique de SBA-GSH sont mis en suspension dans l'eau ultrapure (pour éviter les interférences ioniques) et le pH est ajusté à différentes valeurs comprises entre pH = 2 et 10 à l'aide de solutions de HNO₃ et NaOH 0,1 M. La température est maintenue à 25±1°C. L'appareil mesure la mobilité électrophorétique des particules (v_e) lorsque celles-ci sont placées dans un champ électrique et le potentiel Zêta (ζ) est calculé par le logiciel de l'appareil à l'aide de l'équation de Smoluchowski (Eq. 2.11) [20].

$$\zeta = \frac{\eta v_e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu (F.m⁻¹), η est la viscosité de la solution (P) et la mobilité électrophorétique v_e (m².V⁻¹.s⁻¹) est définie comme le rapport entre la vitesse électrophorétique et le champ électrique.

2.6.7. Étude des groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre infrarouge Bruker Vertex 70 de gamme spectrale 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution spectrale de 2 cm⁻¹ et une moyenne de 48 scans par mesure. Les échantillons sont préparés en mélangeant 1% massique de matériau adsorbant dans le bromure de potassium et sont ensuite broyés et pressés 1 minute à 48 tonnes pour former une pastille.

2.6.8. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Afin d'obtenir des informations sur la nature des atomes présents et leur environnement, des analyses XPS sont réalisées. Celles-ci permettent d'obtenir des informations sur les sites d'adsorption et sur le bon déroulement du greffage.

Les analyses sont réalisées sur le système Thermo-VGMultilab ESCA 3000, équipé d'une bi-source (Mg/Al) pour l'XPS. Il possède un faisceau d'ions de gravure à l'échelle atomique pour créer des profils de profondeur élémentaires de films minces ou de couches nanométriques. Le système est aussi équipé d'un réacteur pour des traitements *in situ* à pression atmosphérique et jusqu'à 600° C. Les mesures XPS sont réalisées dans un système à ultravide (pression $P = 5 \times 10^{-9}$ mbar) composé de plusieurs chambres interconnectées. La chambre d'analyse est équipée d'un analyseur d'électrons hémisphérique RESOLVE 120 MCD5 et d'une double anode Mg/Al. Les échantillons sont fixés sur les porte-échantillons en utilisant du ruban adhésif conducteur en carbone, à double face. Aucun traitement n'est appliqué sur l'échantillon avant ou pendant les mesures. Celles-ci sont réalisées en utilisant la longueur d'onde monochromatique $AlK\alpha$ à 1486,8 eV. Dans un premier temps, un spectre de « survol » balayant l'intégralité des énergies de liaison entre 0 et 1100 eV est réalisé. Celui-ci permet de déterminer quels éléments sont présents au sein de l'échantillon. Par la suite, des scans de haute résolution sont réalisés pour ces éléments. Les énergies de passage sont constantes au sein des analyses et respectivement fixées à 100 eV pour le spectre de « survol » et 20 eV pour les spectres de haute résolution. Dans ce dernier cas, lorsque l'intensité du pic est faible, l'énergie de passage peut être augmentée à 50 eV pour avoir un pic de meilleure intensité, en perdant toutefois en résolution. Ce sera le cas du soufre. L'analyse des données est réalisée avec le logiciel Casa XPS et l'erreur sur les énergies de liaison est estimée à $\pm 0,05$ eV.

2.7. Tests d'adsorption-désorption en mode « batch »

Les propriétés d'adsorption du matériau fonctionnalisé SBA-GSH ainsi que celles de la silice brute calcinée, pour comparaison, sont étudiées, dans un premier temps, dans un système « batch ». Plusieurs paramètres sont alors étudiés, tels que, l'influence du pH, de la force ionique, du milieu d'extraction, de la durée de stockage du matériau, la cinétique d'adsorption et pour finir, les isothermes d'adsorption du matériau sont réalisées. Pour chaque test, une quantité de 10 g.L⁻¹ d'adsorbant sec, sous agitation magnétique 500 rpm est utilisée. Pour les expériences réalisées avec les billes, celles-ci sont soumises à une agitation orbitale de 320 rpm afin de limiter les contraintes mécaniques sur les billes. La température de test est fixée à $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Les solutions d'ions métalliques sont préparées par dissolution des sels correspondants, répertoriés dans l'annexe 1 et exprimés en fonction de leur concentration en ion métallique (mol d'un métal donné.L⁻¹). Lorsque l'équilibre est atteint, les solides sont séparés par centrifugation à 13500 rpm pendant 10 minutes. Les concentrations en ions métalliques des surnageants sont déterminées par ICP-AES.

2.7.1. Étude de l'influence du pH

L'objectif de l'étude est la détermination du pH optimal pour l'adsorption de l'ion métallique considéré. Pour cela, des solutions d'ions métalliques de concentrations identiques mais de pH différents sont préparées. Afin de fixer la force ionique, les solutions d'ions métalliques sont préparées dans 0,1 M NaNO₃ et ajustées au pH désiré en utilisant des solutions d'acide nitrique et de soude à 0,1 M chacune. L'étude du pH est réalisée entre pH = 2 et une valeur proche mais inférieure au pH de précipitation de l'hydroxyde d'ion métallique afin de

s'assurer que la totalité des espèces non adsorbées restent en solution. L'incertitude de l'ensemble des mesures de pH de ces travaux est de $\pm 0,01$ unité de pH. Pour estimer les valeurs théoriques de ces pH de précipitation, le pH de début de précipitation est calculé à partir du produit de solubilité de l'hydroxyde métallique issu de la littérature et de la concentration initiale de l'ion métallique dans l'expérience, en utilisant l'équation 2.12 :

$$pH = 14 + \log \sqrt[n]{\frac{K_s}{[M^{n+}]}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

avec K_s le produit de solubilité de l'hydroxyde métallique et n la charge du cation.

Le tableau 2.3 reprend les différents pH de précipitation théoriques des hydroxydes métalliques des ions étudiés dans les conditions expérimentales de cette étude.

Tableau 2.3 : pH de précipitation des hydroxydes métalliques de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) dans les conditions d'études

| Ion | K_s M(OH) ₂ | Concentration initiale en ion métallique (mM) | pH _{th} de précipitation de l'hydroxyde |
|--------|--------------------------|---|--|
| Cd(II) | $7,2 \times 10^{-15}$ | 1,5 | 8,3 |
| Cu(II) | 2×10^{-20} | 1,5 | 5,5 |
| Pb(II) | $1,43 \times 10^{-20}$ | 5,3 | 5,2 |
| Zn(II) | 3×10^{-17} | 1,5 | 7,1 |

Ces valeurs de pH de précipitation seront affinées ultérieurement par tracé des diagrammes de spéciation dans les conditions exactes de l'expérience (paragraphe 4.1). Les autres paramètres sont fixes, le test est réalisé selon les conditions expérimentales présentées dans l'introduction du paragraphe 2.7.

2.7.2. Étude de l'influence de la force ionique et du milieu d'extraction

Les effluents industriels avant et après unités de traitement des eaux contiennent de multiples composés pouvant favoriser ou limiter l'adsorption de l'ion ciblé. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier l'influence de la présence d'ions secondaires potentiellement compétiteurs, soit en adsorption, soit par complexation ou chélation de l'ion ciblé, ainsi que l'influence de leur concentration. L'étude de l'influence de la concentration est réalisée par la mise en contact de solutions d'ions métalliques préparées dans différentes concentrations en NaNO₃ allant de 0 à 1 M. Pour l'étude de l'adsorption dans d'autres milieux, les solutions d'ions métalliques sont préparées en présence de sels (NaCl, CH₃COONa, Na₂(SO₄), Ca(NO₃)₂) et à partir du sel chloré de l'ion métallique.

Cette étude est réalisée uniquement pour le cadmium, selon les conditions décrites dans l'introduction du paragraphe 2.7. au pH optimal d'adsorption.

2.7.3. Étude de la stabilité temporelle de stockage du matériau

La stabilité du matériau greffé lors de son stockage est une caractéristique essentielle pour garantir les propriétés d'adsorption annoncées et l'application à plus grande échelle. En

effet, comme expliqué précédemment, les phytochélatines sont sensibles et peuvent se dégrader. Il en est de même pour le glutathion qui peut s'oxyder, perdant ainsi sa fonction thiol nécessaire à l'adsorption d'ions métalliques. Un suivi de la capacité d'adsorption en fonction de la durée de stockage est réalisé. Le matériau est conservé dans un récipient fermé à l'abri de l'humidité, sans considérations particulières pour la lumière. Pour le cadmium, ce suivi est réalisé à J3 après synthèse, J30, J83, J180, J363 et J556 et pour le plomb, à J3 après synthèse, J108, J363 et J556.

Les conditions de test sont les suivantes : 10 g.L⁻¹ d'adsorbant sont mis en contact avec une solution d'ion métallique à 4,5 mM dans 0,1 M NaNO₃, ajustée au pH optimal d'adsorption avec 0,1 M NaOH. Le tout est laissé sous une agitation à 500 rpm pendant 2 heures à 25 ± 1°C. Lorsque l'équilibre est atteint, les tubes de réaction sont centrifugés 10 min à 13500 rpm et les surnageants analysés par ICP-AES (paragraphe 2.10).

2.7.4. Étude de la stabilité du greffage

La stabilité du greffage sur une large gamme de pH est un paramètre important pour l'utilisation de l'adsorbant dans plusieurs effluents. Afin d'observer la stabilité du glutathion au sein du matériau, des suspensions de SBA-GSH (10 g.L⁻¹) dans NaNO₃ 0,1 M à différents pH compris entre 2 et 10 sont mises sous agitation à 400 rpm pendant 24 heures. Les échantillons sont ensuite centrifugés 10 minutes à 13500 rpm. La teneur en soufre solubilisé dans les surnageants est mesurée par ICP-AES (paragraphe 2.10) et comparée à la teneur mesurée au sein du matériau SBA-GSH avant mise en suspension.

2.7.5. Détermination de la quantité optimale d'adsorbant

La quantité d'adsorbant mise en contact avec la solution métallique peut avoir un impact sur les performances du matériau. Afin de vérifier si cette valeur de 10 g.L⁻¹ utilisée dans l'étude de pH est la plus adaptée, des tests d'adsorption contenant différentes teneurs en SBA-GSH allant de 2 g.L⁻¹ à 50 g.L⁻¹ sont réalisés avec Cd(II) et Pb(II) à leur pH d'adsorption maximale. Les autres paramètres (température, agitation, temps de contact et concentration initiale) restent inchangés par rapport à l'étude du paragraphe 2.7.3.

2.7.6. Cinétique d'adsorption

Les expériences sont réalisées dans les conditions présentées précédemment (concentration d'adsorbant de 10 g.L⁻¹, sous agitation 500 rpm à 25 ± 1°C). Les solutions d'ions métalliques sont également préparées dans 0,1 M NaNO₃. Toutefois, les échantillons ne sont pas centrifugés après le test comme pour les autres études. En effet, pour limiter les erreurs dues à l'utilisation de plusieurs tubes de réaction, l'expérience est réalisée dans un seul contenant, plus grand et des prélèvements sont réalisés aux temps souhaités, à l'aide de seringues et de filtres de 0,45 µm pour séparer l'adsorbant de la solution. L'agitation est arrêtée environ 30 secondes avant le prélèvement pour limiter les prélèvements de solide. Il est alors impératif de s'assurer que moins de 10% du volume total de solution soient prélevés au final, afin de limiter les effets de concentration en solide au cours de l'expérience.

Le suivi temporel de l'adsorption est réalisé entre la mise en contact du solide avec la solution d'ion métallique (t_0) et $t_0 + 180$ minutes (poudre) ou $t_0 + 360$ minutes avec un

prélèvement de contrôle à $t_0 + 24$ heures (billes). Plusieurs prélèvements sont réalisés à différents moments de cette gamme de temps, en fonction du matériau étudié et de la cinétique d'adsorption.

2.7.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont caractéristiques du phénomène d'adsorption au sein du matériau. Leur allure permet d'obtenir des informations sur l'affinité, sur les mécanismes et sur l'influence des composés précédemment adsorbés sur les sites d'adsorption. Les isothermes représentent la quantité d'éléments adsorbés à l'équilibre (par unité de masse d'adsorbant) en fonction de la concentration en ions métalliques restante en solution.

Pour l'obtention de l'isotherme d'adsorption, le matériau est mis en contact avec des solutions de différentes concentrations en ions métalliques, préparées dans 0,1 M NaNO_3 , selon les conditions mentionnées précédemment. Il est nécessaire de s'assurer que les concentrations les plus élevées en ions métalliques ne conduisent pas à la précipitation d'une partie du cation métallique en hydroxyde au pH d'étude. Pour vérifier cela, les solutions initiales sont analysées deux fois par ICP-AES : avec filtration à $0,2 \mu\text{m}$ et sans filtration. Si les concentrations obtenues sont différentes, il y a précipitation et la concentration choisie est trop élevée pour réaliser le tracé de l'isotherme. Ainsi les isothermes d'adsorption sont réalisées dans la gamme de concentrations initiales indiquée dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Gammes de concentrations étudiées pour les isothermes d'adsorption pour les quatre ions métalliques

| Ion | Concentration minimale (mM) | Concentration maximale (mM) |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|
| Cd(II) | 0,09 | 26,7 |
| Cu(II) | 1,57 | 32,1 |
| Pb(II) | 0,08 | 36,2 |
| Zn(II) | 0,66 | 26,5 |

2.7.8. Étude de la sélectivité

L'étude de la sélectivité est ici l'étude de l'adsorption d'un ion métallique A et de l'influence d'une quantité équimolaire d'un autre ion métallique B sur l'adsorption de A. Pour cela, des solutions contenant des quantités équimolaires d'au moins deux ions métalliques sont préparées. Ces expériences seront réalisées à deux concentrations différentes : 0,9 mM et 4,5 mM pour chaque ion. Il s'agit ici de limiter les effets dus à la non saturation du matériau et d'observer le comportement à différentes concentrations.

Toutes les solutions sont préparées dans 0,1 M de NaNO_3 et les expériences réalisées dans les conditions mentionnées précédemment.

Ainsi, la sélectivité a été étudiée entre Pb(II) et les ions suivants : Ag(I), As(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), Li(I), Mn(II), Ni(II), Sb(III) et Zn(II). De même, elle a été étudiée entre Cd(II) et Ag(I), Li(I) et Zn(II). Ces ions, classiquement présents dans les effluents sont sélectionnés pour représenter différents comportements (ions alcalins, métalloïdes, éléments de transition et donc à la fois des acides durs et mous). Pour le cadmium, le choix est réduit aux ions ne formant pas d'hydroxyde métallique insoluble au pH de travail.

2.7.9. Élimination d’ultra-traces

Comme mentionné précédemment, les types d’effluents ciblés pour l’utilisation de ce matériau sont les effluents en sortie de station de traitement des eaux, contenant des micropolluants métalliques. Il est donc indispensable de vérifier l’efficacité de l’adsorption d’ions métalliques en présence de plus faibles concentrations et ce en accord avec les directives et recommandations en vigueur. Le tableau 2.5 rappelle les concentrations maximales en ions que doivent contenir les rejets dans l’Union Européenne, ainsi que les normes de potabilité de l’eau, à savoir la concentration maximale autorisée pour chaque ion dans les eaux potables [21–23].

Tableau 2.5 : Normes Européennes sur les teneurs (mg.L^{-1}) en composés des ions métalliques de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) dans les rejets et l’eau potable – extrait du tableau 1.2

| Éléments | Directive UE 2010/75 (rejets) | Directive UE 2020/2184 (eau potable) | Recommandations OMS 2008 (eau potable) |
|---------------|----------------------------------|--|--|
| Cadmium total | 0,05 | 0,005 | 0,003 |
| Cuivre total | 0,5 | 2,0 | 2 |
| Plomb total | 0,2 | 0,01* | 0,01 |
| Zinc total | 1,5 | - | 15 (indicatif) |

* pour le Plomb, une limite de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ est visée pour le 12 juillet 2036

Les solutions d’ions métalliques sont préparées dans différents milieux : un milieu chargé en nitrate de sodium, $0,1 \text{ M NaNO}_3$, avec ou sans excès d’un ion métallique compétiteur et un milieu « réel », l’eau du puits du campus CNRS de Cronenbourg (Strasbourg), non potable, dont la composition sera détaillée ultérieurement. Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions que celles détaillées précédemment (concentration d’adsorbant de 10 g.L^{-1} , sous agitation 500 rpm à $25 \pm 1^\circ\text{C}$).

2.7.10. Recherche d’un éluant de désorption et étude des performances du matériau (cycles adsorption/désorption)

Dans un but de régénération et de réutilisation du matériau, ainsi que pour la récupération des ions métalliques adsorbés, il est nécessaire de trouver un éluant capable de désorber les ions capturés et ce, en utilisant le minimum d’éluant possible. Le système « batch » est plus adapté à une première étude pour la recherche de cet éluant.

Pour cela, une recherche bibliographique sur les différents éluants déjà étudiés pour l’élément ciblé, ainsi que sur les différents complexants et chélatants de cet ion permet de sélectionner jusqu’à une dizaine d’éluants différents à des concentrations différentes. Une expérience servant de référence est réalisée avec l’eau ultrapure comme éluant de désorption.

Le tableau 2.6 présente les éluants retenus pour la désorption de Cd(II) et Pb(II) [24–26]:

Tableau 2.6 : Liste des éluants retenus pour la désorption de Cd(II) et Pb(II) (cases cochées)

| Éluant | Acide chlorhydrique | Acide nitrique | Acide sulfurique | Citrate de sodium | EDTA (sel disodique) | Tartrate de sodium | Pyrophosphate de sodium |
|---------------|---------------------|----------------|------------------|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|
| Cd(II) | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Pb(II) | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ |

Il ne s'agit pas uniquement de pouvoir désorber les ions métalliques du matériau mais également de pouvoir réutiliser l'adsorbant. Il ne faut alors pas utiliser un éluant qui risque de dégrader les sites soufrés et entraîner la mise en solution de la silice. Pour cela, les expériences menées pour la recherche d'éluant se déroulent en trois étapes entre lesquelles l'adsorbant est lavé avec 10 mL d'eau ultrapure : une adsorption, une désorption et enfin, une seconde adsorption pour observer les effets de l'éluant sur les cycles suivants. Les temps de contact sont de 2 heures pour les phases d'adsorption et 24 heures pour la désorption. Les autres paramètres, (concentration en adsorbant, température et vitesse d'agitation) restent identiques à celles des expériences décrites précédemment. Les concentrations initiales sont de 4,5 mM pour le cadmium et 0,6 mM pour le plomb, dans NaNO₃.

Ensuite, les cycles d'adsorption-désorption en « batch » (SBA-GSH en poudre et billes) sont réalisés suivant le même protocole avec l'éluant présentant les meilleures propriétés. Seuls les temps de contact changent, après étude de la cinétique de désorption, ceux-ci sont réduits à 45 minutes par désorption.

2.7.11. Calcul des capacités d'adsorption et de désorption

La capacité d'adsorption **q** et le pourcentage adsorbé **%ADS** sont déterminés à l'aide des équations 2.13 et 2.14 respectivement :

$$q(\text{mmol. g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m_s} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$\% \text{ ADS} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.14})$$

avec **C₀** et **C_{eq}**, respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre en ion métallique (mg.L⁻¹) et **V** le volume de solution (L) et **m_s** la masse de matériau (mg).

Le pourcentage de désorption **% DES** est calculé à partir du ratio entre la quantité d'ion métallique et la quantité d'ion métallique restante au sein du matériau en considérant les cycles précédents :

$$\% \text{ DES} = 100 - \frac{\text{quantité d'ion métallique après désorption (mg.g}^{-1}\text{)}}{\text{quantité cumulée d'ion métallique (mg.g}^{-1}\text{)}} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

La quantité d'ion métallique par unité de masse est calculée à l'aide de l'équation 2.16 :

$$\text{Quantité de cadmium dans le matériau (mg.g}^{-1}\text{)} = V \times \frac{C_{\text{adsorbée}}}{m} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

avec **V** le volume de solution (L), **C_{adsorbée}** la concentration d'ion adsorbé (mg.L⁻¹), **m** la masse d'adsorbant (g).

Il est alors possible de calculer l'efficacité de régénération **% RE_i** au cycle *i* [24]:

$$\%RE_i = \frac{q_i}{q_1} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

avec **q₁** et **q_i**, respectivement les capacités d'adsorption au cycle 1 et au cycle *i* (mmol.g⁻¹).

Dans le cas d'expériences en présence de plusieurs ions, le coefficient de distribution **D_M** est calculé de la manière suivante :

$$D_M(\text{mg.L}^{-1}) = \frac{[M]_{\text{solide}}}{[M]_{\text{solution}}} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

où **[M]_{solide}** et **[M]_{solution}** représentent respectivement la concentration en ions métalliques adsorbés dans le matériau et libres en solution.

Avec cette grandeur il est possible de calculer la sélectivité **α** pour l'ion 1 avec l'équation 2.19 :

$$\alpha_{M1} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

avec **D_{M1}** et **D_{M2}** les coefficients de distribution des ions métalliques 1 et 2 respectivement dans des conditions spécifiées.

2.7.12. Tests d'adsorption des matériaux contenant les extraits cellulaires

Pour les lots fonctionnalisés avec les extraits cellulaires, les travaux sont différents de ce qui a été présenté dans les paragraphes précédents. Tout d'abord, il a fallu déterminer si les ligands contenus dans les cellules doivent être extraits de la matière fraîche, de la matière semi-sèche ou de la matière sèche. Par la suite, des tests d'adsorption du cadmium et l'étude de la sélectivité en mélange bi-élémentaire ont été réalisées. Ces tests comportent soit une adsorption, soit un cycle complet adsorption/désorption avec une seconde adsorption pour le suivi de la stabilité du matériau. Les conditions expérimentales des tests d'adsorption sont identiques à celles présentées en introduction du paragraphe 2.7 : mise en contact pendant au moins 5 heures d'une quantité de 10 g.L⁻¹ d'adsorbant sec dans une solution de nitrate métallique à 4,5 mM, sous agitation magnétique 500 rpm à 25 ± 1°C. Les expériences d'adsorption sont réalisées à pH = 7 pour le cadmium seul et à pH = 4 pour les autres éléments et les mélanges. À la fin du temps de contact, les solides sont séparés par centrifugation à 13500 rpm pour 10 minutes. Dans le cas où une désorption est réalisée, l'éluant est l'acide nitrique 0,01 M (pH = 2) et la mise en contact dure 16 heures. Les concentrations en ions métalliques des surnageants sont déterminées par ICP-AES (paragraphe 2.10).

2.8. Tests d'adsorption-désorption en mode dynamique

2.8.1. Système de colonne à lit fixe

Pour les tests d'adsorption en mode dynamique, des billes d'adsorbant sont utilisées. Le système est composé d'une colonne alimentée par une pompe, de diamètre interne 26 mm et de



Figure 2.11 : Système d'adsorption en colonne

hauteur de lit réglable, délimitée par deux filtres poreux. Cette colonne est placée dans un bac de rétention dans une enceinte thermostatée régulant la température à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La colonne est alimentée par de l'eau contenant un ou plusieurs ions métalliques, traversant la colonne de manière ascendante et collectée en sortie par un collecteur de fractions qui seront par la suite analysées par ICP-AES. L'ensemble du système est représenté sur la figure 2.11.

2.8.2. Protocole expérimental

Les conditions expérimentales fixées durant les tests d'adsorption/désorption sont répertoriées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption et de désorption en colonne

| | ADSORPTION | DÉSORPTION |
|--|----------------------|----------------------|
| Température ($^\circ\text{C}$) | $25,0 \pm 0,5$ | $25,0 \pm 0,5$ |
| Diamètre des billes (mm) | $2,3 \pm 0,3$ | $2,3 \pm 0,3$ |
| Débit d'entrée ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) | 0,5 | 1 |
| Hauteur initiale d'adsorbant (cm) | $7,5 \pm 0,3$ | $7,5 \pm 0,3$ |
| Volume initial de solution (L) | 5 | 1 |
| Milieu | H_2O | H_2O |
| Durée test (jours) | 7 | 1,4 |

Les tests en continu avec les billes hybrides biopolymère-silice greffée sont réalisés avec le matériau humide, il est alors nécessaire de mesurer son taux d'humidité pour pouvoir réaliser une comparaison avec les données obtenues en masse sèche. Ce taux est mesuré par pesée avant et après séchage d'une quantité de billes. Ceci est réalisé trois fois et le taux d'humidité du lot de billes correspond à la moyenne des taux d'humidité des trois pesées. La taille des billes est également un paramètre de haute importance. En effet, afin de limiter la formation de chemins préférentiels au sein du lit fixe, la taille des billes ne doit pas dépasser un dixième du diamètre interne de la colonne (2,6 cm). Les courbes de percée présentées dans les résultats tiennent compte du volume mort de la colonne. Les autres paramètres tels que la concentration initiale en ions métalliques ainsi que le pH d'alimentation sont déterminés arbitrairement en tenant compte des résultats obtenus lors des tests « batch ».

2.8.3. Études réalisées

Plusieurs propriétés seront étudiées avec les tests en continu, ce qui va permettre d'obtenir des informations sur l'utilisation du matériau en colonne, le nombre de cycles d'adsorption/désorption qu'il est possible de réaliser, la sélectivité et la résistance des billes. L'ensemble des tests est réalisé en utilisant des billes SBA-GSH-Alginate. Après avoir déterminé les débits et temps de collecte adaptés pour l'étude de l'adsorption en colonne, quatre cycles adsorption/désorption réalisés avec une solution de Cd(II) 1 mM, préparée à partir du nitrate de cadmium (II) ont été menés, en utilisant HNO_3 0,01 M + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M comme éluant de désorption. Par la suite, une étude avec un mélange équimolaire contenant Cd(II) + Pb(II) + Cu(II) pour une concentration totale de 1 mM, également préparé à partir des sels nitrates de ces éléments, est réalisée. Celle-ci comporte un cycle d'adsorption et un cycle de désorption. Pour comparer l'influence de l'ion de gélification de l'alginate, le même essai est réalisé en remplaçant le calcium par du baryum car celui-ci permet la formation de billes stables sur une plus large gamme de pH et moins sensible à des variations de taille [27, 28]. Par la suite, l'essai est réalisé à nouveau avec les billes gélifiées dans le calcium sur un mélange équimolaire Cd(II) + Cu(II) de concentration totale 1 mM, afin de savoir si le matériau est sélectif pour l'un des deux éléments.

2.8.4. Calcul des grandeurs de capacité et pourcentages d'adsorption et de désorption

Les tests en colonne conduisent à l'obtention de courbes de percée, représentant le profil de concentration en fonction du temps, dont l'allure générale est représentée en figure 2.12 [29]. Les profils de concentration sont habituellement représentés avec le rapport de la concentration en sortie de colonne sur la concentration initiale C/C_0 . La concentration en métaux varie en fonction du temps et de la position dans la colonne. Initialement, le transfert de masse se fait au début de la colonne où il y a le premier contact avec l'adsorbant. Mais, avec le temps, la partie initiale de la colonne est saturée et l'adsorption a lieu de manière ascendante (ou descendante) en accord avec la fluidodynamique de la colonne. La zone de transfert de masse (ZTM) est donc caractéristique du changement de la concentration. Sur les courbes de percée apparaissent donc trois points caractéristiques notables : la rupture à $C/C_0 = 0,05$ caractérisée par t_r , le temps de

rupture ou temps utile, la saturation du matériau à t_t où $C/C_0 \geq 0,95$ et la courbe de percée entre ces deux points.

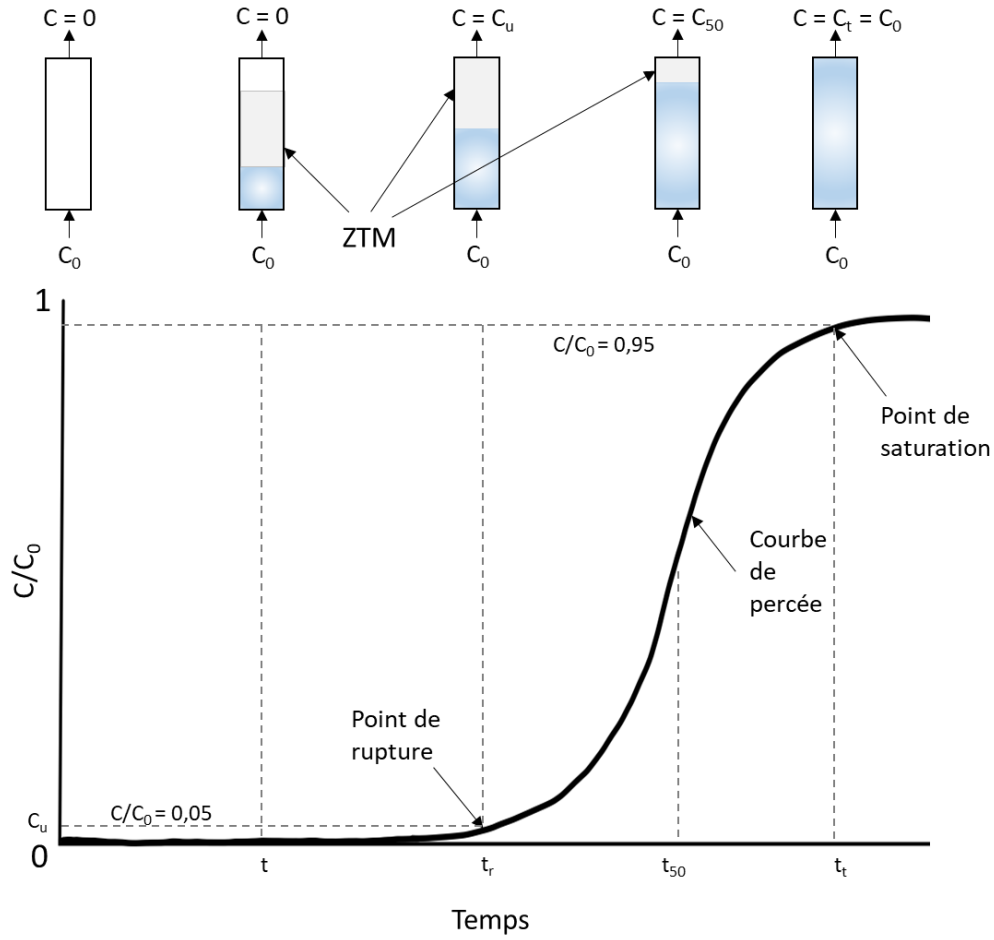


Figure 2.12 : Allure des courbes de percée et description des phénomènes associés (C_0 est la concentration initiale en ion métallique, C_u la concentration utile, C_{50} la concentration pour laquelle $C/C_0 = 0,5$ et C_t la concentration en sortie au point de saturation)

Figure adaptée de Treybal (1981) [29]

Avec le bilan de matière, il est possible de définir la capacité au point de rupture q_{utile} (mg.g^{-1}) par intégration de l'aire sous la courbe, selon l'équation 2.20 :

$$q_{utile} = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (\text{Eq. 2.20})$$

et la capacité totale q (mg.g^{-1}) :

$$q = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (\text{Eq. 2.21})$$

avec C_0 la concentration initiale en ion métallique (mg.L^{-1}), Q le débit (mL.min^{-1}), m la masse d'adsorbant sec (g) et C la concentration de métal en sortie de colonne au temps t (mg.L^{-1}).

La masse totale de cadmium m_{Cd} (mg) introduite dans la colonne est la suivante :

$$m_{Cd} = \frac{Q \times C_0 \times t_t}{1000} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

De la même manière, il est possible de calculer la masse de cadmium adsorbée m_{ads} (mg) par le matériau au sein de la colonne :

$$m_{ads} = \frac{Q \times C_0 \times t_t}{1000} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Le pourcentage adsorbé **%ADS** est alors calculé à partir du rapport entre ces deux valeurs :

$$\%ADS = \frac{m_{ads}}{m_{Cd}} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Pour les expériences de désorption, la quantité de cadmium désorbée m_{des} (mg) est calculée à l'aide de la relation 2.25 sur l'ensemble du temps de désorption :

$$m_{des} = \frac{Q}{1000} \times \int_0^t C_f dt \quad (\text{Eq. 2.25})$$

avec C_f la concentration en cadmium désorbée (mg.L^{-1}) et mesurée au temps t .

Le pourcentage désorbé **%DES** est alors défini par :

$$\%DES = \frac{m_{des}}{m_{ads}} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

Il est alors possible de calculer le facteur de concentration obtenu après désorption, qui correspond au rapport entre le volume de désorbant utilisé par rapport au volume de solution initiale traitée.

2.9. Modélisations

2.9.1. Modèle cinétique

Pour les études cinétiques en « batch », le choix s'est porté sur l'utilisation du modèle de Weber et Morris ou modèle de la diffusion intra particulaire ^[30]. Dans ce modèle, l'adsorption est la combinaison de la diffusion en surface et dans les pores et la cinétique d'adsorption dépend de trois étapes :

- Transport externe : diffusion de l'adsorbable dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant
- Diffusion interne : transport de l'adsorbant à l'intérieur des sites
- Atteinte de l'équilibre : adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Weber et Morris ont postulé que l'adsorption n'était non pas fonction du temps t mais de sa racine carrée et que l'étape considérée comme cinétiquement limitante était l'adsorption dans les pores ^[30]. Le modèle est alors décrit par l'équation 2.27, avec laquelle il est possible de déterminer la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire k_i (mmol.(kg min^{0.5})⁻¹) :

$$q = k_i \cdot t^{0.5} + C \quad (\text{Eq. 2.27})$$

dans laquelle q est la capacité d'adsorption (mmol.kg⁻¹) au temps t (min) et C une constante reflétant l'effet de la couche limite de diffusion.

Les différentes étapes sont identifiées et modélisées en utilisant la méthode multilinéaire proposée par Malash et El-Khaiary ^[31]. Celle-ci est proposée afin de réduire la subjectivité dans la séparation des différentes étapes en utilisant une régression linéaire par morceaux et des tests statistiques de régression.

Les traditionnels modèles du premier et du second ordre ne seront pas utilisés ici. Habituellement, les études cinétiques suivant le modèle du premier ordre sont attribuées à une adsorption dominée par la physisorption et les études cinétiques suivant le modèle du second ordre à une prédominance de la chimisorption ^[32]. Toutefois, ces modèles sont empiriques et manquent de signification physique ^[32].

2.9.2. Modélisation d'isothermes

Pour décrire les isothermes d'adsorption en « batch », trois modèles ont été utilisés : le modèle de Langmuir, le modèle de Langmuir bi-site et le modèle BET adapté à l'adsorption de liquides.

Le modèle de Langmuir, bien qu'originellement développé pour l'adsorption de gaz sur des solides est l'un des plus utilisés pour la modélisation d'isothermes d'adsorption en solution ^[33, 34]. Celui-ci considère que l'adsorption se fait sur une monocouche sur des sites d'adsorption bien localisés : il y a une seule « couche » de molécules adsorbées à la surface du matériau, la surface du matériau est homogène, tous les sites d'adsorption sont équivalents énergétiquement et il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées sur des sites voisins ^[35, 36]. L'isotherme de Langmuir obéit alors à l'équation 2.28 ^[34-36]:

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol.g⁻¹), q_m la capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mmol.g⁻¹), b la constante d'équilibre de Langmuir (L.mmol⁻¹) et C_{eq} la concentration d'adsorbable à l'équilibre en solution (mM). La constante d'équilibre de Langmuir, b , représente la tendance de l'adsorbable à s'adsorber sur les sites actifs en surface du matériau. Une plus grande valeur de b reflète alors une plus haute énergie d'adsorption ^[35].

Le facteur de séparation R_L , défini par Weber et Chakravorti peut également être calculé pour indiquer la nature et l'efficacité du procédé d'adsorption. R_L est calculé selon l'équation 2.29 ^[37]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

où C_0 est la concentration initiale en adsorbable (mM ou toute autre unité inverse de b). Si $0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable. Si $R_L > 1$, celle-ci n'est pas favorable, si $R_L = 1$ elle est linéaire et si $R_L = 0$, elle est irréversible ^[35–37].

Le modèle de Langmuir bi-site est une extension du modèle de Langmuir introduite pour la première fois par Graham en 1953 ^[38]. Celui-ci introduit dans l'équation du modèle de Langmuir (équation 2.28) un second terme correspondant à un second type de site d'adsorption, ce qui permet de s'affranchir alors partiellement de l'hypothèse d'un unique type de sites d'adsorption. L'équation 2.28 est alors transformée par l'ajout d'un second terme et devient l'équation 2.30 ^[38, 39]:

$$q_e = \frac{q_{m1}b_1C_{eq}}{1+b_1C_{eq}} + \frac{q_{m2}b_2C_{eq}}{1+b_2C_{eq}} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Dans cette équation, q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol.g⁻¹), q_m la capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mmol.g⁻¹), b la constante d'équilibre de Langmuir (L.mmol⁻¹) et C_{eq} la concentration d'adsorbable à l'équilibre en solution (mM). Les indices 1 et 2 font référence aux deux valeurs de q_m et b dépendant des deux sites d'adsorption de l'hypothèse du modèle.

Le modèle BET est également utilisé pour modéliser les isothermes d'adsorption dans ce travail. En réalité, le modèle de Langmuir est un cas particulier du modèle BET, plus général ^[40]. Initialement développé pour l'adsorption de gaz, c'est un modèle qui permet une bonne compréhension de la nature des phénomènes d'adsorption, prenant en compte l'adsorption multicouche. Les hypothèses du modèle BET ainsi que l'équation générale de celui-ci se trouvent dans le paragraphe 2.6.2. et ne seront alors pas présentés à nouveau. Toutefois, l'équation du modèle BET pour l'adsorption de solution aqueuses est légèrement différente de l'équation BET. Il est en effet impossible de simplement remplacer les termes de pression par leurs équivalents en concentration, les phénomènes physiques sous-jacents n'étant pas représentés de manière appropriée ^[40]. En effet, l'hypothèse d'une enthalpie d'adsorption dans les couches supérieures égale à l'enthalpie de liquéfaction ne peut être appliquée en solution. Ebadi *et al.* (2009) ont énoncé la forme suivante (Eq. 2.31) pour l'utilisation du modèle BET dans les milieux solide-liquide. Celle-ci introduit un terme K_{BET} pour décrire l'adsorption dans les couches supérieures, différent de K_u , pour pouvoir adapter le modèle ^[40].

$$q_e = \frac{q_{BET}K_{BET}C_{eq}}{(1 - K_uC_{eq})(1 - K_uC_{eq} + K_{BET}C_{eq})} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol.g⁻¹), q_{BET} la capacité maximale d'adsorption BET (mmol.g⁻¹), K_{BET} la constante d'équilibre BET pour l'adsorption sur la première couche (L.mmol⁻¹), K_u la constante d'équilibre BET pour l'adsorption sur les couches supérieures (L.mmol⁻¹) et C_{eq} la concentration d'adsorbable restante en solution à l'équilibre (mM).

De nombreuses modifications des modèles classiques (Langmuir, Freundlich, etc.) ainsi que des modèles « maison » émergent également de la littérature. Ceux-ci pourraient se présenter comme de meilleures alternatives, surtout pour la modélisation d'isothermes aux formes peu classiques, comme les isothermes en S. Cependant, ils s'appuient malheureusement sur trop de paramètres empiriques pour obtenir une quelconque information sur le phénomène d'adsorption ^[41]. Quoi qu'il en soit, les modélisations cinétiques et les modélisations d'isothermes d'adsorption doivent toujours être utilisées avec précaution et ne devraient jamais servir d'unique base pour expliquer les phénomènes d'adsorption.

2.10. Analyses ICP-AES

Dispositif expérimental ICP-AES

Les mesures sont réalisées sur un appareil Varian 720-ES dont le principe de fonctionnement est décrit en annexe 2.

Les échantillons sont préalablement dilués avant analyse, pour obtenir une concentration et un volume adéquats. Ces dilutions ainsi que les solutions étalons sont préparées dans 1% d'acide nitrique de grade analytique et dans une reproduction de la matrice de travail, pour s'affranchir des effets de celle-ci. Par exemple, pour une série de solutions d'ions métalliques préparées dans 0,1 M NaNO₃ et diluées 100 fois, les solutions étalons contiendront alors 1 mM de nitrate de sodium. Dans le cas de facteurs de dilutions différents au sein d'une même analyse, la concentration de NaNO₃ à ajouter est celle de l'échantillon le moins dilué. La stabilité du signal est vérifiée par analyse, tous les 15 échantillons, d'une solution étalon de concentration connue. Les limites de détection et de quantification sont calculées à partir du rapport entre l'écart type de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite d'étalonnage. Ainsi, la limite de détection est de trois fois ce rapport et la limite de quantification est dix fois ce rapport.

Analyse des teneurs en soufre du matériau

Afin de comparer et valider les résultats obtenus par analyse élémentaire CHNS, les teneurs en soufre de certains échantillons sont également déterminées par ICP-AES. Avant analyse, les échantillons sont minéralisés 30 minutes à 185°C par chauffage microondes dans des réacteurs en Téflon fermés dans lesquels 1 mL d'eau, 2 mL d'acide chlorhydrique 37% et 1 mL d'acide nitrique 70% sont ajoutés. Le minéralisat est ensuite filtré à 0,45 µm, dilué dans H₂O avec 1% HNO₃ et analysé par ICP-AES.

Analyse des teneurs en ions métalliques

Pour chaque expérience d'adsorption, les solutions initiales et les surnageants récupérés après la centrifugation sont analysés par ICP-AES selon la méthode détaillée précédemment. Pour chaque élément, au minimum deux longueurs d'onde d'analyse sont choisies, de manière à valider les résultats, à obtenir un étalonnage acceptable sur la gamme de concentrations étudiée (coefficient de corrélation supérieur à 0,999 et limite de quantification acceptable) mais aussi pour limiter les interférences avec d'autres éléments présents dans le milieu. Les

incertitudes maximales sur les concentrations sont de 5%. L'ensemble des résultats est présenté sans spéciation, en tant que teneur totale en élément ciblé.

2.11. Analyses ICP-MS

L'analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est utilisée occasionnellement, pour l'analyse de très faibles concentrations en ions métalliques, inférieures à la limite de quantification de l'ICP-AES (annexe 2). Les analyses sont réalisées sur les appareils Agilent 7500ce puis Agilent 7700 équipés de spectromètres de masse quadripolaires en mode *no gas*.

La préparation des échantillons diffère légèrement de celle de l'analyse par ICP-AES. En effet, en plus de la reconstitution de matrice et de l'acidification de l'élément à analyser, un étalon interne, l'indium (^{115}In) est ajouté, à une concentration de 10 ppb. Les limites de détection et de quantification sont calculées de la même manière que pour l'ICP-AES et les incertitudes sur les concentrations sont également de 5% au maximum.

2.12. Calorimétrie de titrage isotherme (ITC)

L'étude thermodynamique des phénomènes d'adsorption est réalisée par calorimétrie de titrage isotherme, dont le principe et l'état de l'art de son application en milieu biphasique solide-liquide ont été présentés dans l'annexe 2 et le chapitre I.

2.12.1. Calorimètre

L'enthalpie différentielle molaire d'adsorption des différents ions métalliques sur les silices SBA-GSH et SBA-15 est mesurée sur un microcalorimètre TAM (Thermal Activity Monitor - Thermometric) 2277. Avant chaque expérience, le microcalorimètre est systématiquement calibré par deux types de méthodes : statique et dynamique. La calibration statique permet, à partir d'une résistance électrique connue située dans la cellule de mesure, d'étalonner l'appareil en quantité de chaleur. Le calibrage dynamique est programmé avant le début des injections et est basé sur le traitement mathématique du pic de chaleur mesuré. Avant chaque série de mesures, la bonne réponse de l'appareil est vérifiée par la détermination de l'enthalpie de complexation de Rb(I) avec l'éther couronne 18C6 dans le méthanol ^[42].

2.12.2. Étude mono-élémentaire

L'enthalpie d'adsorption sur les matériaux SBA-15 et SBA-GSH est mesurée à $\text{pH} = 4$ pour les ions Cd(II) , Cu(II) et Pb(II) et à $\text{pH} = 7$ pour Cd(II) . Les mesures calorimétriques sont réalisées à 25°C , température des tests d'adsorption en « batch ». Une masse de matériau de 8 mg est mise en suspension dans 0,8 mL de NaNO_3 0,1 M pour reproduire les conditions expérimentales des tests d'adsorption (10 g.L^{-1}). L'ampoule en verre de 1 mL contenant la suspension est agitée avec une hélice en or pour maintenir celle-ci homogène et placée dans le calorimètre avec un temps d'équilibre de 2 heures avant la première injection. 25 injections de 10 μL de solutions de nitrate d'ion métallique sont réalisées à la vitesse de $1 \mu\text{L.s}^{-1}$. Les concentrations sont de 20 mM en ions métalliques. Le temps de retour à l'équilibre entre deux

injections est fixé à 45 minutes. Les variations d'enthalpie sont corrigées de l'effet de dilution et des effets non chimiques (i) en injectant une solution de NaNO_3 0,1 M dans la suspension de silice à 10 g.L^{-1} et (ii) en injectant la solution d'ions métalliques dans l'ampoule contenant une solution de NaNO_3 0,1 M sans silice. Chaque titrage est répété entre 2 et 5 fois afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

2.12.3. Étude bi-élémentaire

Dans le cas des études en milieu bi-élémentaire, les solutions préparées sont des solutions équimolaires contenant Pb(II) ainsi qu'un autre ion métallique qui peut être soit Cd(II), soit Cu(II). Les tests sont réalisés uniquement sur le matériau SBA-GSH à $\text{pH} = 4$. Les autres conditions expérimentales précédemment énoncées pour les systèmes mono-élémentaires restent identiques.

2.12.4. Calcul d'enthalpie

Lors de chaque injection, une fraction seulement des molécules est adsorbée, l'autre reste en solution en accord avec l'isotherme d'adsorption d'un métal donné. L'équation de l'isotherme d'adsorption est alors $q=f(C_{\text{eq}})$ (Eq. 2.42). Pour obtenir l'effet enthalpique issu uniquement du processus d'adsorption, il est nécessaire de soustraire la contribution enthalpique relative à la dilution de l'effet total. Les enthalpies différentielles molaires d'adsorption sont déterminées à l'aide des isothermes d'adsorption. L'intégralité des formules présentées par la suite sont extraites des travaux de J. Zajac (2013) et de Prelot *et al.* (2018) ^[43, 44].

Calcul de l'enthalpie molaire de dilution

Les expériences de dilutions sont réalisées de deux manières, mais seule la contribution due à l'injection de la solution d'ions métalliques dans l'ampoule contenant uniquement le solvant est considérée ici, l'autre ne donnant pas de pics d'intensité supérieur au bruit de fond résiduel. Le nombre total de moles de soluté n_i injectées à l'injection i est donné par l'équation 2.32 :

$$n_i = \left(\frac{C_0 \times d}{C_0 \times M_M + 1000} \right) \times \sum t_i \quad (\text{Eq. 2.32})$$

dans laquelle C_0 est la molalité initiale de la solution injectée (mol.kg^{-1}), d est le débit massique d'injection (g.min^{-1}), M_M est la masse molaire de l'ion métallique étudié et t_i le temps d'injection à l' i -ème injection.

À l'équilibre, la molalité $C_{e,i}$ et l'enthalpie différentielle molaire de dilution $\Delta_{\text{dil}}h(i)$ correspondant à l' i -ème injection sont définies par :

$$C_{e,i} = \frac{1000 \times n_i}{m_0 + \left(1000 \times \frac{n_i}{C_0} \right)} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

$$\Delta_{\text{dil}}h(i) = \frac{A_i \times K}{k \times t_i} \quad (\text{Eq. 2.34})$$

dans laquelle k est défini par :

$$k = \frac{C_0 \times d}{C_0 \times M_M + 1000} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

Dans ces équations m_0 est la masse de solvant dans la cellule (g), A_i est l'aire du pic de l'injection i et K la constante d'étalonnage (J.unité d'aire⁻¹). $C_{e,i}$ est alors en mol.kg⁻¹ et $\Delta_{dil}h(i)$ en J.mol⁻¹.

L'enthalpie de dilution $\Delta_{dil}H$ à l'injection i est alors égale au produit du nombre de moles de soluté injectées et de cette enthalpie différentielle (Eq. 2.36). $\Delta_{dil}H_{cum}$ peut être déterminée en ajoutant les effets des j injections successives de l'expérience de dilution (Eq. 2.37).

$$\Delta_{dil}H(i) = n_i \times \Delta_{dil}h(i) \quad (\text{Eq. 2.36})$$

$$\Delta_{dil}H_{cum} = n_M^{inj} \times j \times \left(\Phi_H(m_M^j) - \Phi_H(m_M^0) \right) \quad (\text{Eq. 2.37})$$

où n^{inj} est la quantité de soluté injectée par injection, j le nombre d'injections, $\Phi_H(m)$ est l'enthalpie molale apparente du soluté de molalité m , avec m^0 la molalité de la solution mère. Dans le cas des systèmes contenant deux ions métalliques, un second terme identique est ajouté à l'équation 2.37 pour le second métal.

Calcul de la quantité adsorbée après chaque injection

La masse de solution mère $d \times t$ injectée pendant un temps t contient :

$$N_{inj} = \frac{C_0 \times d \times t}{(C_0 \times M_M + 1000)} \text{ moles de soluté} \quad (\text{Eq. 2.38})$$

Dans la cellule se trouve une masse de solvant :

$$m_{solv} = m_0 + d \times t - N_{inj} \times M_M \quad (\text{Eq. 2.39})$$

et dans le surnageant, le nombre de moles de soluté est donné par :

$$N_{sol} = C_e \times (m_{solv}) \times 10^{-3} \quad (\text{Eq. 2.40})$$

D'après la loi de conservation de la matière, le nombre de moles de soluté injecté correspond à la somme du nombre de moles d'ion métallique adsorbés par unité de masse d'adsorbant ($q \times m_s$) et du nombre de moles dans le surnageant (N_{sol}) :

$$N_{inj} = q \times m_s + N_{sol} \quad (\text{Eq. 2.41})$$

La quantité adsorbée q est alors, pour chaque t donné, une fonction affine de la concentration à l'équilibre $q = f(C_e)$ traduite par l'équation 2.42. Pour chaque injection peuvent alors être tracées des droites issues de l'équation 2.42 qui passent par les points caractéristiques de deux situations limites :

- L'adsorption est totale : $C_e = 0 \text{ mol.kg}^{-1}$
- L'adsorption est nulle : $q = 0 \text{ mol.g}^{-1}$

La distribution entre les molécules adsorbées et les molécules restantes en solution est déterminée par le point d'intersection entre ces droites et l'isotherme d'adsorption de l'ion considéré. Cela permet de déterminer pour chaque injection les valeurs de capacité d'adsorption $q(t)$ et de concentration à l'équilibre $C_e(t)$ réelles. La figure 2.13 représente cette étape de calcul.

$$q = \frac{\frac{C_0 \times d \times t}{(C_0 \times M_M + 1000)} - C_e \times \left(m_0 + d \times t - \frac{C_0 \times M_M \times d \times t}{(C_0 \times M_M + 1000)} \right) \times 10^{-3}}{m_s} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

Dans l'intégralité de ces équations, les paramètres suivants ont été définis :

m_0 est la masse de solvant dans l'ampoule (g), m_s est la masse de solide dans l'ampoule (g), C_0 la concentration initiale de la solution mère (mol.kg^{-1}), d le débit massique d'injection (g.min^{-1}), q la quantité adsorbée sur le solide (mol.g^{-1}), C_e la concentration à l'équilibre de la solution (mol.kg^{-1}), t le temps d'injection (min), M_M la masse molaire de l'ion métallique considéré (g.mol^{-1}), N_{inj} le nombre de moles d'ion métallique injectées (mol), m_{solv} la masse de solvant dans la cellule (g) et N_{sol} le nombre de moles de soluté dans le surnageant (mol).

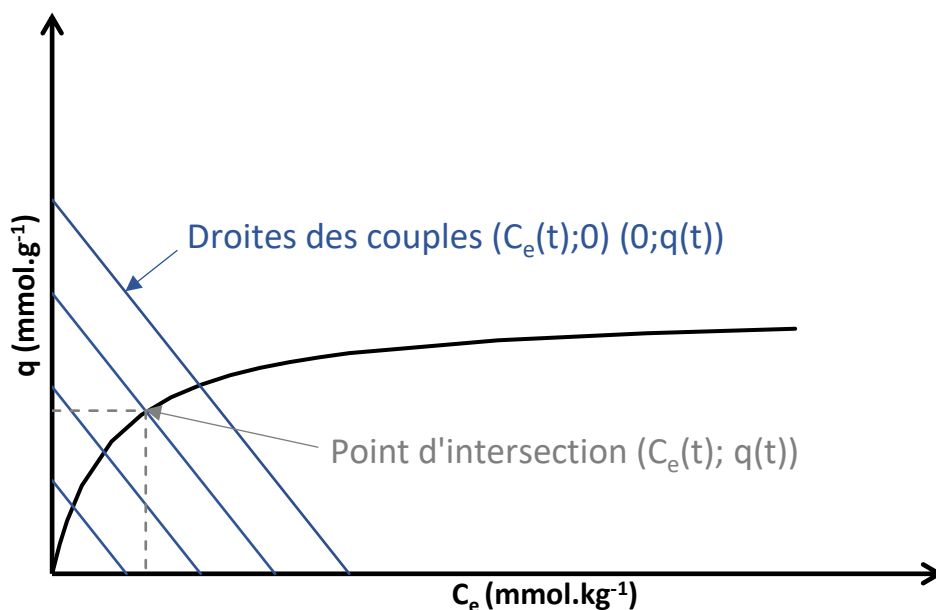


Figure 2.13 : Détermination des concentrations à l'équilibre et quantités adsorbées réelles de chaque injection à partir de l'isotherme d'adsorption

Calcul de l'enthalpie d'adsorption

Le passage de l'état initial à l'état final est accompagné d'une variation d'enthalpie $\Delta_{exp}H$ qui est la somme des contributions de l'enthalpie d'adsorption $\Delta_{ads}H$ et de l'enthalpie de dilution $\Delta_{dil}H$:

$$\Delta_{exp}H = H_f - H_i = \Delta_{dil}H + \Delta_{ads}H \quad (\text{Eq. 2.43})$$

À l'état initial l'enthalpie H_i est la somme de l'enthalpie de la solution injectée (solvant et soluté) et l'enthalpie de la solution initiale (solide + solvant). À l'état final, l'enthalpie H_f est la somme de l'enthalpie de la solution en équilibre (solvant + soluté), de l'enthalpie du solide, de l'enthalpie du soluté en phase adsorbée et de l'enthalpie du solvant non déplacé en phase adsorbée. La variation d'enthalpie du solide est négligée.

La variation d'enthalpie à l'injection i est donnée par l'équation 2.44:

$$\Delta_{inj}H_i = m_s \times S \times [H_{SL}^S(m^i) - H_{SL}^S(m^{i-1})] - \Delta_a n^i \times \Phi_H(m^i) + \Delta_a n^{i-1} \times \Phi_H(m^{i-1}) + n^{inj} \times [i \times \Phi_H(m^i) - (i-1) \times \Phi_H(m^{i-1}) - \Phi_H(m^0)] \quad (\text{Eq. 2.44})$$

avec m_s la masse de solide dans l'ampoule, S sa surface spécifique, $H_{SL}^S(m)$ est l'enthalpie interfaciale solide-liquide à l'équilibre pour une solution de molalité m . Le terme final correspond au changement d'enthalpie de la dilution, dont les paramètres sont présentés avec l'équation 2.37.

Pour les j injections, les effets d'enthalpie peuvent alors être sommés pour obtenir la variation d'enthalpie cumulative :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^j \Delta_{inj}H_i &= m_s \times S \times [H_{SL}^S(m^j) - H_{SS}^S] - \Delta_a n^j \times \Phi_H(m^j) + n_2^{inj} \times j \\ &\quad \times (\Phi_H(m^j) - \Phi_H(m^0)) \\ &= m_s \times S \times [H_{SL}^S(m^j) - H_{SS}^S] - \Delta_a n^j \times \Phi_H(m^j) + \Delta_{dil}H_{cum}(m^j) \quad (\text{Eq. 2.45}) \end{aligned}$$

avec H_{SS}^S l'enthalpie interfaciale solide-solvant, $\Delta_{dil}H_{cum}(m^j)$ est défini par l'équation 2.39. L'enthalpie de déplacement accompagnant l'adsorption $\Delta_{dpl}H_{cum}$ correspond au passage de $\Delta_a n^j$ moles d'ion métallique à la molalité à l'équilibre m^j . En tenant compte de la quantité réellement adsorbée déterminée précédemment (équations 2.38 à 2.44), $\Delta_a n^j$ est défini par :

$$\Delta_a n^j = \Delta_a n(0 \rightarrow m^j) = j \times n^{inj} - \frac{m_2^j}{10^3} \left(m_{solv} + j \times n^{inj} \times \frac{10^3}{m^0} \right) \quad (\text{Eq. 2.46})$$

Pratiquement, l'enthalpie d'adsorption cumulée $\Delta_{ads}H_{cum}$ par unité de masse de l'adsorbant est calculée en sommant les variations d'enthalpie de chaque injection. L'enthalpie molaire d'adsorption est calculée à faible couverture de surface à partir de la pente de la courbe représentant $\Delta_{ads}H_{cum}$ ($J.g^{-1}$) en fonction de la quantité adsorbée q ($mmol.g^{-1}$). $\Delta_{ads}H_{cum}$ est évaluée avec une précision de $\pm 2 J.g^{-1}$ et le calcul de la pente est réalisé dans une zone de capacités d'adsorption où la précision sur l'enthalpie est de $\pm 1 J.g^{-1}$. Les résultats sont donnés avec une incertitude de maximum 10%.

Traitement des systèmes bi-élémentaires

Les systèmes titrés par les mélanges bi-élémentaires sont traités indépendamment, élément par élément. Les courbes présentées sont tracées en extrapolant l'adsorption totale des deux métaux comme la somme des adsorptions calculées individuellement et les concentrations totales initiales et à l'équilibre comme la somme des concentrations individuelles.

2.13. Références du chapitre II

- [1] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, **1998**, 279 (5350), 548–552.
- [2] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120 (24), 6024–6036.
- [3] Mureşeanu, M.; Cioatera, N.; Trandafir, I.; Georgescu, I.; Fajula, F.; Galarneau, A. Selective Cu²⁺ Adsorption and Recovery from Contaminated Water Using Mesoporous Hybrid Silica Bio-Adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 146 (1), 141–150.
- [4] Murashige, T.; Skoog, F. A Revised Medium for Rapid Growth and Bio Assays with Tobacco Tissue Cultures. *Physiologia Plantarum*, **1962**, 15 (3), 473–497.
- [5] Gomes da Cunha, A. C.; Fernandes Ferreira, M. Somatic Embryogenesis, Organogenesis and Callus Growth Kinetics of Flax. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, **1996**, 47 (1), 1–8.
- [6] De Vos, C. H. R.; Vonk, M. J.; Vooijs, R.; Schat, H. Glutathione Depletion Due to Copper-Induced Phytochelatins Causes Oxidative Stress in Silene Cucubalus. *Plant Physiology*, **1992**, 98 (3), 853–858.
- [7] Astrup, T.; Birch-Andersen, A. Fractional Precipitation of Serum Proteins. *Nature*, **1947**, 160 (4071), 637–637.
- [8] Sun, Q.; Wang, X. R.; Ding, S. M.; Yuan, X. F. Effects of Exogenous Organic Chelators on Phytochelatins Production and Its Relationship with Cadmium Toxicity in Wheat (*Triticum Aestivum* L.) under Cadmium Stress. *Chemosphere*, **2005**, 60 (1), 22–31.
- [9] Ellman, G. L. Tissue Sulfhydryl Groups. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1959**, 82 (1), 70–77.
- [10] Riddles, P. W.; Blakeley, R. L.; Zerner, B. Ellman's Reagent: 5,5'-Dithiobis(2-Nitrobenzoic Acid)—a Reexamination. *Analytical Biochemistry*, **1979**, 94 (1), 75–81.
- [11] Luo, Y.; Matejic, T.; Ng, C.-K.; Nunnally, B.; Porter, T.; Raso, S.; Rouse, J.; Shang, T.; Steckert, J. 8 - Characterization and Analysis of Biopharmaceutical Proteins. In *Separation Science and Technology*; Ahuja, S., Scypinski, S., Eds.; Handbook of Modern Pharmaceutical Analysis; Academic Press, 2011; Vol. 10, pp 283–359.
- [12] Özyürek, M.; Baki, S.; Güngör, N.; Çelik, S. E.; Güçlü, K.; Apak, R. Determination of Biothiols by a Novel On-Line HPLC-DTNB Assay with Post-Column Detection. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 750, 173–181.
- [13] Suryanarayana, C.; Norton, M. G. Crystal Structure Determination. II: Hexagonal Structures. In *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*; Suryanarayana, C., Norton, M. G., Eds.; Springer US: Boston, MA, **1998**; pp 125–152.
- [14] Szczodrowski, K.; Prélôt, B.; Lantenois, S.; Zajac, J.; Lindheimer, M.; Jones, D.; Julbe, A.; van der Lee, A. Effect of Synthesis Conditions on the Pore Structure and Degree of Heteroatom Insertion in Zr-Doped SBA-15 Silica-Based Materials Prepared by Classical or Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 110 (1), 111–118.
- [15] Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, **2003**, No. P1050 V3, 27.
- [16] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60 (2), 309–319.
- [17] Emmett, P. H.; Brunauer, S. The Use of Low Temperature van Der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, 59 (8), 1553–1564.
- [18] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73 (1), 373–380.
- [19] Dueñas-Ramirez, P.; Bertagnolli, C.; Müller, R.; Sartori, K.; Boos, A.; Elhabiri, M.; Bégin-Colin, S.; Mertz, D. Highly Chelating Stellate Mesoporous Silica Nanoparticles for Specific Iron Removal from Biological Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2020**, 579, 140–151.
- [20] Sze, A.; Erickson, D.; Ren, L.; Li, D. Zeta-Potential Measurement Using the Smoluchowski Equation and the Slope of the Current–Time Relationship in Electroosmotic Flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 261 (2), 402–410.
- [21] Union Européenne. Directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution); 2010; Vol. 334, pp 17–119.
- [22] Union Européenne. Directive (UE) N° 2020/2184 Du 16/12/20 Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Refonte); 2020; Vol. 435, pp 1–62.

- [23] Organisation Mondiale de la Santé. *Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition*; Genève; Volume 1; Organisation Mondiale de la Santé, 2008; p 668.
- [24] Chatterjee, A.; Abraham, J. Desorption of Heavy Metals from Metal Loaded Sorbents and E-Wastes: A Review. *Biotechnology Letters*, **2019**, *41* (3), 319–333.
- [25] Lata, S.; Singh, P. K.; Samadder, S. R. Regeneration of Adsorbents and Recovery of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2015**, *12* (4), 1461–1478.
- [26] Charlot, G. *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, 5ème édition.; Masson & Cie: Paris, **1963**; Vol. 5ème édition.
- [27] Chuang, J.-J.; Huang, Y.-Y.; Lo, S.-H.; Hsu, T.-F.; Huang, W.-Y.; Huang, S.-L.; Lin, Y.-S. Effects of PH on the Shape of Alginate Particles and Its Release Behavior. *International Journal of Polymer Science*, **2017**, *2017*, e3902704.
- [28] Huang, S.-L.; Lin, Y.-S. The Size Stability of Alginate Beads by Different Ionic Crosslinkers. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2017**, *2017*, e9304592.
- [29] Treybal, R. E. *Mass-Transfer Operations*, Third edition.; McGraw-Hill chemical engineering series; McGraw-Hill: Auckland, **1981**.
- [30] Weber, W. J.; Morris, J. C. *Advances in Water Pollution Research*; Pergamon Press: New York, 1962.
- [31] Malash, G. F.; El-Khaiary, M. I. Piecewise Linear Regression: A Statistical Method for the Analysis of Experimental Adsorption Data by the Intraparticle-Diffusion Models. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *163* (3), 256–263.
- [32] Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, *390*, 122156.
- [33] Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *156* (1), 2–10.
- [34] Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **1916**, *38* (11), 2221–2295.
- [35] Saadi, R.; Saadi, Z.; Fazaeli, R.; Fard, N. Monolayer and Multilayer Adsorption Isotherm Models for Sorption from Aqueous Media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2015**, *32*.
- [36] Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, *393*, 122383.
- [37] Weber, T. W.; Chakravorti, R. K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. *AIChE Journal*, **1974**, *20* (2), 228–238.
- [38] Graham, D. The Characterization of Physical Adsorption Systems. I. The Equilibrium Function and Standard Free Energy of Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, **1953**, *57* (7), 665–669.
- [39] Gritti, F.; Guiochon, G. Analytical Solution of the Ideal Model of Chromatography for a Bi-Langmuir Adsorption Isotherm. *Analytical Chemistry*, **2013**, *85* (18), 8552–8558.
- [40] Ebadi, A.; Soltan Mohammadzadeh, J. S.; Khudiev, A. What Is the Correct Form of BET Isotherm for Modeling Liquid Phase Adsorption? *Adsorption*, **2009**, *15* (1), 65–73.
- [41] Grant, P. G.; Lemke, S. L.; Dwyer, M. R.; Phillips, T. D. Modified Langmuir Equation for S-Shaped and Multisite Isotherm Plots. *Langmuir*, **1998**, *14* (15), 4292–4299.
- [42] Arnaud-Neu, F.; Delgado, R.; Chaves, S. Critical Evaluation of Stability Constants and Thermodynamic Functions of Metal Complexes of Crown Ethers (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2003**, *75* (1), 71–102.
- [43] Zajac, J. J. Calorimetry at the Solid–Liquid Interface. In *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*; Auroux, A., Ed.; Springer Series in Materials Science; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 197–270.
- [44] Prelot, B.; Araïssi, M.; Gras, P.; Marchandau, F.; Zajac, J. Contribution of Calorimetry to the Understanding of Competitive Adsorption of Calcium, Strontium, Barium, and Cadmium onto 4A Type Zeolite from Two-Metal Aqueous Solutions. *Thermochimica Acta*, **2018**, *664*, 39–47.

Chapitre III – De la SBA-15 au matériau SBA-GSH : synthèse et caractérisation

3.1. Synthèse et caractérisation de la silice SBA-15

Une silice mésoporeuse de type SBA-15 a été synthétisée selon le protocole présenté dans la section 2.2. permettant d'obtenir une quantité d'environ 12 g de SBA-15 par synthèse.

3.1.1. Analyse structurale (DRX)

La figure 3.1 présente le diffractogramme de rayons X de la silice SBA-15 synthétisée. Sur celui-ci peuvent être observés les pics de diffraction des plans (100), (110) et (200), caractéristiques d'un arrangement des pores avec une symétrie hexagonale dans le groupe d'espace $P6mm$. La SBA-15 est amorphe et seule l'organisation régulière à longue distance entraîne la présence de pics de diffraction, aux bas angles. A partir de ce diffractogramme sont calculés le paramètre de maille et la distance inter réticulaire, à partir du pic de plus haute intensité, correspondant ici au plan (100). Les résultats sont indiqués dans le tableau de la figure 3.1.

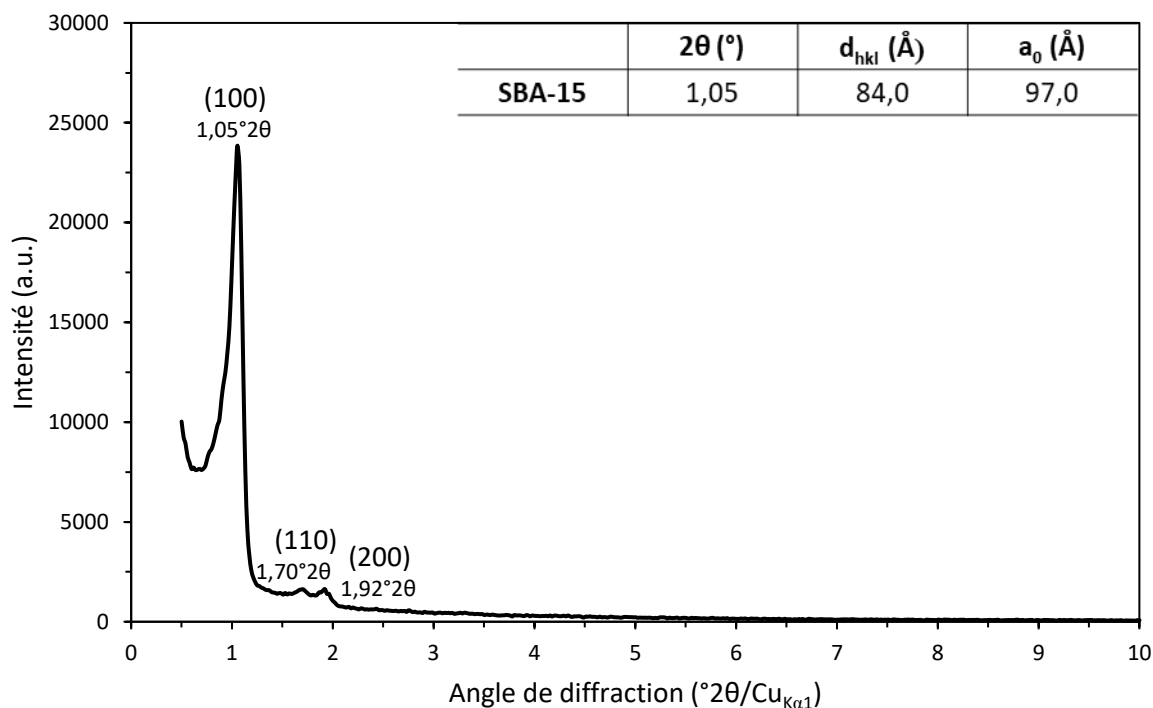


Figure 3.1 : Diffractogramme de rayons X aux bas angles de la silice SBA-15 (d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires et a_0 : paramètre de maille)

Lors du greffage du glutathion, l'évolution de cette organisation poreuse sera particulièrement suivie, puisque celle-ci pourrait jouer un rôle important dans les performances d'adsorption d'ions métalliques.

3.1.2. Analyse texturale (Adsorption et désorption de N₂)

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ de la silice SBA-15 sont présentés sur la figure 3.2.

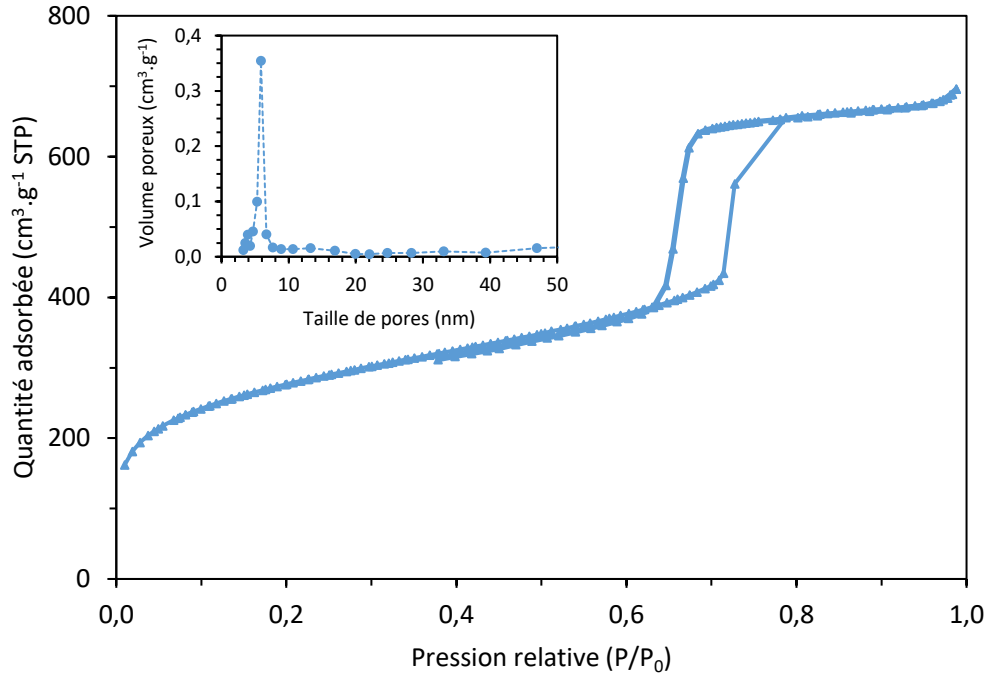


Figure 3.2 : Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ et distribution en taille de pores (0 à 50 nm) de la silice SBA-15

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sur la silice SBA-15 sont des isothermes de type IV selon la classification de l'IUPAC, avec des branches d'adsorption et de désorption parallèles et une boucle d'hystérésis de type H1. Ces isothermes sont typiques des matériaux mésoporeux avec des pores cylindriques unidimensionnels ouverts aux deux extrémités ^[1]. Le volume adsorbé augmente plus fortement à partir de la pression relative P/P^0 de 0,6, ce qui s'explique par la condensation capillaire de N₂ à l'intérieur des mésopores. Le matériau présente une surface spécifique de 964 m².g⁻¹ et des pores cylindriques de taille moyenne 63 Å et de distribution de taille étroite (pores de taille comprise entre 31 et 72 Å), pour un volume poreux total de 1,06 cm³.g⁻¹. En reliant ces résultats avec la diffraction de rayons X, il est possible de calculer l'épaisseur de mur (W_t) avec l'équation 3.1 ^[2, 3]:

$$W_t = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} - D_p \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où D_p est le diamètre moyen des pores, calculé à l'aide de la méthode BJH.

La valeur obtenue est de 34 Å, ce qui correspond aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature ^[2, 4, 5].

3.1.3. Analyse morphologique (MET)

La silice SBA-15 se présente sous forme d'un solide blanc « poudreux ». D'après les caractérisations précédentes, le matériau présente une porosité organisée en symétrie

hexagonale, avec de long mésopores cylindriques. La microscopie électronique en transmission permet l'observation de ces pores. Sur les clichés, présentés en figure 3.3, il est aisé d'observer la régularité de ces longs canaux.

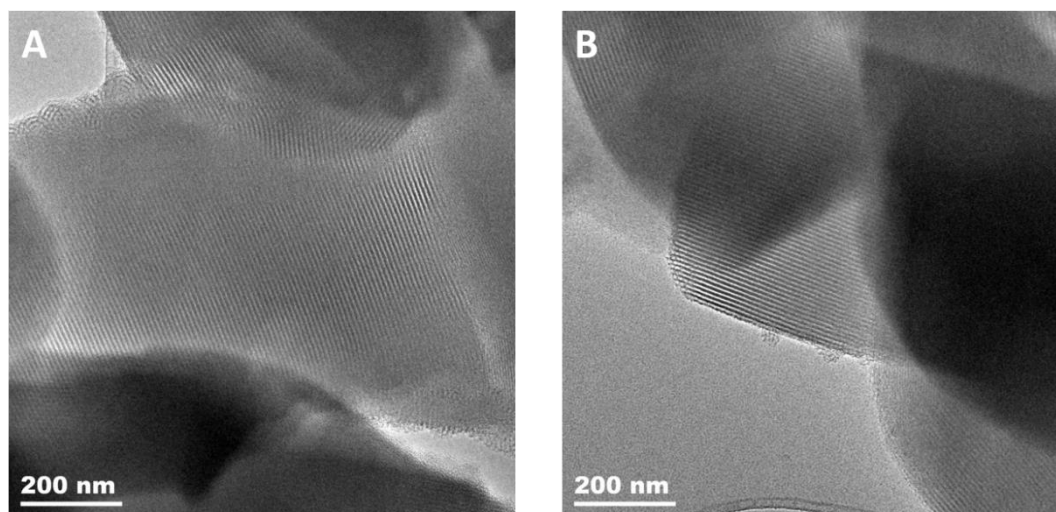


Figure 3.3 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la silice SBA-15 (coupes A et B)

L'ensemble de ces caractérisations permettent de conclure que le matériau « support » synthétisé est une silice SBA-15, de symétrie hexagonale, possédant une surface spécifique supérieure à $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de long pores cylindriques, dans lesquels il est possible de greffer un ligand, afin de fonctionnaliser la silice et de lui conférer des propriétés d'adsorption de métaux.

3.2. Greffage de la fonction soufrée

Le glutathion, possédant une fonction thiol, est greffé à la SBA-15 par l'intermédiaire de l'APTES et du glutaraldéhyde, selon le protocole indiqué dans la section 2.3. La silice SBA-15 est alors modifiée. Il est donc primordial de s'assurer de la bonne conservation de son organisation poreuse

3.2.1. Suivi de l'altération de la structure et de la porosité de la silice SBA-15 au cours de la synthèse

Suivi de la structure

L'analyse par diffraction de rayons X est réalisée sur les matériaux SBA-NH₂ et SBA-GSH et comparée au diffractogramme de la SBA-15 présenté précédemment. La figure 3.4 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus.

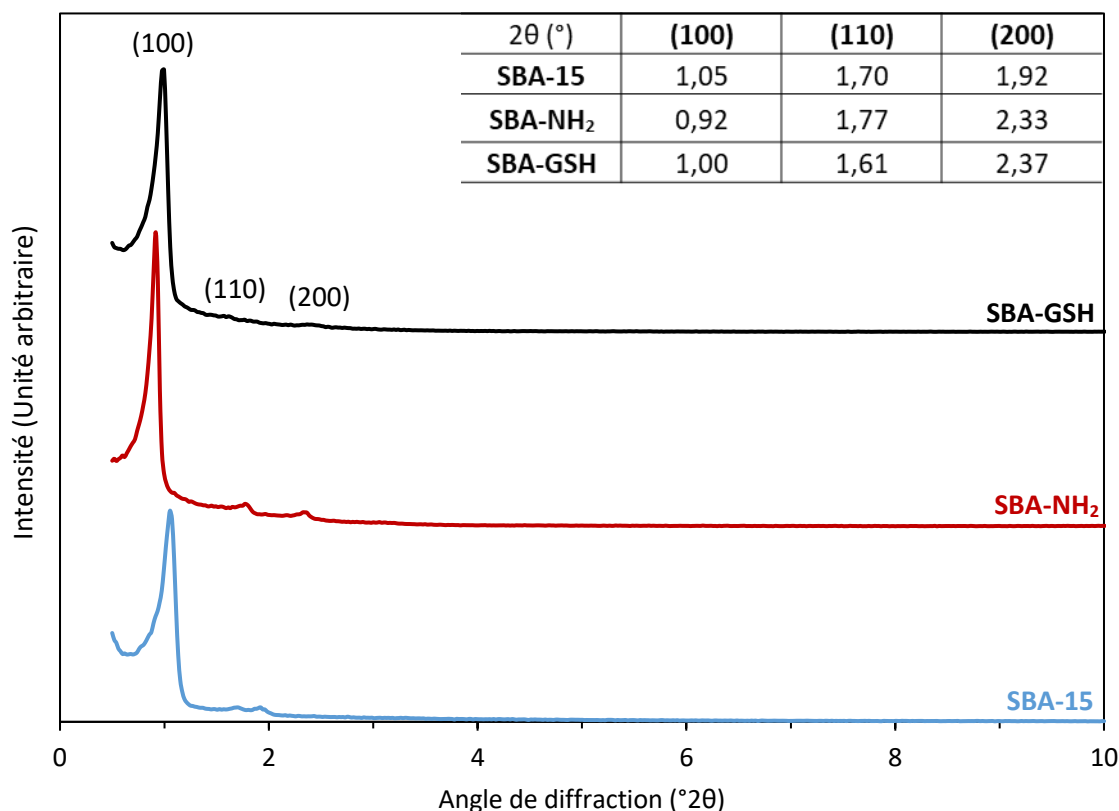


Figure 3.4 : Diffractogramme de rayons X aux bas angles des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Les trois diffractogrammes présentent les pics de diffraction caractéristiques de l'organisation poreuse de la SBA-15, à savoir les pics correspondants aux plans réticulaires (100), (110) et (200), montrant la bonne conservation de l'organisation à longue distance des pores de la SBA-15 dans le groupe d'espace $P6mm$, comme montré dans la section 3.1.1. D'après Pikus *et al.* (2007), le pic le plus sensible à la modification de la taille des pores est le pic correspondant au plan (110) ^[6]. Ici, les pics des plans (110) et (200) deviennent moins intenses et plus écartés avec le greffage, ce qui est, d'après Sousa *et al.* (2008), dû à la modification de la maille ou de la taille des pores, dans le cas présent due au greffage et notamment montrée par la diminution de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores ^[7].

Suivi des propriétés poreuses

Les propriétés texturales du matériau SBA-15 ont également été suivies au cours de la fonctionnalisation. Une diminution de la valeur de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores est attendue du fait du greffage effectué sur la surface du matériau à l'intérieur de la porosité. Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sont présentés sur la figure 3.5.

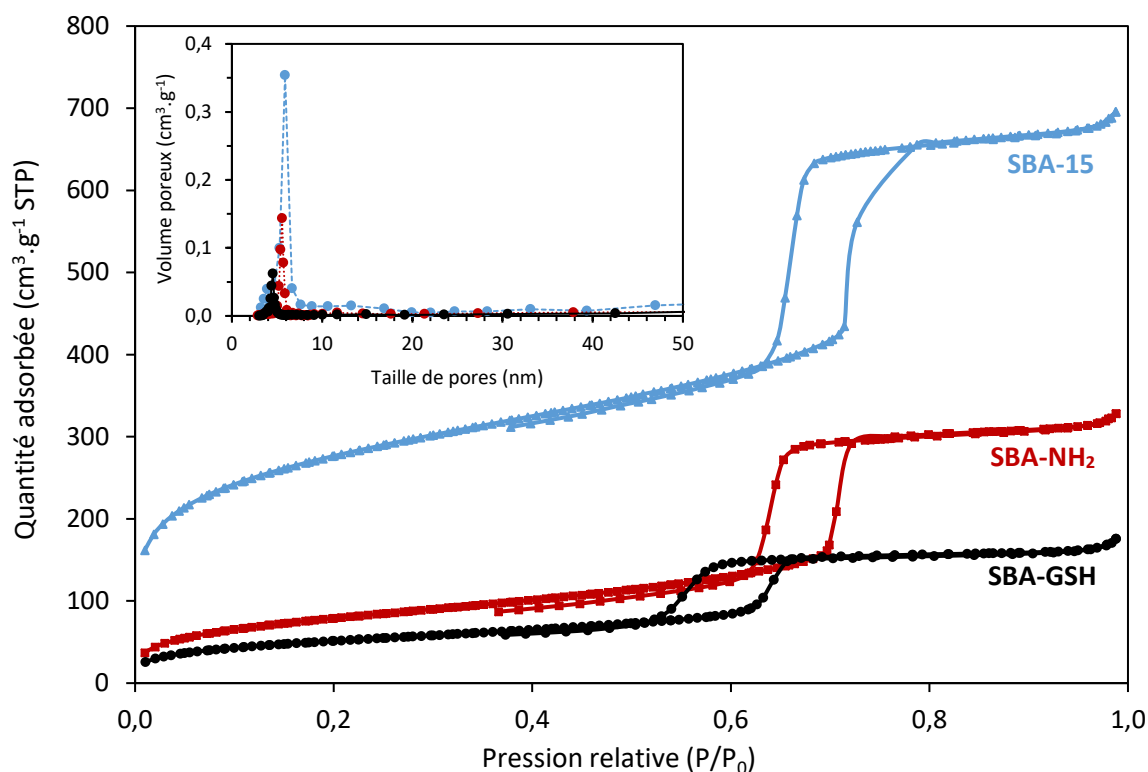


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 et distribution en taille de pores (0 à 50 nm) des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

L'apport d'APTES et de glutathion ne modifie pas l'allure des isothermes. Elles restent des isothermes de type IV selon la classification de l'IUPAC, avec des branches d'adsorption et de désorption parallèles et une boucle d'hystérèse de type H1, caractéristiques, comme expliqué précédemment, des matériaux mésoporeux avec des pores cylindriques unidimensionnels ouverts aux deux extrémités dont la distribution en taille de pores devient plus étroite. Les valeurs de surface spécifique, de la taille moyenne des pores et du volume poreux sont comparées dans le tableau 3.1. Une diminution de ces trois valeurs est observée à chaque étape du greffage, ce qui montre que l'APTES et le glutathion ont bien été greffés à la surface de la silice à l'intérieur de la porosité. La diminution est plus importante lors du greffage de l'APTES que pour le greffage du glutathion, notamment car la quantité de glutathion greffée est relativement faible par rapport à la quantité d'APTES greffé. La porosité est déjà très encombrée après le greffage par l'APTES. Ces données corrélées avec les micrographes de la figure 3.3 montrent également que la structure mésoporeuse de pores cylindriques unidimensionnels ouverts aux deux extrémités est conservée. En corrélant ces résultats avec l'analyse par diffraction de rayons X, il est possible de conclure que l'organisation poreuse de la SBA-15 n'a pas été altérée par d'autres contraintes que le remplissage de la porosité lors du greffage.

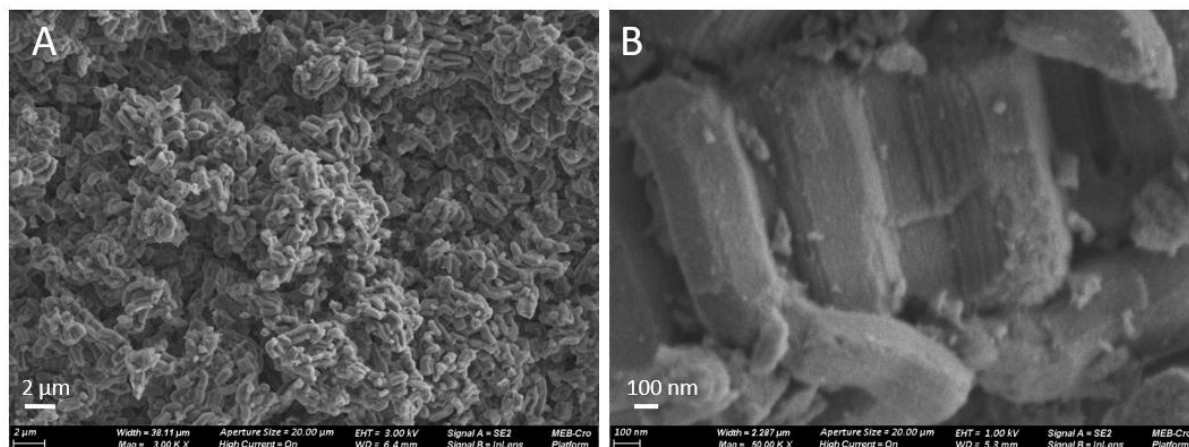
Tableau 3.1: Évolution des propriétés texturales de la silice SBA-15 au cours du greffage

| Silice | Surface spécifique BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | Taille des pores (\AA) | Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) |
|---------------------|---|-----------------------------------|---|
| SBA-15 | 964 ± 11 | 63 | 1,06 |
| SBA-NH ₂ | 290 ± 1 | 59 | 0,49 |
| SBA-GSH | 187 ± 1 | 51 | 0,26 |

La diminution de la surface spécifique de 964 à 187 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, du volume poreux de 1,06 à 0,26 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ et de la taille des pores de 63 à 51 \AA (pores de taille comprise entre 38 et 53 \AA) est la conséquence de l'introduction des greffons d'APTES et de glutathion à la surface du matériau à l'intérieur de la porosité.

Suivi de la morphologie

Le matériau SBA-GSH est tout d'abord observé par microscopie électronique à balayage. Les micrographes sont présentés sur la figure 3.6.

**Figure 3.6 :** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau SBA-GSH (échelles A et B)

Sur ces clichés sont observées des particules présentant une taille d'environ 1 μm . Sur la figure 3.6.B, l'attention peut être portée sur la morphologie hexagonale de la silice SBA-15, alors conservée au cours du greffage.

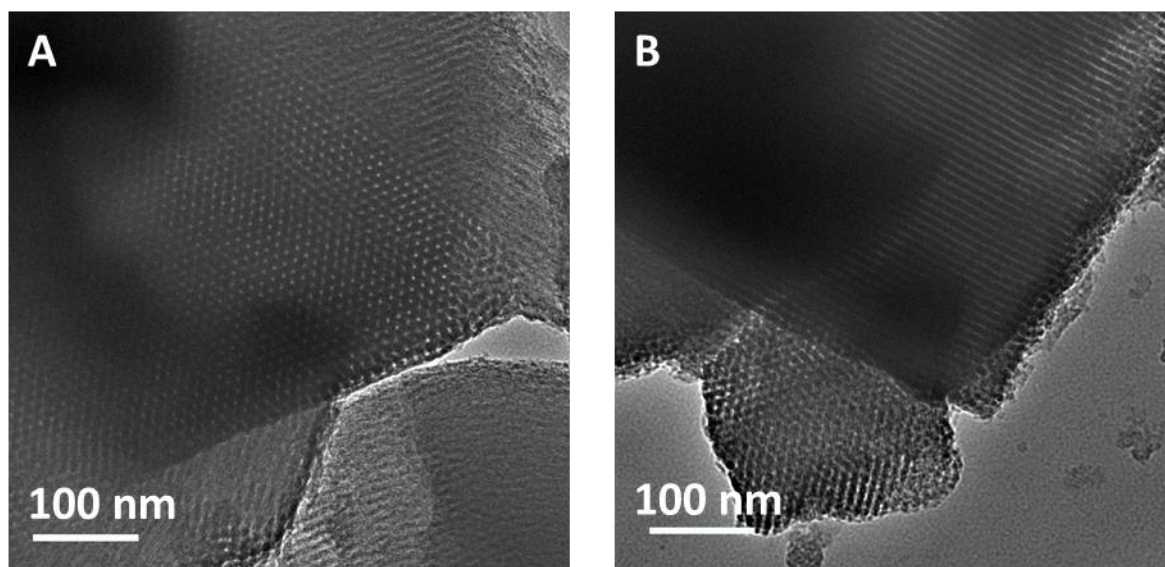
La microanalyse élémentaire réalisée par EDX a révélé la présence de carbone, d'azote, d'oxygène, de silicium, de phosphore et de soufre. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2. Il est important de rappeler ici que la microanalyse élémentaire et la microscopie électronique à balayage sont des analyses de surface et que les électrons ne pénètrent pas à l'intérieur du matériau, les résultats sont donc dépendants i) de la zone visée, ii) de la présence du greffage à la surface extérieure du matériau, qui est supposée minimale par rapport à la quantité greffée dans les pores, iii) de la sensibilité de l'analyse pour un élément donné et iv) de la quantité de cet élément. Les résultats représentent une moyenne obtenue sur deux lots différents de SBA-GSH, chaque lot ayant été analysé sur trois à cinq zones d'observation.

Tableau 3.2 : Résultats de la microanalyse élémentaire sur le matériau SBA-GSH

| Élément | % massique | % atomique |
|---------|---------------|-------------------------------|
| C | 10 ± 2 | 15 ± 3 |
| N | $3,5 \pm 0,6$ | $4,4 \pm 0,6$ |
| O | 56 ± 4 | 60 ± 4 |
| Si | 30 ± 3 | 20 ± 3 |
| P | $0,6 \pm 0,2$ | $0,3 \pm 0,1$ |
| S | $0,1 \pm 0,1$ | \approx limite de détection |

L'oxygène et le silicium sont les composants majoritaires du matériau et proviennent à la fois de la SBA-15 et des sites oxygénés et silylés de l'APTES et du glutathion. Le carbone, l'azote et le soufre sont apportés par l'APTES, le glutaraldéhyde et le glutathion. Des traces de phosphores sont observées, celles-ci peuvent provenir de résidus de tampon phosphate utilisé lors de la synthèse. Une très faible quantité de soufre est ici observée : 0,1 % massique. Celle-ci sera à comparer avec le dosage par ICP-AES et par analyse élémentaire CHNS, prenant en compte l'intégralité du matériau, à savoir la quantité de soufre issu du glutathion greffé à l'extérieur et à l'intérieur des pores.

Les premières analyses par microscopie électronique en transmission sur le support SBA-15 nu avaient permis l'observation de l'organisation des pores de la silice. A l'aide de cette technique, il a également été possible de s'assurer de la conservation de l'organisation poreuse du matériau SBA-GSH. Sur les clichés présentés sur la figure 3.7, il est possible d'observer la présence et la régularité des pores cylindriques de la silice SBA-15, conservés lors du greffage du glutathion, ce qui confirme également les hypothèses et résultats obtenus avec la diffraction de rayons X et l'adsorption de N_2 .

**Figure 3.7** : Clichés de microscopie électronique en transmission de la silice SBA-GSH (coupes A et B)

3.2.2. Autres caractérisations

Détermination du point isoélectrique

Le point isoélectrique est déterminé par mesure du potentiel Zêta avec pH_i le point auquel le potentiel Zêta s'annule. La figure 3.8 présente l'évolution du potentiel Zêta du matériau SBA-GSH en fonction du pH.

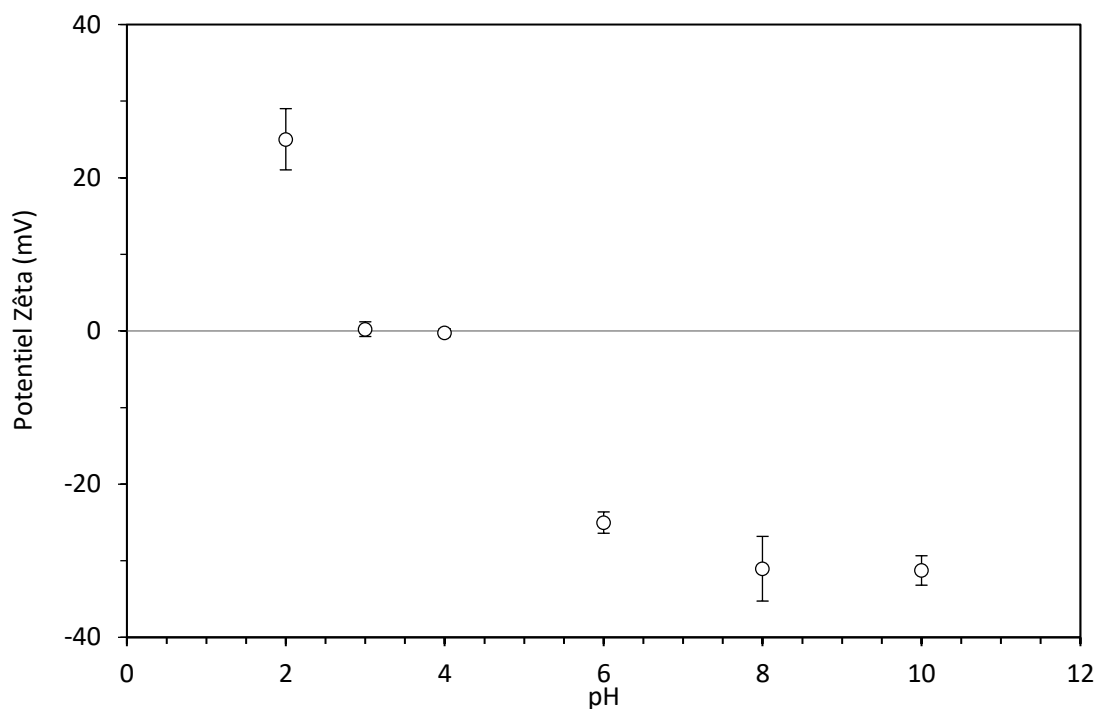


Figure 3.8 : Mesures du potentiel Zêta de SBA-GSH en fonction du pH (Milieu : H_2O ; 0,005% massiques de SBA-GSH ; $25 \pm 0,1^\circ C$)

Le potentiel Zêta du matériau SBA-GSH s'annule pour $pH \approx 3,5$, comparable au pH_i de la silice SBA-15 situé aux alentours de $pH = 4$ [8, 9]. Cela signifie que le matériau est positivement chargé à $pH < 3,5$ et négativement chargé à $pH > 3,5$. Les mesures à $pH = 2$ et $pH = 8$ présentent plus d'incertitudes qui peuvent être dues à la proximité de la valeur de pH et des valeurs de pK_a des groupes fonctionnels. En effet, le pK_a des silanols de la silice SBA-15 est de 2 pour 1/5 des sites (Q^3 – isolés) et de 8,2 pour les 4/5 restants (Q^2 – géminaux) [10]. Pour le glutathion, celui-ci présente quatre acidités aux valeurs de pK_a suivantes : 2,1 et 3,5 pour les groupements carboxyliques, 8,6 pour le thiol et 9,5 pour l'amine [11].

Analyse thermogravimétrique et étude de la stabilité thermique

L'étude des matériaux par analyse thermogravimétrique (Figure 3.9) présente ici deux intérêts. Le premier est l'étude de la stabilité thermique du matériau support et du matériau greffé, paramètre de haute importance lors de l'utilisation d'un matériau dans un procédé ou dans une synthèse à température non ambiante. Dans le cas présent, la SBA-15 est calcinée à 500°C puis greffée à 110°C. Pour l'adsorption, l'ensemble des tests est réalisé à 25°C. Un autre intérêt de cette analyse est l'interprétation de la perte de masse en termes de dégradation de la matière organique, ici du greffon, avec l'augmentation de température, ce qui permet par la suite de calculer la quantité d'APTES et de glutaraldéhyde-glutathion respectivement greffés dans SBA-NH₂ et SBA-GSH. Ces résultats seront présentés dans la section 3.2.3.

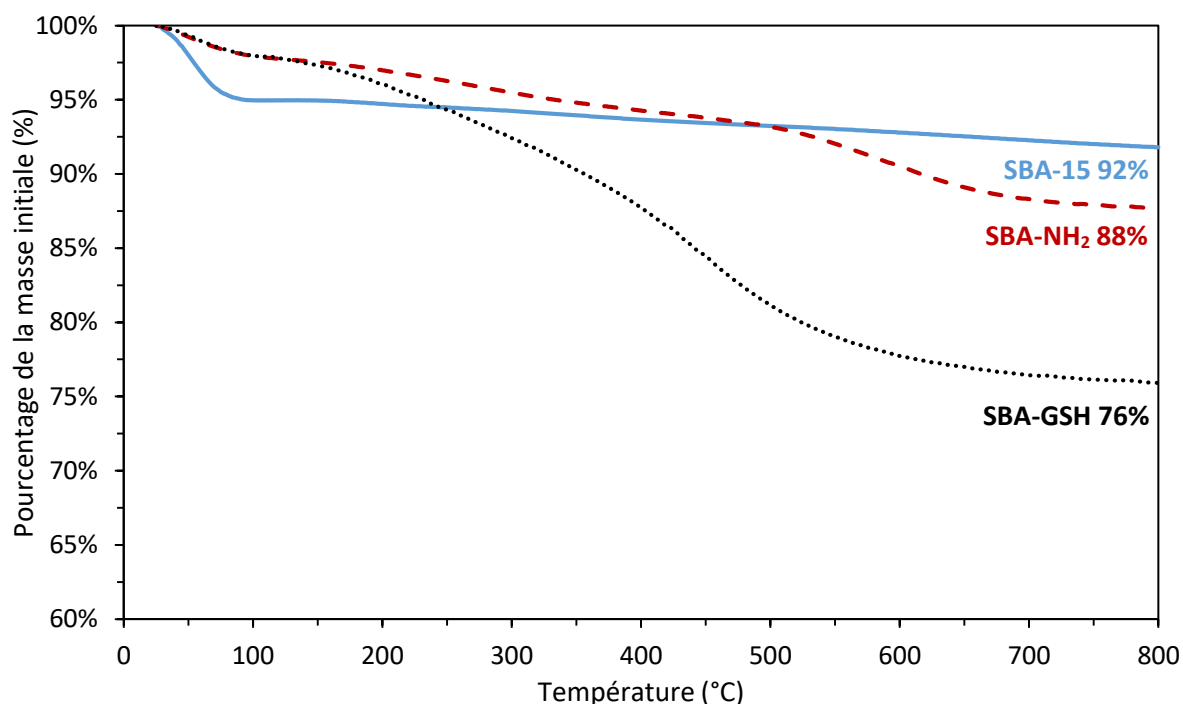


Figure 3.9 : Analyse thermogravimétrique des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

L'analyse thermogravimétrique de la silice SBA-15 révèle une perte de masse d'environ 5% entre 25 et 100°C. Celle-ci est attribuée à la désorption thermique des molécules d'eau physiquement liées à la silice. Cette perte d'eau adsorbée est la plus importante observée pour les différentes silices étudiées. En effet, pour les SBA-15 greffées, une grande partie des silanols responsables de l'adsorption des molécules d'eau dans la SBA-15 non greffée ont réagi pour former la liaison avec l'aminopropyl. Une seconde diminution de 3% est observée entre 100 et 800°C, qui correspond à la déshydroxylation du matériau, c'est à dire la perte des molécules d'eau de structure, ainsi qu'à la condensation des silanols en résultant. Au-delà de 800°C, une faible perte de masse est observée, due au frittage de la silice ^[12, 13].

Le matériau SBA-NH₂ présente quant à lui plusieurs pertes de masse successives, causées par une décomposition en plusieurs étapes bien définies, ce qui est parfois connu sous le nom de thermogramme de classe 4 ^[14]. Cette décomposition est due à la présence de l'APTES, composé organique, greffé sur la silice. Une perte de masse totale de 12% est observée. Les phénomènes de pertes de masses arrivent comme suit : jusqu'à 100°C, les pertes

de masses correspondent à la déshydratation du matériau, la perte, de 3%, est similaire à celle du matériau SBA-GSH. Entre 100 et 800°C, les groupements 3-aminopropyl de l'APTES se décomposent. En effet, Qin *et al.* (2014) ont montré que 99% de l'APTES était dégradé entre 100 et 650°C ^[15]. La perte de masse majeure, 5% de la masse initiale, est observée entre 450 et 800°C. En termes de stabilité thermique, le matériau SBA-NH₂ est nettement moins résistant à la température que le support silicique, de par la présence des groupements organiques de l'APTES au sein de la molécule. Toutefois, il peut être utilisé à des températures allant jusqu'à 100°C sans modification de structure ou dégradation.

La décomposition du matériau SBA-GSH présente une évolution différente. Avant 100°C, son évolution est similaire à celle du matériau SBA-NH₂ et la perte de masse de 3% correspond à la désorption des molécules d'eau physiquement liées. Farrag (2016) a montré que le L-glutathion seul était stable et ne se décomposait pas avant 200°C ^[16]. Toutefois, le matériau SBA-GSH greffé présente une perte de masse régulière et continue entre 100 et 700°C. Celle-ci est due à la présence du groupement glutaraldéhyde-glutathion qui se décompose. La fiche de données de sécurité du glutaraldéhyde fait acte d'une température de décomposition de 110°C pour une solution à 50%, qui diminue avec la concentration, montrant que la décomposition du glutaraldéhyde commence effectivement aux alentours de 100°C comme observé sur le thermogramme. Le matériau SBA-GSH présente une stabilité thermique similaire à celle du SBA-NH₂, avec toutefois des risques de décompositions plus importants si celui-ci est utilisé à une température proche de 100°C sans régulation stable de température.

Étude des groupes fonctionnels par FT-IR

Les modifications de groupes fonctionnels et l'apparition de nouvelles fonctions réactives ont été suivies par FT-IR au cours de la synthèse. La figure 3.10 présente les spectres infra-rouge des échantillons de SBA-15 non greffée, de SBA-NH₂ et SBA-GSH.

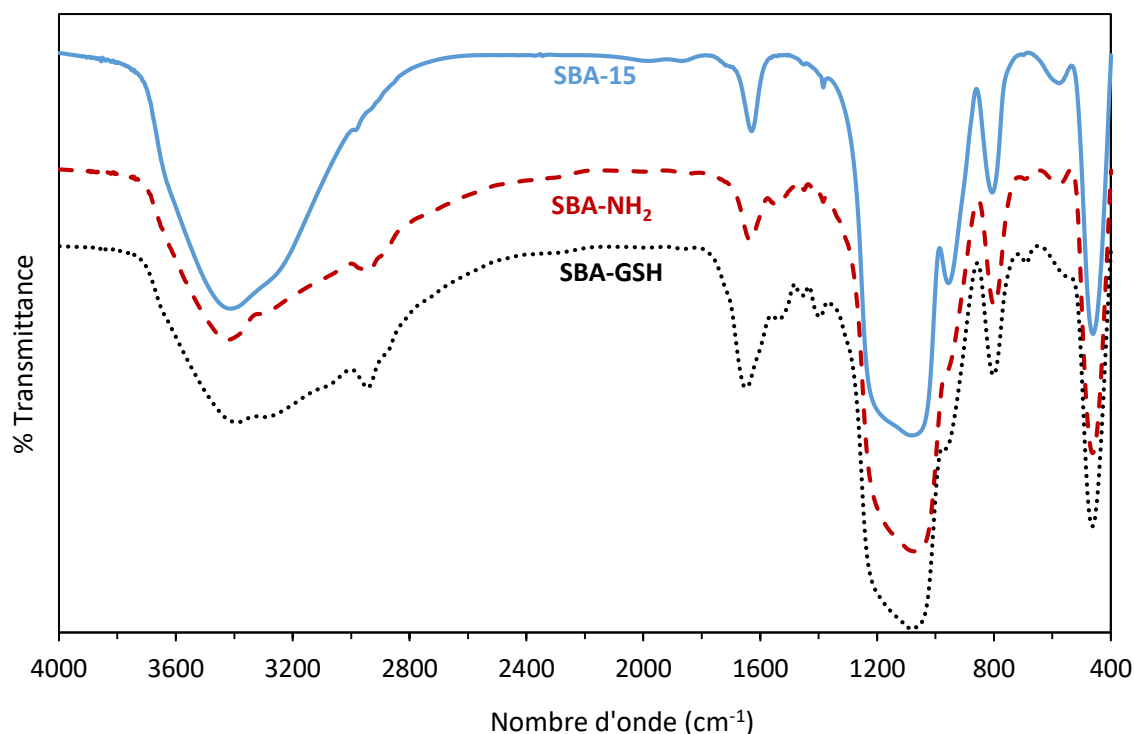


Figure 3.10 : Spectres infra-rouge des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

Le spectre infra-rouge de la SBA-15 présente une bande intense centrée sur 3413 cm⁻¹ (H₂O et Si-OH) et une autre bande à 986 cm⁻¹ caractéristiques des silanols, représentant respectivement les vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-OH. L'élongation des ponts siloxanes Si-O-Si est observée avec une bande large à 1065 cm⁻¹ et une bande plus fine à 802 cm⁻¹. Les bandes centrées sur 2981, 1629 et 1385 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H et C=O, ce qui indique que des résidus du tensioactif utilisé lors de la synthèse, le Pluronic[®] 123 sont toujours présents dans le solide après calcination [8].

Après le greffage de l'APTES (matériau SBA-NH₂), deux changements majeurs sont observés. La bande d'élongation des liaisons C-H, à 2981 cm⁻¹, s'est intensifiée, ce qui est dû à l'addition d'une chaîne propyle. L'apparition d'une nouvelle bande autour de 1543 cm⁻¹, qui pourrait correspondre à la vibration de déformation de l'amine est également observée. Les vibrations d'élongation de N-H, ne peuvent être observées spécifiquement, puisque celles-ci se trouvent dans la zone 3500-3000 cm⁻¹, avec les groupements hydroxyles des silanols, présents dans la SBA-15. Ces résultats montrent toutefois que l'APTES a bien été immobilisé sur la SBA-15.

Pour le matériau final SBA-GSH, les bandes d'élongation des liaisons C–H et C=O s'intensifient, ce qui montre l'ajout de composés organiques au matériau SBA-NH₂. Il est à noter qu'aucune bande thiol n'a été clairement observée aux alentours de 2500-2400 cm⁻¹ sur l'analyse en transmission, ce qui pourrait être une conséquence de la présence d'une quantité de glutathion greffée inférieure à la limite de détection de l'appareil pour cette vibration, la bande d'élongation des thiols étant caractérisée comme bande d'intensité faible.

Analyse par XPS

Le matériau SBA-GSH est analysé par XPS dans l'objectif de pouvoir comparer les valeurs obtenues avant et après adsorption et éventuellement de pouvoir déterminer les groupes fonctionnels impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Tout d'abord, un spectre dit de « survol » est réalisé afin d'identifier les atomes présents au sein du matériau. Dans le cas du matériau SBA-GSH, les éléments suivants sont détectés et quantifiés : carbone, azote, oxygène, silicium et soufre. Le résultat est donné dans le tableau 3.3 et le spectre est présenté sur la figure 3.11. Les pics Si 2p et S 2p se trouvent aux mêmes énergies de liaison, le deuxième, moins intense, n'apparaît donc pas sur la figure.

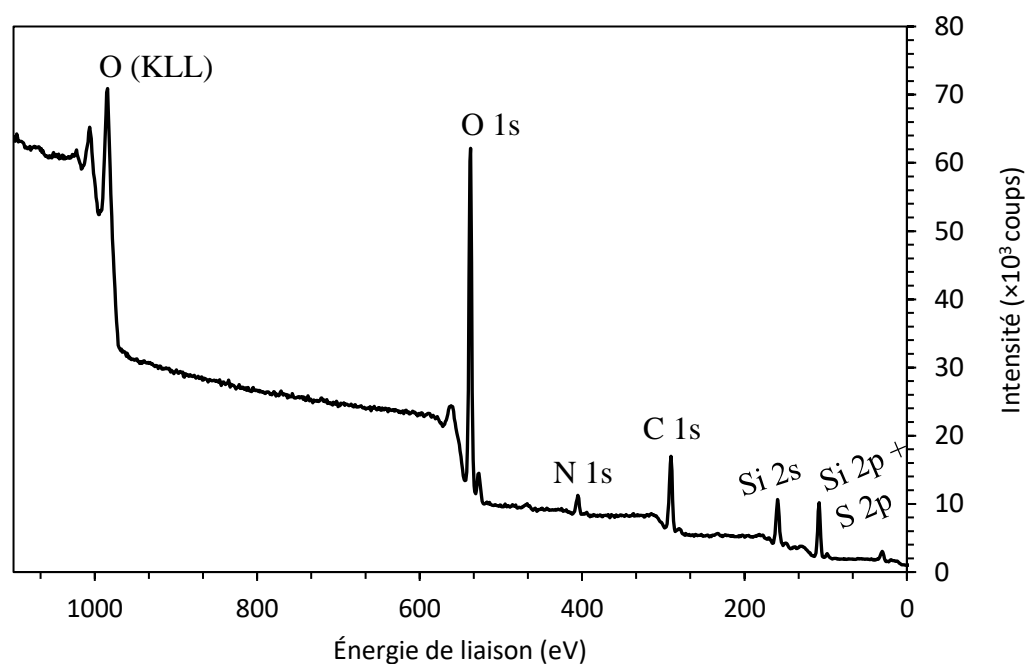


Figure 3.11 : Spectre XPS de « survol » du matériau SBA-GSH. O(KLL) représente le pic des électrons Auger de l'oxygène avec le remplissage de l'état O 1s (couche K) par un électron de la couche L avec éjection d'un autre électron de la couche L

Tableau 3.3 : Teneurs (en pourcentage atomique) du matériau SBA-GSH en différents éléments, selon l'analyse XPS

| Carbone (%) | Azote (%) | Oxygène (%) | Silicium (%) | Soufre (%) |
|-------------|-----------|-------------|--------------|------------|
| 29,3 | 5,3 | 47,3 | 17,3 | 0,8 |

Par la suite, l'analyse à haute résolution est réalisée pour l'ensemble de ces éléments pour pouvoir déterminer leur état de liaison. Les spectres sont présentés sur la figure 3.12. Pour le soufre, au vu de la faible intensité du pic, l'énergie de passage est augmentée à 50 eV pour espérer obtenir une meilleure intensité. Toutefois, cela diminue la résolution du spectre et les résultats pour les deux conditions d'analyse (figure 3.12. (E) et (F)) seront présentés par la suite.

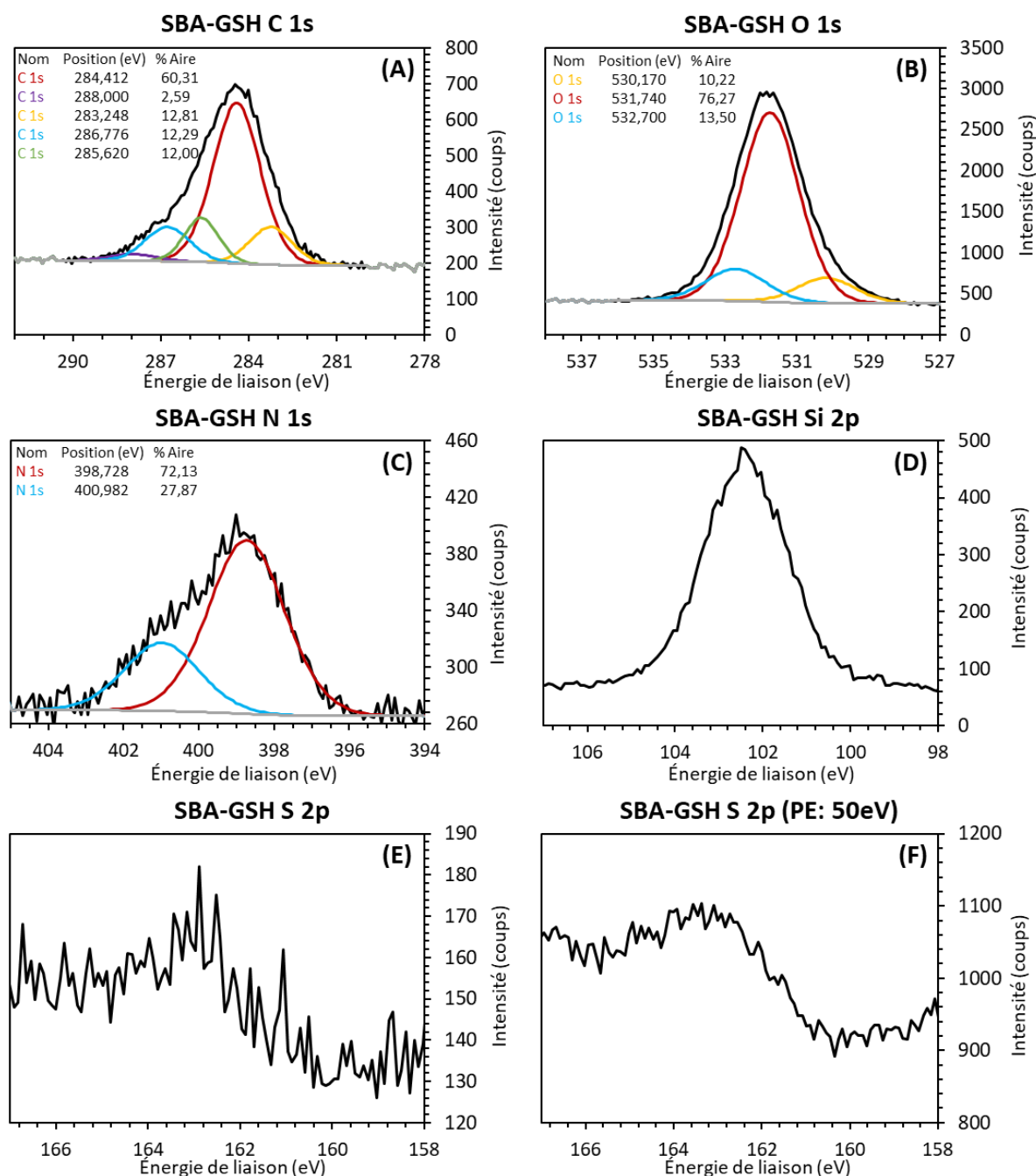


Figure 3.12 : Spectres XPS du matériau SBA-GSH (A) C 1s, (B) O 1s, (C) N 1s, (D) Si 2p, (E) S 2p et (F) S 2p (PE : 50 eV)

Le spectre de C 1s (A) présente après déconvolution, cinq pics différents. Ceux-ci se situent aux énergies de liaison 283,2 eV, 284,4 eV, 285,6 eV, 286,8 eV et 288,0 eV et correspondent respectivement aux liaisons C–Si, C–C/C–H/C–S, C=N, N–C=O et O–C=O, les liaisons C–Si venant de l'APTES et de son greffage et les liaisons N–C=O et O–C=O du

glutathion ^[17–19]. Les liaisons C=N ne sont issues d’aucune des molécules utilisées lors du greffage, à savoir l’APTES, le glutaraldéhyde et le glutathion et sont donc ici un marqueur du greffage. En effet, le glutaraldéhyde se liant par liaison imine à l’APTES et par la suite au glutathion. Sur le spectre de N 1s (C), deux pics sont observés. Le premier à 398,7 eV correspond aux liaisons imines C=N et le second à 401,0 eV correspondrait aux liaisons amines ^[20]. Celles-ci peuvent être issues de sites non greffés de l’APTES, le rendement du greffage n’étant pas de 100%. Pour O 1s (B), trois pics sont observés. Le plus intense se situe à une énergie de 531,7 eV et correspond aux groupements C=O, présents au sein du glutathion (N–C=O et O–C=O) ^[21]. Un deuxième pic est observé à 532,7 eV et correspond aux liaisons Si–O et C–OH ^[21–23]. Enfin, le pic à 530,1 eV, correspond à l’oxygène O²⁻ adsorbé ^[24]. Le spectre Si 2p (D) présente un unique pic à 102,6 eV caractéristique du silicium dans SiO₂. Enfin, le spectre de S 2p (E) présente un pic de très faible intensité aux alentours de 163 eV qui correspond au groupement soufré du glutathion sans pouvoir déterminer exactement son environnement ^[25].

3.2.3. Détermination de la quantité de ligand greffé

L’un des paramètres clé de la fonctionnalisation est la quantité de ligand qui a pu être greffé sur la silice. Cette information peut être obtenue par l’analyse élémentaire CHNS. Comme expliqué précédemment, le calcul se déroule en deux étapes. La teneur en ligand greffé est déterminée après greffage de l’APTES (étape a) et sur le matériau final (après l’étape c). Le tableau 3.4 présente les teneurs en azote et en soufre des matériaux SBA-NH₂ et SBA-GSH. Les valeurs N_{th} et S_{th} représentent les teneurs théoriques en azote (étape a : en considérant un rendement de 100%) et en soufre (étape c : en considérant que 100% des amines effectivement greffées à l’étape a sont utilisées par le glutaraldéhyde et le glutathion). De même, les valeurs N_{exp} et S_{exp} représentent les valeurs mesurées des teneurs en azote et soufre. Le rendement est calculé à partir du rapport de la teneur expérimentale sur la valeur théorique pour l’élément ciblé.

Tableau 3.4 : Étude par analyse élémentaire des quantités d’APTES et de glutathion greffés

| Greffage de l’APTES (étape a - SBA-NH₂) | | | |
|---|-------------------------------|--|---|
| N _{th} (% massique) | N _{exp} (% massique) | N _{exp} (mmol.g ⁻¹) | Rendement (N _{exp} /N _{th}) (% massique) |
| 4,4 | 2,3 ± 0,2 | 1,7 ± 0,2 | 53 ± 6 |
| Greffage du glutathion (étape c - SBA-GSH) | | | |
| S _{th} (% massique) | S _{exp} (% massique) | S _{exp} (mmol.g ⁻¹) | Rendement (S _{exp} /S _{th}) (% massique) |
| 4,1 | 0,80 ± 0,04 | 0,30 ± 0,01 | 24,3 ± 2,0 |

Après le greffage de l’APTES, une teneur en azote de 1,7 mmol_N.g⁻¹ est mesurée par analyse élémentaire. L’analyse thermogravimétrique présentée précédemment permet également le calcul de la quantité d’APTES et de glutathion greffés. Le calcul est réalisé selon les formules et méthodes énoncées dans le paragraphe 2.6.5. La quantité d’APTES greffé calculée à l’aide de l’analyse thermogravimétrique est de 119 µg_{APTES}.mg_{SBA15}⁻¹ (perte de masse de 10%), ce qui correspond à 1,43 mmol d’APTES par gramme de silice. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue par analyse élémentaire CHNS (1,7 mmol_N.g⁻¹). En introduisant la surface spécifique de la SBA-15 dans ce calcul, une quantité de 0,9 fonctions amine.nm⁻² (ATG) et 1,1 fonctions amine.nm⁻² (CHNS) est obtenue.

L'analyse de la teneur en soufre est également réalisée par ICP-AES après minéralisation du matériau. L'analyse élémentaire CHNS (Tableau 3.4) donne une teneur en soufre de $0,30 \text{ mmols.g}^{-1}$. Par ICP-AES, une teneur de $8060 \pm 178 \text{ ppm}$ de soufre est mesurée, ce qui correspond à $0,25 \pm 0,01 \text{ mmols.g}^{-1}$ dans le matériau. Cette valeur confirme donc celle obtenue par analyse CHNS montrant ainsi que les deux techniques sont adaptées pour la détermination de la teneur en soufre du matériau. La valeur est huit fois plus élevée que celle obtenue par l'analyse de la composition chimique en microscopie électronique à balayage confirmant le caractère qualitatif de la microanalyse élémentaire (EDX) étant donné que la majorité des sites soufrés est probablement située à l'intérieur des pores du matériau et donc non détectée par la technique. Par analyse thermogravimétrique, l'estimation de la quantité de glutathion greffé est de $0,4 \text{ mmol}_{\text{GSH.gSBA15}}^{-1}$, légèrement supérieure à la quantification par ICP-AES ou par analyse élémentaire CHNS.

3.2.4. Comparaison avec la littérature

D'autres groupes ont également greffé des composés soufrés sur des silices SBA-15 par différents protocoles. Les quantités en soufre présentes dans leurs matériaux sont rassemblées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Revue bibliographique de la fonctionnalisation de SBA-15 par des composés soufrés

| Ligand | Quantité de soufre (mmols.g ⁻¹) | Référence |
|------------------------------------|--|-------------|
| Glutathion (liaison par l'amine) | 0,30 | Cette étude |
| Glutathion (liaison par le thiol) | 0,37 et 0,63 | [2] |
| 2-mercaptopyrimidine | 0,95 | [26] |
| (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane | 1,01 | [27] |
| (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane | 0,6 à 4,4 | [28] |
| (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane | 0,52 et 0,64 | [29] |
| Ester de L-cystéine | 0,31 | [30] |
| L-cystéine | 0,55 | [31] |

Tout d'abord, il convient de noter que le matériau synthétisé dans ce travail (SBA-GSH) contient une teneur en soufre similaire à deux matériaux de cette liste : la SBA-15 greffée par le glutathion de Kaabi *et al.* (2016) et la SBA-15-ester de cystéine de Chen *et al.* (2014). Toutefois, dans ces deux études, le ligand est greffé par la fonction thiol, via des ponts disulfures, rendant celle-ci indisponible pour l'adsorption d'ions métalliques [2, 30]. Les travaux de Li *et al.* (2014) sur la SBA-15-cystéine ont permis de greffer $0,55 \text{ mmols.g}^{-1}$, soit presque le double ce qui a été fait dans cette étude. Cela peut s'expliquer par des considérations stériques,

la cystéine étant l'un des trois acides aminés composant le glutathion et donc une plus petite molécule. Lorsque des composés de la famille des mercaptosilanes sont greffés à la silice, les teneurs en soufre sont plus importantes. En effet, les silanes réagissent directement avec les silanols de surface de la SBA-15, comparable à la réaction de greffage de l'APTES de cette étude, ce qui permet de s'affranchir d'une étape de greffage. Cependant, ces composés sont nocifs pour l'environnement, ce qui n'est alors pas recommandé pour une utilisation en décontamination de l'eau. Enfin, la SBA-15-2-mercaptopyrimidine dont la teneur en soufre avoisine les 1 mmol_s.g⁻¹ est greffée par pré réaction entre la molécule soufrée et le silane dont le composé résultant est ensuite directement greffé sur la silice. Cette approche présente deux inconvénients dans le cas du glutathion, la première étant l'utilisation du thiol pour former un composé thioester et la seconde, l'impossibilité de réaliser la réaction de silanisation à la température nécessaire du fait de la plus faible stabilité thermique du glutathion. Ainsi, en tenant compte de l'application souhaitée pour le matériau et des liaisons à conserver, dans ce cas le thiol, la quantité de soufre greffé reste de l'ordre de grandeur de ce qui peut être greffé pour cette famille de composé, dans les conditions choisies.

3.2.5. Stabilité du greffage en milieu acide et basique

L'un des paramètres clé pour l'utilisation de ce matériau est la stabilité du greffage en solution. Pour connaître celle-ci, des suspensions de SBA-GSH à différents pH sont mises sous agitation pendant 24 heures. Le dosage du soufre libéré (dans le surnageant après centrifugation) permettra de suivre l'influence du pH (pH = 2-10) sur la stabilité du groupement GSH greffé à la silice. Le pH est maintenu constant à 0,1 unités de pH. Les quantités de soufre mesurées en solution pour chaque pH sont indiquées dans le tableau 3.6. Le pourcentage de soufre libéré est calculé à partir de la valeur initiale indiquée dans le paragraphe 3.2.3 (8060 ppm de soufre) et est également interprété en fonction du rapport S/Si. En effet, la perte de ligand peut également être la conséquence d'une potentielle solubilisation de la silice contenant le GSH dans le surnageant qu'il convient de souligner, tant pour la stabilité du greffage seul que pour la stabilité du matériau en solution acide ou basique.

Tableau 3.6 : Suivi de la stabilité de SBA-GSH : libération du soufre et de la silice en fonction du pH (Dosage SBA-GSH 10 g.L⁻¹ ; milieu : 0,1 M NaNO₃ ; agitation 400 rpm ; temps de contact : 24 heures). Erreur expérimentale : ≤ 2%

| pH | 2,1 | 3,1 | 4,2 | 6,0 | 6,8 | 7,6 | 9,5 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| Concentration en soufre (ppm) | 76,1 | 64,9 | 63,3 | 62,3 | 61,8 | 64,7 | 78,9 |
| Concentration en silicium (ppm) | 20,6 | 35,8 | 50,6 | 56,1 | 52,4 | 46,7 | 43,5 |
| % Soufre libéré | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| Rapport S/Si | 3,7 | 1,8 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 1,4 | 1,8 |

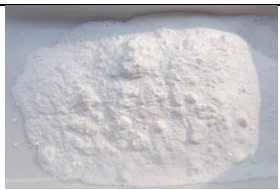


Sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée, une stabilité du matériau est observée avec un pourcentage de soufre libéré inférieur à 1%. À pH = 2, le rapport S/Si est doublé par rapport aux pH compris entre 4,2 et 7,6, ce qui traduit un greffage moins stable à pH = 2. En effet, le glutaraldéhyde se lit par la formation d'une liaison imine, sensible aux pH acides^[32, 33]. Malgré

la faible perte de soufre le matériau reste utilisable sur une large gamme de pH, comprise entre 2 et 10.

3.3. Conclusions

L'ensemble des caractérisations présentées dans ce chapitre montrent que l'APTES et le glutathion ont bien été greffés dans les pores de la silice SBA-15. La synthèse est réalisée en plusieurs étapes successives afin d'obtenir les matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH. Les principales caractéristiques de ces trois matériaux sont reportées dans le tableau 3.7 pour donner une vision globale de l'ensemble des résultats de ce chapitre.

Tableau 3.7 : Tableau récapitulatif des propriétés des matériaux SBA-15, SBA-NH₂ et SBA-GSH

| | SBA-15 | SBA-NH₂ | SBA-GSH |
|--|--|---|--|
| Couleur | Blanc | Blanc | Rose |
| Forme | Poudre | Poudre | Poudre |
| Photo |  |  |  |
| DRX | Bas angles | Bas angles | Bas angles |
| Adsorption/désorption de N₂ + MET | Pores cylindriques | Pores cylindriques | Pores cylindriques |
| Point isoélectrique (pH) | 4 [8, 9] | - | 3,5 |
| Surface spécifique (m².g⁻¹) | 964 ± 11 | 290 ± 1 | 187 ± 1 |
| Volume poreux (cm³.g⁻¹) | 1,06 | 0,49 | 0,26 |
| Taille de pores (Å) | 63 | 59 | 51 |
| Teneur en azote (mmol.g⁻¹) | 0 | 1,7 ± 0,2 | 1,5 ± 0,2 |
| Teneur en soufre (mmol.g⁻¹) | 0 | 0 | 0,30 ± 0,01 |
| Température de dégradation (°C) | ≥ 800 | ≥ 100 | ≥ 100 |
| Groupements fonctionnels | Si – OH Si – O – Si | – NH ₂ Si – OH | – SH – COOH Si – OH |

- Test non réalisé / valeur de la littérature

L'objectif de cette étude était la caractérisation du matériau support SBA-15, le suivi de l'évolution de son organisation poreuse lors des différentes étapes du greffage du glutathion ainsi que la caractérisation de l'adsorbant final SBA-GSH, en termes d'organisation poreuse, de groupes fonctionnels et de quantifications des éléments. La silice SBA-15 présente toutes les caractéristiques structurales, texturales et morphologiques d'une silice SBA-15 présentant de long pores cylindriques arrangés hexagonalement pour s'inscrire dans le groupe d'espace *P6mm*. Celle-ci est fonctionnalisée avec le glutathion par greffage en deux étapes. Tout d'abord le greffage de l'organosilane APTES, avec une teneur en azote de $1,7 \pm 0,2 \text{ mmol}_N \cdot \text{g}^{-1}$, soit 0,9 fonctions amines par nm^2 , puis le greffage de glutathion dont la teneur en soufre, analysée par plusieurs techniques, avoisine les 0,8% soit $0,3 \text{ mmol}_S \cdot \text{g}^{-1}$. Lors des deux étapes du greffage, les propriétés poreuses (surface spécifique, taille de pores et volume poreux) diminuent, par la présence de greffons organiques à la surface du matériau. Toutefois, les analyses sur les matériaux greffés ont montré la conservation de l'organisation poreuse de la SBA-15. La FT-IR effectuée sur SBA-GSH a mis en évidence la présence de nombreux groupements oxygénés et azotés, pouvant offrir des paires d'électrons libres qui pourront interagir avec les orbitales vides des ions métalliques pour former des complexes. La détection de la fonction thiol s'est révélée plus délicate, en partie par sa faible teneur au sein du matériau. Ainsi, si son observation n'a pas pu être réalisée par FT-IR, le soufre a tout de même pu être détecté et parfois quantifié par d'autres techniques comme la microanalyse élémentaire EDX, l'ICP-AES et la spectroscopie XPS. Cette dernière, par ailleurs, a permis une approche plus détaillée des liaisons existantes au sein du matériau, montrant ainsi la présence de signaux caractéristiques des liaisons imines, preuve du greffage du glutaraldéhyde et du glutathion au sein du matériau par ces liaisons. Le matériau final présente une stabilité thermique jusqu'à environ 100°C et une bonne résistance du greffage en conditions acides et basiques, pour des pH variant entre 2 et 10. Le matériau SBA-GSH obtenu est alors un bon candidat pour une utilisation comme adsorbant d'ions métalliques.

3.4. Références bibliographiques du chapitre III

- [1] González, G.; Sagarzazu, A.; Córdova, A.; Gomes, M. E.; Salas, J.; Contreras, L.; Noris-Suárez, K.; Lascano, L. Comparative Study of Two Silica Mesoporous Materials (SBA-16 and SBA-15) Modified with a Hydroxyapatite Layer for Clindamycin Controlled Delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 256, 251–265.
- [2] Kaabi, R.; Abderrabba, M.; Gómez-Ruiz, S.; del Hierro, I. Bioinspired Materials Based on Glutathione-Functionalized SBA-15 for Electrochemical Cd(II) Detection. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 234, 336–346.
- [3] Sanaeishoar, H.; Sabbaghan, M.; Mohave, F. Synthesis and Characterization of Micro-Mesoporous MCM-41 Using Various Ionic Liquids as Co-Templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 217, 219–224.
- [4] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, **1998**, 279 (5350), 548–552.
- [5] Benamor, T.; Vidal, L.; Lebeau, B.; Marichal, C. Influence of Synthesis Parameters on the Physico-Chemical Characteristics of SBA-15 Type Ordered Mesoporous Silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 153, 100–114.
- [6] Pikus, S.; Solovyov, L. A.; Kozak, M.; Jaroniec, M. Comparative Studies of P6m Siliceous Mesostructures by Powder X-Ray Diffraction and Nitrogen Adsorption. *Applied Surface Science*, **2007**, 253 (13), 5682–5687.

- [7] Sousa, A.; Souza, K. C.; Reis, S. C.; Sousa, R. G.; Windmöller, D.; Machado, J. C.; Sousa, E. M. B. Positron Annihilation Study of Pore Size in Ordered SBA-15. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354 (42), 4800–4805.
- [8] Kokunešoski, M.; Gulicovski, J.; Matović, B.; Logar, M.; Milonjić, S. K.; Babić, B. Synthesis and Surface Characterization of Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, 124 (2), 1248–1252.
- [9] Bui, T. X.; Choi, H. Adsorptive Removal of Selected Pharmaceuticals by Mesoporous Silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168 (2), 602–608.
- [10] Rosenholm, J. M.; Czuryzkiewicz, T.; Kleitz, F.; Rosenholm, J. B.; Lindén, M. On the Nature of the Brønsted Acidic Groups on Native and Functionalized Mesoporous Siliceous SBA-15 as Studied by Benzylamine Adsorption from Solution. *Langmuir*, **2007**, 23 (8), 4315–4323.
- [11] Leverrier, P.; Montigny, C.; Garrigos, M.; Champeil, P. Metal Binding to Ligands: Cadmium Complexes with Glutathione Revisited. *Analytical Biochemistry*, **2007**, 371 (2), 215–228.
- [12] Kim, J. M.; Chang, S. M.; Kong, S. M.; Kim, K.-S.; Kim, J.; Kim, W.-S. Control of Hydroxyl Group Content in Silica Particle Synthesized by the Sol-Precipitation Process. *Ceramics International*, **2009**, 35 (3), 1015–1019.
- [13] Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, 173 (1), 1–38.
- [14] Loganathan, S.; Valapa, R. B.; Mishra, R. K.; Pugazhenth, G.; Thomas, S. Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*; Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, **2017**; pp 67–108.
- [15] Qin, W.; Vautard, F.; Askeland, P.; Yu, J.; Drzal, L. Modifying the Carbon Fiber–Epoxy Matrix Interphase with Silicon Dioxide Nanoparticles. *RSC Advances*, **2014**, 5 (4), 2457–2465.
- [16] Farrag, M. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Size Selected Platinum Nanoclusters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2016**, 318, 42–50.
- [17] Yan, X.; Xu, T.; Chen, G.; Yang, S.; Liu, H.; Xue, Q. Preparation and Characterization of Electrochemically Deposited Carbon Nitride Films on Silicon Substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2004**, 37 (6), 907–913.
- [18] Li, H.; Dimitrijević, S.; Sweatman, D.; Harrison, H. B.; Tanner, P.; Feil, B. Investigation of Nitric Oxide and Ar Annealed SiO₂/SiC Interfaces by x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, **1999**, 86 (8), 4316–4321.
- [19] Huang, J.; Ye, M.; Qu, Y.; Chu, L.; Chen, R.; He, Q.; Xu, D. Pb (II) Removal from Aqueous Media by EDTA-Modified Mesoporous Silica SBA-15. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 385 (1), 137–146.
- [20] Ederer, J.; Janoš, P.; Ecorchard, P.; Tolasz, J.; Štengl, V.; Beneš, H.; Perchacz, M.; Pop-Georgievski, O. Determination of Amino Groups on Functionalized Graphene Oxide for Polyurethane Nanomaterials: XPS Quantitation vs. Functional Speciation. *RSC Advances*, **2017**, 7 (21), 12464–12473.
- [21] Vallée, A.; Humblot, V.; Méthivier, C.; Pradier, C.-M. Glutathione Adsorption from UHV to the Liquid Phase at Various pH on Gold and Subsequent Modification of Protein Interaction. *Surface and Interface Analysis*, **2008**, 40 (3–4), 395–399.
- [22] Barr, T. L. An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals. *The Journal of Physical Chemistry*, **1978**, 82 (16), 1801–1810.
- [23] Barr, T. L. The Nature of the Relative Bonding Chemistry in Zeolites: An XPS Study. *Zeolites*, **1990**, 10 (8), 760–765.
- [24] Matloob, M. H.; Roberts, M. W. Electron Spectroscopic Study of Nitrogen Species Adsorbed on Copper. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1977**, 73 (0), 1393–1405.
- [25] Denora, N.; Lopodota, A.; Perrone, M.; Laquintana, V.; Iacobazzi, R. M.; Milella, A.; Fanizza, E.; Depalo, N.; Cutrignelli, A.; Lopalco, A. Spray-Dried Mucoadhesives for Intravesical Drug Delivery Using N-Acetylcysteine- and Glutathione-Glycol Chitosan Conjugates. *Acta Biomaterialia*, **2016**, 43, 170–184.
- [26] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Media onto a Mesoporous Silica Chemically Modified with 2-Mercaptopyrimidine. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16 (18), 1757–1764.
- [27] Kang, T.; Park, Y.; Yi, J. Highly Selective Adsorption of Pt²⁺ and Pd²⁺ Using Thiol-Functionalized Mesoporous Silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, 43 (6), 1478–1484.
- [28] Tenorio, M. J.; Morère, J.; Carnerero, C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Cabañas, A. Thiol Group Functionalization of Mesoporous SiO₂ SBA-15 Using Supercritical CO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 256, 147–154.

- [29] Yiu, H. H. P.; Wright, P. A.; Botting, N. P. Enzyme Immobilisation Using SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves with Functionalised Surfaces. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2001**, 15 (1), 81–92.
- [30] Chen, L.; Zheng, Z.; Wang, J.; Wang, X. Mesoporous SBA-15 End-Capped by PEG via L-Cystine Based Linker for Redox Responsive Controlled Release. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 185, 7–15.
- [31] Li, Q.; Wang, Z.; Fang, D.-M.; Qu, H.; Zhu, Y.; Zou, H.; Chen, Y.; Du, Y.-P.; Hu, H. Preparation, Characterization, and Highly Effective Mercury Adsorption of L-Cysteine-Functionalized Mesoporous Silica. *New Journal of Chemistry*, **2014**, 38 (1), 248–254.
- [32] Zhuo, S.; Zhang, F.; Yu, J.; Zhang, X.; Yang, G.; Liu, X. pH-Sensitive Biomaterials for Drug Delivery. *Molecules*, **2020**, 25 (23), 5649.
- [33] Tao, Y.; Liu, S.; Zhang, Y.; Chi, Z.; Xu, J. A pH-Responsive Polymer Based on Dynamic Imine Bonds as a Drug Delivery Material with Pseudo Target Release Behavior. *Polymer Chemistry*, **2018**, 9 (7), 878–884.

Chapitre IV – Étude de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur la poudre SBA-GSH

Les résultats du chapitre III ont montré que le matériau synthétisé dans ce travail présente des propriétés poreuses uniques et des groupements fonctionnels propices à l'adsorption d'ions métalliques. Comme expliqué dans le chapitre I, le phénomène d'adsorption est influencé par de nombreux facteurs dépendant du matériau, de l'élément ciblé mais également des conditions expérimentales d'adsorption.

L'objectif de ce chapitre est la description complète des propriétés d'adsorption pour les quatre éléments considérés (Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)) avec la détermination des conditions optimales d'adsorption, de sa cinétique et le tracé des isothermes d'adsorption (capacités d'adsorption). De plus, dans un objectif de régénération et de réutilisation de l'adsorbant dans des cycles d'adsorption/désorption, un éluant adapté à la désorption des composés piégés dans le matériau sera sélectionné. Enfin, ces études seront étendues à l'adsorption d'autres éléments de différentes familles du tableau périodique. En effet, dans le cas d'effluents réels, il est rare qu'un unique cation soit présent en solution. Des phénomènes de compétition sont alors à envisager. Afin de se préparer aux applications en milieux réels, l'étude de la sélectivité sur des mélanges multi-élémentaires sera réalisée. Par la suite, des eaux réelles contenant les éléments ciblés ou dopées par ceux-ci seront étudiées. Si les éléments métalliques toxiques sont présents à l'état de traces dans les effluents réels, ceux-ci peuvent contenir des teneurs plus élevées en cations alcalins et alcalino-terreux, en ions organiques et inorganiques ^[1]. L'influence de ces composés secondaires sera également étudiée.

Ce chapitre se découpe en dix parties, en commençant par une description de la spéciation des éléments d'intérêt (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les conditions d'étude. Les trois parties suivantes concernent la description des propriétés d'adsorption de SBA-GSH et la détermination des conditions expérimentales adaptées à l'élimination de chaque ion. La cinquième partie constitue une première approche à l'étude cyclique de l'adsorption et de la désorption de Cd(II) et Pb(II). Les chapitres six à huit sont consacrés à l'étude de la sélectivité, à l'élimination de traces, en accord avec les directives européennes en vigueur dans des milieux réels ou synthétiques plus ou moins complexes. Dans le chapitre neuf, les performances du matériau seront comparées, en termes de cinétique et de sélectivité, à des résines échangeuses d'ions commerciales. Enfin, une dernière partie porte sur la caractérisation du matériau SBA-GSH après adsorption dans le but d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption.

4.1. Spéciation

Les diagrammes de spéciation des composés de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sont présentés sur la figure 4.1 (A à D). Les données utilisées pour la réalisation de ces diagrammes sont présentées en annexe 3.

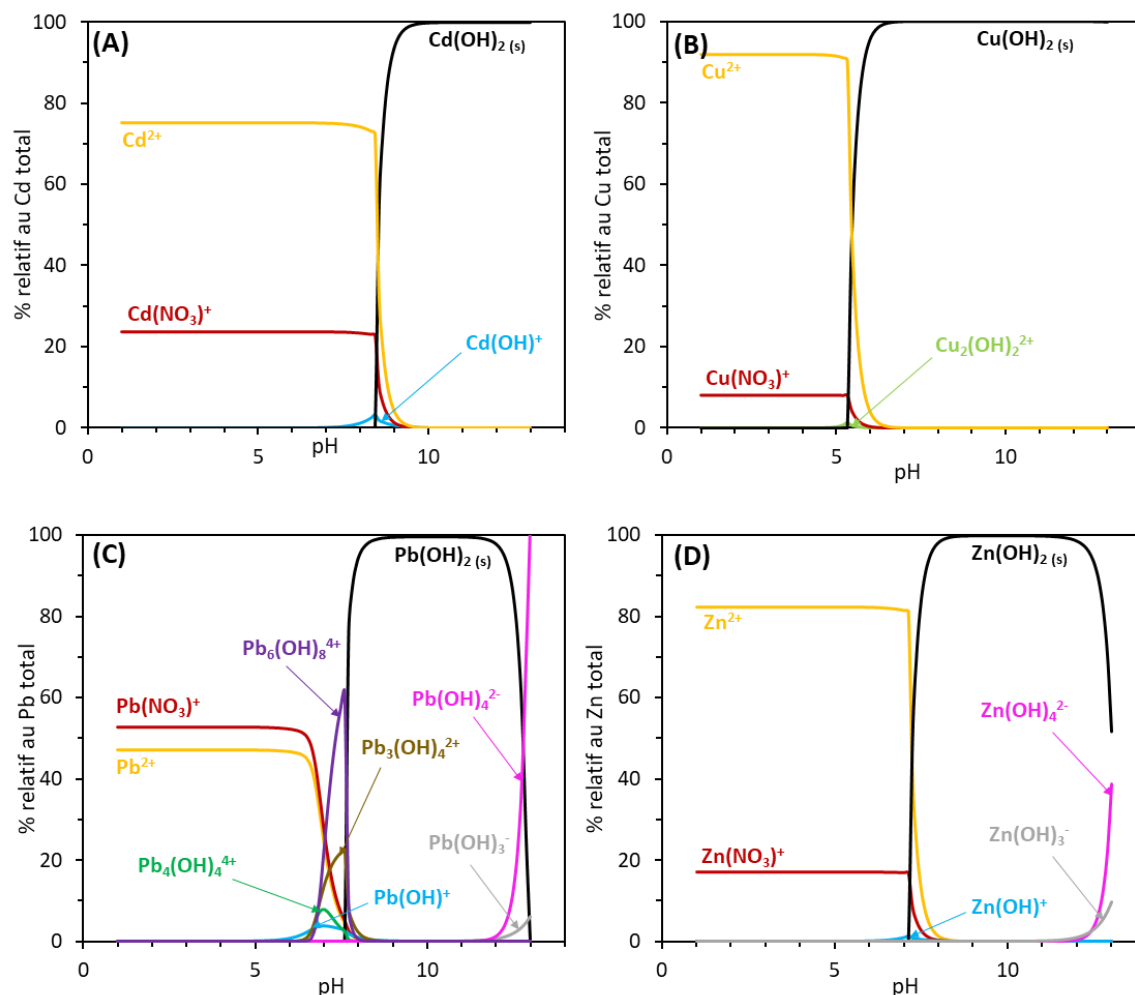


Figure 4.1 : Diagrammes de spéciations de Cd(II) (A), Cu(II) (B), Pb(II) (C) et Zn(II) (D) ($[\text{M(II)}] = 4,5 \text{ mM}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$ et $[\text{carbonates totaux}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; composés représentant au minimum 1% du M(II) total)

Pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 5, les composés M(II) sont présents exclusivement sous la forme ionique monoatomique M^{2+} ou sous la forme ionique nitratée $\text{M}(\text{NO}_3)^+$. Les hydroxydes de M(II) commencent à se former à partir de pH = 5 avec l'apparition pour Cd(II), Pb(II) et Zn(II) de la forme $\text{M}(\text{OH})^+$. Les hydroxydes insolubles $\text{M}(\text{OH})_2(\text{s})$ se forment à partir de pH = 5,4 pour Cu(II), de pH = 7,2 pour Zn(II), de pH = 7,7 pour Pb(II) et de pH = 8,6 pour Cd(II). Les tests d'adsorption seront réalisés pour des valeurs de pH inférieures au pH de précipitation du $\text{M}(\text{OH})_2(\text{s})$. Les ions carbonates, provenant du CO_2 dissout sont en concentration négligeable par rapport au M(II) (annexe 3) et les composés carbonatés ne représentent pas plus de 0,5% du M(II) total.

4.2. Étude de l'influence des conditions physico-chimiques sur l'adsorption

4.2.1. Étude de l'influence du pH

L'influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) est étudiée. Si les résultats du chapitre III ont montré que sur la gamme de pH comprise entre 2 et 10 la solubilisation du soufre était constante et inférieure à 1% de la teneur totale, il est possible qu'en deçà de cette gamme de pH le matériau se dégrade, notamment par une plus grande solubilisation de la silice et l'hydrolyse des liaisons imines, peu stables en milieu acide, en

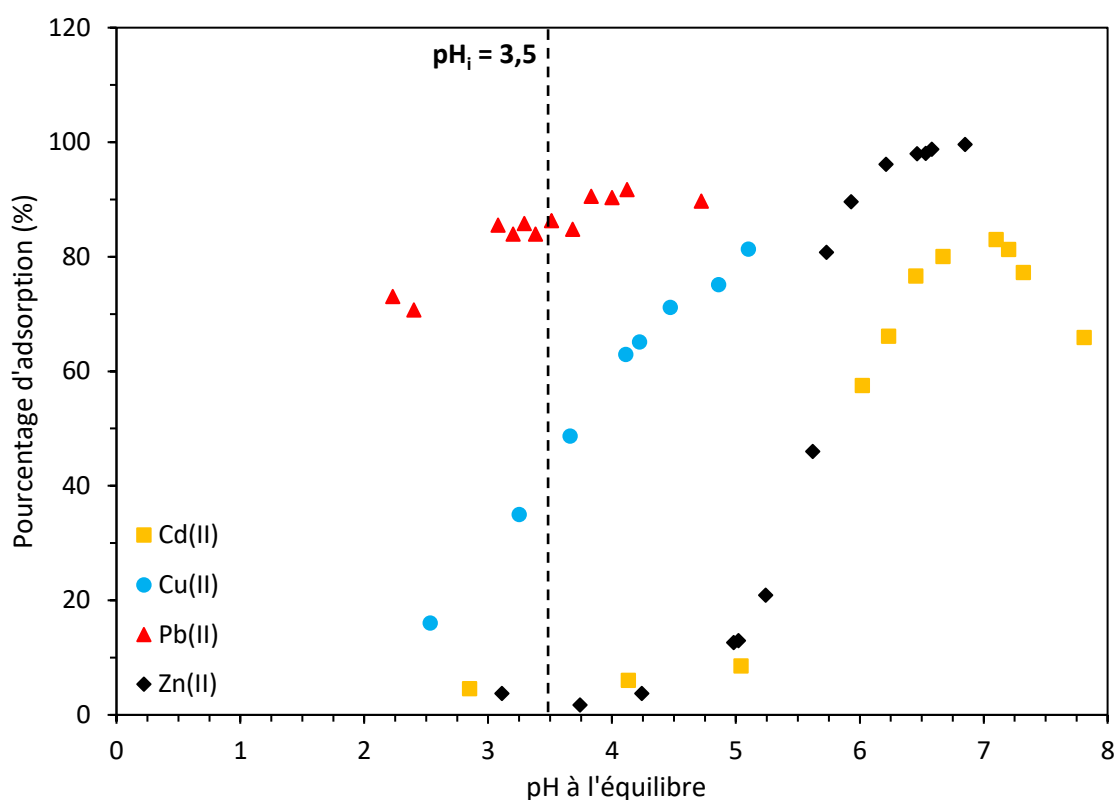


Figure 4.2 : Étude de l'influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par SBA-GSH ($C_0 = 1,5 \text{ mM}_{\text{Cd}}$; $1,5 \text{ mM}_{\text{Cu}}$; $5,3 \text{ mM}_{\text{Pb}}$ et $1,4 \text{ mM}_{\text{Zn}}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact). Erreur expérimentale : $\leq 1\%$ pour Pb(II) et $\leq 4\%$ pour Cd(II), Cu(II) et Zn(II)

aldéhydes ou cétones avec formation d'une amine ^[2]. Les valeurs de pH seront ainsi comprises entre 2 et 8 lors de cette étude. Le pourcentage de M(II) adsorbé en fonction du pH est présenté en figure 4.2. Le pH est maintenu constant à 0,1 unités de pH. Pour l'interprétation de ces résultats, il est utile de rappeler que le point isoélectrique du matériau SBA-GSH est atteint aux alentours de $\text{pH}_i = 3,5$. Ce qui signifie qu'aux pH inférieurs à 3,5 la surface est positivement chargée et aux pH supérieurs à 3,5, elle est négativement chargée. Le ligand glutathion, dont le groupement fonctionnel amine est lié au glutaraldéhyde, possède quatre sites acido-basiques dont les pKa sont les suivants : 2,1 et 3,5 pour les deux groupements carboxyliques, 8,7 pour le thiol et 9,1 pour l'amine ^[3].

Les quatre éléments présentent des comportements différents. L'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sur SBA-GSH augmente significativement avec le pH alors que pour Pb(II), l'adsorption est moins dépendante du pH. Dans le cas de Cd(II), l'adsorption diminue pour des valeurs de pH supérieures à 7.

Plomb

L'adsorption de Pb(II) par SBA-GSH ne dépend que très peu du pH. En effet, il est constaté que sur la gamme de pH étudiée ($\text{pH} = 2$ à $\text{pH} = 5$) et dans les conditions expérimentales données, l'adsorption varie entre 72 et 90% du plomb initial, soit des capacités d'adsorption allant de 0,35 à 0,47 $\text{mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du plomb est réalisée avec une concentration initiale de 5,3 mM, différente de celle des trois autres éléments. En effet, pour une concentration initiale de 1,5 mM, l'effet du pH n'était pas visible car la saturation du matériau n'était pas atteinte. Trois zones pourraient être identifiées sur la courbe :

- Pour la gamme de pH comprise entre $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 3$, l'adsorption est la plus faible. Les capacités sont de 0,35 $\text{mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ pour une adsorption d'environ 72% du plomb initial.
- Pour la gamme de pH comprise entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 3,7$, environ 85% du plomb initial sont adsorbés. La capacité d'adsorption se situe autour de 0,43 $\text{mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$. Sur cette gamme de pH, l'adsorption est indépendante de la valeur de pH.
- Enfin, pour un pH variant de 3,7 à 5, l'adsorption est de plus de 90% du plomb initial, pour une capacité d'adsorption dépassant les 0,45 $\text{mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$. Bien que ces valeurs soient supérieures à celles obtenues pour les pH variant de $\text{pH} = 3$ à $\text{pH} = 3,7$, la différence entre ces deux zones est faible (3%). Par la suite, la valeur de pH sera fixée à 4 pour cet élément.

Étant majoritairement indépendante du pH, l'adsorption de Pb est observée autant pour des valeurs de $\text{pH} > \text{pH}_i$ que pour des valeurs inférieures. L'adsorption de Pb ne dépend ainsi pas de la charge de surface, ce qui indique une contribution minoritaire de l'attraction électrostatique à l'adsorption de Pb(II).

Cuivre

L'adsorption du Cu(II) par SBA-GSH augmente de 15 à 81% en fonction du pH. Cela peut résulter de la déprotonation de certains sites d'adsorption (acides carboxyliques, certains silanols) lorsque le pH augmente, ce qui augmente l'affinité des ions Cu(II) pour ces sites. En effet, d'après la théorie HSAB, les ions Cu(II) ont un comportement intermédiaire entre les éléments « durs » et les éléments « mous » et peuvent présenter des affinités pour les groupements oxygénés (dont les groupements carboxyliques), azotés et soufrés ^[4, 5]. Le pH le plus élevé étudié pour cet élément est de 5, valeur du pH optimal d'adsorption, ce qui correspond, dans ces conditions, à une capacité de 0,12 $\text{mmol}_{\text{Cu}}.\text{g}^{-1}$ et 81% du cuivre initial adsorbé.

A $\text{pH} = \text{pH}_i$, environ 50% du cuivre initial est adsorbé. L'attraction électrostatique, si elle intervient dans l'adsorption, n'est pas la contribution majoritaire.

Cadmium

Trois zones sont bien identifiées :

- Pour des valeurs de pH inférieures à $\text{pH} = 5$, il n'y a pas ou peu d'adsorption. Moins de 9% du cadmium initial est adsorbé, ce qui correspond ici à une capacité inférieure à $0,012 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$.
- Entre $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 7$, l'augmentation des capacités d'adsorption avec le pH est observée. Cela peut être une conséquence de la déprotonation de certains des sites d'adsorption (acides carboxyliques, silanols, thiols et amines résiduelles) lorsque le pH augmente, ce qui augmenterait l'affinité des ions Cd(II) pour le matériau.
- À $\text{pH} > 7$, une diminution des capacités d'adsorption de Cd(II) est observée. Ce phénomène a déjà été mentionné dans la littérature pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Hg(II) sur des adsorbants contenant des groupements thiols et/ou amine, incluant le glutathion ^[6-10].

Le pH maximal d'adsorption est alors de $\text{pH} = 7$ pour lequel une capacité d'adsorption de $0,122 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ est atteinte dans les conditions étudiées.

L'adsorption de Cd(II) commence après le point isoélectrique ce qui montre que l'interaction électrostatique, même si elle ne constitue pas la seule contribution, joue toutefois un rôle dans l'adsorption de Cd(II) par SBA-GSH.

Zinc

L'allure de la courbe du pourcentage d'adsorption du zinc en fonction du pH est très similaire à celle du cadmium. Celles-ci se superposent aux pH inférieurs à 5,6 mais la courbe du zinc présente ensuite une augmentation plus importante. L'étude n'a pas pu être réalisée pour des valeurs de pH supérieures à 7 en raison du plus faible pH de précipitation des hydroxydes de zinc par rapport aux hydroxydes de cadmium. Trois zones sont également distinguées :

- Pour des pH variant entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 5$: il n'y a pas ou peu d'adsorption (moins de 12% du zinc initial). Les capacités d'adsorption sont, dans les conditions étudiées, inférieures à $0,02 \text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{g}^{-1}$.
- Pour la gamme de pH comprise entre $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 6,5$, les capacités d'adsorption augmentent très significativement.
- Entre $\text{pH} = 6,5$ et $\text{pH} = 7$, un plateau est atteint. Ce plateau correspond à une adsorption optimale avec presque 99% du zinc initial adsorbé pour une capacité de $0,15 \text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{g}^{-1}$.

Comme pour le cadmium, l'adsorption débute à des pH supérieurs au pH_i , ce qui montre une contribution de l'attraction électrostatique et de la charge de surface dans l'adsorption.

Toutefois, à la différence du cadmium, les affinités de Zn(II) sont inconnues puisque celui-ci présente, comme le cuivre, un comportement intermédiaire selon la théorie HSAB ^[4, 5]. En effet, si ces éléments présentent une affinité pour le matériau SBA-GSH, ils peuvent également posséder une affinité pour les silanols de surface et sont parfois directement utilisés comme centres métalliques pour fonctionnaliser des silices ^[11, 12].

Pour comparaison et afin d'illustrer la possible contribution du support silicique dans l'adsorption des quatre éléments, l'étude de l'influence du pH sur leur adsorption par la silice SBA-15 non greffée est réalisée. Les résultats sont présentés sur la figure 4.3.

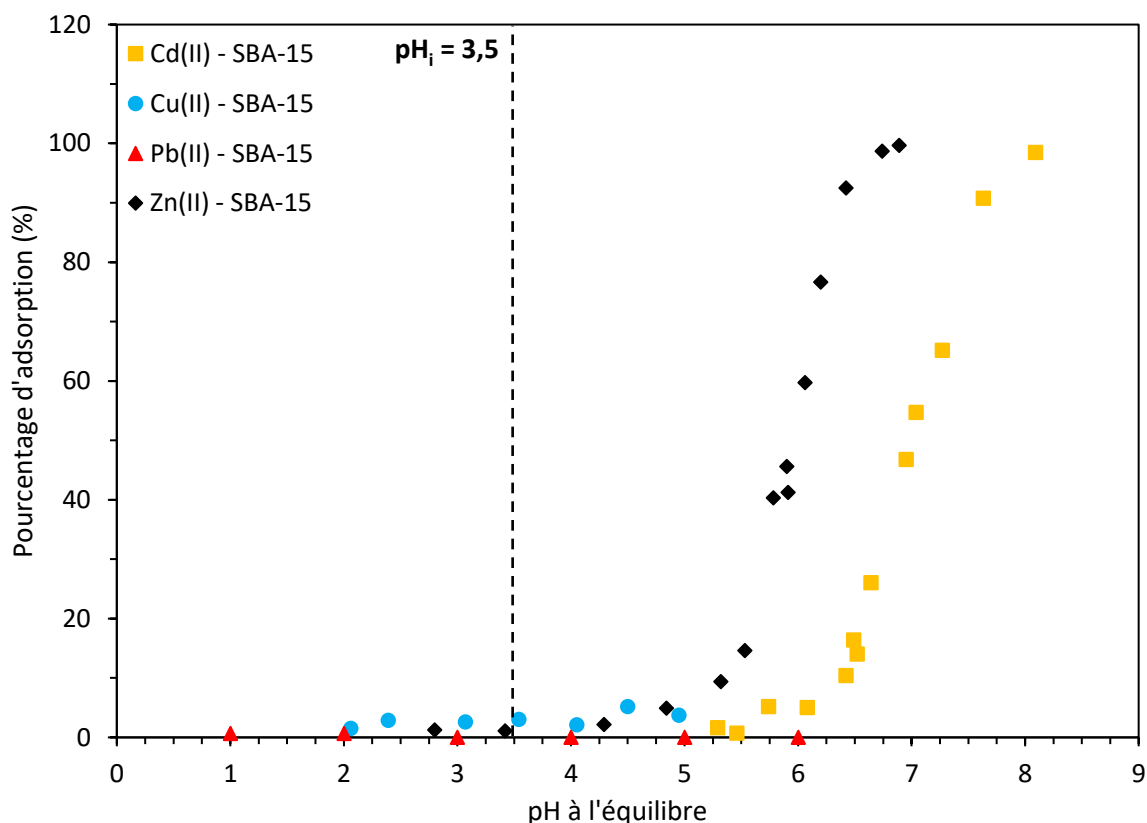


Figure 4.3 : Étude de l'influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par la SBA-15 ($C_0 = 1,5 \text{ mM}_{\text{Cd}}$; $1,5 \text{ mM}_{\text{Cu}}$; $5,3 \text{ mM}_{\text{Pb}}$ et $1,4 \text{ mM}_{\text{Zn}}$; 10 g.L^{-1} de SBA-15 ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact). Erreur expérimentale : $\leq 5\%$

Avec la silice SBA-15, les quatre ions peuvent être séparés en deux groupes : d'une part le cuivre et le plomb qui ne s'adsorbent que très peu et d'autre part le cadmium et le zinc pour lesquels les courbes du pourcentage d'adsorption en fonction du pH présentent une allure similaire à celles obtenues avec le matériau SBA-GSH.

Cuivre et plomb

Pour le plomb, une quantité inférieure à 1% est adsorbée (capacité inférieure à $0,003 \text{ mmol}_{\text{Pb.g}^{-1}}$). Le cuivre présente des valeurs légèrement supérieures (capacités inférieures à $0,007 \text{ mmol}_{\text{Cu.g}^{-1}}$) dans les conditions données. La contribution des silanols apportés par la silice dans l'adsorption finale est très faible, voire inexistante.

Cadmium et zinc

Comme pour le matériau SBA-GSH, l'adsorption du cadmium ou du zinc par la silice SBA-15 augmente de façon importante avec le pH, à partir de pH = 5 pour Zn(II) et de pH = 6 pour Cd(II). La zone de pH dans laquelle se déroule l'adsorption de ces deux éléments sur la SBA-15 est donc plus restreinte que sur la SBA-GSH, où elle commençait à pH = 4,5 pour Zn(II) et à pH = 5 pour Cd(II). La valeur maximale est atteinte pour la dernière valeur testée, pour Zn(II), pH = 6,9 et pour Cd(II), pH = 8. À la différence du matériau SBA-GSH, il n'y a pas de diminution de l'adsorption du Cd(II) au-delà de pH = 7 qui est alors propre au greffage du glutathion. À ces valeurs, 99,6% du Zn(II) et 98,5% du Cd(II) initial sont adsorbés, soit 0,13 mmol.g⁻¹ pour les deux éléments. Ces deux éléments présentent une affinité pour la surface de la silice. Ceci a été montré par Prelot *et al.* (2013) lors d'une étude thermodynamique de l'adsorption de cations divalents dont le cadmium et le zinc sur la surface d'une silice Spherosil XO75LS^[13]. Ces études ont montré que l'adsorption était indépendante du cation considéré mais se déroulait certainement en parallèle de la déprotonation des silanols de surface, créant ainsi des sites SiO⁻ nécessaires à l'adsorption de cations multivalents. Malgré les différences entre la nature et la densité des sites silanols entre les deux silices, ceci pourrait cependant expliquer dans notre étude la plus faible affinité de Cu et Pb pour la silice, puisqu'aux valeurs de pH étudiées, seul un cinquième des sites (Q³) sont déprotonés^[14]. De plus, si la précipitation d'hydroxydes métalliques en solution est exclue dans les gammes de pH étudiées, la précipitation de M(OH)₂ en surface en présence des silanols siliciques démarre à des valeurs plus faibles, par exemple pour le Cd à des valeurs proches de 7^[13].

Les quatre éléments étudiés ici présentent tous un comportement différent avec SBA-GSH. Si le plomb et le cuivre s'adsorbent à des pH plus acides, le cadmium et le zinc présentent une adsorption maximale pour des valeurs de pH proches de 7. Cette différence de comportement est intéressante puisque d'une part, les éléments les plus toxiques (cadmium et plomb) s'adsorbent à des pH différents et d'autre part, ces différences de pH d'adsorption sont suffisamment marquées pour pouvoir envisager une sélectivité en fonction du pH de la solution. Elles pourraient s'expliquer par des mécanismes différents pour d'une part Pb(II) et Cu(II) et d'autre part Cd(II) et Zn(II). Ces deux derniers éléments présentent également une affinité pour la surface de la silice aux pH supérieurs à 5,5-6 qui, indépendamment de la nature du cation peut s'expliquer par l'augmentation de sites SiO⁻ disponibles pour l'adsorption et la précipitation de surface. Les valeurs suivantes seront ainsi retenues pour les tests d'adsorption :

- pH = 4 pour Cu(II) et Pb(II)
- pH = 6,6-7 pour Cd(II) et Zn(II).

Il est important de noter pour la suite de ces travaux, qu'au cours d'un test d'adsorption, le pH varie au maximum de ± 0,2 unités à pH = 4 et de ± 0,4 unités à pH = 7.

4.2.2. Étude de l'influence du greffage sur l'adsorption

Il a été vu précédemment que Cd(II) et Zn(II) étaient adsorbés à la fois par la silice non fonctionnalisée mais aussi par le matériau SBA-GSH. Comparons alors l'adsorption de chacun des quatre ions par le matériau SBA-GSH et la SBA-15 non greffée dans des conditions identiques au pH optimal d'adsorption des métaux par SBA-GSH pour chacun des systèmes. Ces données permettent d'avoir une vision sur les différentes contributions dans les conditions qui seront employées par la suite dans les tests d'adsorption. Le tableau 4.1 présente ces résultats.

Tableau 4.1 : Contribution du greffage du glutathion dans l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) (10 g.L⁻¹ de matériau ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 120 minutes de contact). Erreur expérimentale maximale : ≤ 5%

| | Cd(II) | | Cu(II) | | Pb(II) | | Zn(II) | |
|--|--------------------|---------|------------------|---------|------------------|---------|--------------------|---------|
| Conditions | 1,5 mM pH = 6,7 | | 1,5 mM pH = 4 | | 1,5 mM pH = 4 | | 1,4 mM pH = 6,9 | |
| Matériau | SBA-15 | SBA-GSH | SBA-15 | SBA-GSH | SBA-15 | SBA-GSH | SBA-15 | SBA-GSH |
| Capacité d'adsorption (mmol.g⁻¹) | 0,034 | 0,116 | 0,003 | 0,094 | < 0,001 | 0,155 | 0,133 | 0,139 |
| Pourcentage adsorbé (%) | 26,0 | 80,1 | 2,1 | 75,1 | < 0,1 | > 99,9 | 99,6 | 99,6 |

Ces résultats mettent en évidence plusieurs phénomènes :

- Tout d'abord, la très faible contribution des groupements silanols de la silice dans l'adsorption de Cu(II) et Pb(II) dans les conditions étudiées.
- Ensuite, l'influence des conditions expérimentales sur l'adsorption : à son pH d'adsorption maximale (Figure 4.3), la silice SBA-15 non greffée présente une capacité d'adsorption similaire (pH = 8,1 ; 0,129 mmol_{Cd}.g⁻¹) à celle du matériau SBA-GSH à son pH optimal d'adsorption (pH = 7 ; 0,122 mmol_{Cd}.g⁻¹). Toutefois, en conditions identiques (C₀ = 1,5 mM, pH = 6,7), une différence est constatée entre la capacité d'adsorption de Cd(II) par SBA-GSH (0,116 mmol_{Cd}.g⁻¹) et par la SBA-15 (0,034 mmol_{Cd}.g⁻¹) non greffée, soit une capacité d'adsorption de Cd(II) par la silice non greffée de plus de trois fois inférieure à celle obtenue avec le matériau SBA-GSH montrant ici encore l'importance des conditions expérimentales dans le phénomène d'adsorption.
- Enfin, dans le cas de Zn(II), les résultats obtenus avec la silice non greffée et la silice greffée sont similaires. Ceci illustre la grande contribution des groupements silanols dans l'adsorption de Zn pour lequel, le greffage ne semble pas présenter d'amélioration. En effet, si les deux courbes représentant le zinc des figures 4.2 et 4.3 étaient superposées, celles-ci se recouvreraient partiellement, en dehors de la zone de pente la plus élevée dans lesquelles elles sont décalées d'au maximum 0,3 unités de pH.

Dans les conditions expérimentales choisies, le support silicique n'adsorbe ni le cuivre, ni le plomb. Pour le Cd(II), sa contribution est légèrement plus importante mais le glutathion reste majoritairement responsable de l'adsorption. Enfin, pour le zinc, la silice nue et la silice greffée présentent des résultats similaires montrant la grande affinité des silanols pour Zn(II). Si les études classiques (cinétique et isotherme d'adsorption) seront menées de manière poussée, l'étude de l'adsorption de Zn(II) ne sera, pour ces raisons, pas l'élément principal de ce travail.

4.2.3. Influence de la quantité d'adsorbant

La quantité d'adsorbant nécessaire à la rétention des différents éléments est également un paramètre important à prendre en compte. En effet, si l'on peut penser qu'en augmentant la quantité d'adsorbant, l'adsorption sera plus efficace, ce n'est en réalité pas nécessairement le cas. Toutefois, si cette situation se produit, il faudra alors trouver un compromis entre la quantité de M(II) adsorbée et une masse raisonnable d'adsorbant. C'est l'objectif de cette étude.

La détermination de la quantité optimale d'adsorbant en suspension sera réalisée avec Pb(II) et Cd(II) du fait (i) de leur toxicité (les concentrations tolérées par l'Union Européenne dans les rejets et dans les eaux potables sont les plus faibles après celle du mercure) et (ii) de leur adsorption différente selon le pH de la solution : Pb(II) s'adsorbant à pH = 4, sans affinité pour les silanols et Cd(II) s'adsorbant à pH = 7 avec affinité pour les silanols.

Différentes quantités de SBA-GSH en suspension allant de 2 à 50 g.L⁻¹ sont étudiées. Les résultats sont présentés sur la figure 4.4.

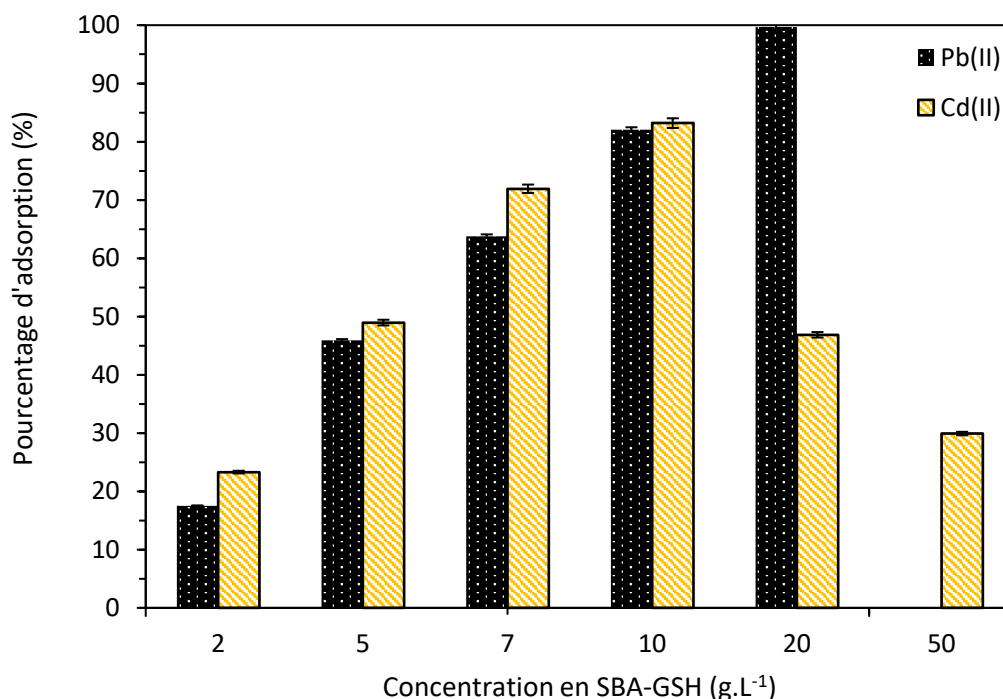


Figure 4.4 : Étude de l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par SBA-GSH ($C_0 = 4,5$ mM pour chacun des ions métalliques ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 ou 7 pour Pb(II) ou Cd(II) respectivement)

Une dépendance de l'adsorption à la quantité d'adsorbant est observée. Pour le cadmium, deux tendances se dégagent : pour des dosages d'adsorbant comprises entre 2 et 10 g.L⁻¹, le pourcentage de Cd(II) adsorbé augmente avec la quantité d'adsorbant et au-delà de 10 g.L⁻¹, il diminue. Un point à 50 g.L⁻¹ est étudié pour confirmer cette tendance. 82% (0,360 mmol_{Cd}.g⁻¹) du Cd(II) initial est adsorbé avec 10 g.L⁻¹ d'adsorbant alors que seulement 30% d'adsorption est observé à 50 g.L⁻¹ (0,026 mmol_{Cd}.g⁻¹). Le point à 10 g.L⁻¹ représente alors la quantité optimale d'adsorbant pour éliminer le Cd(II). Pour le plomb, la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration en SBA-GSH augmente. À 10 g.L⁻¹, 82% (0,363 mmol_{Pb}.g⁻¹) de la concentration initiale en plomb est retenue. À 20 g.L⁻¹, plus de 99,7% du Pb(II) initial est adsorbé (0,213 mmol_{Pb}.g⁻¹), ce qui montre qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une teneur plus élevée en SBA-GSH pour adsorber Pb(II), l'application finale visée étant dédiée aux faibles concentrations. Une quantité d'adsorbant de 10 g.L⁻¹ semble être un bon compromis pour la rétention de Cd(II) et de Pb(II) et permet la comparaison des résultats entre les deux métaux.

4.2.4. Durée de stockage

L'objectif de cette étude est de suivre la performance du matériau (sa capacité d'adsorption du Pb(II) ou du Cd(II) à la concentration de 4,5 mM, respectivement au pH = 4 et 6,7) en fonction de la durée de stockage. Le matériau est conservé à température et pression ambiantes dans un dessiccateur. Les tableaux 4.2 (A) et (B) présentent l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la durée de stockage. Des écarts relatifs (en comparaison avec J+3) inférieurs ou égaux à 6% seront considérés comme dus à l'erreur expérimentale et non significatifs par rapport à la stabilité du matériau.

Tableau 4.2 (A) : Étude de la capacité d'adsorption de Cd(II) en fonction du temps de stockage du SBA-GSH ($C_0 = 4,5$ mM ; 10 g.L⁻¹ de matériau ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 6,7). Erreur expérimentale : $\leq 6\%$

| Nombre de jours après synthèse | Capacité d'adsorption q (mmol _{Cd} .g ⁻¹) | Écart (en comparaison avec J+3) |
|--------------------------------|--|---------------------------------|
| 3 (référence) | 0,36 | |
| 29 | 0,38 | +6% |
| 83 | 0,35 | -2% |
| 180 | 0,40 | +11% |
| 363 | 0,38 | +6% |
| 556 | 0,31 | -14% |

Tableau 4.2 (B) : Étude de la capacité d'adsorption de Pb(II) en fonction du temps de stockage du SBA-GSH ($C_0 = 4,5$ mM ; 10 g.L⁻¹ de matériau ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4). Erreur expérimentale : $\leq 6\%$

| Nombre de jours après synthèse | Capacité d'adsorption q (mmol _{Pb} .g ⁻¹) | Écart (en comparaison avec J+3) |
|--------------------------------|--|---------------------------------|
| 3 | 0,44 | |
| 108 | 0,44 | - |

| | | |
|-----|------|-----|
| 363 | 0,43 | -2% |
| 556 | 0,41 | -7% |

Les valeurs obtenues pour Cd(II) présentent de plus grandes fluctuations comparées à celles de Pb(II) qui peuvent être dues à de faibles variations de pH entre les tests et à l'évolution spontanée des groupements silanols (ouverture ou fermeture de ponts siloxanes par adsorption/désorption d'eau) impliqués dans l'adsorption de Cd(II). Le matériau reste néanmoins relativement stable sur un an et demi et la capacité d'adsorption diminue légèrement pour atteindre $0,31 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$, soit une différence de 14% en comparaison à la valeur de référence (3 jours). Pour le plomb, cette capacité d'adsorption du matériau ne présente que très peu de pertes : 7% au bout d'un an et demi par rapport à la capacité à 3 jours. Ces études sont préliminaires, mais encourageantes. La stabilité du matériau constitue un atout qui permettra alors sa conservation sur une assez longue durée, stabilisant ainsi le glutathion qui, en tant que réactif, devait être conservé entre 2 et 8°C.

4.2.5. Étude de l'influence de la présence de différents sels

Les eaux industrielles et urbaines sont souvent chargées en cations alcalins tels que le sodium ou le calcium, accompagnés de leur contre-ions (nitrates, sulfates ou chlorures). Dans les études précédentes, le nitrate de sodium avait été choisi comme sel fixant la force ionique du milieu. Dans un premier temps, l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) a été étudiée dans des solutions de nitrate de sodium à différentes concentrations : 0 M (eau ultrapure) ; 0,1 M ; 0,25 M ; 0,5 M ; 1 M (Figure 4.5).

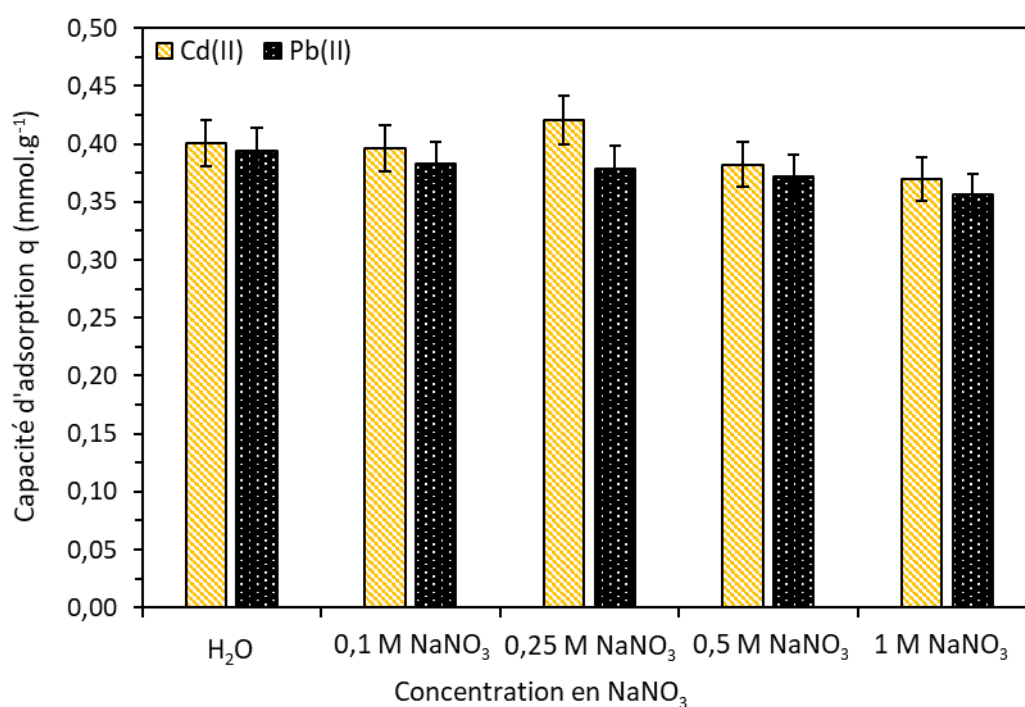


Figure 4.5 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) en fonction de la concentration en NaNO_3 ($C_0 = 4,5 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 (Pb) ou 6,7 (Cd))

Il est constaté que la capacité d'adsorption reste indépendante de la concentration en NaNO_3 , que ce soit pour le plomb, ou le cadmium. L'adsorbant ne perd pas de son efficacité dans un milieu contenant des teneurs plus élevées en sodium, ce qui suggère que ce matériau resterait efficace dans des eaux contenant des teneurs élevées en ions alcalins. Il s'agit maintenant de suivre l'évolution de cette capacité en présence d'autres sels dont les ions constituants sont communément retrouvés dans les eaux industrielles et urbaines : anions sulfate, chlorure, acétate et cations alcalins et alcalino-terreux.

Le cadmium est un élément adapté à cette étude puisqu'il ne précipite pas en présence d'ions tels que les sulfates ou les chlorures, contrairement au plomb qui forme des composés insolubles avec ces ions communs. Ce dernier ne pourra alors être étudié qu'avec différents sels nitrates d'alcalins et alcalino-terreux. Les sels de carbonate et phosphate ne sont pas considérés dans cette étude puisque le cadmium, parfois présent dans des eaux industrielles et urbaines, forme des composés insolubles en présence de ces ions. Sur la figure 4.6 il peut être observé que l'adsorption de Cd(II) est dépendante des anions présents dans le milieu. Ainsi, en présence de chlorures ou sulfates, la capacité d'adsorption de Cd(II) est inférieure à celle obtenue dans l'eau ou dans NaNO_3 0,1 M (diminution de 28% avec NaCl 0,1 M pour arriver à $0,28 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$). La présence d'ions calcium diminue également l'adsorption. Ainsi, la valeur de $0,37 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ obtenue en présence de NaNO_3 0,1 M, H_2O et CH_3COONa (AcONa) 0,1 M diminue d'environ 20% en présence de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M pour atteindre $0,31 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ et de 39% avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 M pour atteindre $0,24 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$.

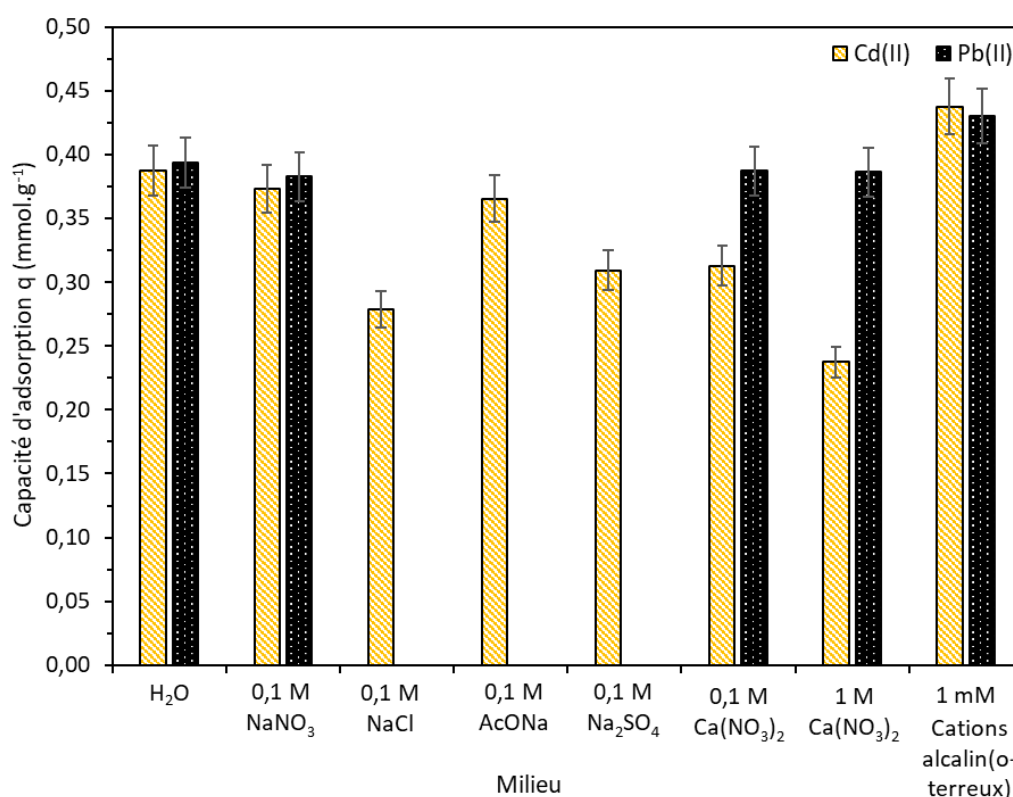


Figure 4.6 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) en fonction de la présence de différents sels ($C_0 = 4,5 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 (Pb) ou 6,7 (Cd))

Le plomb, uniquement suivi avec des nitrates d'alcalins et d'alcalino-terreux, présente moins de variations de la capacité d'adsorption qui reste autour de $0,40 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$.

La plupart des effluents industriels et urbains présentent des teneurs parfois élevées en différents ions alcalins et alcalino-terreux. Les éléments les plus communément rencontrés sont le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium. En quantité raisonnables, ces éléments essentiels ne présentent aucun risque pour la santé. Afin de connaître la sélectivité de la SBA-GSH, l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) en présence d'un mélange d'ions alcalins et alcalino-terreux, contenant les sels nitrates de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr et Ba a également été étudié. Dans ce milieu, la capacité d'adsorption du cadmium est de $0,44 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$, supérieure de 11% à celle obtenue dans l'eau ultrapure ou NaNO_3 0,1 M. Pour le plomb, celle-ci est de $0,43 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$, soit légèrement supérieure de 9% à la capacité obtenue dans l'eau ultrapure. L'adsorption des cinq ions alcalins et des cinq ions alcalino-terreux est très faible, les capacités sont au maximum $0,006 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$ obtenue avec Cs (5% du Cs initial), peu importe le pH d'étude et la présence ou non de Cd(II) et Pb(II). Le matériau SBA-GSH n'adsorbe donc pas ces éléments.

4.3. Étude cinétique de l'adsorption

4.3.1. Cinétique d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par la SBA-GSH

L'étude cinétique de l'adsorption par SBA-GSH des quatre métaux d'intérêt (Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)), en conditions équimolaires est présentée sur la figure 4.7. Dans tous les cas, la cinétique est relativement rapide. En effet, l'équilibre est atteint en moins de 60 minutes pour chacun des quatre éléments, temps au-delà duquel les courbes atteignent un palier de C_{eq}/C_0 .

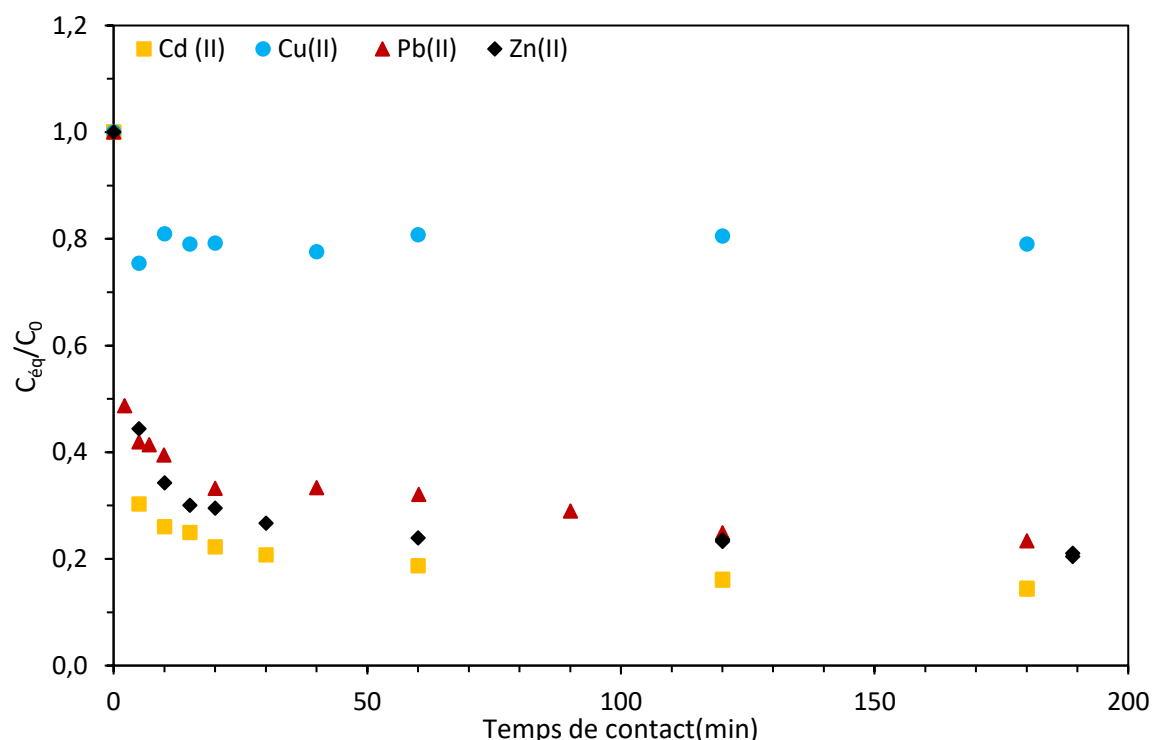


Figure 4.7 : Étude cinétique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) par SBA-GSH : suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0 ($C_0 = 8 \pm 0,5$ mM pour chacun des ions métalliques ; 10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; pH = 4 ou 6,7 pour Cu(II)/Pb(II) ou Cd(II)/Zn(II) respectivement). Erreur expérimentale sur C_{eq}/C_0 : $\pm 0,05$ pour Pb(II) et Cd(II) ; $\pm 0,02$ pour Zn(II) et $\pm 0,01$ pour Cu(II)

Cd(II), Pb(II) et Zn(II) présentent des courbes aux allures similaires. La pente initiale est élevée et mène, au bout de 5 minutes à l'adsorption de 70% de la concentration initiale de Cd(II), 58% de la concentration initiale de Pb(II) et 66% de la concentration initiale de Zn(II). Les paliers sont atteints avec un pourcentage d'adsorption de 85% pour Cd(II), 77% pour Pb(II) et 80% pour Zn(II), soit respectivement $0,60 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$, $0,60 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ et $0,74 \text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{g}^{-1}$. Les équilibres sont atteints en 20 minutes pour le cadmium et le plomb et en 60 minutes pour le zinc. Un temps de contact supérieur à 1 heure serait alors suffisant pour atteindre l'équilibre pour ces quatre métaux. Ces cinétiques, qui peuvent être considérées comme rapides par rapport à d'autres matériaux adsorbants, sont courantes dans les systèmes impliquant des silices mésoporeuses organisées qui, comme expliqué dans le chapitre I, présentent une surface de contact élevée (particules micrométriques de surface spécifique proche de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), une diffusion aisée des ions à adsorber au sein des mésopores organisés, facilitant ainsi leur transport et leur adsorption [15].

Pour Cu(II), l'équilibre est atteint en 10 minutes (20% du Cu(II) initial adsorbé, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de $0,18 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{g}^{-1}$). Pour un temps de contact égal ou supérieur, un palier est atteint à $C_{eq}/C_0 = 0,80$. À 5 minutes, le rapport C_{eq}/C_0 observé est plus faible qu'à 10 minutes, donc l'adsorption est plus élevée, avec 25% de la concentration initiale retenus. La différence entre ces deux points pourrait s'expliquer par la désorption d'une petite

partie du cuivre. Ce phénomène s'observe également lors d'études cinétiques réalisées dans d'autres conditions et notamment en changeant la concentration initiale.

Influence de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption de Cd(II) et Cu(II)

Afin de vérifier si ce point d'adsorption pour $t = 5$ minutes est spécifique à l'adsorption de Cu(II) sur SBA-GSH, la cinétique d'adsorption de Cu(II) est réalisée en modifiant la concentration initiale en Cu(II), les vitesses et les constantes de vitesse d'une réaction en étant dépendantes (Figure 4.8 A). L'étude à une concentration initiale différente est également réalisée avec Cd(II) (Figure 4.8 B).

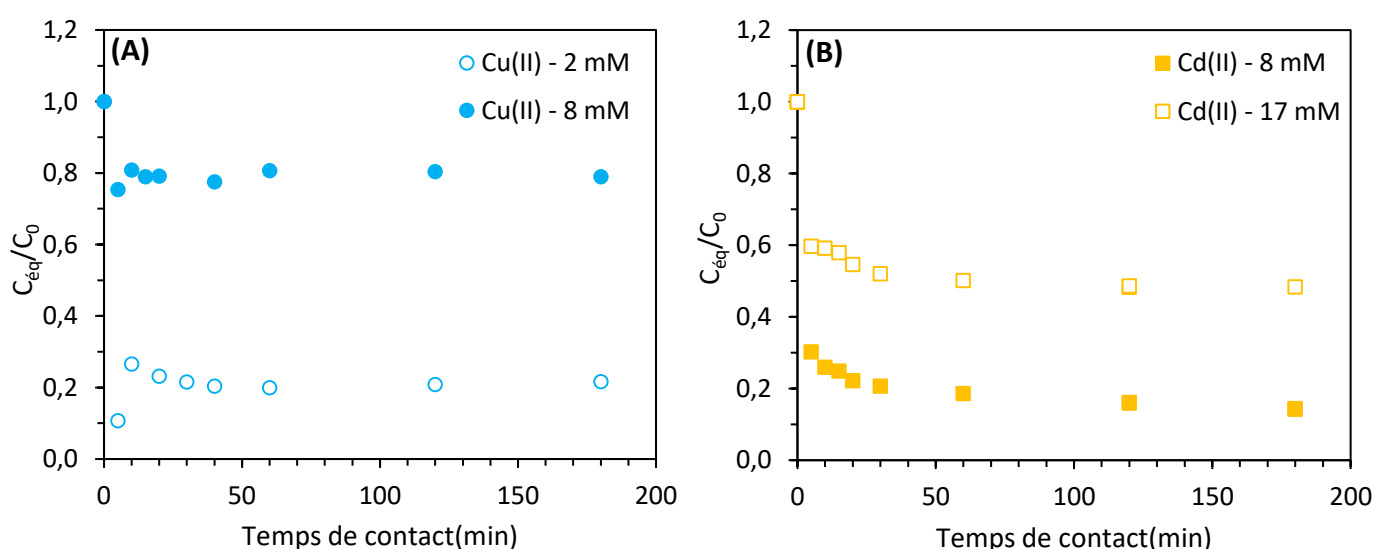


Figure 4.8 : Étude cinétique de l'adsorption de Cu(II) (A) et Cd(II) (B) à différentes concentrations par SBA-GSH : suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0 (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1 °C ; pH = 4 (Cu) ou 6,6 (Cd)). Erreur expérimentale sur C_{eq}/C_0 : ± 0,01 pour Cu(II) et ± 0,04 pour Cd(II)

En diminuant d'un facteur quatre la concentration initiale en Cu(II), soit une concentration de 2 mM, les rapports C_{eq}/C_0 diminuent mais l'allure des deux courbes temporelles (Figure 4.8 (A)) est identique. Pour les deux concentrations étudiées, le point de plus forte adsorption (plus faible valeur de C_{eq}/C_0) mentionné dans le paragraphe précédent est présent. Il s'agit donc bien d'un phénomène propre à l'adsorption de Cu(II) sur SBA-GSH qui pourrait impliquer un mécanisme spécifique différent des autres éléments. Luiz Cardoso *et al.* (2020) avaient observé un phénomène similaire pour l'adsorption de Zn(II) sur un résidu d'extraction de l'alginate^[16]. Ce pic d'adsorption maximal atteint avant l'équilibre avait alors été attribué à l'adsorption et à la désorption de Zn(II) suivant des mécanismes d'échange d'ions avec les ions rencontrés naturellement à la surface du résidu d'extraction d'alginate comme les ions du calcium, du potassium, du sodium et du magnésium. Si dans ce travail le matériau est un matériau de synthèse et ne présente pas naturellement ces ions en surface, les réactifs de synthèse contiennent, eux, ces éléments (calcium, potassium, sodium et magnésium). Des traces de ceux-ci restées dans les pores pourraient alors s'échanger avec les ions Cu(II).

En termes de capacités, les valeurs obtenues à 8 mM et à 2 mM sont pour la majorité superposables, ce qui montre que la saturation du matériau était déjà atteinte avec une concentration initiale de 2 mM. Aucun effet de la concentration sur la cinétique n'est clairement observé ici.

La cinétique d'adsorption du cadmium a été étudiée précédemment avec une concentration initiale de 8 mM. L'étude complémentaire est réalisée avec une concentration doublée. La figure 4.8 (B) présente les résultats de l'étude cinétique avec le suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0 . Les données à $C_0 = 8$ mM sont extraites de la figure 4.7. La concentration initiale n'influence que très peu la cinétique d'adsorption avec un équilibre atteint au bout de 20 minutes dans les deux conditions.

Modélisation

Les résultats obtenus lors des études cinétiques sont modélisés à l'aide du modèle de Weber et Morris (1962) (ou modèle de la diffusion intra particulaire). La figure 4.9 représente les capacités d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps, selon l'équation du modèle de Weber et Morris (1962) ^[17]. Sur cette figure sont également représentées les segments des droites construites à partir du modèle multilinéaire de Malash et El-Khaiary (2010) ^[18]. Les courbes présentent plusieurs segments de pentes différentes, ce qui est caractéristique d'un procédé d'adsorption limité par plusieurs phénomènes ^[19, 20].

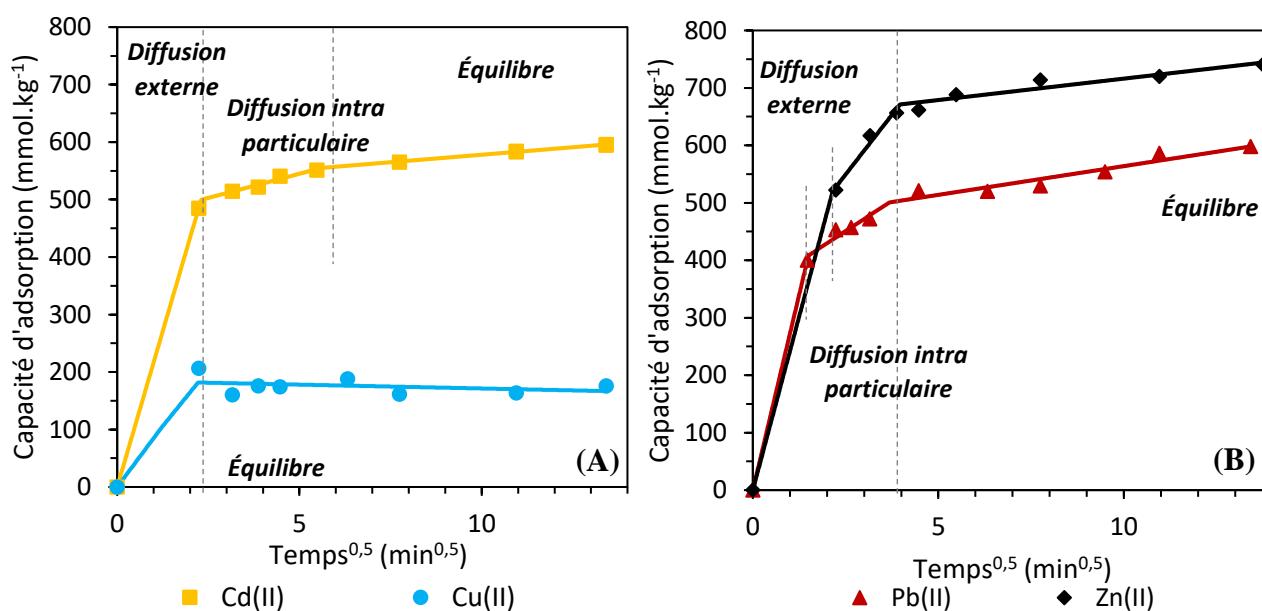


Figure 4.9 : Modèle de la diffusion intra particulaire appliqué à l'étude cinétique de l'adsorption de Cd(II) (A), Cu(II) (A), Pb(II) (B) et Zn(II) (B) par SBA-GSH. ($C_0 = 8 \pm 0,5$ mM pour chacun des ions métalliques ; 10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1 °C ; pH = 4 ou 6,6 pour Cu(II)/Pb(II) ou Cd(II)/Zn(II) respectivement). Les traits pleins représentent la modélisation de la cinétique selon le modèle de Weber et Morris

Les courbes d'adsorption de Cd(II), Pb(II) et Zn(II) présentent trois parties correspondant à trois étapes. Une première étape linéaire passant par l'origine qui représente la diffusion externe qui survient entre 1 et 5 minutes. Ensuite, il y a une étape de diffusion intra particulaire, dont les données de régression linéaire sont présentées dans le tableau 4.3, avec une adsorption graduelle au sein de la particule. L'équation de la droite dans cette étape peut

présenter un terme C (ordonnée à l'origine) qui reflète l'effet de la couche limite de diffusion. Une valeur de C plus élevée représente une plus grande résistance au transfert de masse (une couche limite plus épaisse) ^[21, 22]. La dernière étape correspond à l'équilibre avec diminution de la diffusion, due aux plus faibles concentrations en ions métalliques en solution. Les paramètres k_i et C ont été calculés sur la région d'adsorption comprise entre 5 et 32 minutes pour Cd(II), 1 et 14 minutes pour Pb(II) et entre 1 et 16 minutes pour Zn(II), correspondant à l'étape de diffusion intra particulaire.

L'adsorption de Cu(II) ne présente que deux étapes, indiquant la présence d'un autre type de mécanisme d'adsorption.

Tableau 4.3 : Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption de Cd(II), Pb(II) et Zn(II) sur SBA-GSH

| Modèle de la diffusion intra particulaire | | | |
|--|---|-------------------------------|-------|
| Composé | k_i (mmol.(kg.min ^{0,5}) ⁻¹) | C (mmol.kg ⁻¹) | r^2 |
| Cd(II) | 461 | 16,8 | 0,953 |
| Pb(II) | 345 | 42,4 | 0,911 |
| Zn(II) | 341 | 83,1 | 0,976 |

Les paramètres du modèle de Weber et Morris présentés dans le tableau 4.3 évoluent suivant l'ordre $Zn \leq Pb < Cd$ pour la constante de vitesse k_i et l'ordre inverse pour la constante C. Ceci est cohérent avec les durées nécessaires pour atteindre l'équilibre. En effet, le zinc qui a la constante de vitesse la plus lente est l'élément présentant également la cinétique la plus lente. À l'inverse, la constante de vitesse la plus élevée est obtenue pour le cadmium qui présente la cinétique la plus rapide (Figure 4.7). Les constantes C évoluant dans l'ordre inverse permettent également d'expliquer ces résultats. En effet, le zinc présente la constante la plus élevée : 83,1 mmol.kg⁻¹, représentant une plus grande résistance au transfert de masse que le plomb et le cadmium et donc une cinétique plus lente.

4.3.2. Cinétique d'adsorption de Zn(II) par la SBA-15

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption a permis d'observer une certaine affinité entre la silice SBA-15 non greffée et Cd(II) et surtout Zn(II). Par contre, Cu(II) et Pb(II) ne s'adsorbent que très peu sur cette silice. Les comparaisons réalisées dans le paragraphe 4.2.2 ont permis d'observer que dans le cas du cadmium, de fortes différences pouvaient être observées entre la SBA-15 et la SBA-GSH. Seul le Zn(II) présente des résultats similaires pour les deux matériaux (adsorption à 99,6%). La cinétique d'adsorption de Zn(II) sur la SBA-15 est donc étudiée.

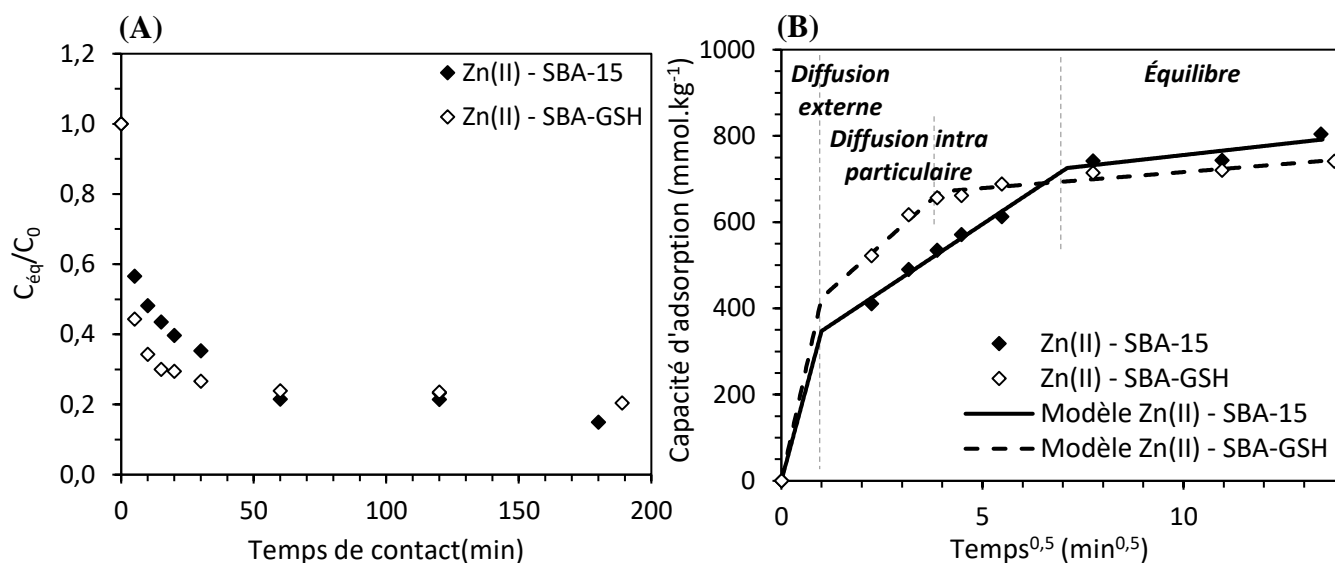


Figure 4.10 : Étude cinétique de l'adsorption de Zn(II) sur SBA-GSH et SBA-15 : suivi temporel du rapport C_{eq}/C_0 (A) et modèle de la diffusion intra particulaire (B) ($C_0 = 8 \pm 0,5$ mM ; 10 g.L^{-1} de matériau ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; pH = 6,6). Erreur expérimentale sur C_{eq}/C_0 : $\pm 0,04$

Sur la figure 4.10 (A), la pente initiale est plus élevée pour SBA-GSH que pour la SBA-15. L'équilibre est donc plus rapidement atteint avec le matériau greffé. Le modèle de la diffusion intra particulaire illustre cette cinétique plus rapide (figure 4.10 (B)). En effet, si les deux matériaux présentent chacun les trois droites caractéristiques du modèle, l'équilibre est plus rapidement atteint pour SBA-GSH. Pour ce matériau l'étape de diffusion intra particule se déroule entre 1 et 16 minutes alors que pour la SBA-15, celle-ci se termine à 51 minutes. Cette zone permet le calcul des constantes de vitesses k_i et de la constante C dont les résultats sont présentés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption de Zn(II) sur SBA-GSH et SBA-15

| Modèle de la diffusion intra particulaire | | | |
|---|---|-------------------------------|-------|
| Matériau | k_i (mmol.(kg.min ^{0,5}) ⁻¹) | C (mmol.kg ⁻¹) | r^2 |
| SBA-GSH | 341 | 83,1 | 0,976 |
| SBA-15 | 285 | 61,9 | 0,977 |

Les constantes de vitesse reflètent les observations précédentes : une constante de vitesse plus élevée ($341 \text{ mmol.}(\text{kg.min}^{0,5})^{-1}$) pour le matériau greffé que pour la silice non greffée ($285 \text{ mmol.}(\text{kg.min}^{0,5})^{-1}$), montrant ainsi une cinétique d'adsorption de Zn(II) plus lente sur la SBA-15.

Les études cinétiques de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur SBA-GSH ont montré l'existence d'un mécanisme différent pour Cu(II). Dans le cas du zinc, si les études précédentes n'avaient pas révélé de différences entre les performances du matériau greffé et de la silice non greffée, l'étude cinétique a pu montrer l'apport du greffage pour la rétention de cet

élément. L'équilibre est atteint en une heure ou moins pour tous les composés considérés. La cinétique dépendant de la concentration, un temps de contact d'au minimum deux heures pour les expériences d'adsorption permettrait de s'assurer que l'équilibre est atteint, peu importe l'élément et sa concentration.

4.4. Isothermes d'adsorption

4.4.1. Adsorption sur le matériau SBA-GSH

Les isothermes d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur le matériau SBA-GSH sont représentées, avec leurs modélisations, sur les figures 4.11 (Cu et Pb) et 4.12 (Cd et Zn). Pour chaque composé, les modèles de Langmuir, Langmuir bi-site et BET sont utilisés.

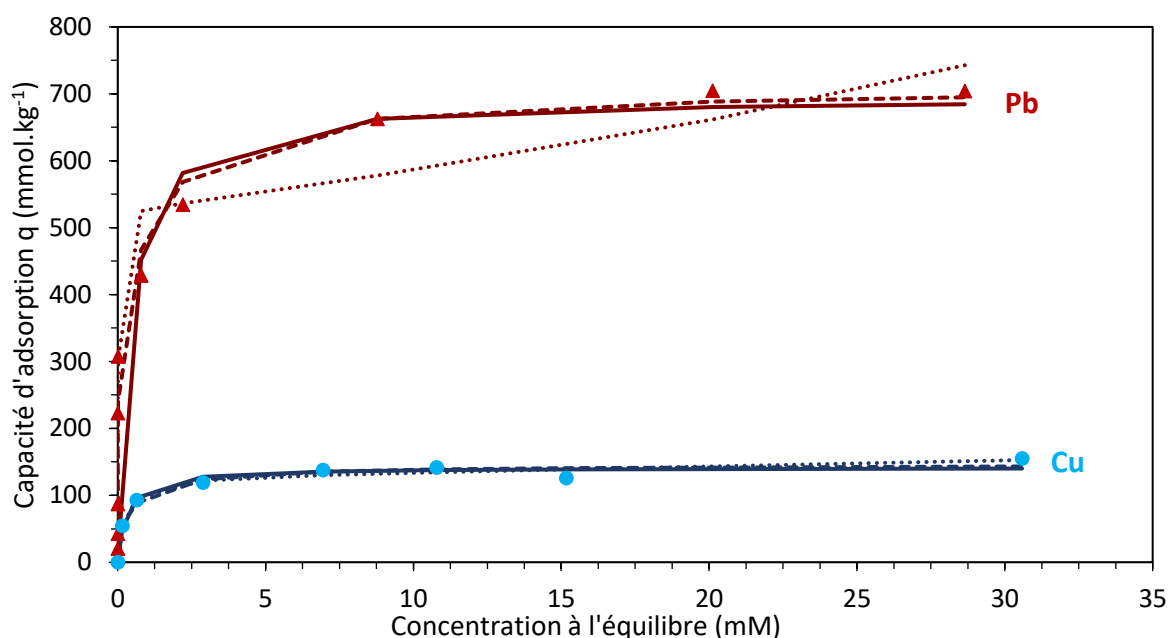


Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption de Cu(II) et Pb(II) sur le matériau SBA-GSH ($C_0 = 1,57-32,1 \text{ mM}_{\text{Cu}}$ et $0,08-36,2 \text{ mM}_{\text{Pb}}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 4$). Les symboles représentent les valeurs expérimentales, la ligne continue le modèle de Langmuir, les tirets le modèle de Langmuir bi-site et les points le modèle BET. Erreur expérimentale : $\leq 5\%$

La figure 4.11 présente les isothermes d'adsorption de Cu(II) et Pb(II), toutes deux de classe « H » selon la classification de Giles ^[23]. Les capacités d'adsorption de Pb(II) sont élevées, même à faibles concentrations, ce qui est représenté par une pente initiale proche de la verticale. Ces allures d'isothermes sont caractéristiques de systèmes dans lesquels l'adsorbant présente une grande affinité pour l'adsorbat et l'adsorption chimique est prédominante ^[24].

Pour l'adsorption de Cu(II), les points expérimentaux sont bien modélisés par les trois modèles. Toutefois, le modèle BET dévie du modèle de Langmuir lorsque le palier est atteint, ce qui peut suggérer que des molécules continuent d'être adsorbées à la surface, générant par endroit des multicouches ^[25]. L'ensemble des paramètres obtenus à partir des différents modèles

sont présentés dans le tableau 4.5. Les capacités d'adsorption de Cu(II) sont de l'ordre de $130 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{kg}^{-1}$ pour le modèle BET et $142 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{kg}^{-1}$ pour le modèle de Langmuir (expérimentalement, les valeurs étaient de $155 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{kg}^{-1}$). Le facteur de séparation (R_L , Tableau 4.5) est de 0,3 donc compris entre 0 et 1, ce qui indique une adsorption favorable. La similarité des résultats donnés par le modèle de Langmuir et le modèle de Langmuir bi-site permet de conclure qu'il n'y a pas deux types de sites d'adsorption impliqués dans le mécanisme. Le ratio capacité d'adsorption/teneur en glutathion ($0,155 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{g}^{-1}/0,3 \text{ mmol}_{\text{GSH}}.\text{g}^{-1}$) est en effet de 0,5 Cu par glutathion.

Pour l'adsorption de Pb(II), le modèle BET est moins adapté à la forme de l'isotherme. Seuls les deux modèles représentant un seul niveau d'adsorption peuvent être utilisés pour représenter cette isotherme. La différence entre le modèle de Langmuir et le modèle de Langmuir bi-site se trouve majoritairement au niveau de la pente initiale pour laquelle ce dernier est plus adapté à la modélisation. Ceci permet ainsi de faire l'hypothèse d'une adsorption sur deux sites différents. La capacité maximale d'adsorption calculée avec le modèle de Langmuir bi-site est de $711 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$, contre $695 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$ avec le modèle de Langmuir simple, très proches de la valeur expérimentale de $704 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$. Le ratio capacité d'adsorption/teneur en glutathion ($0,704 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}/0,3 \text{ mmol}_{\text{GSH}}.\text{g}^{-1}$) est de 2,3 atomes de Pb par glutathion, ce qui confirme l'hypothèse de l'adsorption bi-site. L'adsorption est favorable, comme indiquée par le facteur de séparation R_L dont la valeur, 0,84, est comprise entre 0 et 1. Une étude de l'Université de Barcelone sur les interactions entre le glutathion libre et le plomb ont mis en évidence l'intervention de deux sites de coordination : le groupement thiol et les groupements carboxyliques. Deux types de complexes ont été observés : le premier, un complexe 1:2 $[\text{Pb}(\text{GSH})_2]$ minoritaire et peu stable mais présent aux ratios $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{GSH}]$ inférieurs à 1 et un complexe 2:2 $[\text{Pb}_2(\text{GSH})_2]$ majoritaire [26, 27]. Dans les conditions étudiées, les ratios $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{GSH}]$ sont supérieurs à 1 dès le premier point de l'isotherme, ce qui suppose alors uniquement la formation du complexe 2:2.

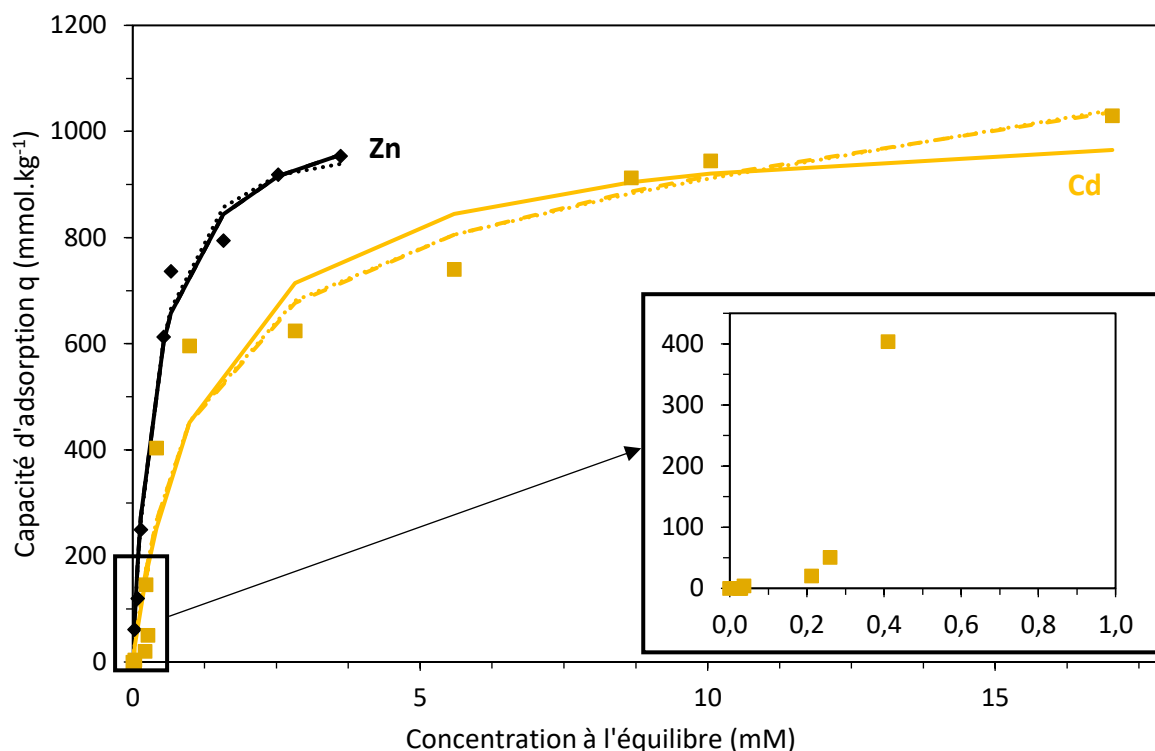


Figure 4.12 : Isothermes d'adsorption de Cd(II) et Zn(II) sur le matériau SBA-GSH ($C_0 = 0,0004\text{--}26,7\text{ mM}_{\text{Cd}}$ et $0,66\text{--}26,5\text{ mM}_{\text{Zn}}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu $\text{NaNO}_3\text{ }0,1\text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 6,7$) et agrandissement sur les points de faibles concentrations initiales en Cd(II) ($C_0 = 0,0004\text{--}2\text{ mM}$). Les symboles représentent les valeurs expérimentales, la ligne continue le modèle de Langmuir, les tirets le modèle de Langmuir bi-site et les points le modèle BET. Erreur expérimentale : $\leq 3\%$ pour Cd(II) et $\leq 6\%$ pour Zn(II)

La figure 4.12 représente les isothermes d'adsorption de Zn(II) et Cd(II). L'isotherme d'adsorption de Zn(II) est de classe « L » (Langmuir) avec une pente initiale non verticale. La saturation du matériau est progressive puisqu'un ralentissement de l'augmentation des capacités d'adsorption est observé aux alentours de $950\text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{kg}^{-1}$, augurant l'atteinte d'un palier. Pour éviter la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, aucun point de concentration initiale supérieure à $26,5\text{ mM}$ n'a pu être réalisé, limitant ainsi le tracé de l'isotherme aux points présents sur la figure 4.12. Pour cette isotherme, les deux modèles de Langmuir (un ou deux sites) présentent des résultats identiques, très similaires à ceux du modèle BET. Il est donc impossible de formuler une quelconque hypothèse sur le nombre de sites à partir de ces modèles. La capacité maximale d'adsorption calculée avec ces modèles (dans la gamme de concentrations étudiées) est de $1065\text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{kg}^{-1}$ pour le modèle de Langmuir et $1178\text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{kg}^{-1}$ pour le modèle BET, celui-ci présentant une modélisation légèrement meilleure, d'après les coefficients de corrélation. L'absence de palier clairement défini apporte toutefois une incertitude dans l'interprétation de ces données (différentiation des deux modèles) et aucune conclusion ne sera alors établie pour le système Zn(II)-SBA-GSH. Le facteur de séparation, R_L est de 0,98, l'adsorption est donc favorable. Le ratio capacité d'adsorption/teneur en glutathion ($1,065\text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{g}^{-1}/0,3\text{ mmol}_{\text{GSH}}.\text{g}^{-1}$) au point de concentration maximale est de 3,5 Zn par glutathion.

Díaz-Cruz *et al.* (1998) et Serrano *et al.* (2006) ont identifié le complexe GSH : Zn²⁺ de stœchiométrie 2:2 comme prédominant en milieu homogène^[28, 29]. Celui-ci contient un cluster binucléaire de haute stabilité impliquant deux fonctions thiols et deux fonctions déprotonables, probablement les amines terminales protonnées, bien que celles-ci n'aient pas été identifiées formellement. Dans le cas du matériau SBA-GSH, les fonctions amines terminales sont absentes, mais les groupements carboxyliques peuvent toutefois être utilisés. Cette espèce 2:2 comporte 1 Zn par glutathion. L'adsorption de Zn(II) pourrait alors également provenir d'autres contributions, comme par exemple celle des groupements silanols de la silice identifiée dans les sections 4.1.1 et 4.1.2.

L'isotherme d'adsorption de Cd(II) présente une allure tout à fait atypique. Une augmentation des capacités d'adsorption est observée lorsque la concentration à l'équilibre augmente. Toutefois, la forme de l'isotherme est différente des isothermes de classe « H » ou « L », obtenues avec Cu(II) et Pb(II). En effet, un premier palier, bref, est observé pour des capacités d'adsorption d'environ 600 mmol_{Cd}.kg⁻¹, puis celles-ci augmentent à nouveau, de manière moins importante. Cette isotherme est dite de classe « S » et même ici de « double S » en raison de la présence de deux points d'inflexion et d'une pente initiale proche de la verticale^[24]. Ces isothermes ont plusieurs origines possibles. Elles décrivent par exemple des procédés d'adsorption pour lesquels l'énergie d'activation est dépendante de la concentration, ou encore des phénomènes d'« adsorption coopérative », c'est à dire que l'adsorption se fait plus facilement lorsque la concentration augmente^[24, 30]. Le premier S est attribué à l'adsorption sur les sites d'adsorption et le second à la formation de clusters par endroit, cette deuxième partie de l'isotherme étant incomplète puisque le second plateau n'est pas atteint dans cette gamme de concentrations. Une autre cause potentielle de la présence d'une isotherme de classe « S » est la présence de réactions de compétition au sein du milieu réactionnel, ce qui a également été discuté par Giles *et al.* (1974), Hinz (2001) et illustré par Limousin *et al.* (2007)^[24, 30, 31]. Ce dernier a suggéré que les isothermes de classe « S » étaient obtenues pour des systèmes présentant plusieurs mécanismes d'adsorption, un à faible concentration et un à haute concentration en ions métalliques, avec le point d'inflexion représentant un changement de sélectivité qui peut être causé par la présence de plusieurs sites d'adsorption^[31]. Cette hypothèse a également été avancée par Inglezakis *et al.* (2018)^[32]. Cette dernière explication est cohérente avec notre système Cd(II)-SBA-GSH puisque de plus en plus de sites d'adsorption peuvent être impliqués dans le procédé lorsque la concentration en Cd(II) en solution augmente. Afin de s'assurer que l'isotherme de classe « S » est propre au système SBA-GSH, d'autres isothermes sont réalisées dans des conditions différentes : en absence de NaNO₃ (milieu : eau ultra pure) et avec une quantité d'adsorbant de 5 g.L⁻¹. La figure 4.13 présente ces isothermes.

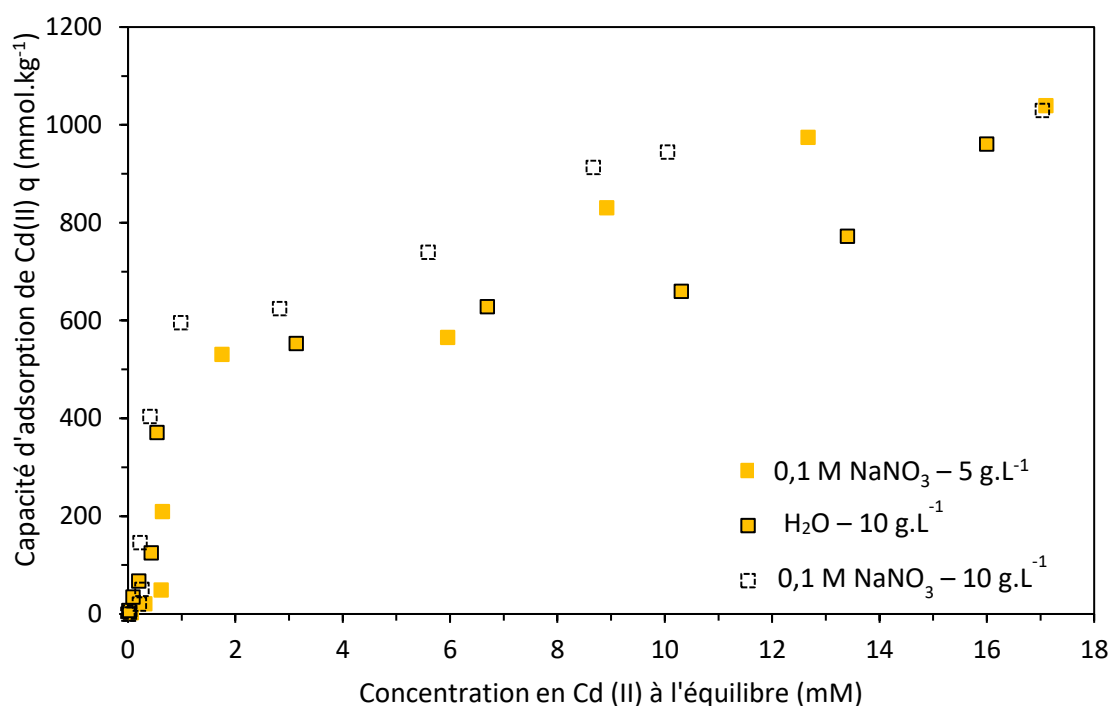


Figure 4.13 : Isothermes d'adsorption de Cd(II) sur le matériau SBA-GSH ($C_0 = 0,0004-26,7$ mM ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 6,7). Les symboles « vides » représentent l'isotherme en conditions « standards » (10 g.L⁻¹, 0,1 M NaNO₃) extraite de la figure 4.12. Erreur expérimentale : $\leq 3\%$

L'isotherme de classe « S » est observée indépendamment des conditions expérimentales, ce qui montre qu'elle est caractéristique de l'adsorption de Cd(II) sur SBA-GSH.

L'isotherme d'adsorption de Cd(II) sur SBA-GSH de la figure 4.12 (10 g.L⁻¹, 0,1 M NaNO₃) est modélisée. Il peut être observé que les trois modèles (Langmuir, Langmuir bi-site et BET) ne permettent pas une bonne représentation de cette isotherme. Ces modèles ne prennent pas en compte le premier virage aux plus faibles concentrations et la première pente verticale et dérivent totalement des données expérimentales après le point d'inflexion à 596 mmol.Cd.kg⁻¹. En effet, ils ne peuvent pas être utilisés pour les isothermes de classe « S », très difficiles à modéliser à cause de la grande diversité des systèmes les présentant, du manque de références dans la littérature et de l'absence de modèles adaptés. En effet, la plupart d'entre eux sont des modèles empiriques dérivés du modèle de Langmuir pour considérer la zone sigmoïdale [32]. D'autres modèles tels que ceux de Sips, Dubinin-Astakhov et Dubinin-Radushkevich ont également été utilisés pour modéliser des isothermes de classe « S » [32]. Toutefois, ces modèles sont optimisés pour l'adsorption en phase gaz et/ou pour l'adsorption dans des micropores. Si ces modèles modifiés pour les solutions aqueuses existent, ils ne sont pas toujours mathématiquement corrects [33]. Quoi qu'il en soit, la modélisation d'isothermes d'adsorption devrait toujours être utilisée avec précaution et ne jamais être la seule base pour expliquer les phénomènes d'adsorption. Ainsi, comme pour l'adsorption de Zn(II), aucune conclusion ne pourra être tirée à partir de ces modèles et le modèle de Langmuir, communément utilisé sera employé uniquement à des fins de comparaison avec la littérature. La capacité

d'adsorption maximale obtenue avec le modèle de Langmuir est de $1037 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{kg}^{-1}$, très proche de la valeur expérimentale de $1030 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{kg}^{-1}$. Cette valeur correspond à 4 unités Cd(II) adsorbées par glutathion, renforçant ici encore l'hypothèse d'une adsorption multi-site. Une étude des interactions Cd(II)-GSH et GSH-PC en milieu homogène réalisée par Serrano *et al.* (2015) a mis en évidence l'implication de sites d'adsorption différents des autres éléments comme Pb(II) ^[34]. Cd(II) peut en effet interagir avec les amines, les carboxylates et les thiols, les sites d'interaction réels étant dépendants de la concentration ^[34]. En milieu homogène, sur du glutathion non greffé, la même équipe a pu identifier par des analyses électrochimiques et spectroscopiques que le Cd(II) pouvait former des liaisons très stables avec jusqu'à deux atomes de soufre, dans une sphère de coordination tétraédrique et que les liaisons restantes étaient formées avec les groupements carboxyliques, prouvant ainsi la présence de plusieurs sites d'adsorption au sein du matériau et expliquant l'apparition d'une isotherme de classe « S » ^[34-37]. D'après les travaux de Díaz-Cruz *et al.* (1997) et de Alberich *et al.* (2007), deux complexes sont majoritairement formés, dépendant du ratio $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{GSH}]$ ^[36, 38]. Pour des ratios inférieurs à 0,5 un complexe $[\text{Cd}(\text{GSH})_2]$ est formé. Au-delà de ce ratio, un complexe de stœchiométrie 2:2 est formé ^[36, 38]. Dans cette étude, le premier point d'inflexion correspond à un ratio d'environ 0,3 et le second à un ratio d'environ 1, montrant que la formation de plusieurs complexes et l'adsorption multisite étaient les mécanismes les plus probables.

Pour les quatre composés, l'ensemble des paramètres numériques des modèles de Langmuir, Langmuir bi-site et BET mentionnés et interprétés précédemment sont présentés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Constantes des modèles de Langmuir, Langmuir bi-site et BET pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur SBA-GSH

| Modèle de Langmuir | | | | |
|----------------------------|--|--|--|----------------|
| Composé | q _m (mmol.kg ⁻¹) | b (L.mmol ⁻¹) | R _L | R ² |
| Cd(II) | 1037 | 0,78 | 1 | 0,954 |
| Cu(II) | 141,5 | 3,30 | 0,30 | 0,972 |
| Pb(II) | 694,6 | 2,35 | 0,84 | 0,904 |
| Zn(II) | 1065 | 2,43 | 0,98 | 0,989 |
| Modèle de Langmuir bi-site | | | | |
| Composé | q _{m1} + q _{m2} (mmol.kg ⁻¹) | | b ₁ + b ₂ (L.mmol ⁻¹) | R ² |
| Cd(II) | 3432 | | 1,09 | 0,960 |
| Cu(II) | 145,7 | | 61,9 | 0,978 |
| Pb(II) | 711,0 | | 277,2 | 0,982 |
| Zn(II) | q _{m1} = 1065 (pas de second terme) | | 2,44 | 0,989 |
| Modèle BET | | | | |
| Composé | q _{BET} (mmol.kg ⁻¹) | k _{BET} (L.mmol ⁻¹) | K _u (L.mmol ⁻¹) | R ² |
| Cd(II) | 872,2 | 1,06 | 0,01 | 0,957 |
| Cu(II) | 129,7 | 4,29 | 0,005 | 0,990 |
| Pb(II) | 526,6 | 110 | 0,01 | 0,973 |
| Zn(II) | 1178 | 2,06 | -0,03 | 0,991 |

Dans l'objectif de réaliser des études thermodynamiques de l'adsorption par titrage calorimétrique isotherme, certaines isothermes d'adsorption en conditions bien spécifiques doivent être réalisées. Il s'agit des isothermes d'adsorption sur la SBA-15 non greffée et des isothermes d'adsorption de mélanges bi-élémentaires. Ces isothermes sont nécessaires à l'analyse des données de calorimétrie, dont les résultats seront présentés dans le chapitre V.

4.4.2. Adsorption sur la SBA-15 non greffée

Les isothermes d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur la SBA-15 non greffée sont présentées sur la figure 4.14. Si les isothermes d'adsorption des trois premiers ions métalliques permettront d'analyser les données du chapitre V, l'isotherme de Zn(II) est également présentée en raison de l'affinité de cet ion pour la silice non greffée.

Pour le cuivre et le plomb, peu ou pas d'adsorption est observée. Le maximum atteint est de $0,10 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{kg}^{-1}$ et $0,01 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$, ce qui illustre la faible affinité de ces deux composés pour les sites oxygénés de la silice. Pour les études calorimétriques (Chapitre V), il sera considéré que 1 à 3% de la concentration initiale a été adsorbée.

L'adsorption de Cd(II) a conduit à l'obtention d'une isotherme de classe « S », comme pour le matériau SBA-GSH, mais d'allure différente : la pente initiale est plus faible et aucun plateau n'est atteint, ce qui traduit un mécanisme d'adsorption différent. La capacité d'adsorption la plus élevée (expérimentale) obtenue dans ces conditions pour le cadmium sur la silice non greffée est de $660 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{kg}^{-1}$. Celle-ci est inférieure à la valeur obtenue pour le matériau SBA-GSH, montrant ici encore que le greffage de glutathion confère à la silice de meilleures capacités d'adsorption de Cd(II). Ceci peut également être observé en comparant les deux isothermes présentées sur la figure 4.14.

Enfin, l'isotherme d'adsorption de Zn(II) présente également une légère forme de S, ce qui permet aussi de la classer dans cette catégorie. La capacité la plus élevée obtenue dans ces conditions est de $443 \text{ mmol}_{\text{Zn}}.\text{kg}^{-1}$, mais, comme pour le cadmium, cette valeur se situe sur la partie ascendante de la courbe et ne représente pas nécessairement la capacité maximale d'adsorption de Zn(II) par la SBA-15. Toutefois, aucun point de concentration plus élevée n'est réalisé en raison de possibles biais dus à la précipitation d'hydroxydes de zinc. Cette valeur reste, à concentration initiale égale, inférieure de 50% à la valeur obtenue avec le matériau SBA-GSH. La comparaison entre les isothermes d'adsorption de Zn(II) sur SBA-GSH et SBA-15 de la figure 4.14 montre cette différence.

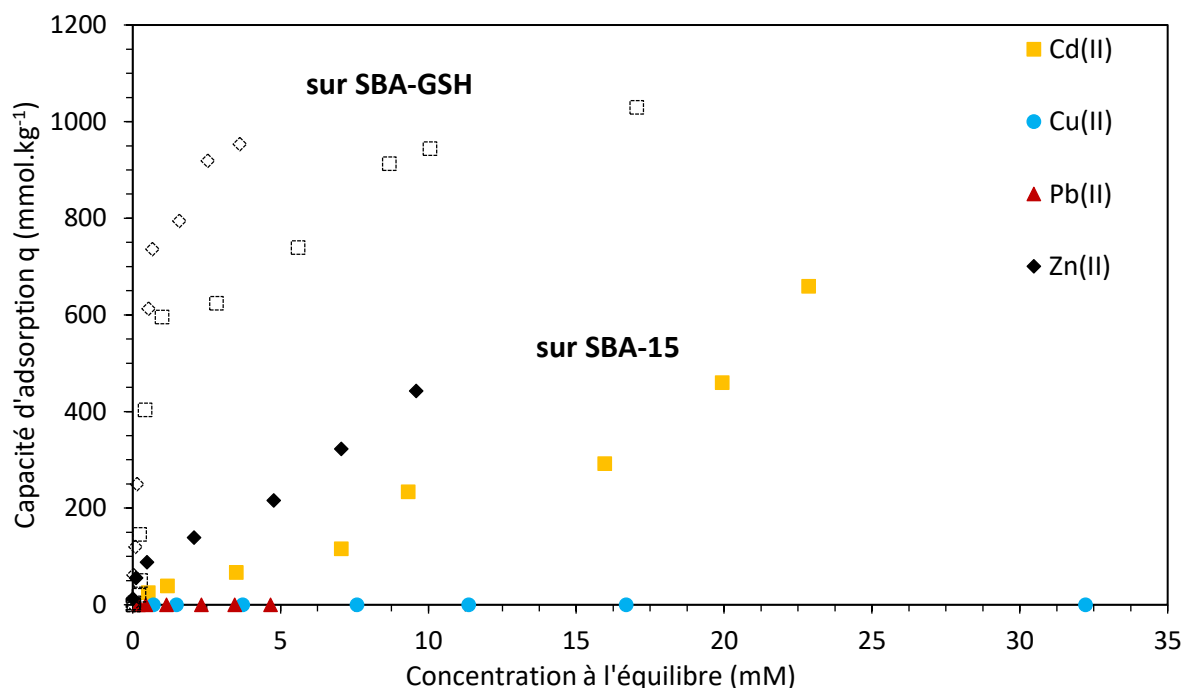


Figure 4.14 : Isothermes d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur la silice SBA-15 non greffée et comparaison avec le matériau SBA-GSH ($C_0 = 0,08\text{--}20,4 \text{ mM}_{\text{Cd}}$, $0,7\text{--}33,2 \text{ mM}_{\text{Cu}}$, $0,2\text{--}4,6 \text{ mM}_{\text{Pb}}$ et $0,13\text{--}14,0 \text{ mM}_{\text{Zn}}$; 10 g.L^{-1} de SBA-15 ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 pour Cu(II) et Pb(II) et pH = 6,7 pour Cd(II) et Zn(II)). Les symboles ouverts représentent les isothermes (expérimentales) d'adsorption de Cd(II) (carrés) ou Zn(II) (losanges) sur SBA-GSH dans les mêmes conditions. Erreur expérimentale : $\leq 2\%$ pour Cu(II) et Pb(II) et $\leq 5\%$ pour Cd(II) et Zn(II)

La réalisation des isothermes d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur la SBA-15 a illustré plusieurs phénomènes. Tout d'abord, cela confirme la très faible affinité entre Cu(II) ou Pb(II) et la surface de la silice non greffée. De plus, cela montre également que si aux plus faibles concentrations la silice SBA-15 présentait des capacités d'adsorption de Cd(II) et Zn(II) proches, similaires ou supérieures à celles de SBA-GSH, à des concentration plus élevées, les capacités sont bien plus importantes lorsque la silice est greffée avec du glutathion. Enfin, l'allure différente des isothermes d'adsorption suggère la présence d'un mécanisme différent entre le matériau greffé et la silice non greffée.

4.4.3. Isothermes d'adsorption de mélange d'ions métalliques

L'un des objectifs de l'étude thermodynamique de l'adsorption (Chapitre V) est l'étude des effets de la présence d'un second métal. Celui-ci peut soit s'adsorber sur des sites indépendants de ceux du premier composé, soit entrer en compétition avec celui-ci. Deux mélanges ont alors été sélectionnés. Le premier est le mélange de Pb(II) et Cd(II), deux éléments qui ne s'adsorbent pas à partir des mêmes pH. Le second est le mélange de Pb(II) et Cu(II), tous deux s'adsorbant à pH = 4. Pour simplifier les notations, ces mélanges seront abrégés en CdPb et CuPb.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées dans les mêmes conditions que les isothermes des éléments seuls présentées antérieurement mais à $\text{pH} = 4$. Les courbes sont visibles sur la figure 4.15.

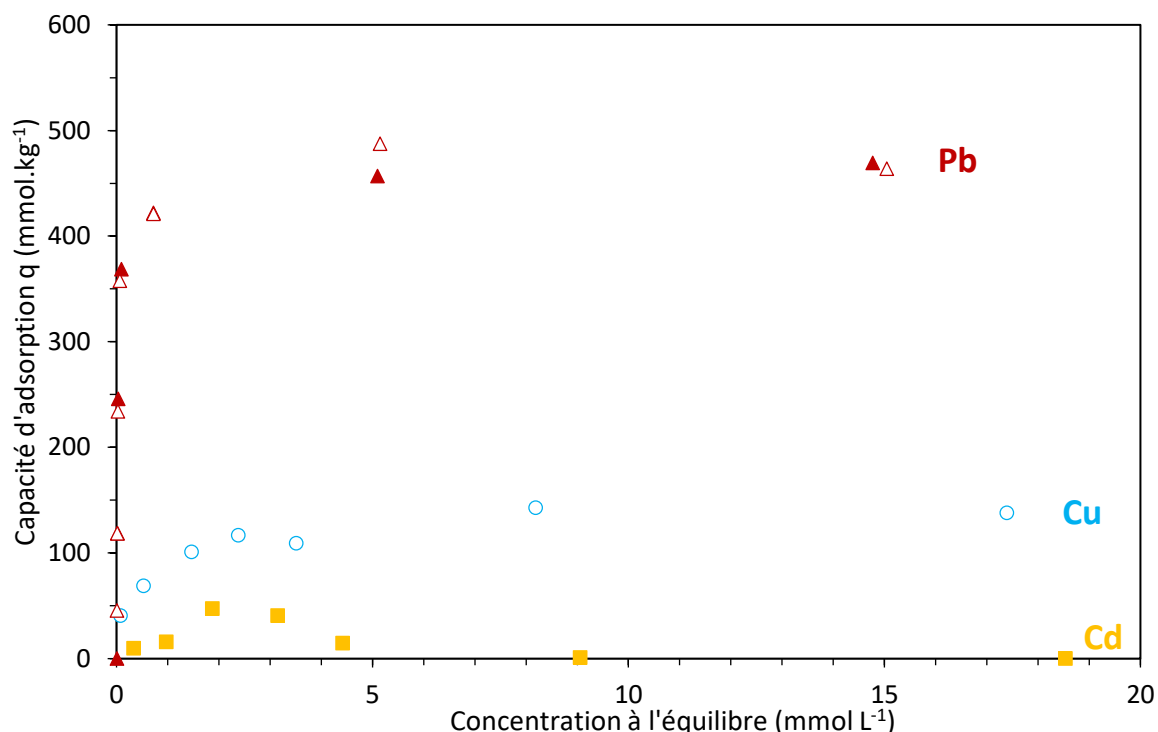


Figure 4.15 : Isothermes d'adsorption des systèmes bi-élémentaires CdPb et CuPb ($C_0 = 0,5-19,6 \text{ mmol.M.L}^{-1}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude bi-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 4$). Les symboles pleins représentent le système CdPb et les symboles vides le système CuPb. Erreur expérimentale maximale : $\leq 2\%$ pour Pb(II) ou $\leq 5\%$ pour Cd(II) et Cu(II)

L'analyse qualitative de la figure 4.15 permet déjà d'obtenir des informations sur les potentiels effets de compétition entre Cu(II) ou Cd(II) en présence de Pb(II). Il est possible qu'en présence d'autres éléments dans le système, la quantité adsorbée d'un métal donné diminue ^[39]. Ici, ce phénomène est particulièrement remarqué pour Pb(II) pour lequel la capacité diminue d'environ $200 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$ pour atteindre les valeurs de 464 ou $469 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$. Les isothermes d'adsorption pour Pb(II) présentent une allure identique à celle obtenue lors de l'étude en système mono-élémentaire (Figure 4.11) qui est de type « H ». En présence de Pb(II), l'isotherme d'adsorption de Cu(II) ne diffère que très peu de celle obtenue en système mono-élémentaire et est de classe « L ». Enfin, pour Cd(II), l'isotherme ne peut être apparentée à aucune classe prédéfinie. En effet, une augmentation des capacités d'adsorption avec la concentration à l'équilibre est observée, puis celles-ci diminuent jusqu'à revenir à des valeurs inférieures à $1 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{kg}^{-1}$ lorsque le plateau est atteint pour Pb(II). Ceci conduit à l'hypothèse d'une adsorption sur des sites identiques pour Pb(II) et Cd(II), avec une plus grande affinité pour Pb(II) (à $\text{pH} = 4$, il y a peu d'adsorption de Cd(II)). Il n'y a ainsi qu'une très faible quantité de Cd(II) adsorbée lorsque la saturation du matériau est atteinte. Les capacités maximales d'adsorption (expérimentales) sont de $469 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$ pour Pb(II) et 47

mmol_{Cd}.kg⁻¹ pour Cd(II) (au maximum) dans le système CdPb. Pour le système CuPb, les capacités d'adsorption sont de 464 mmol_{Pb}.kg⁻¹ pour Pb(II) et 138 mmol_{Cu}.kg⁻¹ pour Cu(II).

4.4.4. Comparaison avec d'autres adsorbants

Les valeurs de capacités obtenues sont comparées avec quelques adsorbants similaires (silices mésoporeuses ou ligands soufrés/molécules biologiques) rencontrés dans la littérature. Les données sont présentées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Comparaison des capacités d'adsorption q_m calculées selon le modèle de Langmuir entre SBA-GSH et différents adsorbants de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II). Les données issues de notre étude sont en gras dans le tableau

| Adsorbant | q_m (mmol _M .g ⁻¹) | Concentration adsorbant (g.L ⁻¹) | pH | C_0 maximale (mmol _M .L ⁻¹) | Temps de contact (min) | T(°C) |
|--|--|--|------------|---|---------------------------------|-----------|
| CADMIUM | | | | | | |
| SBA-15 | 0,66 | 10 | 6,7 | 20,4 | 120 | 25 |
| SBA-GSH ^[40] | 1,04 | 10 | 6,7 | 27,0 | 120 | 25 |
| SBA-15 + polythionine ^[41] | 0,31 | 0,13 | 8 | 0,03 | 15 | - |
| SBA-15 + acide iminodiacétique ^[42] | 0,32 | 4 | 5,5 | 9 | 1440 | 30 |
| SBA-15 + mercaptopyrimidine ^[43] | 0,99 | 6,67 | 6 | 25 | 30 | 25 |
| MCM-41 + acide thioglycolique ^[44] | 0,83 | 1 | 6 | 2 | 30 | 25 |
| MOF-5 ^[45] | 0,03 | 0,2 | 6 | - | ≤ 300 | 20 |
| MOF-5 + MPTMS ^[45] | 0,88 | 0,05 | 6 | - | ≤ 300 | 20 |
| CUIVRE | | | | | | |
| SBA-15 | 0,001 | 10 | 4 | 32,1 | 120 | 25 |
| SBA-GSH | 0,14 | 10 | 4 | 32,1 | 120 | 25 |
| Silice Davicat 1452 + métallothionéine ^[6] | 0,48 | 5 | 6 | 5 | 1440 | ambiante |
| SBA-15 + triéthylènetétramine ^[46] | 0,38 | 1,5 | 4 | 6,3 | 1440 | 25 |
| SBA-15 + Fe ₃ O ₄ + guanidine ^[47] | 5,24 | 0,5 | 8 | 2,4 | 60 | 25 |
| MCM-41 + MPTMS ^[48] | 0,60 | 1 | 5 | 3 | 60 | 20 |
| Fe ₃ O ₄ + glycine ^[49] | 9,8 | 0,15 | 6,5 | - | 120 | 25 |

Tableau 4.6 (suite)

| Adsorbant | q_m (mmol _M .g ⁻¹) | Concentration adsorbant (g.L ⁻¹) | pH | C_0 maximale (mmol _M .L ⁻¹) | Temps de contact (min) | T(°C) |
|---|--|--|------------|--|---------------------------------|-----------|
| PLOMB | | | | | | |
| SBA-15 | 0,00001 | 10 | 4 | 36,2 | 120 | 25 |
| SBA-GSH | 0,70 | 10 | 4 | 36,2 | 120 | 25 |
| SBA-15 + EDTA [50] | 1,32 | 1 | 5 | 3 | 300 | 25 |
| SBA-15 + MPTMS [51] | 0,19 | 2,5 | 4 | - | 120 | 30 |
| Fe ₃ O ₄ -SBA-15 + APTES [52] | 1,17 | 0,5 | 6 | 1,5 | 720 | 25 |
| SBA-15 + 2- aldéhyde-thiazole [53] | 0,72 | 1 | 5 | 1,5 | 240 | 25 |
| MCM-41 + APTES et acide nitrilotriacétique [54] | 0,71 | 1 | 5 | 1,5 | 30 | 25 |
| SBA-15 + Fe ₃ O ₄ + guanidine [47] | 1,78 | 0,5 | 8 | 0,7 | 60 | 25 |
| Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -GSH [55] | 1,44 | 1 | 5,5 | 2,4 | 120 | 25 |
| MOF HKUST-1 [56] | 3,2 | 1 | 5 | 4,8 | 720 | 25 |
| ZINC | | | | | | |
| SBA-15 | 0,44 | 10 | 6,7 | 14,0 | 120 | 25 |
| SBA-GSH | 1,07 | 10 | 6,7 | 26,5 | 120 | 25 |
| MCM-41 + 5- mercaptop-1- methylnitrazole [57] | 1,59 | 0,24 | 8 | 0,39 | colonne | colonne |
| SBA-15 + 5- mercaptop-1- methylnitrazole [58] | 0,96 | 0,04 | 8 | 0,06 | colonne | colonne |
| SBA-15 + triéthylènetétramine [46] | 0,2 | 1,5 | 4 | 6 | 1440 | 25 |
| Cellulose- métallothionéine [59] | 0,44 | 10 | 6,5 | - | 60 | ambiante |

- : pas de données

Pour l'adsorption de Cd(II), en comparant le matériau SBA-GSH avec d'autres matériaux, il est constaté que l'adsorbant développé dans ce travail présente des capacités d'adsorption supérieures ou égales à ceux-ci. Des supports tels que le MOF-5 de plus grande surface spécifique adsorbent bien moins le cadmium que la silice SBA-15 non greffée et par conséquent, que le matériau SBA-GSH [45]. Ce MOF fonctionnalisé avec un thiol présente une capacité d'adsorption 30 fois supérieure. Ceci montre ainsi que le choix du matériau support et du ligand sont des paramètres de haute importance pour obtenir une adsorption efficace. Les

molécules comportant des atomes de soufre présentent ici des capacités d'adsorption plus élevées (0,99 mmol_{Cd}.g⁻¹ pour le matériau mercaptopyrimidine-SBA-15, 1,04 mmol_{Cd}.g⁻¹ pour SBA-GSH et 0,83 mmol_{Cd}.g⁻¹ pour le matériau acide thioglycolique-MCM-41). Il est intéressant de noter que le matériau mercaptopyrimidine-SBA-15, présente une capacité d'adsorption proche de celle du matériau SBA-GSH avec une teneur en soufre plus de trois fois supérieure. La meilleure capacité d'adsorption de la SBA-GSH peut être due à la contribution des autres groupements fonctionnels du glutathion et de la silice ^[43]. Les autres matériaux comportant par exemple des amines ou des thioesters présentent des capacités d'adsorption plus faibles et de l'ordre de 0,3 mmol_{Cd}.g⁻¹.

Pour le Cu(II), le matériau SBA-GSH présente des capacités d'adsorption moins élevées que pour Cd(II), Pb(II) ou Zn(II). C'est un adsorbant moins adapté à la rétention de Cu(II). Les adsorbants rencontrés dans la littérature présentent des capacités d'adsorption plus élevées que SBA-GSH. Les exemples présentés peuvent être séparés en plusieurs catégories. Les adsorbants présentant des fonctions amine sont ceux qui ont les capacités d'adsorption les plus élevées (jusqu'à 9,8 mmol_{Cu}.g⁻¹ pour le matériau Glycine-Fe₃O₄). Le ligand classique MPTMS comportant un thiol a permis d'adsorber Cu(II) avec une capacité de 0,60 mmol_{Cu}.g⁻¹ ^[48]. Enfin, le matériau SiO₂-MT utilise un ligand proche de celui utilisé pour cette étude : les métallothionéines pour une capacité d'adsorption de 0,48 mmol_{Cu}.g⁻¹ et semble alors plus adapté que le glutathion pour l'élimination de Cu(II) ^[6].

Pb(II) est un élément qui, d'après la théorie HSAB, présente une forte affinité pour les sites soufrés ^[4, 5]. C'est donc sans surprise ici que les adsorbants comportant du soufre présentent des capacités d'adsorption supérieures à la SBA-15 non greffée. Les matériaux contenant des particules de magnétite Fe₃O₄ présentent les capacités d'adsorption les plus élevées, conséquence du développement d'un matériau plus complexe avec une surface de contact plus élevée. En effet, la capacité de SBA-GSH est inférieure de moitié à celle du matériau Fe₃O₄-SiO₂-GSH. Les autres matériaux adsorbants comportent des groupements amine ou thiol et des capacités d'adsorption similaires à celle de SBA-GSH de l'ordre de 0,7 mmol_{Pb}.g⁻¹, à l'exception du HKUST-1 (MOF Cu-1,3,5-btc) et du matériau EDTA-SBA-15, dont la capacité d'adsorption est plus importante (de l'ordre de 1,3 mmol.g⁻¹), comportant plusieurs groupements carboxyliques et pour ce dernier, amine. Toutefois, le HKUST-1 présente des problèmes de stabilité dans l'eau et des pertes conséquentes de ses propriétés cristallines et de surface ^[56].

Il est plus rare de trouver des points de comparaison pour des matériaux adsorbant le zinc. Celui-ci n'est souvent pas au centre des études puisque sa toxicité est bien moindre que celle de Cd(II) ou Pb(II) et les réglementations quant à sa teneur dans l'eau bien moins strictes. Quelques matériaux développés spécifiquement pour l'adsorption de Zn(II) dont un comportant une métallothionéine ont pu être référencés. Celui-ci présente toutefois une capacité d'adsorption inférieure à celle de SBA-GSH (0,44 mmol_{Zn}.g⁻¹) ^[59]. Les autres matériaux présentent des capacités variables entre 0,2 et 1,6 mmol_{Zn}.g⁻¹ selon les conditions étudiées. Pour SBA-GSH, la capacité maximale d'adsorption n'est pas connue exactement mais au point de concentration la plus élevée, la valeur de q est comparable aux capacités d'adsorption des matériaux de la littérature.

4.5. Étude de la régénération et cycles adsorption/désorption

La régénération des adsorbants étant importante d'un point de vue économique, la possibilité de régénérer et réutiliser l'adsorbant est ainsi étudiée. Ce travail sera réalisé sur deux éléments de comportement différent : Pb(II) et Cd(II). Pour la régénération, plusieurs éluants ont été sélectionnés dans la littérature et présentés dans le tableau 2.6 ^[60, 61]. La désorption en présence d'eau ultrapure est également suivie afin de prendre en compte le « lavage » des ions non adsorbés mais présents en surface du matériau ou au sein de ses pores.

Ce travail consiste tout d'abord en la détermination d'un éluant capable de désorber l'élément ciblé. Ensuite, la cinétique de désorption de Cd(II) est suivie et des cycles adsorption/désorption sont réalisés avec cet élément.

4.5.1. Recherche d'un éluant de désorption

La recherche d'un éluant adapté à la désorption a été réalisée selon trois étapes : une première adsorption, la désorption avec différents éluants et une seconde adsorption de « contrôle » pour observer l'effet de l'éluant sur les capacités d'adsorption du matériau (préservation des sites adsorption). L'éluant choisi pour la suite des travaux sera celui présentant le meilleur compromis entre coût, quantité d'élément désorbé et faibles pertes de capacités d'adsorption. Si nécessaire, des considérations environnementales pourront également être prises en compte pour le choix de l'éluant.

Première adsorption de Cd(II)

Les expériences d'adsorption sont réalisées dans les mêmes conditions que l'isotherme d'adsorption avec une concentration initiale en Cd(II) de 4,4 mM. Lors de la première adsorption, $0,36 \pm 0,01 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ est retenu dans la SBA-GSH.

Désorption de Cd(II)

La figure 4.16 présente le pourcentage de Cd(II) désorbé avec chaque éluant. Ces données sont comparables puisque la concentration initiale en Cd(II) et la quantité adsorbée lors de la première adsorption sont similaires.

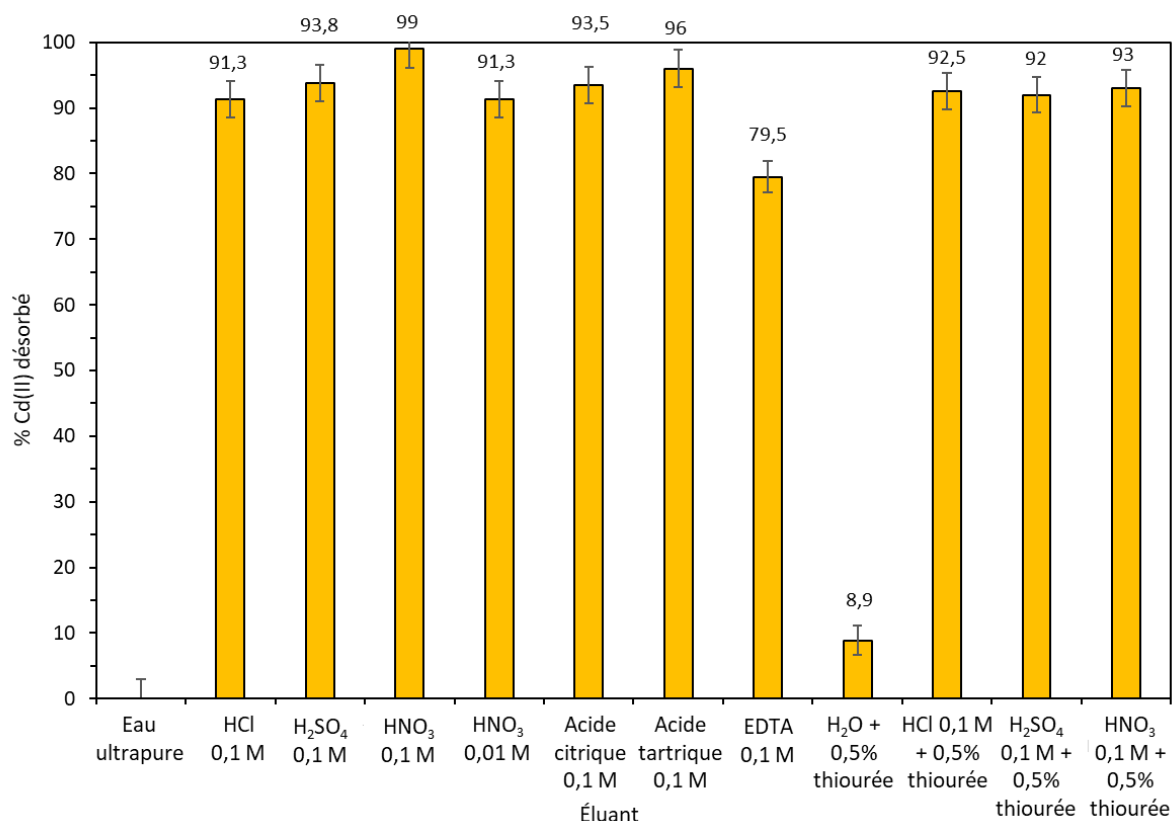


Figure 4.16 : Désorption de Cd(II) de SBA-GSH avec différents éluants ($C_{\text{adsorbée}} = 0,36 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$; $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ \text{C}$; 1440 minutes de contact)

Tous les acides minéraux et organiques utilisés, à l'exception de l'EDTA, ont conduit à la désorption de plus de 90% du cadmium adsorbé. L'EDTA, comme agent chélatant, a permis la désorption d'à peine 80% du cadmium. En effet, même si l'EDTA présente une forte affinité pour Cd(II), une partie du cadmium adsorbé peut lui être inaccessible à cause d'une gêne stérique ^[62]. D'autre part, l'ajout de 0,5% massique de thiourée n'a pas permis d'augmenter la quantité de cadmium désorbée et ne sera donc pas retenu par la suite. D'après Chatterjee *et al.* (2019), le cadmium est désorbé par des solutions acides de $\text{pH} < 3$ ^[60]. En diminuant d'un facteur 10 la concentration d'acide nitrique dans l'éluant ($\text{pH} = 2$), la quantité de cadmium désorbée reste supérieure à 90%. L'eau ultrapure ($\text{pH} = 5$) n'a pas permis de désorber le cadmium, ce qui montre que celui-ci est fortement lié au matériau.

Afin de suivre l'altération du matériau par l'éluant et une potentielle perte du glutathion greffé, la quantité de soufre libéré en solution est suivie au cours de la première adsorption et de la première désorption. Un éluant qui entraîne la mise en solution d'une grande quantité de soufre lors de la désorption ne serait alors pas un choix adapté. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Suivi de la libération du soufre lors des tests de désorption de Cd(II) (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1 °C ; 1440 minutes de contact). Valeurs données à ± 0,1%

| Éluant | % soufre libéré après adsorption 1 | % soufre libéré après désorption 1 |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Eau ultrapure | 0,1 | 0,1 |
| HCl 0,1 M | 0,2 | 0,5 |
| H ₂ SO ₄ 0,1 M | 0,1 | - |
| HNO ₃ 0,1 M | 0,2 | 0,5 |
| HNO ₃ 0,01 M | 0,1 | 0,3 |
| Acide citrique 0,1 M | 0,1 | 0,4 |
| Acide tartrique 0,1 M | 0,2 | 0,4 |
| EDTA 0,1 M | 0,1 | 0,3 |
| H ₂ O + 0,5% thiourée | 0,2 | - |
| HCl 0,1 M + 0,5% thiourée | 0,2 | - |
| H ₂ SO ₄ 0,1 M + 0,5% thiourée | 0,1 | - |
| HNO ₃ 0,1 M + 0,5% thiourée | 0,1 | - |

- Éluant contenant initialement du soufre

Un test d'adsorption entraîne la perte de maximum 0,2% de la quantité initiale de soufre. Lors de la désorption, cette teneur peut augmenter jusqu'à 0,5%, ce qui reste très faible. Les éluants testés seraient donc adaptés à la désorption de Cd(II) sans altérer les groupements fonctionnels du matériau.

Deuxième adsorption de Cd(II)

En comparant les capacités obtenues pour les adsorptions 1 et 2 (Figure 4.17), il apparaît clairement qu'à la deuxième adsorption, la capacité a diminué et se situe pour la majorité des cas entre 0,1 et 0,2 mmol_{Cd}.g⁻¹, soit des pertes d'environ 60-70% de la capacité initiale. L'essai réalisé avec l'eau ultrapure n'est pas épargnée par ces pertes. Ces observations peuvent suggérer des pertes de masse de matériau au cours des centrifugations, l'adsorbant en fine poudre n'étant pas adaptée à l'étude des cycles d'adsorption/désorption. D'autre part, pour certains éluants (EDTA et acide citrique), la capacité de la deuxième adsorption est inférieure à 0,1 mmol_{Cd}.g⁻¹. La présence de faibles quantités d'éluant dans les pores de la silice qui complexeraient le cadmium (complexes solubles) pourrait expliquer cette tendance. L'acide nitrique 0,01 M, l'éluant présentant le moins de pertes de capacité d'adsorption (38%) a été choisi. D'autres arguments sont également pris en compte dans ce choix : il est moins acide, il présente un plus faible coût que ses homologues concentrés et ne contient pas d'ion pouvant former des précipités avec d'autres métaux.

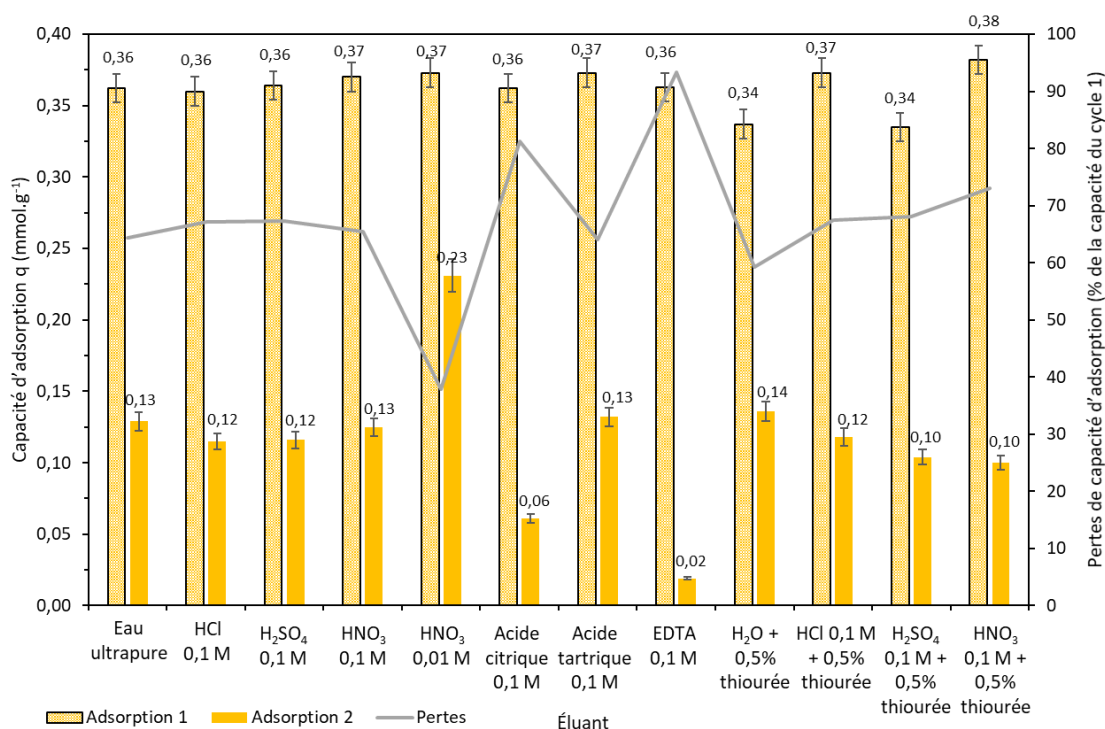


Figure 4.17 : Comparaison entre les adsorptions 1 et 2 de Cd(II) sur SBA-GSH ($C_0 = 4,4 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 6,7)

Désorption de Pb(II)

La désorption de Pb(II) s'annonce plus ardue, car il risque de former des précipités avec de nombreux ions (SO_4^{2-} , Cl^- , etc.) qui seraient difficiles à séparer du matériau initial. Parmi l'ensemble des éluants utilisés pour le cadmium, seul la référence eau ultrapure, l'EDTA, la thiourée et les acides nitrique, citrique et tartrique peuvent être utilisés. Un premier test préliminaire a été alors réalisé avec ces composés. Lors de la première adsorption, une capacité d'adsorption de $0,44 \pm 0,01 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ a été déterminée. Les expériences d'adsorption sont réalisées dans les mêmes conditions que l'isotherme d'adsorption avec une concentration initiale en Pb(II) de 4,4 mM. Les résultats sont présentés sur la figure 4.18.

Contrairement au cadmium, seuls trois éluant ont permis la désorption de Pb(II) au-delà de 20% de sa teneur au sein du matériau : les acides nitriques à 0,1 M avec et sans thiourée et l'EDTA. Ici, diminuer la concentration d'acide nitrique n'a pas permis de conserver les bonnes propriétés de cet éluant. Toutefois, pour l'EDTA, plus de 80% du plomb initialement présent a été désorbé. Lors de la deuxième adsorption de ce test préliminaire et pour tous les éluants, 65 à 85% de la capacité d'adsorption de Pb(II) a été perdue. L'eau ultrapure (pH = 5) n'a pas permis de désorber le plomb, ce qui montre que celui-ci est fortement lié au matériau. Ces éluants ne semblent donc pas adaptés dans ces conditions.

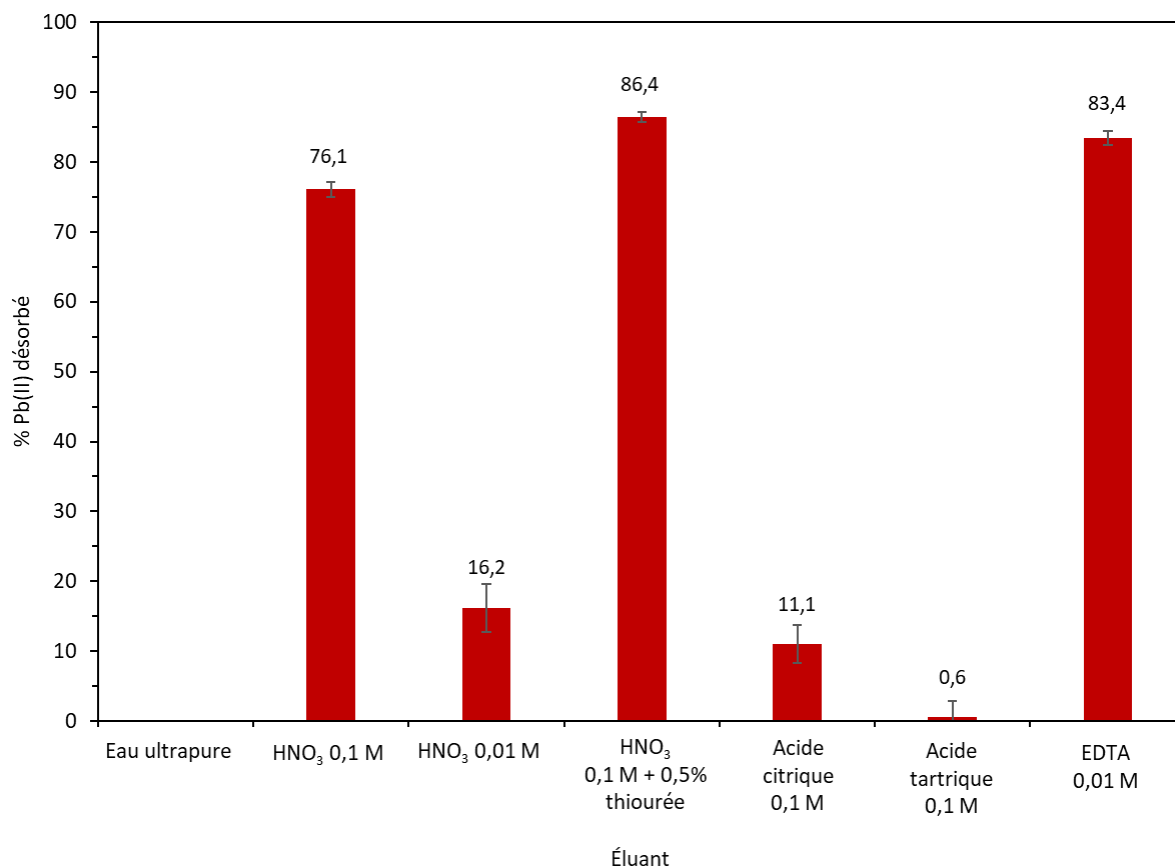


Figure 4.18 : Désorption de Pb(II) de SBA-GSH avec différents éluants ($C_{\text{adsorbée}} = 0,44 \text{ mmol}_{\text{Pb}} \cdot \text{g}^{-1}$; $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 1440 minutes de contact)

La concentration initiale en Pb(II) de ces tests étant très élevées par rapport aux quantités trouvées dans les eaux, la recherche d'éluant est poursuivie avec une concentration initiale en Pb(II) de 0,5 mM. Les adsorbants sont alors chargés avec $0,06 \pm 0,01 \text{ mmol}_{\text{Pb}} \cdot \text{g}^{-1}$. Les éluants utilisés pour la désorption sont l'eau ultrapure, l'acide nitrique (3 conditions), l'EDTA, l'acide citrique ainsi qu'un nouvel éluant, le pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), pouvant complexer plus facilement le plomb ($\log \beta = 11,2$ pour $\text{PbP}_2\text{O}_7^{2-}$) que le glutathion libre en milieu homogène ($\log \beta = 10,6$ pour $\text{Pb}(\text{GSH})^-$), tout en restant soluble [63, 64].

Sur la figure 4.19, qui présente les résultats de ce second test, il peut être observé que dans ces conditions, l'acide nitrique 0,1 M (avec ou sans thiourée), l'EDTA et le pyrophosphate de sodium permettent tous la désorption de plus de 80% du plomb initialement adsorbé. En diminuant la concentration d'acide nitrique à 0,01 M, la quantité de plomb désorbée est de 67,5%.

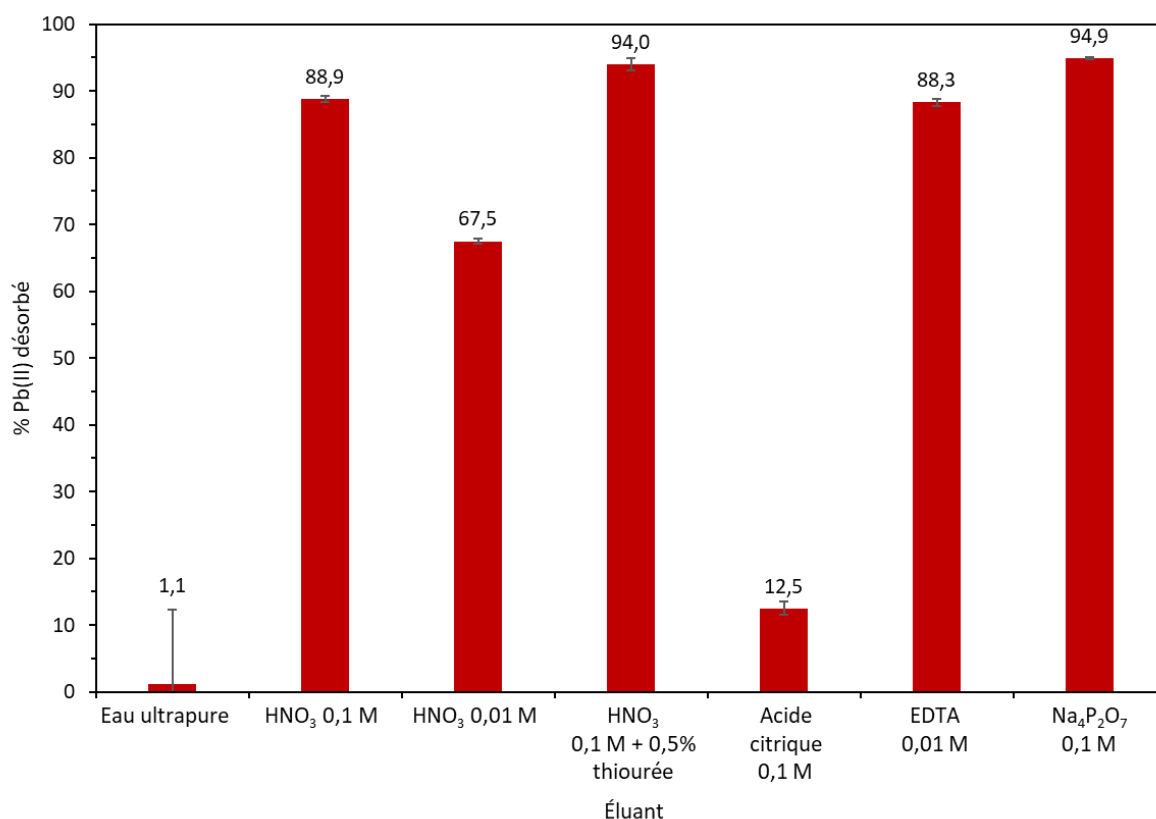


Figure 4.19 : Désorption de Pb(II) de SBA-GSH avec différents éluants ($C_{\text{adsorbée}} = 0,06 \text{ mmol}_{\text{Pb}} \cdot \text{g}^{-1}$; $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ \text{C}$; 1440 minutes de contact)

Deuxième adsorption de Pb(II)

Lors de l'adsorption 2, les pertes de capacité d'adsorption sont comprises entre 20 et 80% (Figure 4.20). Comme pour le cadmium, la seconde adsorption est moins performante à cause de la présence d'agents chélatants pouvant complexer le plomb. Les pertes de capacité d'adsorption les plus faibles sont observées avec HNO₃ 0,01 M (25%), Na₄P₂O₇ (21%) et l'eau ultrapure avec laquelle, du fait de la faible concentration initiale utilisée, l'adsorption se produit sur d'autres sites qui n'étaient pas occupés. La perte de ligand (soufre libéré) est de 0,1-0,2%. En corrélant les performances de désorption avec les pertes de capacité d'adsorption, HNO₃ et Na₄P₂O₇ semblent présenter la meilleure option pour désorber le plomb, avec toutefois une nuance, puisqu'utiliser Na₄P₂O₇ entraînerait l'introduction d'autres ions, les diphosphates contenant du phosphore dont on cherche à réduire l'utilisation.

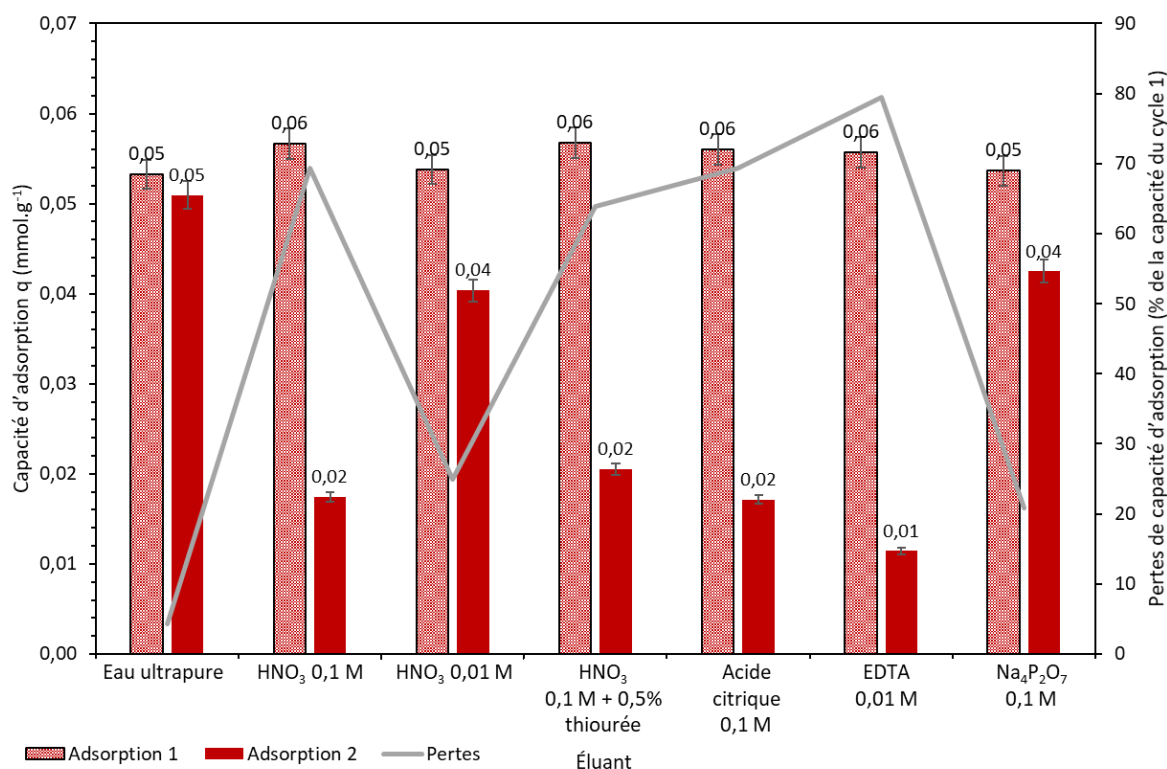


Figure 4.20 : Comparaison entre les adsorptions 1 et 2 de Pb(II) sur SBA-GSH ($C_0 = 0,5 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 4$)

4.5.2. Cinétique de désorption de Cd(II)

La quantité de cadmium désorbée par HNO_3 $0,01 \text{ M}$ est suivie au cours du temps (entre 5 minutes et 24 heures) dans des conditions identiques à celles appliquées pour la recherche d'éluants. Sur les 24 heures de suivi, la quantité de Cd(II) désorbée reste égale à $79,9 \pm 1\%$ (Annexe 4 – Figure 1). Un temps de contact réduit à quelques minutes suffirait alors à désorber le Cd(II). Pour les cycles adsorption/désorption, le temps de contact d'une expérience de désorption est fixé à 45 minutes, afin de s'assurer que l'équilibre reste atteint en cas de ralentissement de la cinétique après quelques cycles.

4.5.3. Cycles adsorption/désorption du cadmium

Trois cycles adsorption/désorption de Cd(II) consécutifs ont été réalisés pour évaluer la recyclabilité du matériau. Les résultats sont présentés sur la figure 4.21. Les capacités d'adsorption, calculées à partir de la masse d'adsorbant initiale (pesée avant le cycle 1) diminuent au cours des cycles. Il en est de même pour la quantité de Cd(II) désorbée qui diminue de 74% (cycle 1) à 35% (cycle suivants). Cette diminution est due à des pertes de masse lors de la séparation des phases et à la diminution du nombre de sites disponibles sur lequel le cadmium non désorbé reste fixé. L'efficacité de régénération est de 76% pour les cycles 2 et 3. La quantité de soufre perdue au cours des cycles est faible et n'excède pas 0,2%.

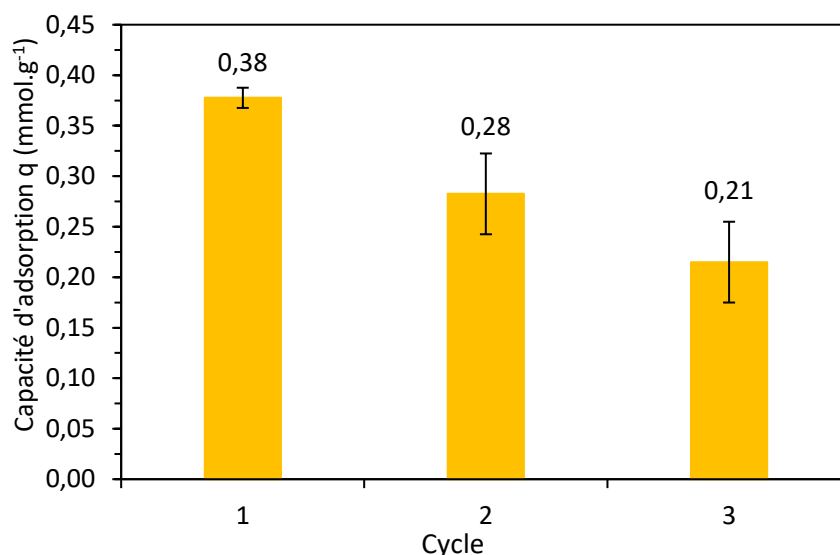


Figure 4.21 : Cycles adsorption/désorption de Cd(II) sur SBA-GSH. Adsorption : ($C_0 = 4,4$ mM ; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 6,6$). Désorption ($0,01 \text{ M HNO}_3$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 45 minutes de contact ; $\text{pH} = 2$)

Les pertes de masse du matériau sont estimées à 33% après séchage du résidu solide du cycle 3 (après désorption). Cette étude montre alors toute l'importance de la mise en forme du matériau pour une utilisation optimale. Au vu des pertes de masse, aucun autre cycle adsorption/désorption ne sera réalisé sur le matériau en poudre.

4.6. Étude de la sélectivité

La sélectivité du matériau pour un élément est un paramètre important dans les études d'adsorption. Ici, cette sélectivité est étudiée dans des mélanges synthétiques : tout d'abord des mélanges bi-élémentaires et par la suite des mélanges plus complexes. Au préalable, une étude de l'adsorption de différents éléments par SBA-GSH, dans les conditions d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) est réalisée afin de connaître les éléments potentiellement compétiteurs.

4.6.1. Étude de l'adsorption de différents ions métalliques

Plusieurs éléments représentant différentes familles et pouvant être rencontrés dans les eaux réelles sont étudiés. Pour chaque test, la capacité d'adsorption du métal par SBA-GSH est étudiée et est comparée à la valeur obtenue dans ces mêmes conditions avec la silice SBA-15 non greffée.

Lithium

Le développement de nouvelles technologies basées sur des batteries lithium-ion induit une augmentation de la consommation de cet élément et par conséquent, l'augmentation de sa présence dans les eaux usées industrielles. L'adsorption du lithium, peut donc présenter un intérêt économique et environnemental. Les résultats du test d'adsorption, présentés sur la figure 4.22 montrent que ni le matériau greffé SBA-GSH, ni la silice non greffée SBA-15 ne

présentent d'affinité pour le lithium. Les capacités d'adsorption obtenues sont de respectivement de 0,002 et 0,023 mmol_{Li}.g⁻¹ pour SBA-GSH et SBA-15, soit 1 et 5% du Li(I) initial adsorbé. Si le matériau ne présente pas d'affinité pour le lithium, il pourrait cependant permettre la séparation de celui-ci dans un mélange contenant plusieurs composés pour lesquels SBA-GSH présente une affinité.

Métaux de transition et « lourds »

L'adsorption de plusieurs éléments de transition est réalisée (Figure 4.22). L'affinité de la SBA-GSH pour les différents métaux est variable et reflète, à quelques exceptions près, la classification HSAB de Pearson ^[5]. En effet, l'argent, présentant une affinité pour le soufre, s'adsorbe mieux au regard des autres éléments avec, dans les conditions d'étude, une capacité d'adsorption de 0,43 mmol_{Ag}.g⁻¹ sur SBA-GSH et moins de 0,003 mmol.g⁻¹ sur la SBA-15. Les éléments présentant un comportement intermédiaire dans la classification de Pearson montrent également un comportement intermédiaire lors de leur adsorption sur SBA-15 et SBA-GSH. Ainsi, Co(II) et Mn(II) présentent des capacités d'adsorption supérieures à 0,3 mmol.g⁻¹ sur SBA-GSH (inférieures à 0,06 mmol.g⁻¹ sur SBA-15) alors que Ni(II) est très peu adsorbé sur les deux matériaux. Cr(III) présente une plus grande affinité pour la silice non greffée (0,33 mmol.g⁻¹) que pour SBA-GSH (0,16 mmol.g⁻¹) illustrant une grande affinité entre les sites oxygénés de la silice et les ions Cr(III). Le matériau SBA-GSH n'est alors pas adapté à l'adsorption de Cr(III). Avec Cr(VI), l'affinité est plus importante pour SBA-GSH (0,18 mmol.g⁻¹).

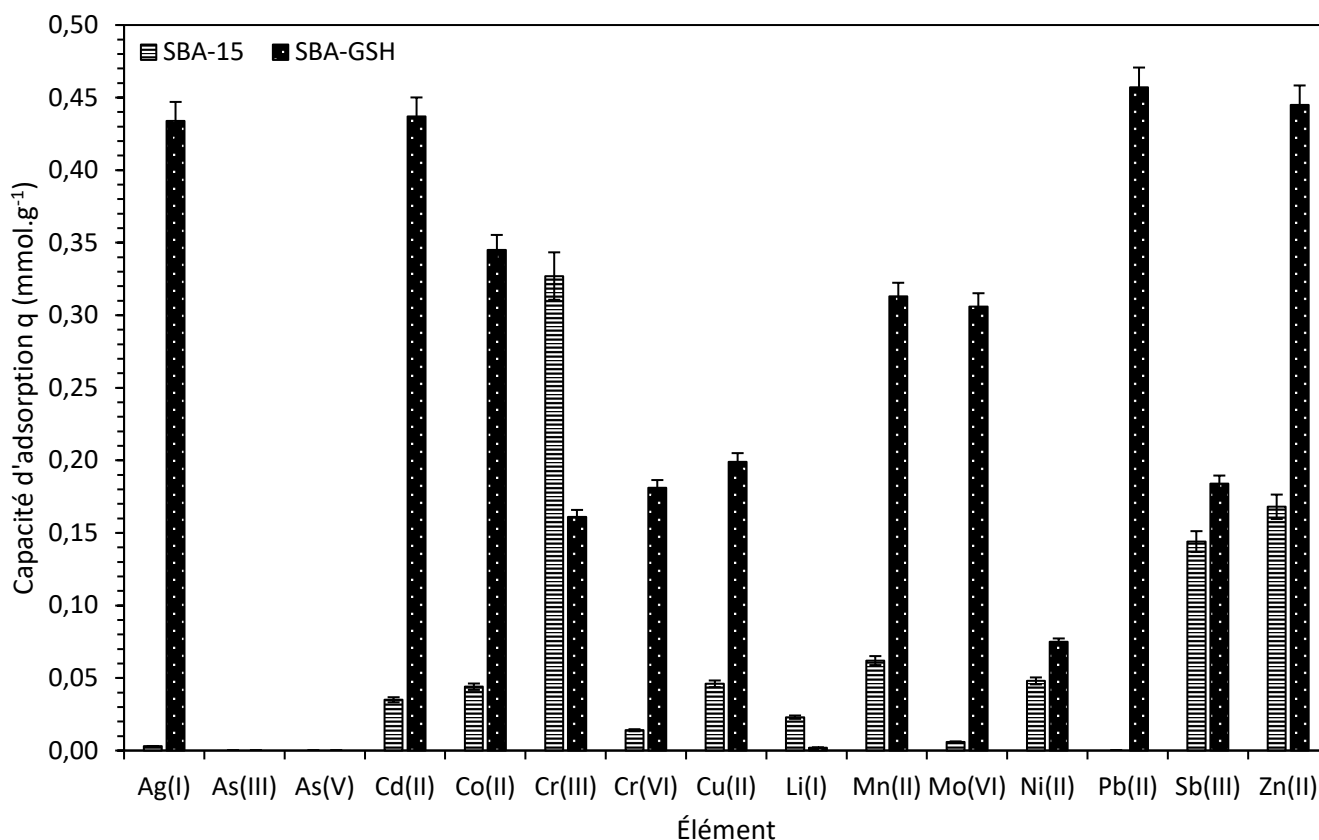


Figure 4.22 : Suivi de l'adsorption de différents ions métalliques (alcalins, métaux de transition et métalloïdes) par SBA-GSH et comparaison avec la SBA-15 ($C_0 = 4,5 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 4-5$ (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb) ou $6,6-8$ (Ag, As, Cd, Li, Mn, Zn))

Métalloïdes

L'adsorption par SBA-GSH de deux métalloïdes, deux espèces de l'arsenic, As(III) et As(V), ainsi que Sb(III) est également suivie (Figure 4.22). Dans les conditions étudiées, les deux degrés d'oxydation de l'arsenic ne sont pas adsorbés ni par la SBA-15, ni par SBA-GSH. Pour l'antimoine, des capacités d'adsorption similaires de respectivement $0,18$ et $0,14 \text{ mmol}_{\text{Sb}}.\text{g}^{-1}$ sur SBA-GSH et SBA-15 sont obtenues. Le glutathion n'est ainsi pas un ligand adapté à l'élimination de métalloïdes tels que l'arsenic et l'antimoine.

Platinoïdes

La récupération de platinoïdes présente un grand intérêt économique et environnemental. Parmi les six éléments étudiés (Figure 4.23), seuls Au et Pt présentent une capacité d'adsorption plus importante avec SBA-GSH ($0,07 \text{ mmol.g}^{-1}$) qu'avec SBA-15 ($0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$). Par comparaison, l'adsorption de Pb(II) à cette même concentration initiale est de $0,09 \text{ mmol.g}^{-1}$. L'adsorption sur la SBA-15 est similaire ou plus importante pour les trois autres éléments (Pd, Rh, Ru). S'il est un ligand adapté pour la récupération de métaux de transition et dans les conditions données de Au et Pt, le glutathion ne semble pas la meilleure option pour l'élimination de Pd, Rh et Ru.

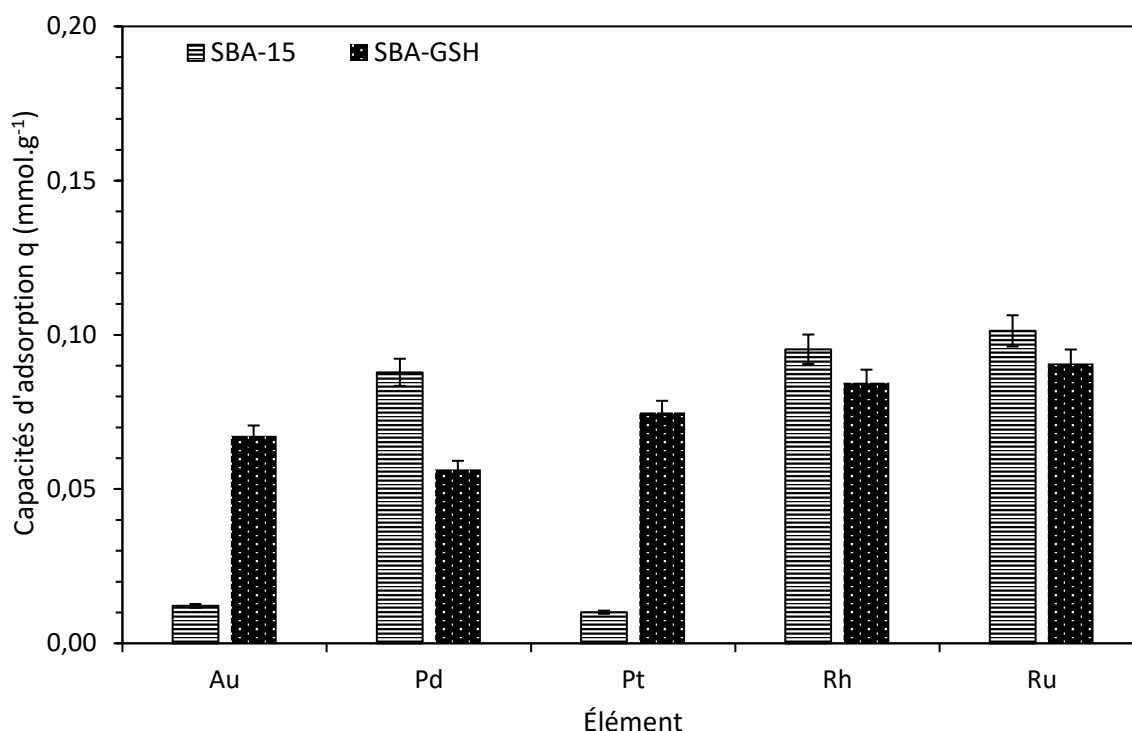


Figure 4.23 : Suivi de l'adsorption de différents ions métalliques de la famille des platinoïdes par SBA-GSH et comparaison avec la SBA-15 ($C_0 = 1 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 7)

Lanthanides

La récupération de terres rares dont les lanthanides présente également un grand intérêt économique et environnemental, avec l'augmentation croissante de la demande et des déchets dans le domaine électronique. Trois éléments, Lu(III), Nd(III) et Gd(III), représentant un lanthanide « léger » (Nd), un lanthanide « lourd » (Lu) et un élément du milieu de la série des lanthanides (Gd) sont étudiés. Pour ces trois éléments, le greffage du glutathion confère des propriétés d'adsorption. La capacité d'adsorption de Nd(III) et Gd(III) (1 mM initiaux) est d'environ $0,044 \text{ mmol.g}^{-1}$ sur SBA-GSH alors qu'elle est inférieure à $0,0003 \text{ mmol.g}^{-1}$ sur SBA-15. Pour Lu(III) ($0,5 \text{ mM}$ initiaux), la contribution de la SBA-15 est légèrement plus importante puisqu'elle représente 50% de la capacité obtenue avec SBA-GSH ($0,05 \text{ mmol.g}^{-1}$) dans les conditions étudiées. Le matériau SBA-GSH pourrait être potentiellement appliqué pour l'élimination de terres rares.

Uranyle

L'adsorption d'actinides comme par exemple les composés de l'uranium, dans ce cas l'uranyle (UO_2^{2+} , degré d'oxydation +6 de l'uranium), a été étudiée. Pouvoir extraire l'uranium d'une eau présente deux intérêts [65]. Le premier est de valoriser les nombreuses ressources en uranium contenues dans les océans. Le second est l'élimination de celui-ci des eaux usées rejetées par les centrales nucléaires dont il est le combustible principal. Le greffage de glutathion confère la majeure partie des propriétés d'adsorption d'uranyle avec une capacité d'adsorption de $0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$ comparé à $0,02 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour la SBA-15.

Le greffage de glutathion est nécessaire pour obtenir des propriétés d'adsorption de la plupart des éléments étudiés. Le matériau est adapté pour l'élimination de métaux de transition, de lanthanides, d'actinides et de certains éléments de la famille des platinoïdes. En revanche, pour l'élimination des métalloïdes, de certains platinoïdes et du lithium, le glutathion ne semble pas un ligand adapté. SBA-GSH présente des propriétés d'adsorption de nombreux éléments qui peuvent éventuellement se retrouver en compétition avec les éléments cibles de cette étude. Il s'agit alors d'étudier la sélectivité entre Pb(II), Cd(II) et ces autres éléments.

4.6.2. Mélanges bi-élémentaires

Des mélanges bi-élémentaires équimolaires contenant Pb(II) et éventuellement Cd(II) (dans leurs conditions optimales d'adsorption) sont réalisés afin d'évaluer la sélectivité de la SBA-GSH pour ces éléments en présence d'autres métaux. Ces tests sont réalisés à deux concentrations initiales différentes : 0,9 mM et 4,5 mM pour chaque élément afin d'observer les sélectivités pour chacune de ces concentrations initiales. Seuls les résultats des tests de sélectivité de concentration initiale 4,5 mM seront présentés ici (Figure 4.24), les autres se trouvent dans la figure 2 de l'annexe 4 et les valeurs de capacités d'adsorption seront utilisées dans la suite de ce paragraphe à des fins de comparaison et d'illustration des phénomènes.

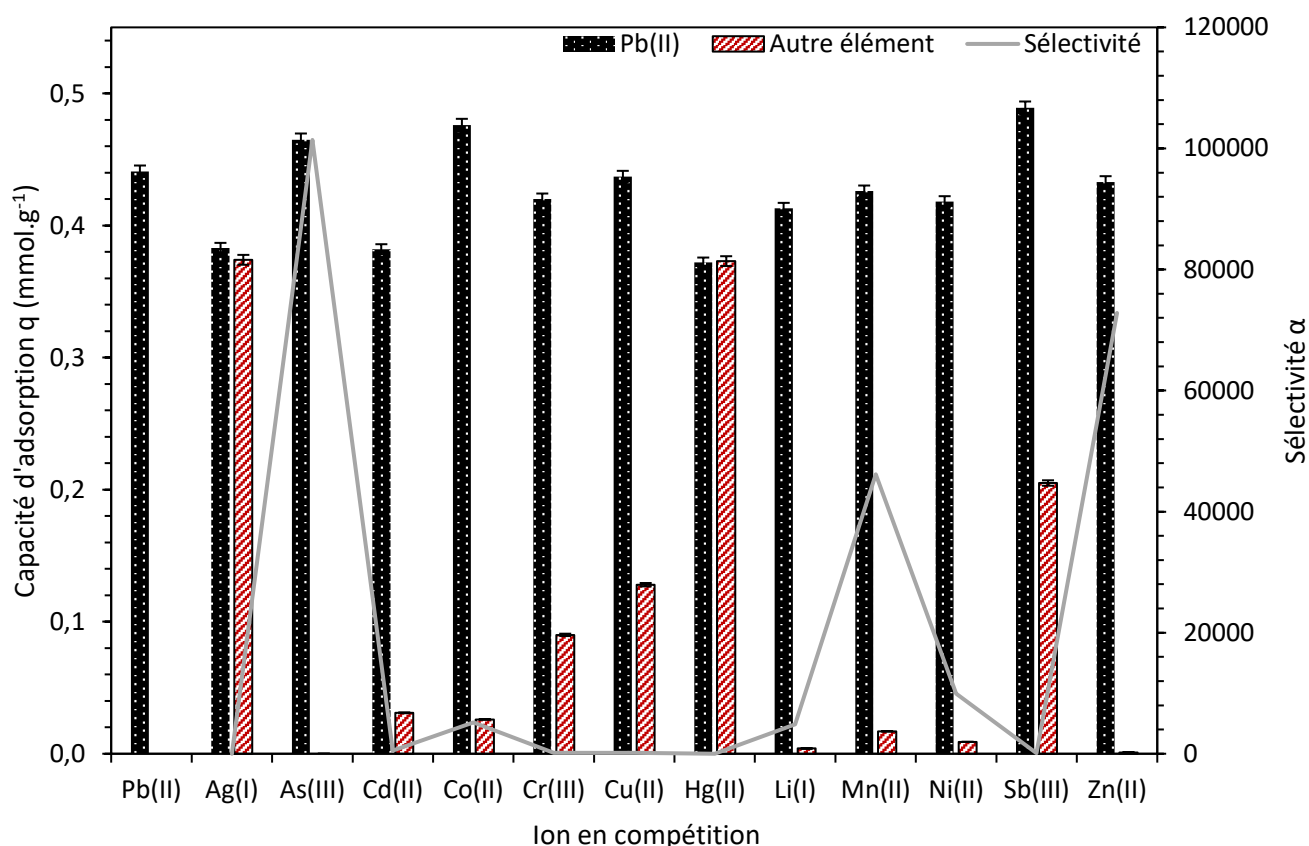


Figure 4.24 : Étude de la compétition entre Pb(II) et d'autres ions métalliques sur SBA-GSH ($C_0 = 4,5$ mM ; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude bi-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4). L'axe des abscisses définit l'ion en compétition avec Pb(II) dans le mélange. Pour chaque mélange, une capacité d'adsorption est déterminée pour Pb(II) (noir, pois) et pour l'autre élément du mélange (hachures rouges).

À l'exception des mélanges AgPb, CdPb et HgPb, la capacité d'adsorption de Pb(II) est de $0,088 \pm 0,004 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ dans tous les mélanges de concentration initiale 0,9 mM et de $0,44 \pm 0,03 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ dans tous les mélanges de concentration initiale 4,5 mM. La plus faible capacité d'adsorption de Pb(II) en présence de Ag(I) vient de l'absence de sélectivité. En effet, Ag(I) est également un acide mou présentant des affinités pour le soufre selon la classification de Pearson^[5]. En présence d'argent, la sélectivité α pour le plomb est d'environ 1, ce qui montre que le matériau adsorbe autant d'argent que de plomb et n'est sélectif pour aucun des deux métaux. Avec certains des ions précédemment étudiés comme le Cd(II) et le Zn(II), dont le pH optimal d'adsorption a été déterminé proche de 7, le matériau est sélectif pour Pb(II) avec un facteur de sélectivité supérieur à 500. Même en présence d'un autre élément, les capacités d'adsorption de Cd(II) et Zn(II) à pH = 4 restent entre 10 et 1000 fois inférieures à celles obtenues avec Pb(II) dans le mélange. C'est en présence de As(III), Cd(II), Co(II), Li(I), Mn(II), Ni(II) et Zn(II) que le matériau est le plus sélectif pour le plomb avec des valeurs de α supérieures à 4000. Avec Cr(III) et Sb(III) (présentant des affinités pour les silanols) et Cu(II), le matériau adsorbe principalement le plomb, mais la capacité d'adsorption du second élément est comprise entre 10 et 90% de la valeur de capacité de Pb(II). Les sélectivités sont plus faibles : entre 100 et 500 pour Cr(III), 140 pour Cu(II) et entre 80 et 100 pour Sb(II).

Le graphique représentant les résultats sur des mélanges avec le cadmium se trouve dans l'annexe 4 (Figure 3). En mélange avec Ag(I), Li(I) et Zn(II), la capacité d'adsorption de Cd(II) est similaire ou supérieure à celle obtenue avec Cd(II) seul : entre 0,30 et 0,45 $\text{mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ ($C_0 = 4,5 \text{ mM}$) et 0,07-0,10 $\text{mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ ($C_0 = 0,9 \text{ mM}$). En présence de Cd(II), le matériau adsorbe Zn(II) et Ag(I) en quantités identiques au cadmium, avec des facteurs de sélectivité pour Cd(II) inférieurs à l'unité. Li(I) ne s'adsorbe que très peu dans le mélange, la capacité d'adsorption est inférieure à 0,001 $\text{mmol}_{\text{Li}}.\text{g}^{-1}$.

Pour l'adsorption de Cd(II), peu de mélanges ont pu être testés en raison du plus faible pH de précipitation de la plupart des hydroxydes d'ions métalliques. Le matériau est sélectif pour Pb(II), même à hautes concentrations, en présence de la plupart des éléments de transition. Le glutathion est un élément très adapté à l'adsorption sélective de Pb(II).

4.6.3. Mélanges complexes synthétiques

Après avoir étudié l'adsorption de différents éléments en milieux bi-élémentaires synthétiques, il est temps de s'intéresser à l'adsorption sur SBA-GSH de mélanges plus complexes, multi-élémentaires et plus représentatifs de solutions réelles.

Mélange CdCuNiPbZn

Ce mélange contient cinq des huit éléments mentionnés dans le paragraphe 1.1 de l'étude bibliographique. L'étude est réalisée dans les conditions optimales d'adsorption de Pb(II). Le mélange initial contient 0,25 mM de chacun des ions. Les teneurs obtenues après adsorption sont présentées dans le tableau 4.8. L'adsorption maximale est la plus importante pour Pb(II) pour lequel il ne reste que 3 μM ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $\leq 1\%$ de la concentration initiale). Seuls Cu(II) et Pb(II) sont adsorbés à plus de 90%, soit une adsorption comparable à celle de ces deux éléments en système mono-élémentaire dans les mêmes conditions. Moins de 7% de la concentration initiale des autres éléments sont adsorbés.

Tableau 4.8 : Résultats des tests d'adsorption du mélange CdCuNiPbZn par SBA-GSH ($C_0 = 0,25$ mM par élément ; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude multi-élémentaire ; milieu $0,1 \text{ M NaNO}_3$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 1100 minutes de contact ; $\text{pH} = 4$). Les valeurs sont présentées avec une incertitude de $\pm 0,1$

| Élément | Concentration initiale (mg.L^{-1}) | Concentration finale (mg.L^{-1}) | % Adsorbé |
|---------|--|--|-----------|
| Cd(II) | 26,8 | 25,1 | 6 |
| Cu(II) | 15,4 | 0,8 | 95 |
| Ni(II) | 14,1 | 13,9 | 2 |
| Pb(II) | 48,3 | 0,5 | 99 |
| Zn(II) | 15,8 | 14,7 | 7 |

Mélange de 9 éléments de transition

Il s'agit du mélange synthétique le plus complexe étudié ici puisqu'il contient 9 éléments de transition dont les sept présentés dans le paragraphe 1.1 : le cadmium, le chrome (degré d'oxydation 3), le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc ainsi que le cobalt et le manganèse présents dans de nombreux effluents industriels et déchets électroniques. L'arsenic et le Cr(VI) ne sont pas ajoutés ici en raison de la précipitation de chromates ou d'arsénates de métaux. Deux concentrations initiales sont étudiées pour des mélanges équimolaires contenant $0,1 \text{ mM}$ et 1 mM . Les figures 4.25 (A et B) présentent les résultats. À $\text{pH} = 4$, seuls Cr(III) (affinité pour les silanols), Cu(II), Hg(II) et Pb(II) sont adsorbés avec une capacité supérieure à $0,003 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($C_0 = 0,1 \text{ mM}$) ou $0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($C_0 = 1 \text{ mM}$), avec les capacités les plus élevées obtenues pour Cu(II) et Pb(II). Le matériau présente donc une affinité pour certains éléments (Cr(III), Cu(II), Hg(II) et Pb(II)) dans ce mélange d'ions métalliques, même à faibles concentrations.

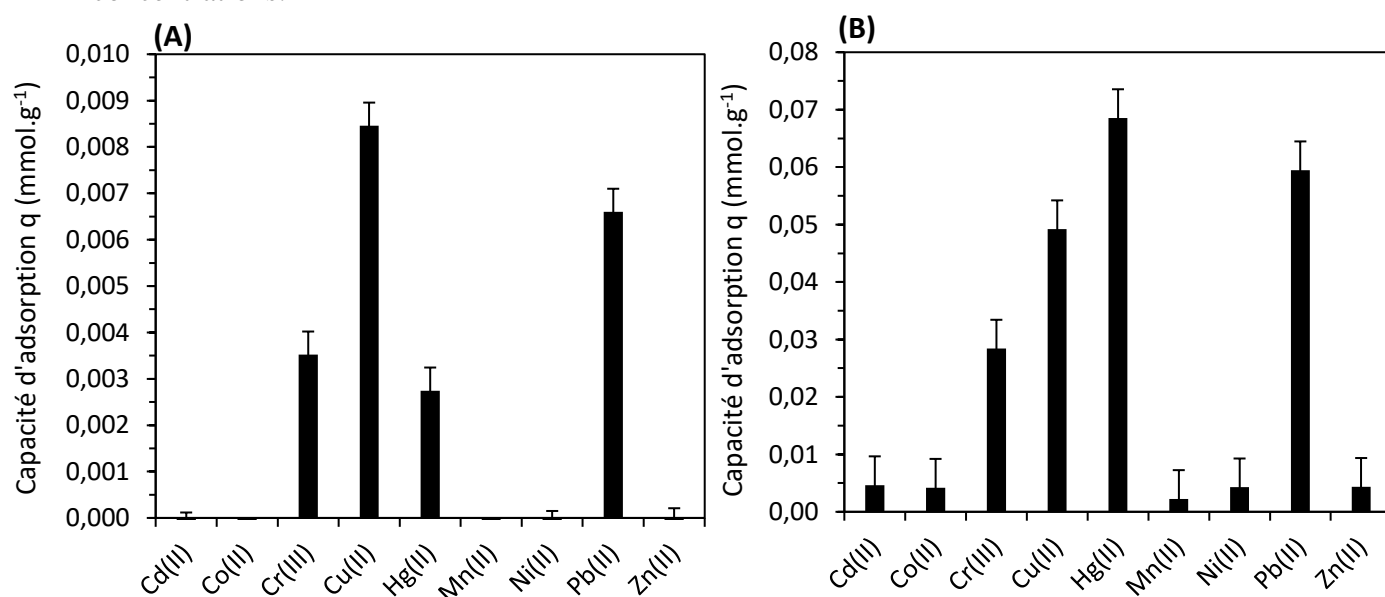


Figure 4.25 : Tests d'adsorption du mélange équimolaire de 9 éléments de transition de concentrations initiales $0,1 \text{ mM}$ (A) et 1 mM (B) par SBA-GSH (10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; étude multi-élémentaire ; milieu $0,1 \text{ M NaNO}_3$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 1100 minutes de contact ; $\text{pH} = 4$)

4.7. Rétention d'éléments à l'état de traces

La problématique des traces de métaux non éliminées après les unités de traitement a été évoquée dans l'étude bibliographique. Afin d'étudier la capacité du matériau SBA-GSH à éliminer les traces de Cd(II) et Pb(II), des solutions synthétiques de Cd(II) et Pb(II) aux concentrations maximales permises dans les effluents sont préparées. Ces concentrations sont mentionnées dans le tableau 2.5 : $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ pour Cd(II) et $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ pour Pb(II). Après les tests d'adsorption, réalisés dans les conditions optimales déterminées précédemment, les concentrations finales en solution sont de $0,010 \pm 0,002 \text{ mg}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$ et $0,005 \pm 0,001 \text{ mg}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$ (représentation graphique sur la figure 4 de l'annexe 4. Pour le cadmium, cette teneur reste supérieure aux limites de $0,005$ ou $0,003 \text{ mg}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$ imposées respectivement par l'UE et l'OMS pour les eaux potables. Toutefois, pour le plomb, la valeur est au-dessous des $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ des normes européennes actuelles et des recommandations de l'OMS. Elle est même égale à la valeur qui entrera en vigueur en 2036 ($0,005 \text{ mg}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$). Le matériau SBA-GSH est donc adapté à l'élimination de traces de Pb(II). Toutefois, ces études sont réalisées en milieu synthétique. Il est maintenant nécessaire d'étudier cette capacité dans un milieu réel.

4.8. Étude en milieux réels

4.8.1. Description des sites de prélèvement

Pour étudier les performances du matériau en milieu réel, quatre eaux ont été étudiées. Celles-ci pourront être dopées par Cd(II), Pb(II) ou Zn(II) en fonction de leur composition.

L'eau du puits du campus de Cronenbourg (Strasbourg) est une eau non potable qui alimente le laboratoire. Elle contient, des ions alcalins, alcalino-terreux, chlorures, nitrates, phosphates et sulfates et de faibles teneurs, variables, en Cu(II) et Zn(II).

L'Ostwaldergraben est un cours d'eau urbain phréatique prenant source à Geispolsheim avant de se verser dans l'Ill 7 km plus loin. Entre ces deux points, il traverse des zones industrielles, résidentielles, quelques parcelles agricoles et une friche industrielle (ancienne tannerie). La qualité de l'eau est qualifiée de « mauvaise » tant au niveau biologique que chimique ^[66]. Le projet de restauration/renaturation de l'Ostwaldergraben de la Zone Environnementale Urbaine (ZAEU) comprend des mares de sédimentation, des sites de traitement des eaux pluviales utilisant des filtres plantés de roseaux. L'exutoire est une mare appelée mare « naturelle » reliée par infiltration à l'Ostwaldergraben (représentation du site en annexe 4 – figure 5) ^[66]. L'eau étudiée sera prélevée dans la première mare de sédimentation et contient essentiellement de l'aluminium, du zinc et du fer, provenant des gouttières et toitures de la zone résidentielle à proximité du site.

L'eau fournie par le syndicat des eaux et de l'assainissement Alsace-Moselle (SDEA) est de l'eau d'origine industrielle venant d'une industrie céramique et collectée en plusieurs points du traitement : l'eau de la fosse de broyage de l'industriel, l'effluent pur non traité (contenant des matières en suspension), l'eau sans matière en suspension avant traitement par filtres, en sortie des filtres et l'effluent après le premier et après le deuxième niveau de traitement (représentation schématique en annexe 4 – figure 6). Ces eaux contiennent, selon le

niveau de traitement, divers ions métalliques, dont du cadmium, du cobalt, du fer, du lithium, du manganèse, du nickel, de l'antimoine et du zinc et est la plus complexe des quatre eaux étudiées.

La dernière eau est fournie par un industriel qui recycle des batteries plomb-acide. Celle-ci contient de l'aluminium, du cadmium, du fer, du lithium, du nickel, du plomb, de l'antimoine, du sélénium et du zinc. L'objectif est de diminuer la concentration en cadmium et en plomb sous la barre des $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

4.8.2. Eau contenant Cu(II) et du Zn(II) : eau du puits de Cronenbourg

La composition de l'eau avant adsorption est présentée dans le tableau 4.9. Elle ne contient ni plomb, ni cadmium mais $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$ de cuivre et $0,83 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinc, ce qui est initialement déjà inférieur aux teneurs maximales autorisées dans les eaux potables. Cette eau est ensuite mise en contact, telle qu'elle avec le matériau SBA-GSH et analysée après séparation. La SBA-GSH permet l'élimination de ces deux éléments à plus de 99% diminuant leur concentration à moins de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tableau 4.9). Les concentrations en ions alcalins et alcalino-terreux ne sont que très faiblement modifiées. Ainsi, dans ce milieu, le matériau est capable d'adsorber préférentiellement les deux éléments de transition présents : le cuivre et le zinc pour diminuer fortement leur teneur dans l'eau.

Tableau 4.9 : Tests d'adsorption de l'eau du puits de Cronenbourg sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) ou Pb(II) (10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; milieu réel (dopé) ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 1245 minutes de contact)

| | Valeurs avant adsorption (mg.L^{-1} sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (sans dopage) (mg.L^{-1} sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Cd) (mg.L^{-1} sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Pb) (mg.L^{-1} sauf pour le pH) |
|----------------------------------|---|--|---|---|
| pH | $7,4 \pm 0,1$ | $6,8 \pm 0,1$ | $6,7 \pm 0,1$ | $6,7 \pm 0,1$ |
| [Cl ⁻] | 50 ± 3 | - | - | - |
| [NO ₃ ⁻] | 176 ± 10 | - | - | - |
| [SO ₄ ²⁻] | 55 ± 2 | - | - | - |
| [Cd]* | $0,05 \pm 0,01$ | - | $\leq 0,001$ | - |
| [Pb]* | $0,18 \pm 0,01$ | - | - | $\leq 0,002$ |
| [Cu] | $0,12 \pm 0,01$ | $\leq 0,003$ | $\leq 0,003$ | $\leq 0,003$ |
| [Zn] | $0,83 \pm 0,01$ | $\leq 0,002$ | $\leq 0,002$ | $\leq 0,002$ |
| [Al] | $0,03 \pm 0,01$ | $\leq 0,004$ | $0,01 \pm 0,01$ | $0,01 \pm 0,01$ |
| [Ba] | $0,17 \pm 0,01$ | $\leq 0,007$ | $0,08 \pm 0,01$ | $0,09 \pm 0,01$ |
| [Ca] | 103 ± 15 | 100 ± 15 | 101 ± 15 | 102 ± 15 |
| [K] | $2,3 \pm 0,3$ | 2 ± 1 | 3 ± 1 | 3 ± 1 |
| [Mg] | 17 ± 3 | $17,1 \pm 0,5$ | $13,0 \pm 0,5$ | $13,3 \pm 0,8$ |
| [Na] | 21 ± 3 | 27 ± 10 | 20 ± 6 | 21 ± 6 |
| [Sr] | $0,27 \pm 0,01$ | $0,27 \pm 0,01$ | $0,21 \pm 0,01$ | $0,23 \pm 0,01$ |

* données issues des expériences de dopage / - : non analysé ou non concerné

Cette eau est ensuite dopée avec $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd(II) et $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb(II) (valeurs limites de la directive européenne 2010/75 pour le rejet d'effluents). Après adsorption sur SBA-GSH, la teneur en cadmium est inférieure ou égale à $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tableau 4.9) donc inférieure à la limite préconisée par l'UE et l'OMS pour les eaux potables. La présence d'un milieu plus complexe a donc favorisé l'adsorption de cadmium, contrairement au milieu synthétique (paragraphe 4.7) dans lequel la concentration n'avait pu être ramenée sous la valeur limite. Cette meilleure adsorption pourrait être expliquée par la présence de plus nombreux ions en solution, facilitant la diffusion jusqu'à la surface et les interactions électrostatiques avec celle-ci, sans interférer avec l'adsorption de Cd(II). Pour le cuivre et le zinc, les résultats sont identiques avec une teneur finale inférieure à $2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Quelques microgrammes par litre d'aluminium et de calcium ont également été adsorbés. En présence de Pb(II), la concentration après adsorption est inférieure ou égale à $2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, donc inférieure à la valeur limite de $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ qui sera à respecter à partir de 2036 pour les eaux potables dans l'Union Européenne. Les résultats sont similaires avant et après adsorption pour les autres éléments.

4.8.3. Eau contenant Zn(II) : cas de l'Ostwaldergraben (ZAEU de Strasbourg)

L'eau de la mare contient $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinc et $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$ de fer et également $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ d'aluminium, seuls métaux de transition quantifiables. La composition de l'eau prélevée est présentée dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Tests d'adsorption de l'eau de la mare d'Ostwald sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Zn(II) (10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; milieu réel (dopé) ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 400 minutes de contact)

| | Valeurs avant adsorption (mg.L^{-1} sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (sans dopage) (mg.L^{-1} sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage de Zn) (mg.L^{-1} sauf pour le pH) |
|------|--|--|---|
| pH | $7,1 \pm 0,1$ | $7,1 \pm 0,1$ | $6,8 \pm 0,1$ |
| [Al] | $0,15 \pm 0,01$ | $\leq 0,01$ | $\leq 0,01$ |
| [Fe] | $0,22 \pm 0,01$ | $\leq 0,005$ | $\leq 0,005$ |
| [Zn] | 0,10 | $\leq 0,005$ | - |
| | $98,9^* \pm 0,5$ | - | $4,9^* \pm 0,5$ |
| [Ca] | $15,0 \pm 0,4$ | $14,4 \pm 0,4$ | $14,8 \pm 0,4$ |
| [K] | $1,1 \pm 0,2$ | $1,5 \pm 0,2$ | $1,7 \pm 0,2$ |
| [Mg] | $0,74 \pm 0,01$ | $0,69 \pm 0,01$ | $0,40 \pm 0,01$ |
| [Na] | $0,89 \pm 0,01$ | 542 ± 5 | 13 ± 2 |
| [Sr] | $0,04 \pm 0,01$ | $0,04 \pm 0,01$ | $0,04 \pm 0,01$ |

* données issues des expériences de dopage / - : non concerné

Après adsorption sur SBA-GSH (Tableau 4.10) de l'eau telle que prélevée, les teneurs en aluminium, fer et zinc mesurées sont inférieures à $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (fer et zinc) ou inférieures à $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (aluminium). En dehors de l'apport de composés d'éléments tels que le sodium et le potassium relargués par le matériau, les concentrations des autres éléments ne sont pas

modifiées après test. Le matériau a donc adsorbé préférentiellement le fer, zinc et aluminium de l'eau d'Ostwald en présence d'alcalins et d'alcalino-terreux.

Les teneurs en zinc étant déjà inférieures aux limites autorisées dans les eaux potables, le choix est fait de doper cette eau avec une teneur mille fois plus élevée (de l'ordre de 100 mg.L^{-1} de Zn(II)) que celle d'origine pour étudier l'adsorption de plus grandes quantités de zinc dans un milieu réel. Dans ces conditions, l'adsorption de Zn(II) est de 94% avec 5 mg.L^{-1} restants, teneur comparable aux résultats obtenus sur l'isotherme d'adsorption de Zn(II) (Figure 4.12). Pour les autres éléments, les résultats sont similaires à ceux obtenus sans dopage (moins de $5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de fer et moins de $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ d'aluminium).

Dans l'eau brute de la mare de l'Ostwaldergraben, le matériau a adsorbé préférentiellement le fer, le zinc et l'aluminium présents pour diminuer leur concentration jusqu'à quelques microgrammes par litre. En dopant avec 100 mg.L^{-1} de Zn(II), les performances du matériau sont comparables à celles obtenues en milieu synthétique et le matériau garde ses capacités d'adsorption du fer et de l'aluminium.

4.8.4. Eau contenant différents métaux : cas de la SDEA de Strasbourg

Quatre des six prélèvements d'eau disponibles (annexe 4 – figure 6) ont été testés : l'effluent avant traitement, l'eau de la fosse de broyage, l'eau avant l'entrée du filtre et l'eau après le deuxième niveau de traitement. Cette dernière ne contient déjà plus de cadmium détectable (moins de $5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$). La composition de ces eaux avant et après adsorption par SBA-GSH est donnée dans les tableaux 4.11 (A à D). Pour simplifier, seules les valeurs correspondant aux éléments de transition, à Li, à Al et à Sb seront présentées. Dans aucun cas, la teneur est revenue sous la limite des $5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd(II) après contact avec SBA-GSH. La teneur en aluminium dans l'effluent avant traitement, est ramenée sous la limite de détection de $6 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ après contact avec SBA-GSH. Pour les autres métaux de transition, les résultats sont intermédiaires. Ainsi, le cobalt, le fer et le molybdène ne sont pas adsorbés dans leur totalité et quelques traces restent présentes dans les eaux. Enfin, le manganèse, l'antimoine et le nickel présentent une adsorption variable selon l'eau dans laquelle ils se trouvent, ce qui pourrait être expliqué par le pH et la composition variable des quatre eaux étudiées dans lesquelles ils peuvent par exemple former des complexes solubles ou insolubles avec les anions sulfates, nitrates et chlorures, ainsi que des hydroxydes métalliques. L'eau contient également de grandes quantités de bore et d'ions alcalin(o-terreux)s, avec notamment du lithium de grand intérêt économique et environnemental qui ne sont peu ou pas adsorbés par SBA-GSH.

Tableau 4.11 (A) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « effluent non traité » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 360 minutes de contact).

| | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (sans dopage) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Cd) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|------|--|---|--|
| pH | 5,4 ± 0,1 | 7,1 ± 0,1 | 6,4 ± 0,1 |
| [Cd] | 0,11 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 | - |
| | 527 ± 2* | - | 94 ± 2 |
| [Al] | 0,26 ± 0,01 | ≤ 0,006 | ≤ 0,006 |
| [Co] | 0,22 ± 0,01 | 0,14 ± 0,01 | 0,14 ± 0,01 |
| [Fe] | 0,32 ± 0,01 | ≤ 0,006 | ≤ 0,006 |
| [Li] | 2,1 ± 0,1 | 2,1 ± 0,1 | 2,0 ± 0,1 |
| [Mn] | 0,66 ± 0,01 | 0,66 ± 0,01 | 0,44 ± 0,01 |
| [Mo] | 0,05 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 |
| [Ni] | 3,3 ± 0,1 | 0,56 ± 0,01 | 0,67 ± 0,01 |
| [Sb] | 6 ± 1 | 0,33 ± 0,01 | 0,41 ± 0,01 |

* données issues des expériences de dopage / - : non concerné

Tableau 4.11 (B) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « fosse de broyage » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 360 minutes de contact)

| | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (sans dopage) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Cd) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|------|--|---|--|
| pH | 8,8 ± 0,1 | 7,0 ± 0,1 | 6,3 ± 0,1 |
| [Cd] | 0,09 ± 0,01 | 0,02 ± 0,01 | - |
| | 513 ± 2* | - | 66 ± 1 |
| [Al] | 0,03 ± 0,01 | ≤ 0,006 | ≤ 0,006 |
| [Co] | 0,08 ± 0,01 | 0,08 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 |
| [Li] | 7,1 ± 0,3 | 7,0 ± 0,3 | 6,6 ± 0,3 |
| [Mo] | 1,2 ± 0,2 | 1,1 ± 0,2 | 1,0 ± 0,1 |
| [Ni] | 0,19 ± 0,01 | 0,18 ± 0,01 | 0,12 ± 0,01 |
| [Sb] | 10 ± 1 | 8 ± 1 | 8 ± 1 |

* données issues des expériences de dopage / - : non concerné

Tableau 4.11 (C) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « eau entrée filtre » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 360 minutes de contact)

| | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (sans dopage) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Cd) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|------|--|--|---|
| pH | 9,0 ± 0,1 | 6,6 ± 0,1 | 6,2 ± 0,1 |
| [Cd] | 0,06 ± 0,01 | 0,02 ± 0,01 | - |
| | 512 ± 2* | - | 86 ± 2 |
| [Al] | 0,01 ± 0,01 | ≤ 0,006 | ≤ 0,006 |
| [Co] | 0,11 ± 0,01 | 0,08 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 |
| [Li] | 3,2 ± 0,5 | 3,8 ± 0,5 | 2,8 ± 0,5 |
| [Mn] | 0,15 ± 0,01 | ≤ 0,004 | 0,11 ± 0,01 |
| [Mo] | 1,0 ± 0,1 | 0,92 ± 0,01 | 0,78 ± 0,01 |
| [Ni] | 0,28 ± 0,01 | 0,20 ± 0,01 | 0,11 ± 0,01 |
| [Sb] | 4,7 ± 0,2 | 4,0 ± 0,2 | 4,2 ± 0,2 |

* données issues des expériences de dopage / - : non concerné

Tableau 4.11 (D) : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de la SDEA « eau en fin de traitement » sur SBA-GSH avec dopage éventuel au Cd(II) (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 360 minutes de contact).

| | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (sans dopage) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Cd) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|------|--|--|---|
| pH | 8,0 ± 0,1 | 6,6 ± 0,1 | 6,2 ± 0,1 |
| [Cd] | 505* ± 2 | - | 60 ± 2 |
| [Li] | 0,50 ± 0,02 | 0,52 ± 0,02 | 0,46 ± 0,02 |
| [Mo] | 0,09 ± 0,01 | 0,07 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 |
| [Ni] | 0,01 ± 0,01 | 0,01 ± 0,01 | ≤ 0,003 |
| [Sb] | 1,0 ± 0,6 | 0,6 ± 0,6 | 0,6 ± 0,6 |

* données issues des expériences de dopage / - : non concerné

Ces eaux ont été dopées avec 500 mg.L⁻¹ (4,5 mM) de Cd(II) pour comparer les propriétés d'adsorption en milieu synthétique et en milieu réel. Les capacités d'adsorption de Cd(II) par SBA-GSH sont comprises pour toutes ces eaux entre 0,35 et 0,38 mmol_{Cd}.g⁻¹ et donc similaires à celles obtenues en milieu synthétique. En milieu réel, le matériau SBA-GSH conserve donc son efficacité pour l'adsorption de Cd(II).

4.8.5. Eau de recyclage des batteries Pb-acide

Pour cette eau, la problématique est différente. L'objectif est d'atteindre une teneur en cadmium et en plomb inférieure à 20 µg.L⁻¹. La composition de l'eau avant et après adsorption par SBA-GSH est décrite dans le tableau 4.12.

Tableau 4.12 : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec SBA-GSH (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 360 minutes de contact)

| | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|-------------|--|--|
| pH | 9,2 ± 0,1 | 5,6 ± 0,1 |
| [Al] | 0,06 ± 0,02 | 0,04 ± 0,01 |
| [B] | 11 ± 3 | 11 ± 1 |
| [Ba] | 0,04 ± 0,01 | 0,04 ± 0,02 |
| [Ca] | 579 ± 49 | 599 ± 34 |
| [Cd] | 0,03 ± 0,01 | 0,02 ± 0,01 |
| [Cu] | 0,04 ± 0,01 | ≤0,001 |
| [Fe] | 0,02 ± 0,01 | ≤0,001 |
| [K] | 36 ± 3 | 39 ± 6 |
| [Li] | 3,0 ± 0,2 | 2,7 ± 0,7 |
| [Mg] | 46 ± 3 | 46 ± 2 |
| [Na] | 602 ± 114 | 605 ± 86 |
| [Ni] | 0,01 ± 0,01 | ≤0,001 |
| [Pb] | 0,24 ± 0,01 | 0,08 ± 0,04 |
| [Sb] | 0,01 ± 0,01 | 0,01 ± 0,01 |
| [Se] | 0,04 ± 0,01 | 0,01 ± 0,01 |
| [Sr] | 0,7 ± 0,2 | 0,66 ± 0,09 |
| [Zn] | 0,21 ± 0,02 | 0,08 ± 0,03 |

Après contact avec SBA-GSH, la teneur finale en plomb est de 0,08 mg.L⁻¹, bien supérieure à l'objectif visé de 0,02 mg.L⁻¹. Ceci peut être expliqué en partie par la présence d'une grande quantité de soufre (1000 mg.L⁻¹ totaux dosés), principalement sous forme de sulfates qui forme des composés insolubles stables avec Pb(II) [67, 68]. Cette eau sera alors testée à nouveau lorsque le matériau sera mis en forme pour déterminer s'il peut alors éliminer plus de plomb.

Pour les autres éléments, l'adsorption est plus ou moins importante. Par exemple, le pH inadapté à l'adsorption de Cd(II) ne permet pas l'élimination de celui-ci. Le cuivre, le fer et le nickel sont adsorbés dans leur quasi-totalité (pour de faibles concentrations initiales) avec une teneur finale sous la limite de détection de 1 µg.L⁻¹. Le zinc et le sélénium sont partiellement adsorbés. Enfin, les ions alcalins et alcalino-terreux, en très fortes concentrations dans cette eau (35,5-600 mg.L⁻¹ sauf pour Ba et Sr) ne sont pas ou peu adsorbés par SBA-GSH, leur concentration étant similaire avant et après contact avec SBA-GSH.

En réalisant ce test d'adsorption à pH = 6,5 (Tableau 4.13), le matériau présente de meilleures propriétés d'adsorption du cadmium et du zinc avec une teneur finale de 9 µg.L⁻¹ pour Cd(II) et 17 µg.L⁻¹ pour Zn(II). Les autres éléments de transition ne sont pas suivis pour ce test en raison de la possible précipitation des hydroxydes métalliques à ce pH.

Tableau 4.13 : Composition et résultats des tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec SBA-GSH (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1 °C ; 360 minutes de contact ; pH = 6,5)

| | Valeur avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeur après adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|------|---|---|
| pH | 9,2 ± 0,1 | 6,5 ± 0,1 |
| [Cd] | 0,03 ± 0,01 | 0,008 ± 0,002 |
| [Zn] | 0,21 ± 0,02 | 0,017 ± 0,005 |

Le matériau SBA-GSH en tant que poudre, dans ces conditions expérimentales données, ne permet pas l'élimination de Pb(II) sous la valeur de 20 µg.L⁻¹ demandée par l'industriel. Pour Cd(II) ceci est possible à pH = 6,5. Augmenter la masse de SBA-GSH pourrait être une solution pour obtenir de meilleurs résultats. Toutefois, dans sa finalité, le matériau ne sera pas utilisé en tant que poudre, l'optimisation des conditions expérimentales, si elle est nécessaire, aura donc lieu directement avec le matériau mis en forme.

Lors de son utilisation dans des eaux réelles, le matériau SBA-GSH a présenté des propriétés variables qui dépendent du milieu dans lequel il se trouve. Pour l'eau du puits du campus de Cronenbourg, il a permis d'éliminer les traces de cadmium, cuivre, plomb et zinc. Dans les eaux de la mare de l'Ostwaldergraben et de la SDEA, il ne perd pas ses capacités d'adsorption en comparaison avec l'étude en milieu synthétique lorsque l'eau est dopée avec la même concentration de Zn(II). Toutefois, dans des milieux contenant de grandes quantités d'ions tels que des sulfates, comme l'eau de la SDEA ou l'eau industrielle du secteur du recyclage de batteries, le matériau n'est pas capable d'éliminer les traces de cadmium et de plomb, jusqu'aux valeurs cibles fixées par la législation, dans les conditions étudiées. Cependant, pour toutes les eaux, le matériau est capable d'adsorber préférentiellement certains métaux de transition et métalloïdes et ce malgré les fortes teneurs parfois présentes en ions alcalins et alcalino-terreux.

La mise en forme de ce matériau sous forme de bille avec l'apport d'un polymère présentant également des capacités d'adsorption d'ions métalliques pourrait permettre l'adsorption préférentielle d'une plus grande quantité d'ions métalliques de transition en présence d'autres ions pour revenir sous les valeurs cibles fixées soit par l'industriel, soit par les directives l'UE (eaux potables, UE/2020/2184).

4.9. Comparaison aux résines échangeuses d'ions commerciales

L'échange d'ion est l'un des procédés les plus utilisés comme finition pour le traitement d'eau et d'eaux usées, ainsi que pour des procédés de séparation ^[69]. L'objectif de cette étude est de comparer les performances du matériau SBA-GSH à celles de résines commerciales échangeuses de cations. Trois résines échangeuses de cations commerciales, de capacités et groupes fonctionnels différents sont sélectionnées. Il s'agit de l'Amberlite® IRN-77, la Chelex®-100 et la Dowex® 50WX8. Leurs propriétés ont préalablement été présentées dans le tableau 7 de l'annexe 1.

4.9.1. Étude cinétique de l'adsorption de Cd(II) et Pb(II)

Les cinétiques d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) sur SBA-GSH présentées sur la figure 4.7 sont comparées à celles des trois résines. Les résultats sont présentés sur les figures 4.26 (A et B).

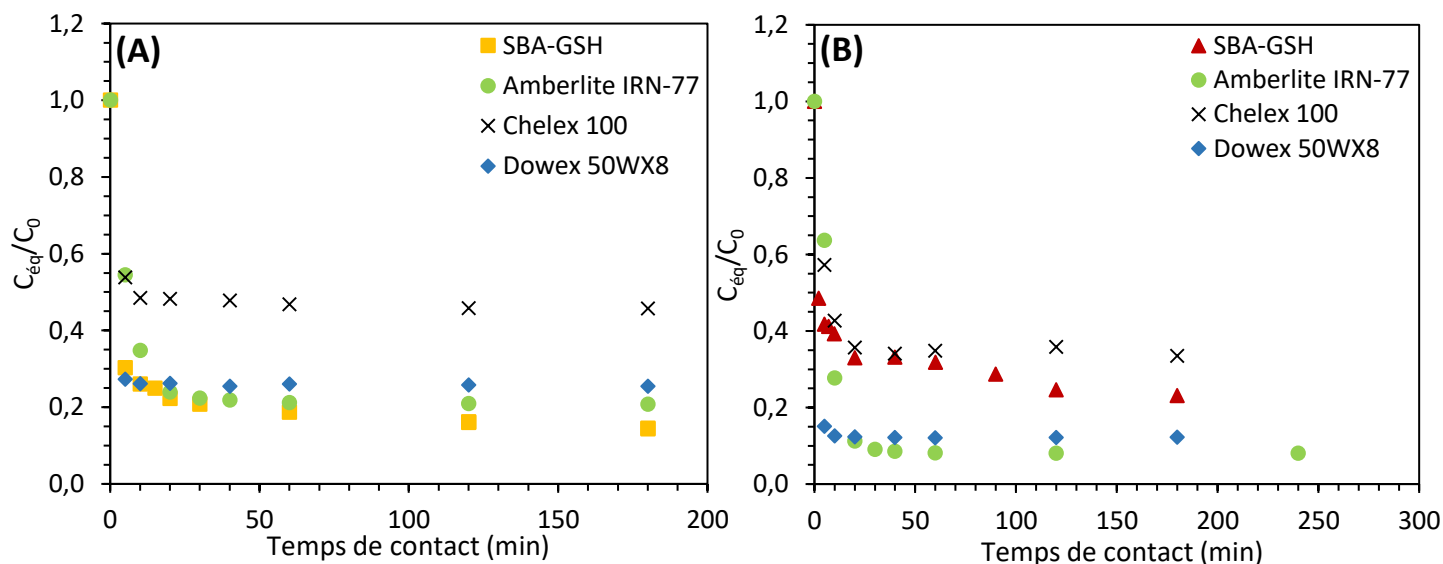


Figure 4.26 : Étude cinétique de l'adsorption de Cd(II) (A) et Pb(II) (B) sur différentes résines échangeuses d'ions commerciales et comparaison de leurs performances avec SBA-GSH ($C_0 = 8 \pm 0,5$ mM ; 10 g.L⁻¹ de matériau ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; pH = 2 ou 5 (résine Chelex®)). Erreur expérimentale : $\leq 3\%$

Cadmium

Pour le cadmium, les résines Chelex®-100 et Dowex® 50WX8 présentent les cinétiques les plus rapides avec un équilibre atteint en 10 minutes. L'Amberlite® présente quant à elle une cinétique légèrement plus lente avec un équilibre atteint en environ 20 minutes, comme pour le matériau SBA-GSH. Par contre, la silice SBA-GSH présente dans les conditions données une capacité d'adsorption de Cd(II) plus élevée que les résines échangeuses d'ions avec une capacité d'adsorption de 0,60 mmol_{Cd}.g⁻¹, soit une différence de 7% avec celle obtenue pour l'Amberlite® IRN-77 (0,55 mmol_{Cd}.g⁻¹), 14% pour la Dowex® 50WX8 (0,51 mmol_{Cd}.g⁻¹) et jusqu'à 37% pour la Chelex® 100 (0,37 mmol_{Cd}.g⁻¹).

Plomb

L'équilibre est atteint en 20 minutes environ pour le matériau SBA-GSH, l'Amberlite® IRN-77 et la Chelex® 100 et en moins de 10 minutes pour la Dowex® 50WX8. Toutefois, en conditions expérimentales identiques, les capacités d'adsorption des résines sont globalement plus élevées que celle du matériau SBA-GSH. En effet, la capacité maximale est obtenue pour l'Amberlite® IRN-77 (0,66 mmol_{Pb}.g⁻¹) proche de celle de la résine Dowex® 50WX8 (0,65 mmol_{Pb}.g⁻¹). La capacité d'adsorption de Pb(II) par SBA-GSH présente une différence de 9% avec la capacité maximale donnée par l'Amberlite® IRN-77 (0,60 mmol_{Pb}.g⁻¹). Enfin, comme pour le cadmium, la résine Chelex® 100 est celle présentant le moins d'affinité pour le plomb avec une capacité de 0,49 mmol_{Pb}.g⁻¹.

Les résines Amberlite® IRN-77 et Dowex® 50WX8 présentent les mêmes groupements fonctionnels permettant des échanges de protons. Toutefois, la cinétique d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) est plus rapide avec cette dernière. Ceci peut être dû à une plus grande surface d'échange sur la résine Dowex® 50WX8 qui présente des particules de plus petite taille. Bien que la cinétique d'adsorption de la résine Chelex® 100 soit comparable à celles des deux autres résines et de SBA-GSH, voire plus rapide, sa capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) dans les conditions étudiées est bien moindre probablement du fait de la présence de groupements iminodiacétates moins adaptés pour la rétention de Cd(II) et Pb(II).

Même si les résines Amberlite® IRN-77 et Dowex® 50WX8 présentent des propriétés cinétiques similaires à celles du matériau SBA-GSH, il est également intéressant de comparer la sélectivité de celles-ci à celle obtenue pour SBA-GSH dans des mélanges bi-élémentaires et complexes de métaux.

4.9.2. Étude de la sélectivité

La sélectivité des différentes résines est tout d'abord étudiée sur des mélanges bi-élémentaires équimolaires CdPb, aux concentrations initiales de 0,9 et 4,5 mM pour chaque élément. Les résultats sont présentés sur la figure 4.27 et comparés aux données obtenues lors de l'étude du 4.5.2.

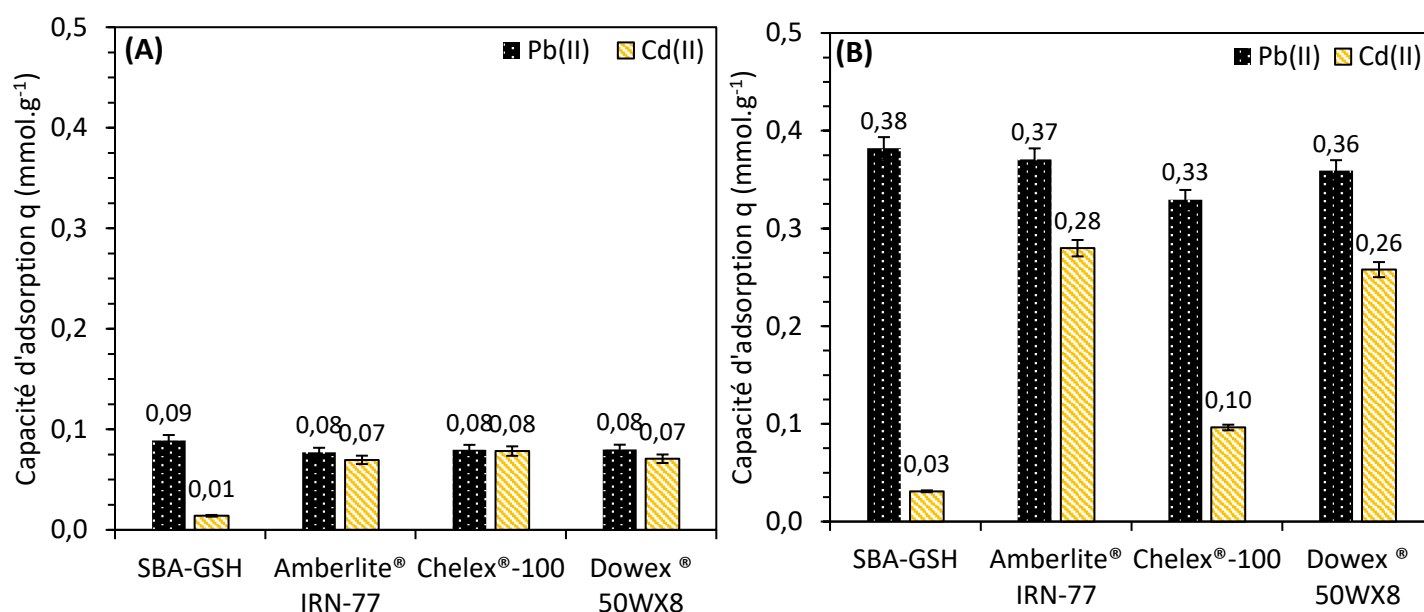


Figure 4.27 : Étude de la sélectivité entre Pb(II) et Cd(II) aux concentrations initiales de 0,9 mM (A) et 4,5 mM (B) sur différentes résines échangeuses d'ions commerciales et comparaison de leurs performances avec SBA-GSH (10 g.L⁻¹ de matériau ; étude bi-élémentaire ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 240 min de contact ; pH = 2 ou 5 (résine Chelex®))

Pour l'étude réalisée à une concentration initiale de 0,9 mM, aucune des trois résines n'est sélective pour l'un ou l'autre des éléments avec une capacité d'adsorption d'environ 0,08 mmol.g⁻¹ pour chacun. Le matériau SBA-GSH, comme observé précédemment, présente une sélectivité pour le plomb. Le facteur de sélectivité α est compris entre 2 et 6 pour les résines commerciales contre 2390 pour le matériau SBA-GSH. Avec une concentration initiale de 4,5 mM, les résines semblent présenter plus d'affinités pour le plomb que pour le cadmium, avec

une capacité d'adsorption similaire à celle du matériau SBA-GSH : entre 0,36 et 0,38 mmol_{Pb}.g⁻¹, sauf pour la résine Chelex[®] - 100 pour laquelle cette capacité est légèrement plus faible, avec une valeur de 0,33 mmol_{Pb}.g⁻¹. Les capacités d'adsorption obtenues pour le cadmium dans ces conditions sont plus éparpillées, allant de 0,10 à 0,28 mmol_{Cd}.g⁻¹. En calculant les facteurs de sélectivité α , il est également possible de constater que les résines sont bien moins sélectives que le matériau SBA-GSH avec des valeurs de α allant de 4 à 12 pour ces résines, contre 526 pour le matériau SBA-GSH.

En mettant en contact la résine Amberlite[®] IRN-77 avec le mélange de CdCuNiPbZn étudié dans le paragraphe 4.6.3, il est constaté que la résine ne présente aucune sélectivité. Les cinq métaux sont adsorbés à plus de 88% (tableau 4.14), contrairement au matériau SBA-GSH qui était sélectif.

Tableau 4.14 : Résultats des tests d'adsorption du mélange CdCuNiPbZn par la résine Amberlite[®] IRN-77 ($C_0 = 0,25$ mM par élément ; 10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; étude multi-élémentaire ; milieu 0,1 M NaNO₃ ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1 °C ; 1100 minutes de contact ; pH = 2). Les valeurs sont présentées avec une incertitude de $\pm 0,1$

| Élément | Concentration avant adsorption (mg.L ⁻¹) | Concentration après adsorption (mg.L ⁻¹) |
|---------|---|---|
| Cd(II) | 26,8 | 2,5 |
| Cu(II) | 15,4 | 1,7 |
| Ni(II) | 14,1 | 1,5 |
| Pb(II) | 48,3 | 1,2 |
| Zn(II) | 15,8 | 1,8 |

Ces résines montrent leurs limites dans le cas de mélanges d'ions. Le développement de matériaux comme le SBA-GSH présentant des sélectivités pour certains éléments stratégiques prend alors tout son sens, surtout s'il y a un souhait de recyclage ou réutilisation d'un élément en particulier.

4.10. Caractérisation du matériau après adsorption

Le matériau SBA-GSH est caractérisé après adsorption de solutions synthétiques de Cd(II), Cu(II), Pb(II) de concentration initiale 4,5 mM ou Zn(II) de concentration initiale 8 mM par analyse élémentaire (MEB) avec EDX, spectroscopie infrarouge (FT-IR) et analyse XPS.

4.10.1. Microscopie électronique à balayage avec analyse élémentaire

Cette analyse est réalisée uniquement pour le matériau ayant adsorbé Cd(II). Les clichés de microscopie sont présentés sur la figure 4.28.

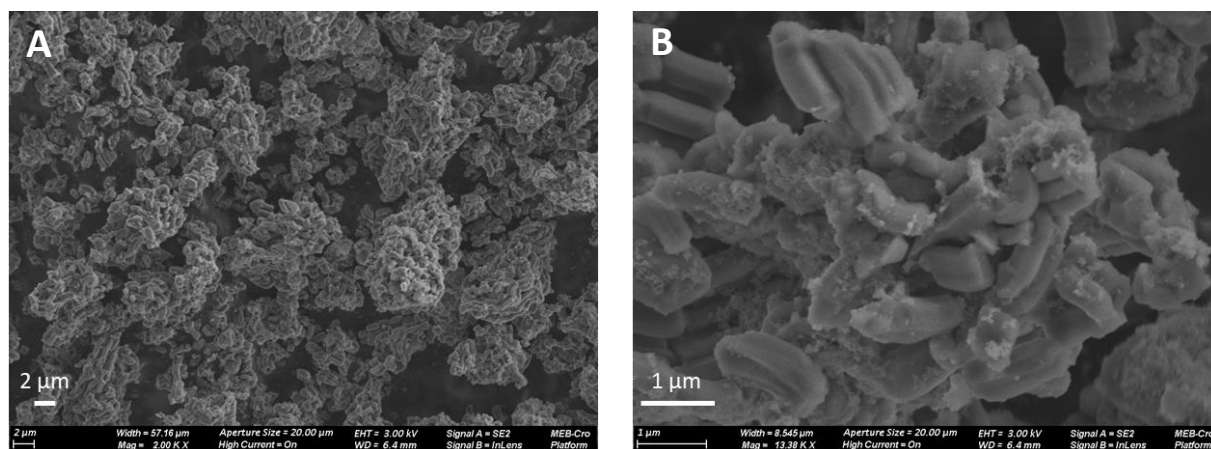


Figure 4.28 : Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau SBA-GSH après adsorption de Cd(II) (échelles A et B)

Sur ces clichés sont observées des particules de taille d'environ 1 µm, ce qui est similaire aux observations réalisées avant adsorption (paragraphe 3.2.1). Les particules présentent toujours une morphologie hexagonale.

Les résultats de l'analyse élémentaire montrent la présence de C, N, O, Si, P et S comme avant adsorption (paragraphe 3.2.1), mais également de Cd (adsorbé) et de Na qui provient du NaNO₃ utilisé comme milieu d'étude et resté en faible quantité en surface de la silice. L'analyse élémentaire, qualitative, confirme donc la présence de Cd, adsorbé et des éléments du greffon (C, N, O et S).

4.10.2. Suivi des groupements fonctionnels par FT-IR

L'analyse FT-IR permet de suivre les modifications de groupes fonctionnels avant et après adsorption. Les spectres infrarouges sont présentés sur la figure 4.29. Le spectre infrarouge du matériau SBA-GSH après 24 heures de contact dans NaNO₃ 0,1 M est également présenté pour observer les signaux associés à la présence des anions nitrates. Ceux-ci entraînent l'apparition d'une unique bande centrée à 1385 cm⁻¹.

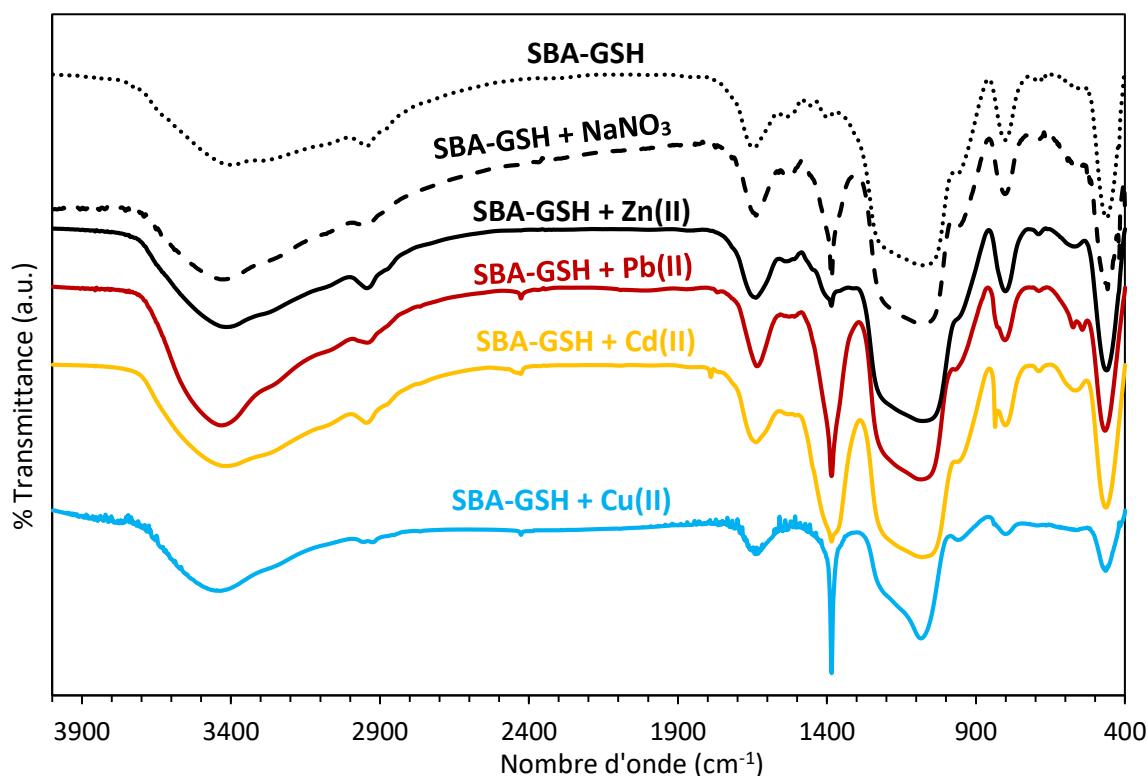


Figure 4.29 : Spectres infra-rouge du matériau SBA-GSH avant adsorption et après contact avec NaNO₃, Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)

Tous les ions métalliques n'interagissent pas avec les mêmes sites. En effet, après adsorption de Cd(II), trois différences majeures sont à noter par rapport au spectre correspondant au matériau SBA-GSH dans NaNO₃. Tout d'abord, une bande est observée à 2427 cm⁻¹, qui correspond à l'élongation des fonctions -SH. Cette bande était absente lors de l'analyse du matériau SBA-GSH seul, ce qui montre que le cadmium pourrait interagir avec le groupement thiol. Une autre bande, centrée à 1738 cm⁻¹ et caractéristique des groupements carbonyles des acides carboxyliques est également observée. Ces deux bandes montrent que le Cd(II) interagirait avec les groupements thiols et carboxyliques, comme postulé par Alberich *et al.* (2007) pour le glutathion libre ^[38]. Ceci est également en accord avec la théorie HSAB puisque le Cd(II) sont des ions mous et interagissent préférentiellement avec des bases molles comme le soufre sur les thiols. Le Cd(II) interagit aussi avec les sites oxygénés, ce qui peut être dû à la saturation rapide des sites soufrés. Une petite bande est également observée à 835 cm⁻¹ qui pourrait correspondre aux interactions SiOCd⁺. Ceci montre alors la présence de quatre sites d'adsorption pour Cd(II) sur SBA-GSH, comme postulé à partir de l'isotherme d'adsorption.

Pour Pb(II), un pic centré sur 2424 cm⁻¹ est observé, comme pour le Cd(II), ce qui montre que le plomb interagit principalement avec l'atome de soufre, comme postulé par Alberich *et al.* (2007) et Cruz *et al.* (2001) ^[26, 70]. C'est également ce qui est observé pour Cu(II) avec le pic à 2427 cm⁻¹.

Le Zn(II), quant à lui, ne présente pas cette bande, ce qui montre que celui-ci n'interagit pas ou très peu avec les groupements thiols, ce qui cette fois diffère des structures connues de complexes Zn(II)-GSH étudiées par Serrano *et al.* (2006) [28].

4.10.3. Analyse XPS

Les matériaux SBA-GSH ayant adsorbé du Cd(II) et du Pb(II) sont analysés par XPS dans l'objectif de pouvoir déterminer les groupements fonctionnels impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Les spectres de « survol » sont présentés sur la figure 4.30 (A et B). Les éléments détectés sont identiques à ceux du matériau avant adsorption : carbone, azote, oxygène, silicium et soufre avec en plus le cadmium ou le plomb, selon l'échantillon étudié. La quantification des différents éléments en surface est donnée dans le tableau 4.15.

Tableau 4.15 : Teneurs (en pourcentage atomique) des matériaux SBA-GSH + Cd(II) et SBA-GSH + Pb(II) en différents éléments, selon l'analyse XPS

| Matériau | C (%) | N (%) | O (%) | Si (%) | S (%) | Cd ou Pb(%) |
|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------------|
| SBA-GSH + Cd(II) | 33,2 | 4,5 | 44,6 | 15,6 | 0,6 | 1,5 (Cd) |
| SBA-GSH + Pb(II) | 27,3 | 3,8 | 49,0 | 15,0 | 1,2 | 3,7 (Pb) |

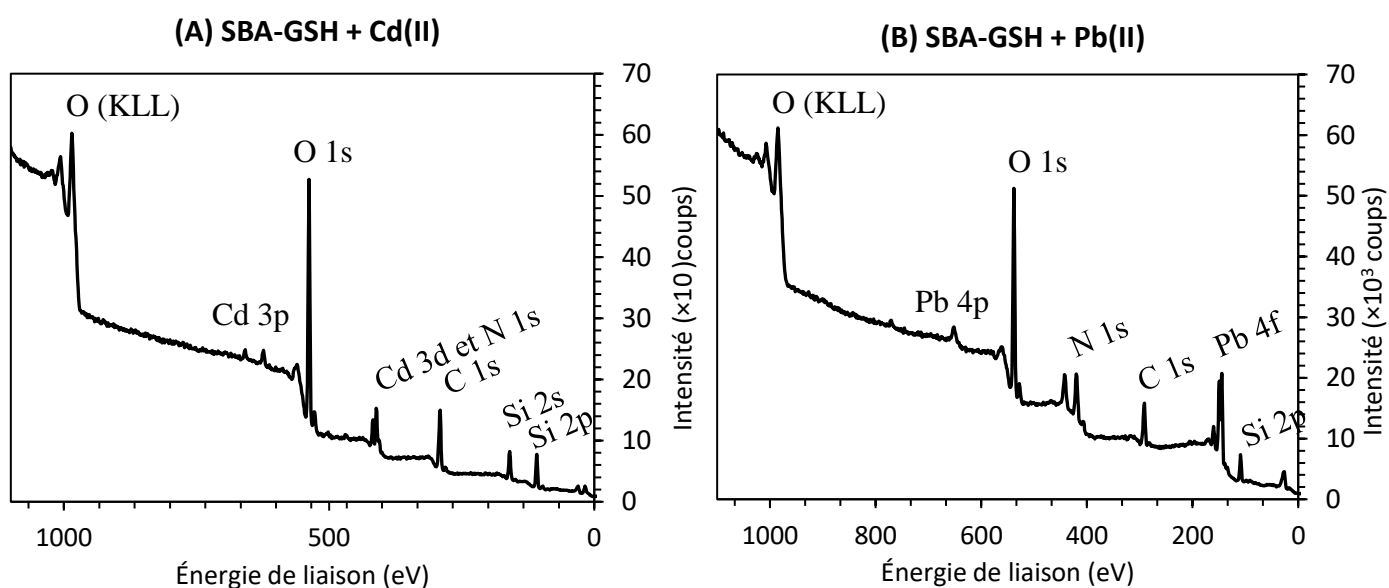


Figure 4.30 : Spectres XPS de « survol » du matériau SBA-GSH après adsorption de Cd(II) (A) ou Pb(II) (B). Les pics Si 2p et S 2p se trouvent aux mêmes énergies de liaison, le deuxième, moins intense, n'apparaît donc pas sur la figure

L'analyse à haute résolution est réalisée pour l'ensemble des éléments. Dans ce paragraphe ne seront commentés que les éléments pour lesquels cette analyse présente des résultats différents de ceux du matériau SBA-GSH avant adsorption présentés dans le paragraphe 3.2.2. L'ensemble des spectres est présenté sur les figures 4.31 (A à G) et 4.32 (A à G). Pour C 1s (Figures 4.31 A et 4.32 A), les cinq pics observés sont identiques à ceux du

matériau SBA-GSH avant adsorption et caractéristique des groupements carbonés du matériau SBA-GSH. De même, les pics de N 1s (Figures 4.31 C et 4.32 C), sont également identiques entre les trois échantillons, signe que l'interaction entre l'ion métallique et SBA-GSH ne se fait pas sur ces groupements pour Cd(II) et Pb(II). Pour le matériau SBA-GSH-Pb, le pic N 1s présente une allure différente sur les hautes énergies de liaison qui est due à la présence du doublet Pb 4d. Pour O 1s (Figures 4.31 B et 4.32 B), le pic à 530,1 eV attribué à l'oxygène adsorbé est plus intense avec la présence de métaux. Les liaisons M-O (Pb-O et Cd-O) sont également observés à cette énergie de liaison. Cette augmentation est plus importante lorsque le matériau a été mis en contact avec Pb(II) ce qui montre une interaction entre certains sites oxygénés du matériau et les ions métalliques. Pour S 2p (Figures 4.31 E et F et 4.32 E et F), l'analyse avec une plus grande énergie de passage permet d'observer le signal avec une plus haute intensité. En comparant les spectres S 2p du matériau SBA-GSH seul (Figure 3.12 F) et ceux des matériaux après adsorption (Figures 4.31 F et 4.32 F), un faible signal dans la zone 159-164 eV peut être observé (Figure 4.33). Celui-ci est caractéristique de S^{2-} dans PbS ou CdS ^[71, 72]. La faible quantité de soufre présente dans le matériau est ici un frein à la détermination des mécanismes d'adsorption pour lesquels l'analyse XPS n'a permis d'obtenir que très peu d'informations, cette analyse, coûteuse, ne sera donc pas réalisée ni pour Cu(II) dont la quantité adsorbée est plus de cinq fois inférieure à celles des autres éléments, ni pour Zn(II) pour lequel une simple analyse infrarouge n'a déjà pas permis d'observer une quelconque tendance d'interaction.

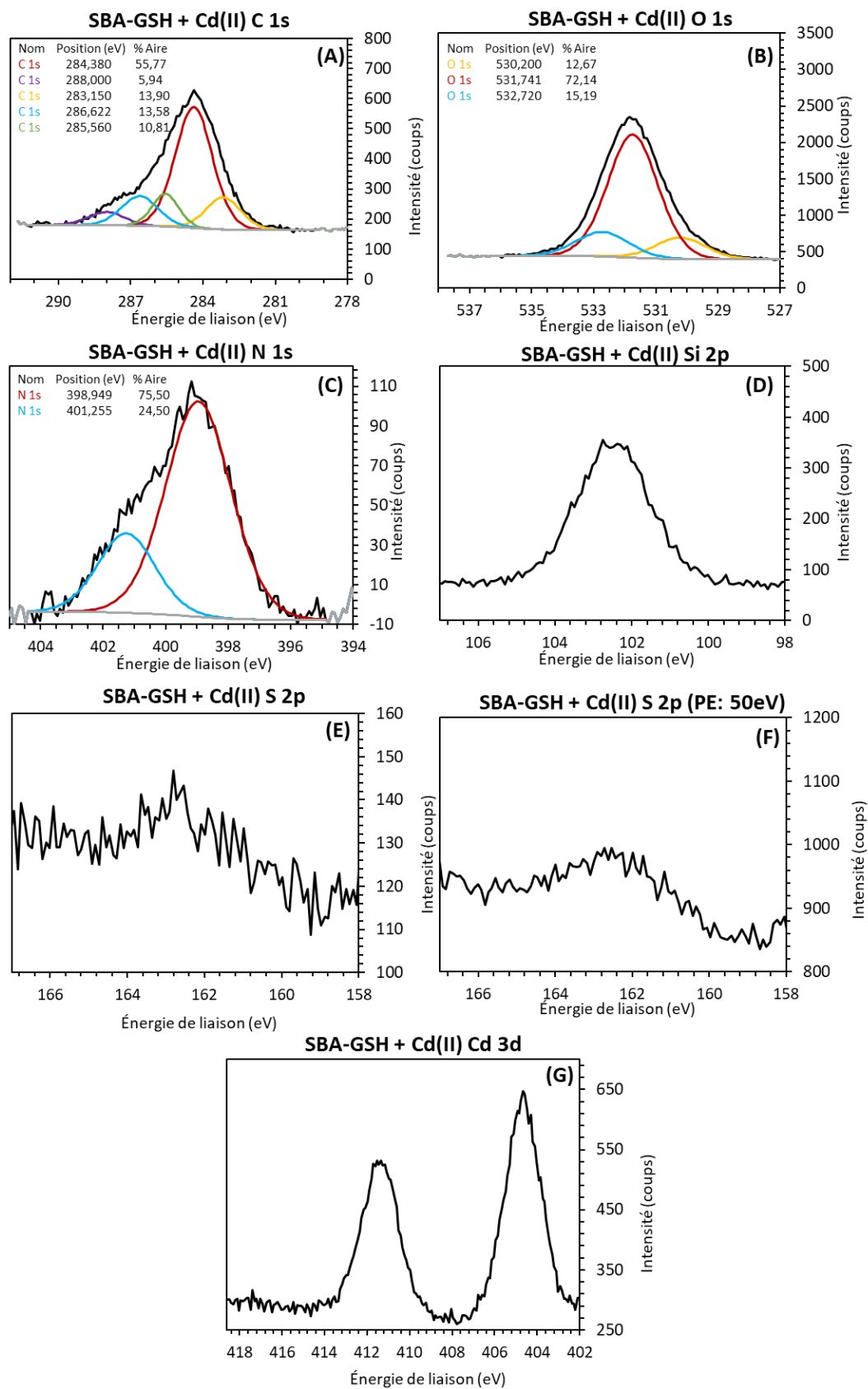


Figure 4.31 : Spectres XPS du matériau SBA-GSH + Cd(II) (A) C 1s, (B) O 1s, (C) N 1s, (D) Si 2p, (E) S 2p, (F) S 2p (PE : 50 eV) et (G) Cd 3d

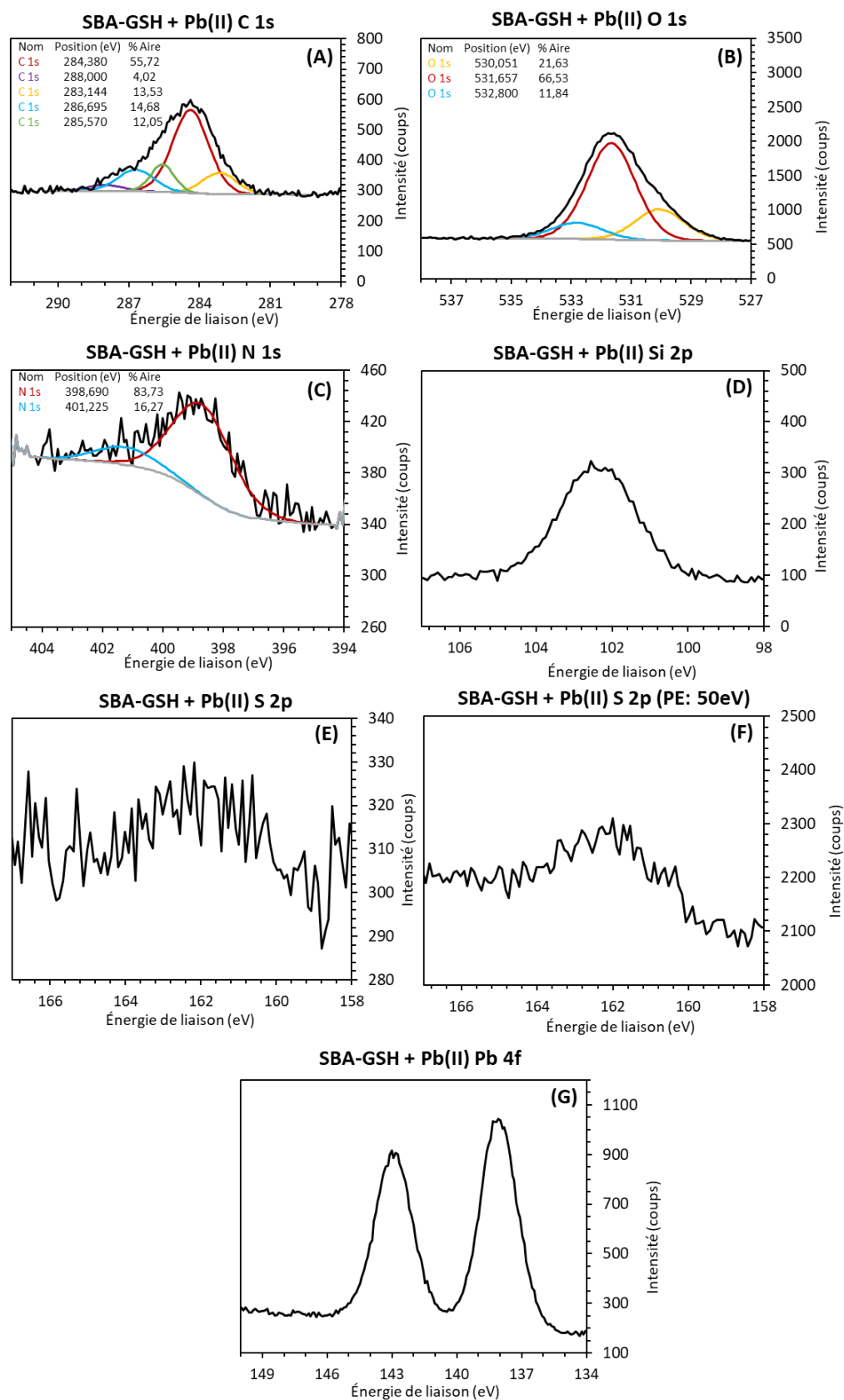


Figure 4.32 : Spectres XPS du matériau SBA-GSH + Pb(II) (A) C 1s, (B) O 1s, (C) N 1s, (D) Si 2p, (E) S 2p, (F) S 2p (PE : 50 eV) et (G) Pb 4f

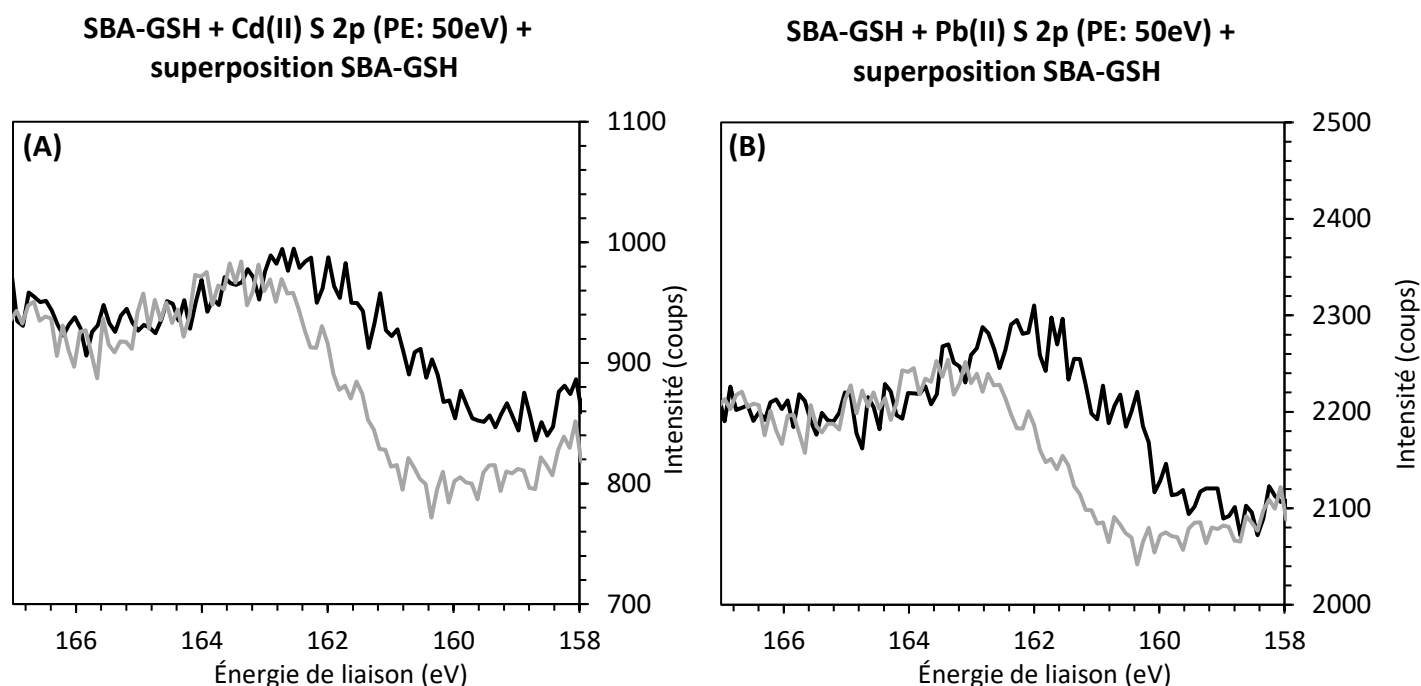


Figure 4.33 : Superposition des spectres XPS S 2p du matériau SBA-GSH avant adsorption (ligne claire) et après adsorption (ligne foncée) de Cd(II) (A) ou Pb(II) (B)

L'analyse XPS et les spectres infrarouge ont permis d'obtenir quelques informations sur les groupements impliqués dans le mécanisme d'adsorption mais ces informations sont limitées, notamment par la faible teneur en soufre du matériau et en ions métalliques adsorbés par rapport aux capacités d'analyse de ces deux techniques. D'après les résultats obtenus, Cd(II) et Pb(II) interagiraient avec les sites soufrés et oxygénés (groupements carboxyliques et pour le Cd(II), les silanols) du matériau. Le Cu(II) n'interagirait qu'avec les sites soufrés, ce qui pourrait expliquer sa plus faible capacité d'adsorption. Le ratio entre la quantité de Cu(II) adsorbée et la quantité de GSH calculée suppose alors l'interaction d'un ion Cu(II) avec deux atomes de soufre. Dans ce cas, la totalité des groupements GSH est utilisée et pour être adsorbé, l'élément doit trouver 2 sites thiols suffisamment proches et/ou mobiles. Enfin, pour Zn(II), les analyses FT-IR n'ont pas permis d'obtenir des informations sur les sites d'adsorption.

4.11. Conclusions du chapitre IV

Dans ce chapitre ont été caractérisées les propriétés principales d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) sur SBA-GSH. Les résultats et conclusions de celles-ci ont été rassemblées dans le tableau 4.16.

Tableau 4.16 : Tableau récapitulatif des propriétés d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II) du matériau SBA-GSH

| Élément | Cd(II) | Cu(II) | Pb(II) | Zn(II) |
|--|--|--------|--|----------------|
| pH optimal d'adsorption | 7 | 4-5 | > 3 | 6,5-7 |
| Temps minimal de contact (min) | 20 | 10 | 20 | 60 |
| Adsorption par la silice SBA-15 non greffée | Partielle | Non | Non | Oui |
| Quantité optimale d'adsorbant (g.L⁻¹) | 10 | - | Le plus élevé possible | - |
| Durée de stockage | Entre 1 et 1,5 an | - | > 1,5 an | - |
| Dépendance du milieu | Faible, les capacités diminuent en présence de Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ et Ca ²⁺ | - | Faible, pertes de capacités en présence de sulfates | - |
| Capacité d'adsorption maximale expérimentale (mmol.kg⁻¹) | 1030 | 155 | 704 | Non déterminé |
| Type d'isotherme | S | H | H | L |
| Modèle adapté à l'isotherme | Langmuir | BET | Langmuir bi-site | Non déterminé |
| Nombre de sites d'adsorption (isotherme) | 4 | 0,5 | 2 | Non déterminé |
| Sites d'adsorption | Thiols, carboxylates, silanols | Thiols | Thiols, carboxylates | Non déterminés |
| Éluant de désorption | HNO ₃ 0,01 M | - | Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 M, HNO ₃ 0,01 M | - |

- : expérience non réalisée

Le Zn(II) est l'élément pour lequel le greffage de glutathion présente le moins d'intérêt puisque la silice non greffée présente des capacités d'adsorption similaires ou supérieures sur une large gamme de concentrations. Sa capacité maximale d'adsorption n'a pas pu être déterminée car le palier n'a pas été atteint. Les propriétés d'adsorption sont conservées même en milieu plus complexes. La SBA-GSH reste efficace même en faibles quantités. Ainsi, certains effluents contenant des traces de Pb(II) et Cd(II) au-dessus des limites autorisées par l'Union Européenne ont pu voir leurs teneurs diminuer suffisamment pour se situer dans les

normes de potabilité. Cependant, la présence de certains anions tels que les chlorures ou les sulfates peut réduire l'adsorption, notamment du plomb avec lequel ils forment plus favorablement des complexes insolubles au-delà du produit de solubilité. Le SBA-GSH n'adsorbe pas ou très peu les ions alcalins et alcalino-terreux, de même que d'autres éléments tels que l'arsenic, le cobalt le manganèse ou le nickel. Cette préférence pour certains métaux est également dépendante du pH, notamment pour l'adsorption de Cd(II) et Zn(II). Dans des milieux contenant plusieurs ions métalliques, cette sélectivité est conservée et le matériau va préférentiellement adsorber les métaux de transition qui présentent une affinité pour sa surface. Le matériau peut être régénéré. En utilisant HNO₃ 0,01 M, trois cycles adsorption/désorption de Cd(II) ont pu être réalisés. Plus de cycles pourront être envisagés après mise en forme du matériau. En effet, le principal défaut de ce matériau est qu'il présente une granulométrie trop fine, non adaptée à une utilisation industrielle ou à grande échelle.

À la fin de ce chapitre, des études spectroscopiques ont été réalisées pour essayer de déterminer les groupements fonctionnels impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Ces études ont permis de conclure que l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) serait favorisée par des interactions avec les groupements thiols et carboxylates, avec en plus pour Cd(II) des interactions avec les silanols. L'hypothèse de l'interaction entre Zn(II) et les sites oxygénés de la silice n'a pu être prouvée ici. La faible teneur en soufre du matériau ainsi que la quantité relativement faible d'ion métallique adsorbé (par rapport aux capacités analytiques des appareils de mesure) sont le principal frein à l'élucidation des mécanismes d'adsorption.

4.12. Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Wang, S.; Peng, Y. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156 (1), 11–24.
- [2] Layer, R. W. The Chemistry of Imines. *Chemical Reviews*, **1963**, 63 (5), 489–510.
- [3] Leverrier, P.; Montigny, C.; Garrigos, M.; Champeil, P. Metal Binding to Ligands: Cadmium Complexes with Glutathione Revisited. *Analytical Biochemistry*, **2007**, 371 (2), 215–228.
- [4] Duffus, J. “Heavy Metals” a Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2002**, 74, 793–807.
- [5] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85 (22), 3533–3539.
- [6] Mureşeanu, M.; Cioatera, N.; Trandafir, I.; Georgescu, I.; Fajula, F.; Galarneau, A. Selective Cu²⁺ Adsorption and Recovery from Contaminated Water Using Mesoporous Hybrid Silica Bio-Adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 146 (1), 141–150.
- [7] Bai, L.; Hu, H.; Fu, W.; Wan, J.; Cheng, X.; Zhuge, L.; Xiong, L.; Chen, Q. Synthesis of a Novel Silica-Supported Dithiocarbamate Adsorbent and Its Properties for the Removal of Heavy Metal Ions. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 195, 261–275.
- [8] Bao, S.; Li, K.; Ning, P.; Peng, J.; Jin, X.; Tang, L. Highly Effective Removal of Mercury and Lead Ions from Wastewater by Mercaptoamine-Functionalised Silica-Coated Magnetic Nano-Adsorbents: Behaviours and Mechanisms. *Applied Surface Science*, **2017**, 393, 457–466.
- [9] Zhao, S. L.; Chen, F. S.; Zhang, J.; Ren, S. B.; Liang, H. D.; Li, S. S. On-Line Flame AAS Determination of Traces Cd(II) and Pb(II) in Water Samples Using Thiol-Functionalized SBA-15 as Solid Phase Extractant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 27, 362–367.
- [10] Khorshidi, P.; Shirazi, R. H. S. M.; Miralinaghi, M.; Moniri, E.; Saadi, S. Adsorptive Removal of Mercury (II), Copper (II), and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions Using Glutathione-Functionalized NiFe₂O₄/Graphene Oxide Composite. *Research on Chemical Intermediates*, **2020**, 46 (7), 3607–3627.
- [11] Hussain, M.; Abbas, N.; Fino, D.; Russo, N. Novel Mesoporous Silica Supported ZnO Adsorbents for the Desulfurization of Biogas at Low Temperatures. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 188, 222–232.

- [12] Gaudin, P.; Michelin, L.; Josien, L.; Nouali, H.; Dorge, S.; Brillhac, J.-F.; Fiani, E.; Vierling, M.; Molière, M.; Patarin, J. Highly Dispersed Copper Species Supported on SBA-15 Mesoporous Materials for SO_x Removal: Influence of the CuO Loading and of the Support. *Fuel Processing Technology*, **2016**, *148*, 1–11.
- [13] Prelot, B.; Lantenois, S.; Charbonnel, M.-C.; Marchandau, F.; Douillard, J. M.; Zajac, J. What Are the Main Contributions to the Total Enthalpy of Displacement Accompanying the Adsorption of Some Multivalent Metals at the Silica–Electrolyte Interface? *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, *396*, 205–209.
- [14] Rosenholm, J. M.; Czuryzkiewicz, T.; Kleitz, F.; Rosenholm, J. B.; Lindén, M. On the Nature of the Brønsted Acidic Groups on Native and Functionalized Mesoporous Siliceous SBA-15 as Studied by Benzylamine Adsorption from Solution. *Langmuir*, **2007**, *23* (8), 4315–4323.
- [15] Da'na, E. Adsorption of Heavy Metals on Functionalized-Mesoporous Silica: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, *247*, 145–157.
- [16] Luiz Cardoso, S.; Dias Costa, C. S.; Gurgel Carlos da Silva, M.; Gurgel Adeodato Vieira, M. Insight into Zinc(II) Biosorption on Alginate Extraction Residue: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, *8* (3), 103629.
- [17] Weber, W. J.; Morris, J. C. *Advances in Water Pollution Research*; Pergamon Press: New York, **1962**.
- [18] Malash, G. F.; El-Khaiary, M. I. Piecewise Linear Regression: A Statistical Method for the Analysis of Experimental Adsorption Data by the Intraparticle-Diffusion Models. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *163* (3), 256–263.
- [19] Chen, J. P.; Wu, S.; Chong, K.-H. Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid for Enhancement of Copper Adsorption. *Carbon*, **2003**, *41* (10), 1979–1986.
- [20] Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, *390*, 122156.
- [21] Wang, W.; Maimaiti, A.; Shi, H.; Wu, R.; Wang, R.; Li, Z.; Qi, D.; Yu, G.; Deng, S. Adsorption Behavior and Mechanism of Emerging Perfluoro-2-Propoxypropanoic Acid (GenX) on Activated Carbons and Resins. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, *364*, 132–138.
- [22] Hameed, B. H.; El-Khaiary, M. I. Malachite Green Adsorption by Rattan Sawdust: Isotherm, Kinetic and Mechanism Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, *159* (2), 574–579.
- [23] Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, N.; Smith, D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society*, **1960**, No. 0, 3973–3993.
- [24] Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1974**, *47* (3), 755–765.
- [25] Fan, L.; Liu, S. A Novel Experimental System for Accurate Gas Sorption and Its Application to Various Shale Rocks. *Chemical Engineering Research and Design*, **2021**, *165*, 180–191.
- [26] Alberich, A.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Soft Modelling for the Resolution of Highly Overlapped Voltammetric Peaks: Application to Some Pb-Phytochelatins Systems. *Talanta*, **2007**, *71* (1), 344–352.
- [27] Alberich Herranz, A. Nuevas estrategias electroanalíticas y quimiométricas aplicadas a sistemas de difícil resolución. Complejación de fitoquelatinas con plomo. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona: Barcelona, **2011**.
- [28] Serrano, N.; Šestáková, I.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C. Adsorptive Accumulation in Constant Current Stripping Chronopotentiometry as an Alternative for the Electrochemical Study of Metal Complexation by Thiol-Containing Peptides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, *591* (1), 105–117.
- [29] Díaz-Cruz, M. S.; Mendieta, J.; Monjonell, A.; Tauler, R.; Esteban, M. Study of the Zinc-Binding Properties of Glutathione by Differential Pulse Polarography and Multivariate Curve Resolution. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1998**, *70* (2), 91–98.
- [30] Hinz, C. Description of Sorption Data with Isotherm Equations. *Geoderma*, **2001**, *99* (3), 225–243.
- [31] Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Applied Geochemistry*, **2007**, *22* (2), 249–275.
- [32] Inglezakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G.; Kazemian, H. Insights into the S-Shaped Sorption Isotherms and Their Dimensionless Forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, *272*, 166–176.
- [33] Hu, Q.; Zhang, Z. Application of Dubinin–Radushkevich Isotherm Model at the Solid/Solution Interface: A Theoretical Analysis. *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, *277*, 646–648.
- [34] Serrano, N.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Recent Contributions to the Study of Phytochelatin with an Analytical Approach. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2015**, *73*, 129–145.
- [35] Gusmão, R.; Ariño, C.; Manuel Díaz-Cruz, J.; Esteban, M. Competitive Binding of Cadmium by Plant Thiols: An Electrochemical Study Assisted by Multivariate Curve Resolution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2009**, *394* (4), 1137–1145.

- [36] Díaz-Cruz, M. S.; Mendieta, J.; Tauler, R.; Esteban, M. Cadmium-Binding Properties of Glutathione: A Chemometrical Analysis of Voltammetric Data. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1997**, 66 (1), 29–36.
- [37] Chekmeneva, E.; Prohens, R.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Thermodynamics of Cd²⁺ and Zn²⁺ Binding by the Phytochelatin (γ-Glu-Cys)₄-Gly and Its Precursor Glutathione. *Analytical Biochemistry*, **2008**, 375 (1), 82–89.
- [38] Alberich, A.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Multivariate Curve Resolution Applied to the Simultaneous Analysis of Electrochemical and Spectroscopic Data: Study of the Cd(II)/Glutathione-Fragment System by Voltammetry and Circular Dichroism Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 584 (2), 403–409.
- [39] Prelot, B.; Araïssi, M.; Gras, P.; Marchandau, F.; Zajac, J. Contribution of Calorimetry to the Understanding of Competitive Adsorption of Calcium, Strontium, Barium, and Cadmium onto 4A Type Zeolite from Two-Metal Aqueous Solutions. *Thermochimica Acta*, **2018**, 664, 39–47.
- [40] Gourmand, C.; Bertagnolli, C.; Brandel, J.; Hubscher-Bruder, V.; Boos, A. Bioinspired Mesoporous Silica for Cd(II) Removal from Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2022**, 61 (23), 8188–8203.
- [41] Mehdinia, A.; Mehrabi, H.; Jabbari, A. Polythionine Grafted onto Magnetic SBA-15 for the Removal of Cadmium Ions from Aqueous Solutions: Isothermal and Kinetic Studies. *New Journal of Chemistry*, **2019**, 43 (14), 5581–5591.
- [42] Gao, Z.; Wang, L.; Qi, T.; Chu, J.; Zhang, Y. Synthesis, Characterization, and Cadmium(II) Uptake of Iminodiacetic Acid-Modified Mesoporous SBA-15. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**, 304 (1), 77–81.
- [43] Pérez-Quintanilla, D.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Media onto a Mesoporous Silica Chemically Modified with 2-Mercaptopyrimidine. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16 (18), 1757–1764.
- [44] Kenawy, I. M. M.; Abou El-Reash, Y. G.; Hassanien, M. M.; Alnagar, N. R.; Mortada, W. I. Use of Microwave Irradiation for Modification of Mesoporous Silica Nanoparticles by Thioglycolic Acid for Removal of Cadmium and Mercury. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 258, 217–227.
- [45] Zhang, J.; Xiong, Z.; Li, C.; Wu, C. Exploring a Thiol-Functionalized MOF for Elimination of Lead and Cadmium from Aqueous Solution. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 221, 43–50.
- [46] Lachowicz, J. I.; Delpiano, G. R.; Zanda, D.; Piludu, M.; Sanjust, E.; Monduzzi, M.; Salis, A. Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on SBA-15 Mesoporous Silica Functionalized with Triethylenetetramine Chelating Agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019**, 7 (4), 103205.
- [47] Hassanzadeh-Afruzi, F.; Esmailzadeh, F.; Asgharnasl, S.; Ganjali, F.; Taheri-Ledari, R.; Maleki, A. Efficient Removal of Pb(II)/Cu(II) from Aqueous Samples by a Guanidine-Functionalized SBA-15/Fe₃O₄. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 291, 120956.
- [48] Wu, S.; Li, F.; Xu, R.; Wei, S.; Li, G. Synthesis of Thiol-Functionalized MCM-41 Mesoporous Silicas and Its Application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) Removal. *Journal of Nanoparticle Research*, **2010**, 12 (6), 2111–2124.
- [49] Feitoza, N. C.; Gonçalves, T. D.; Mesquita, J. J.; Menegucci, J. S.; Santos, M.-K. M. S.; Chaker, J. A.; Cunha, R. B.; Medeiros, A. M. M.; Rubim, J. C.; Sousa, M. H. Fabrication of Glycine-Functionalized Maghemite Nanoparticles for Magnetic Removal of Copper from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 264, 153–160.
- [50] Huang, J.; Ye, M.; Qu, Y.; Chu, L.; Chen, R.; He, Q.; Xu, D. Pb (II) Removal from Aqueous Media by EDTA-Modified Mesoporous Silica SBA-15. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 385 (1), 137–146.
- [51] Thu, P. T. T.; Thanh, T. T.; Phi, H. N.; Kim, S. J.; Vo, V. Adsorption of Lead from Water by Thiol-Functionalized SBA-15 Silicas. *Journal of Materials Science*, **2010**, 45 (11), 2952–2957.
- [52] Wang, S.; Wang, K.; Dai, C.; Shi, H.; Li, J. Adsorption of Pb²⁺ on Amino-Functionalized Core–Shell Magnetic Mesoporous SBA-15 Silica Composite. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 262, 897–903.
- [53] Wang, W.; Wu, G.; Zhu, T.; Yang, Y.; Zhang, Y. Synthesis of -Thiazole Schiff Base Modified SBA-15 Mesoporous Silica for Selective Pb(II) Adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2021**, 125, 349–359.
- [54] Chen, F.; Hong, M.; You, W.; Li, C.; Yu, Y. Simultaneous Efficient Adsorption of Pb²⁺ and MnO₄[−] Ions by MCM-41 Functionalized with Amine and Nitrilotriacetic Acid Anhydride. *Applied Surface Science*, **2015**, 357, 856–865.
- [55] Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Yan, M.; Chen, M.; Lai, C.; Jiang, H.; Wu, H. P.; Chen, G. M.; Wan, J. Fabrication of Reduced Glutathione Functionalized Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Removal of Pb(II) from Wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**, 71, 165–173.

- [56] Goyal, P.; Paruthi, A.; Menon, D.; Behara, R.; Jaiswal, A.; V, K.; Kumar, A.; Krishnan, V.; Misra, S. K. Fe Doped Bimetallic HKUST-1 MOF with Enhanced Water Stability for Trapping Pb(II) with High Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 430, 133088.
- [57] Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Preparation, Characterization, and Zn²⁺ Adsorption Behavior of Chemically Modified MCM-41 with 5-Mercapto-1-Methyltetrazole. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 313 (2), 551–562.
- [58] Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Preconcentration of Zn(II) in Water Samples Using a New Hybrid SBA-15-Based Material. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 166 (2), 1449–1458.
- [59] Mwandira, W.; Nakashima, K.; Togo, Y.; Sato, T.; Kawasaki, S. Cellulose-Metallothionein Biosorbent for Removal of Pb(II) and Zn(II) from Polluted Water. *Chemosphere*, **2020**, 246, 125733.
- [60] Chatterjee, A.; Abraham, J. Desorption of Heavy Metals from Metal Loaded Sorbents and E-Wastes: A Review. *Biotechnology Letters*, **2019**, 41 (3), 319–333.
- [61] Lata, S.; Singh, P. K.; Samadder, S. R. Regeneration of Adsorbents and Recovery of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2015**, 12 (4), 1461–1478.
- [62] Corrie, A. M.; Walker, M. D.; Williams, D. R. Thermodynamic Considerations in Co-Ordination. Part XXII. Sequestering Ligands for Improving the Treatment of Plumbism and Cadmiumism. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1976**, No. 11, 1012–1015.
- [63] Krężel, A.; Bal, W. Coordination Chemistry of Glutathione. *Acta Biochimica Polonica*, **1999**, 46, 567–580.
- [64] Charlot, G. *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, 5ème édition.; Masson & Cie: Paris, **1963**; Vol. 5ème édition.
- [65] Zhang, J.-Y.; Zhang, N.; Zhang, L.; Fang, Y.; Deng, W.; Yu, M.; Wang, Z.; Li, L.; Liu, X.; Li, J. Adsorption of Uranyl Ions on Amine-Functionalization of MIL-101(Cr) Nanoparticles by a Facile Coordination-Based Post-Synthetic Strategy and X-Ray Absorption Spectroscopy Studies. *Scientific Reports*, **2015**, 5 (1), 13514.
- [66] Walaszek, M. Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative. Approche multi-échelles par des méthodes expérimentale et numérique., Université de Strasbourg, 2018.
- [67] Ge, Y.; Sauvé, S.; Hendershot, W. H. Equilibrium Speciation of Cadmium, Copper, and Lead in Soil Solutions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **2005**, 36 (11–12), 1537–1556.
- [68] Gardner, G. L.; Nancollas, G. H. Complex Formation in Lead Sulfate Solutions. *Analytical Chemistry*, **1970**, 42 (7), 794–795.
- [69] Cobzaru, C.; Inglezakis, V. Chapter Ten - Ion Exchange. In *Progress in Filtration and Separation*; Tarleton, S., Ed.; Academic Press: Oxford, **2015**; pp 425–498.
- [70] Cruz, B. H.; Díaz-Cruz, J. M.; Díaz-Cruz, M. S.; Ariño, C.; Esteban, M.; Tauler, R. Differential Pulse Polarographic Study of the Pb(II) Complexation by Glutathione. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 516 (1), 110–118.
- [71] Cant, D. J. H.; Syres, K. L.; Lunt, P. J. B.; Radtke, H.; Treacy, J.; Thomas, P. J.; Lewis, E. A.; Haigh, S. J.; O'Brien, P.; Schulte, K.; et al. Surface Properties of Nanocrystalline PbS Films Deposited at the Water–Oil Interface: A Study of Atmospheric Aging. *Langmuir*, **2015**, 31 (4), 1445–1453.
- [72] Xu, J. F.; Ji, W.; Lin, J. Y.; Tang, S. H.; Du, Y. W. Preparation of ZnS Nanoparticles by Ultrasonic Radiation Method. *Applied Physics A*, **1998**, 66 (6), 639–641.

Chapitre V – Étude thermodynamique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) par ITC

Une description complète des propriétés d'adsorption du matériau SBA-GSH a été réalisée dans le chapitre IV. Cependant, quelques zones grises persistent, notamment dans la compréhension des mécanismes d'adsorption et principalement des effets de compétition lors d'études en milieu multi-élémentaire. De plus, si le chapitre précédent contient de nombreuses études et en particulier de la cinétique et de la sélectivité, aucune étude thermodynamique n'a été réalisée sur le matériau SBA-GSH. Ces études sont bien souvent absentes des travaux d'adsorption dans la littérature ou alors déterminées à l'aide de relations qui ne sont pas applicables pour tous les systèmes alors qu'elles peuvent donner de nombreuses informations sur les phénomènes impliqués dans le processus d'adsorption.

L'objectif de ce chapitre est l'étude thermodynamique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur le matériau SBA-GSH par titrage calorimétrique isotherme (ITC). Ces études vont permettre de calculer l'enthalpie associée au phénomène d'adsorption et l'étude des phénomènes de compétition dans des systèmes bi-élémentaires.

Ce chapitre décrit l'évolution de ce travail à partir du développement de la méthode analytique, qui a constitué la première partie de cette étude et de l'optimisation des paramètres de mesures. Une fois la méthode développée, les systèmes mono-élémentaires seront étudiés. Par la suite, les résultats de ceux-ci permettront de discuter des potentiels phénomènes de compétition entre deux éléments constitutifs d'un mélange. Les systèmes Cd(II) + Pb(II) (sélectivité pour le plomb mise en évidence par les études d'adsorption) et Cu(II) + Pb(II) (adsorption des deux éléments) seront étudiés.

En guise d'introduction, l'ensemble des données et résultats du chapitre IV nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des mesures calorimétriques sera présenté.

Dans l'ensemble de ce chapitre, la notation des systèmes bi-élémentaires Cd(II) + Pb(II) et Cu(II) + Pb(II) sera simplifiée en CdPb et CuPb respectivement.

5.1. Généralités

5.1.1. Spéciation des éléments

Les diagrammes de spéciation des composés du Cd(II), du Cu(II) et du Pb(II) dans les conditions expérimentales utilisées pour les études calorimétriques sont réalisés à l'aide du logiciel Hyss^[1]. Ceux-ci sont présentés sur la figure 5.1 (A à C). Dans un but de simplification, seuls les composés d'occurrence supérieure à 1% de la concentration totale en M(II) seront représentés sur ces graphiques.

Les données utilisées pour la réalisation de ces diagrammes sont présentées en annexe 3.

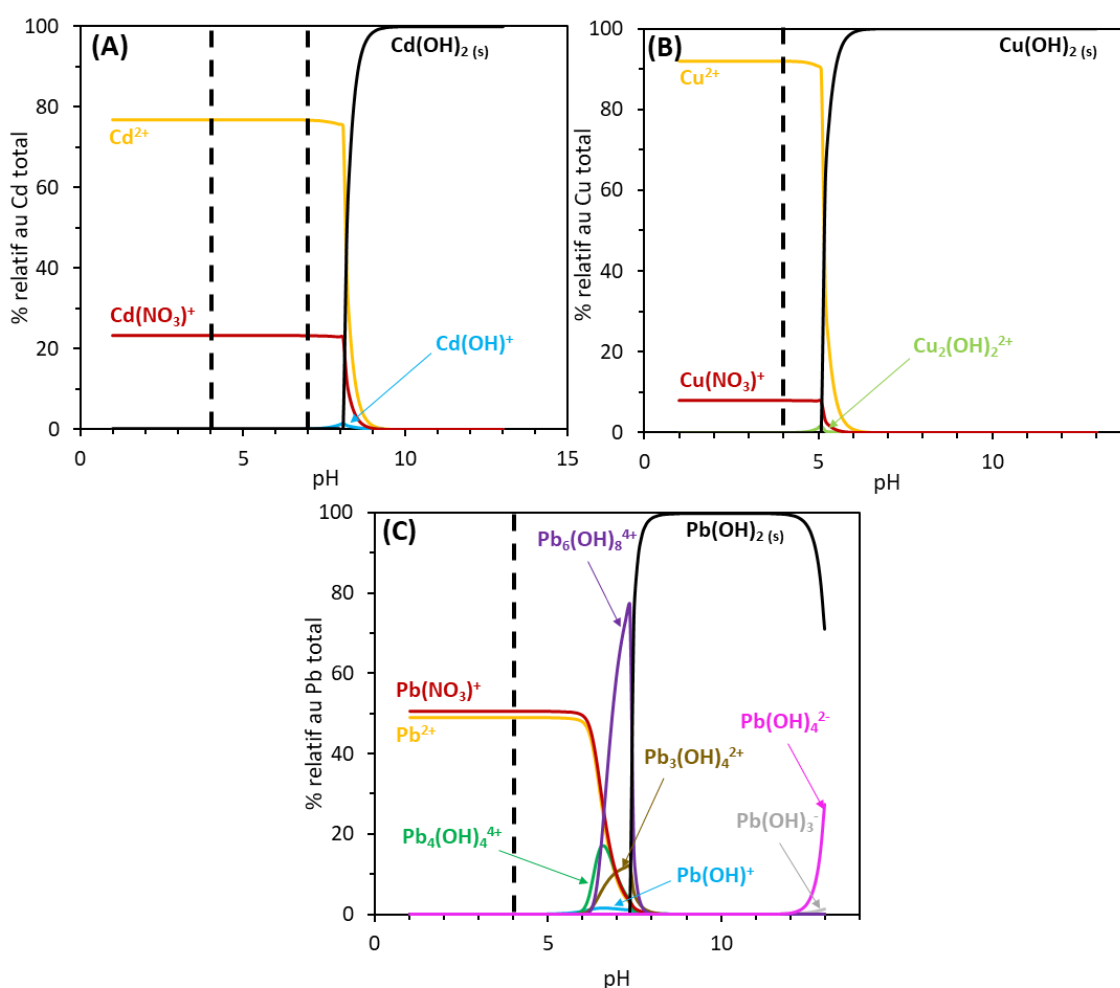


Figure 5.1 : Diagrammes de spéciation de Cd(II) (A), Cu(II) (B) et Pb(II) (C) ($[\text{M(II)}] = 20 \text{ mM}$; $[\text{NO}_3^-] = [\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{carbonates totaux}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; composés représentant au minimum 1% du M(II) total). Les lignes discontinues sont des indicateurs visuels des pH d'étude

Aux valeurs de pH de travail, à savoir pH = 4 pour Pb(II), Cu(II) et, dans le cadre des expériences de compétition, Cd(II), les composés de ces trois éléments sont présents uniquement sous leurs formes ioniques monoatomique M^{2+} et ion nitraté $\text{M}(\text{NO}_3)^+$. À pH = 7, pour les études avec Cd(II), la forme hydroxylée $\text{Cd}(\text{OH})^+$ est présente mais minoritaire (< 1%). Les carbonates, présents en teneur négligeable par rapport au M(II) total, n'affectent pas leur spéciation (paragraphe 4.1). Les teneurs relatives pour chaque composé sont présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Teneurs relatives (%) des composés présents aux pH d'étude de l'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) d'après les données de spéciation (figure 5.1)

| Composés | M^{2+} | $M(NO_3)^+$ | $M(OH)^+$ |
|------------------------|----------|-------------|-----------|
| Cd(II) (pH = 4) | 76,8 | 23,2 | |
| Cd(II) (pH = 7) | 76,7 | 23,1 | 0,1 |
| Cu(II) (pH = 4) | 92,1 | 7,9 | |
| Pb(II) (pH = 4) | 49,2 | 50,8 | |

5.1.2. Définition

Dans ce chapitre le terme « enthalpie de déplacement » sera mentionné à plusieurs reprises. Il est alors nécessaire de définir cette expression.

D'après la définition donnée par J. Zajac, le mot « déplacement » est un terme fréquemment utilisé pour parler du transfert des molécules/ions d'adsorbables à la surface du matériau et du transfert d'un autre composé en sens inverse qui l'accompagne ^[2].

L'expression « enthalpie de déplacement » désigne alors l'enthalpie accompagnant l'ensemble des transferts moléculaires et/ou ioniques impliqués dans le phénomène d'adsorption.

5.2. Interactions métal-glutathion libre

Dans le chapitre IV, l'analyse des isothermes d'adsorption de ces trois éléments sur le matériau SBA-GSH a conduit à plusieurs conclusions, qui pourront être nécessaires pour le développement de la méthode analytique et le traitement des données calorimétriques. Certaines de ces conclusions ont été corrélées avec les résultats d'études de l'Université de Barcelone sur les interactions entre le glutathion libre et les ions métalliques (en milieu homogène), mêlant spectroscopie et calorimétrie ^[3-6]. Les tableaux 5.2 et 5.3 présentent l'ensemble des résultats des chapitres III et IV nécessaires au traitement et à l'interprétation des données calorimétriques obtenues.

Tableau 5.2 : Données de surface spécifique, teneur en soufre des matériaux et groupements de surface des matériaux SBA-15 et SBA-GSH

| | SBA-GSH | SBA-15 |
|---|---|------------------------|
| Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) | 187 | 964 |
| Teneur en GSH ($mmols.g^{-1}$) | 0,30 | - |
| Groupements fonctionnels | – SH – COOH – C=O – N – H Si – OH | Si – OH Si – O – Si |

Dans le cas du matériau greffé, de multiples groupements fonctionnels contenant notamment des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote présentent des paires d'électrons libres

qui peuvent interagir avec les orbitales vides des ions métalliques pour former des complexes et conférer des propriétés d'adsorption supplémentaires au matériau par rapport à la silice nue ^[7]. Comme mentionné dans les chapitres précédents, l'analyse ITC permet d'obtenir la chaleur globale accompagnant une interaction et ne permet pas d'identifier les sites d'adsorption. Cependant, la contribution des groupements silanols et les effets du greffage du glutathion pourront être suivis par comparaison avec les données obtenues sur une silice non greffée qui présente uniquement des groupements silanols.

Tableau 5.3 : Tableau récapitulatif des résultats des chapitres III et IV pour le développement du titrage calorimétrique et l'interprétation de ses données

| | Cd(II) | Cu(II) | Pb(II) |
|---|----------------------------------|---|-------------------------------|
| pH d'étude | 7 | 4 | 4 |
| Capacité maximale d'adsorption (expérimentale mmol.g⁻¹) | 1,03 | 0,155 | 0,704 |
| Capacité maximale d'adsorption en présence de Cd(II) (expérimentale mmol.g⁻¹) | | | 0,469 |
| Capacité maximale d'adsorption en présence de Cu(II) (expérimentale mmol.g⁻¹) | | | 0,463 |
| Capacité maximale d'adsorption en présence de Pb(II) (expérimentale mmol.g⁻¹) | 0,047 (capacité maximale) | 0,138 | |
| Temps minimum de contact (min) | 20 | 10 | 20 |
| Nombre de site d'adsorption/métal (ratio [M]/[GSH]) | 4 | 0,5 | 2 |
| Contribution des silanols | ✓ | ✗ | ✗ |
| Sites potentiels d'adsorption | – SH – COOH ^[3, 5] | Pas d'information | – SH – COOH ^[4] |
| Coordination M-GSH en solution | tétraédrique ^[4, 5] | 4 ^[8] (pas de données géométriques exactes) | tétraédrique ^[4] |
| Effet thermique de l'interaction M(II)-GSH | exothermique ^[6, 9] | pas d'étude | exothermique ^[9] |

Pour le développement de la méthode analytique, il est nécessaire de connaître la capacité d'adsorption maximale et le temps de contact minimal à respecter pour le système étudié. En effet, un temps de contact trop court entraînerait une perte d'informations par superposition de signaux. De même, une concentration initiale trop faible de la solution de métal

pourrait entraîner une perte d'informations puisque le palier (donc la saturation du matériau) ne serait pas atteint. Pour l'interprétation des données, les isothermes d'adsorption complètes sont nécessaires et les quelques données d'interaction présentées dans le tableau 5.3. (interaction avec les silanols, nombre et nature des sites potentiels de coordination et effet thermique) seront utiles.

5.3. Optimisation des paramètres d'analyse

Dans un premier temps, il a fallu développer entièrement la méthode analytique, ce système étant le premier de type biphasique étudié au laboratoire. Ce paragraphe présente le cheminement réalisé jusqu'à l'optimisation du protocole d'analyse. L'objectif est de trouver des conditions expérimentales qui permettent d'obtenir un thermogramme exploitable, c'est-à-dire présentant des pics d'intensité significative en début de titrage (correspondant aux interactions d'adsorption) qui diminuent jusqu'à atteindre un équilibre correspondant au signal de dilution du métal dans le milieu d'étude, traduisant l'absence d'interaction métal-adsorbant. Dans l'idéal, pour obtenir un maximum d'informations, environ la moitié du nombre d'injections devrait conduire à un pic d'intensité différente du signal de dilution.

5.3.1. Choix du matériel

Pour une bonne mise en suspension du matériau, des ampoules en verre de 1 mL ont été choisies. Parmi les trois agitateurs disponibles (hélice en or, turbine en acier inoxydable et pâle en Téflon), l'hélice en or a été sélectionnée car elle permet la meilleure mise en suspension de la silice, sans avoir trop de dépôts solides au fond de l'ampoule.

5.3.2. Détermination des conditions expérimentales optimales

Parmi les paramètres à optimiser se trouvent le nombre et le volume des injections, le temps d'équilibre entre deux injections, la composition du milieu réactionnel (quantité de matériau et choix du milieu) et la concentration initiale de la solution de métal à injecter. En ce qui concerne la quantité de matériau, une quantité de 8 mg de silice (greffée ou non) dans 0,8 mL de milieu d'étude est utilisée. Cette quantité est choisie pour respecter la valeur de 10 grammes de matériau par litre de solution (utilisée pour les études d'adsorption) dans l'ampoule de 1 mL.

Le nombre d'injections initialement fixé à 17 injections de 15 μL est optimisé pour arriver à 25 injections de 10 μL à 1 $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ afin d'avoir plus de pics tout en conservant des intensités de pic suffisantes pour leur intégration.

Le temps choisi entre deux injections était initialement de 90 minutes pour s'assurer de l'atteinte de l'équilibre et du retour complet à la ligne de base. Cependant, sur le système étudié, le retour à la ligne de base se faisait en quelques minutes, ce temps a été réduit de moitié, soit 45 minutes, ce qui permet tout de même de garder une marge d'adaptation en cas de cinétique différentes pour les différents systèmes.

Les titrages peuvent être réalisés dans deux milieux : i) en tamponnant la solution pour éviter les effets de chaleurs dus à la variation de pH ou ii) en solution non tamponnée, celle-ci

n'étant alors pas représentative d'un milieu réel. Dans cette deuxième situation, il faut vérifier qu'il n'y a aucune variation de pH au cours du titrage.

Initialement, le choix avait été fait de tamponner le milieu avec le tampon HEPES (acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique), puisque le tampon Tris entraînait une chute des capacités d'adsorption lors d'une expérience de contrôle réalisée avec Cd(II) dont les résultats sont présentés dans le tableau 5.4. Une concentration de 1 M d'HEPES était alors nécessaire pour tamponner le milieu à pH = 7.

Tableau 5.4 : Influence de solutions tampons Tris et HEPES sur l'adsorption de Cd(II) ($C_0 = 4,5 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 7). Incertitude sur les résultats : ± 10

| Milieu | Capacité d'adsorption ($\text{mmol}_{\text{Cd}}.\text{kg}^{-1}$) |
|-----------------------------------|---|
| 0,1 M NaNO_3 | 433 |
| 0,1 M NaNO_3 + 1M Tris | 29 |
| 0,1 M NaNO_3 + 1 M HEPES | 421 |

Toutefois, dans le tampon HEPES, la solubilité de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ diminue fortement, ne permettant pas d'obtenir suffisamment de pics exploitables sur le thermogramme. Au vu de ces résultats, le choix de ne pas tamponner la solution s'est imposé afin de pouvoir augmenter la concentration initiale en Cd(II). Le milieu choisi pour les études ITC sera donc celui utilisé pour les tests d'adsorption en « batch » (0,1 M NaNO_3 dans l'eau ultrapure) et permettra ainsi une comparaison des résultats. De plus, il ne provoque pas de variation significative du pH durant le titrage, les valeurs restant stables à $\pm 0,1$ unités de pH de la valeur initiale pour Cd(II) et Cu(II) et à $\pm 0,4$ unités de pH pour Pb(II).

Enfin, il a fallu déterminer la concentration initiale de la solution de métal adaptée au titrage. En effet, une concentration initiale trop faible entraînerait la présence de pics d'intensité proche de celle des pics de dilution sans arriver à la saturation du matériau. Au contraire, une concentration initiale trop élevée pourrait entraîner une saturation trop rapide du matériau donc un nombre plus faible de pics exploitables. L'optimisation de cette concentration a été réalisée avec le système Pb-SBA-GSH.

Pour une première expérience, une concentration initiale de 106 mM en Pb(II) est utilisée. Dans cette condition, les thermogrammes ne présentent que deux pics exploitables (Figure 5.2-haut) insuffisants pour obtenir des informations. La concentration initiale est alors réduite de moitié à 47 mM, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de pics à 9 et d'avoir une meilleure vision des phénomènes sans perte d'intensité (intensité maximale $235 \mu\text{W}$ - figure 5.2-milieu). Pour tenter d'augmenter encore le nombre de pics, la concentration initiale est à nouveau diminuée de moitié pour arriver à 20 mM. Dans ces conditions, les thermogrammes de la réaction d'adsorption de Pb(II) sur SBA-GSH comportent 15 pics, ce qui représente un peu plus de la moitié du nombre total d'injections, dont l'intensité maximale du pic de plus haute intensité est de $75 \mu\text{W}$ (Figure 5.2-bas), ce qui reste bien supérieur au signal de la ligne de base qui est de quelques μW .

Sur la figure 5.2, l'allure des thermogrammes montre qu'entre ces trois valeurs, une concentration initiale de 20 mM permet d'obtenir un nombre de pics plus élevés d'intensité diminuant graduellement. Ces conditions sont donc choisies comme conditions de départ pour l'étude de l'ensemble des systèmes et pourront être adaptées si nécessaire.

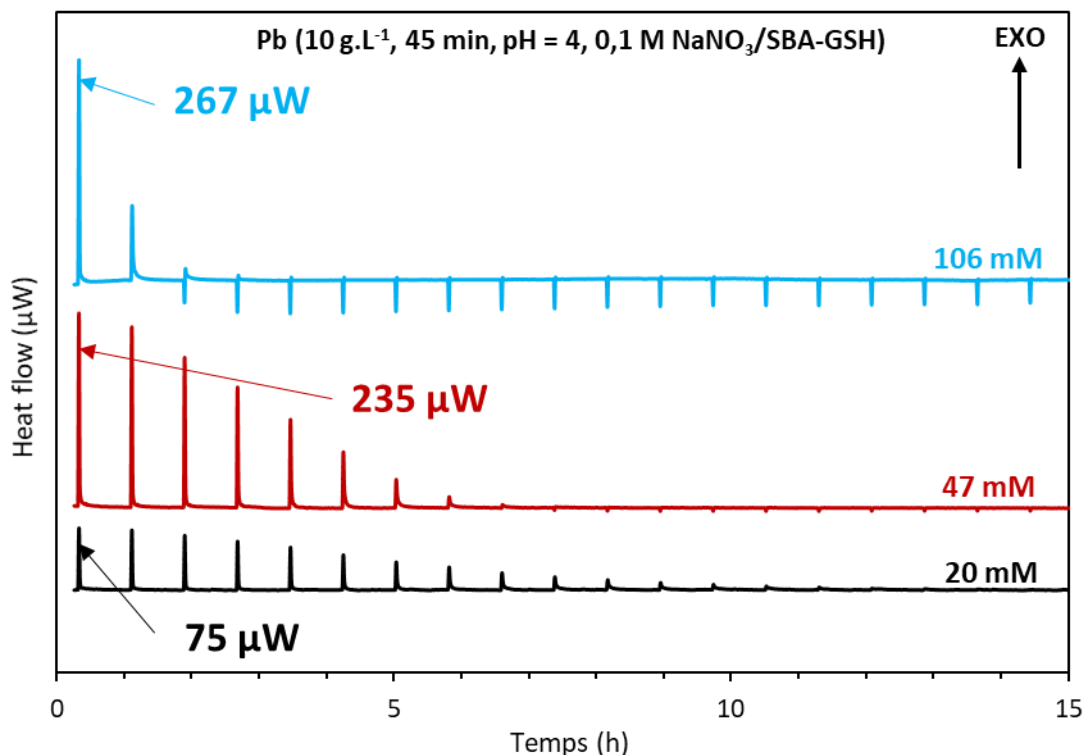


Figure 5.2 : Optimisation de la concentration initiale de la solution de Pb(II) à injecter pour son adsorption sur SBA-GSH (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; 45 minutes entre injections ; pH = 4 ; milieu 0,1 M NaNO₃). La flèche « EXO » donne l'orientation du signal exothermique

5.3.3. Bilan des conditions expérimentales optimisées

Les optimisations décrites dans les paragraphes précédents ont conduit à la détermination des conditions expérimentales pour le titrage calorimétrique de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur SBA-GSH présentées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Matériels et conditions expérimentales optimales des mesures calorimétriques

| Paramètres | Conditions expérimentales |
|---|---|
| Température | 25°C |
| Agitation | Hélice en or |
| Ampoule | Ampoule en verre, 1 mL |
| Temps d'équilibre avant la première injection | 2 h |
| Temps d'équilibre entre injections | 45 min |
| Nombre et volume d'injections | 25 injections de 10 µL |
| Débit d'injection | 1 µL.s ⁻¹ |
| Masse de matériau | 8 mg |
| Volume de milieu d'étude | 0,8 mL |
| Milieu d'étude | 0,1 M NaNO ₃ dans H ₂ O |
| pH | 4 ou 7 (Cd) |
| Concentration initiale (seringue) | 20 mM par élément |
| Répétitions des titrages | 2 à 5 |

5.4. Interprétation des effets thermiques obtenus

Chaque expérience conduit à l'obtention d'un thermogramme représentant l'effet thermique global de la réaction en fonction du temps. Lors de l'ajout d'aliquotes de solution d'ions métalliques dans le milieu réactionnel, l'énergie est soit absorbée (endothermique), soit libérée (exothermique).

Dans le système ion métallique-SBA-GSH, plusieurs phénomènes peuvent contribuer à l'effet thermique global. Ceux-ci sont classés dans le tableau 5.6 selon leur nature ^[10, 11].

Tableau 5.6 : Nature des contributions de différents phénomènes à l'effet thermique global

| Exothermique | Endothermique |
|---|---|
| Réaction M(II) - groupes fonctionnels | Effets de déshydratation |
| Précipitation des hydroxydes métalliques | Réarrangement structural |
| Liaisons hydrogène intermoléculaires | Répulsion électrostatique |
| Attraction électrostatique | Diffusion dans les pores |
| Autres réactions chimiques (co-précipitation,...) | « Déplacement » d'autres composés (protons,...) |
| Effets d'hydratation | Désorption |
| - | Adsorption de M(II) sur une silice |
| - | Interactions soluté-soluté et solvant-solvant |

Thermodynamiquement, les contributions de nature physique sont endothermiques, par exemple ici les effets de déshydratation, de répulsion électrostatique ou de diffusion dans les pores et les contributions de nature chimique sont exothermiques comme les interactions avec les groupements fonctionnels. L'adsorption de cations métalliques sur une silice est un phénomène endothermique ^[11].

5.5. Suivi des contributions externes

Pour l'analyse des données calorimétriques, il est nécessaire d'étudier les contributions externes, c'est-à-dire, les effets thermiques chimiques et non chimiques apportés par les différents constituants du système mais n'entrant pas dans l'effet thermique d'adsorption, afin de les déduire de la chaleur globale et ainsi obtenir la contribution due au « déplacement ». Il s'agit pour ce système de deux contributions : i) l'effet thermique de l'injection d'une solution aqueuse contenant NaNO_3 0,1 M dans une suspension de silice à 10 g.L^{-1} dans une solution de 0,1 M NaNO_3 dans l'eau et ii) l'effet thermique de l'injection de la solution d'ion(s) métallique(s) à 20 mM dans le milieu d'étude (eau contenant 0,1 M NaNO_3). L'agitation, dont l'effet thermique est une contribution non chimique, n'est pas modifiée au cours des expériences et son effet thermique ne sera pas spécifiquement mesuré puisqu'il est pris en compte de manière identique dans les mesures des contributions chimiques. L'ensemble des expériences est réalisé dans les mêmes conditions avec les mêmes solutions que les expériences d'adsorption.

5.5.1. Effet de l'injection du milieu d'étude dans la suspension de silice

L'effet thermique de l'injection d'aliqotes de 0,1 M NaNO_3 dans une suspension de SBA-GSH (10 g.L^{-1}) également dans 0,1 M NaNO_3 est représenté sur la figure 5.3 (A). Il peut être observé que ces injections conduisent à des pics de très faible intensité qui restent confondus avec la ligne de base. L'effet thermique lié aux injections de 0,1 M NaNO_3 dans la suspension de silice dans le même milieu est donc considéré négligeable dans la suite du traitement des données.

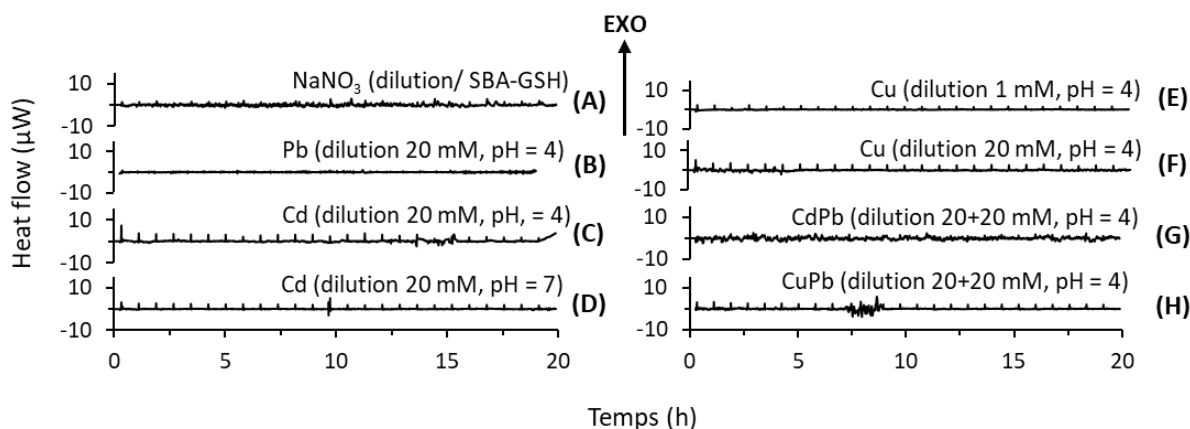


Figure 5.3 : Thermogrammes des expériences de dilution de 0,1 M NaNO_3 dans SBA-GSH en suspension dans 0,1 M NaNO_3 (A) et des expériences de dilution des solutions d'ions métalliques dans 0,1 M NaNO_3 : Pb(II) (B), Cd(II) à pH = 4 (C) et 7 (D), Cu(II) à $C_0 = 1 \text{ mM}$ (E) et 20 mM (F) et des mélanges Pb(II)+Cd(II) (PbCd) (G) et Pb(II)+Cu(II) (PbCu) (H) (25°C ; 25 injections de $10 \mu\text{L}$; milieu 0,1 M NaNO_3 dans H_2O ; ampoule en verre avec 10 g.L^{-1} de SBA-GSH (A) ou 0,8 mL de NaNO_3 0,1 M (B à H)). L'ensemble des courbes est représenté en respectant la même échelle. EXO définit l'orientation de la contribution exothermique

5.5.2. Effet de l'injection du métal dans le milieu d'étude

L'effet thermique de dilution de la solution d'ion métallique dans le nitrate de sodium est également suivi. Celui-ci est propre à chaque système et l'expérience consiste en l'injection d'aliqotes de solutions de M(II) (dans 0,1 M NaNO₃) dans ce même milieu, en l'absence de silice.

En système mono-élémentaire

L'ensemble des thermogrammes associés aux injections de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sont présentés sur la figure 5.3 (B à F). Contrairement à l'injection de milieu dans la suspension de silice, l'injection de solutions d'ion métallique dans le milieu conduit à l'obtention d'un signal faiblement exothermique qui ne sera alors pas négligé (excepté pour Pb(II)), mais déduit du signal du titrage du métal avec la solution contenant le matériau afin d'obtenir la chaleur due aux phénomènes d'adsorption. Cet effet est alors appelé « effet de dilution ». Les cations étudiés ont tous une enthalpie d'hydratation négative : -1830, -2120 et -1570 kJ.mol⁻¹ respectivement pour Cd(II), Cu(II) et Pb(II) ^[12]. L'exothermicité de l'effet de dilution est alors expliquée par une plus forte contribution de l'hydratation des cations (chaleur libérée) que l'effet endothermique engendré par la rupture des interactions soluté-soluté et solvant-solvant lors des injections ^[13]. L'effet thermique de dilution décroît lorsque le nombre d'injections augmente en raison de l'augmentation de la concentration en ions métalliques dans l'ampoule. L'enthalpie cumulée de dilution en fonction de la molalité des ions à l'équilibre est représentée sur la figure 5.4. L'enthalpie cumulée de dilution contribue à l'enthalpie d'adsorption pour au plus, quelques millijoules.

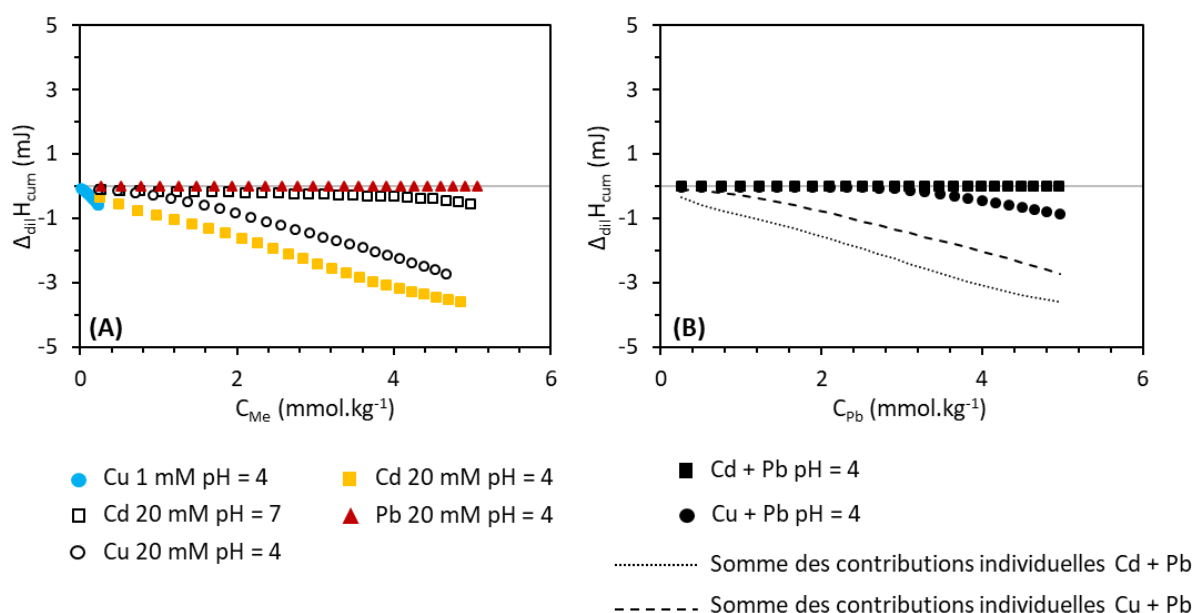


Figure 5.4 : Variations de l'enthalpie cumulée de dilution des solutions d'ions métalliques dans 0,1 M NaNO₃ à 25°C pour les systèmes mono-élémentaires (A) et bi-élémentaires (B) avec comparaison au système « idéal » représenté par la somme des contributions individuelles de chaque métal

En système bi-élémentaire

Les thermogrammes représentant la dilution des mélanges CdPb et CuPb sont présentés sur la figure 5.3 (G et H). La dilution d'un mélange bimétallique reste une contribution exothermique pour les raisons évoquées précédemment. D'après les figures 5.3 (G et H) et 5.4 (B), les mélanges CdPb et CuPb présentent un très faible effet de dilution, inférieur à l'effet de dilution de Cd et Cu seul, respectivement et également inférieur au système dit « idéal » qui aurait pour signal de dilution la somme des contributions individuelles de chaque élément. La présence de deux métaux dans le milieu avec de possibles interactions entre eux pourrait conduire à la présence d'une contribution endothermique à l'effet de dilution, réduisant ainsi son exothermicité, comme postulé dans la littérature ^[13].

5.6. Étude thermodynamique des interactions liées à l'adsorption en milieu mono-élémentaire

Des mesures ITC ont été réalisées pour l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur les matériaux SBA-GSH et SBA-15 à pH = 4, mais également à pH = 7 pour Cd(II), son pH d'adsorption maximale. Les mesures sur le matériau SBA-15 sont réalisées afin d'observer l'effet thermique de l'adsorption des ions métalliques sur les silanols.

5.6.1. Thermogrammes

L'ensemble des thermogrammes réalisés dans le cadre de l'étude des interactions en système mono-élémentaire sont présentés sur les figures 5.5 (A à E) pour le matériau SBA-GSH et 5.6 (A à C) pour la SBA-15.

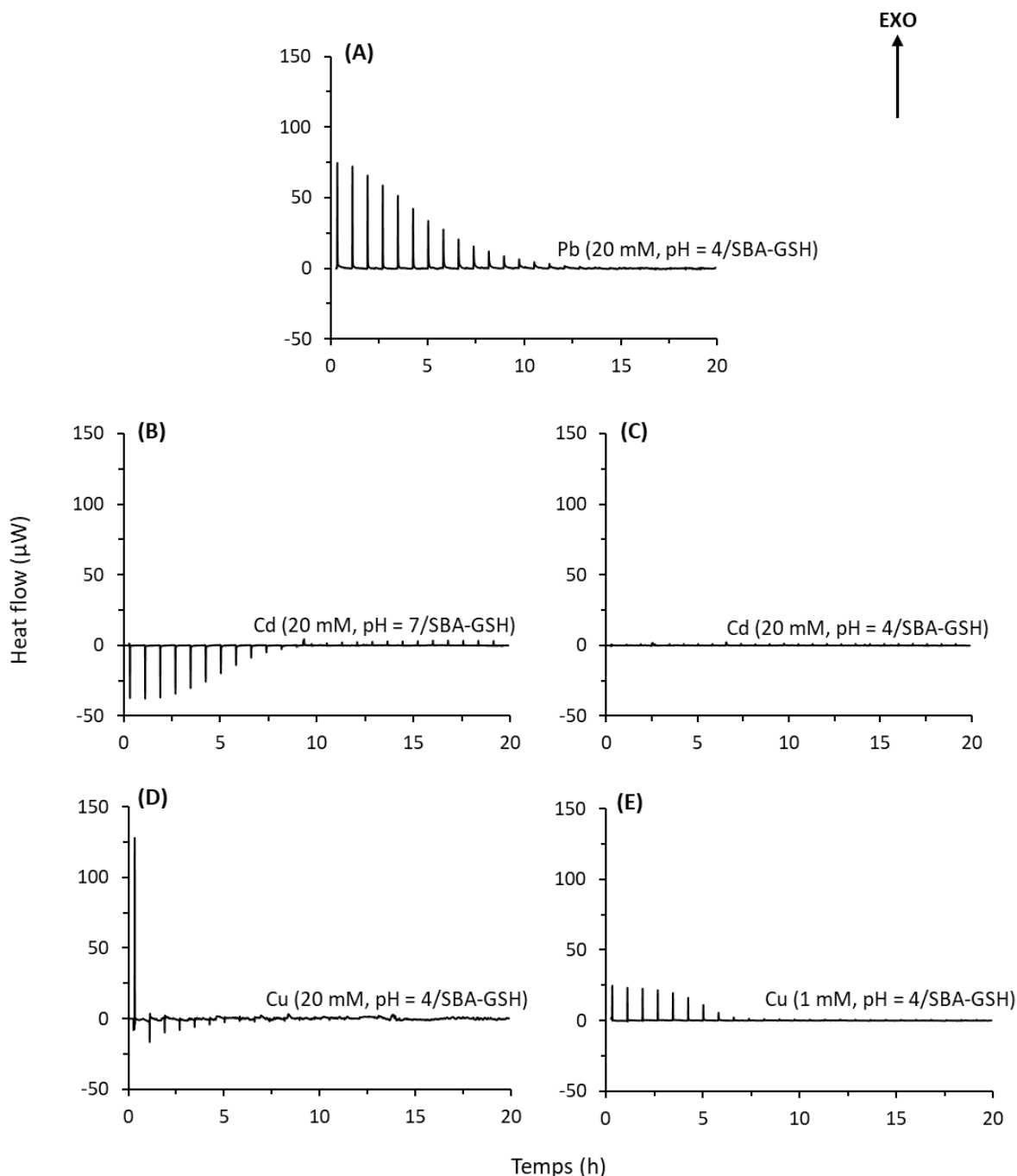


Figure 5.5 : Thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption de Pb(II) (A), Cd(II) (B et C) et Cu(II) (D et E) sur le matériau SBA-GSH (25°C ; 25 injections de 10 μL ; étude mono-élémentaire ; milieu 0,1 M NaNO₃ ; ampoule en verre avec 10 g.L⁻¹ de SBA-GSH). L'ensemble des thermogrammes est représenté en respectant la même échelle. EXO définit l'orientation de la contribution exothermique

À l'exception de l'adsorption de Cd(II) sur SBA-GSH à pH = 4, toutes les expériences d'adsorption sur le matériau SBA-GSH ont conduit à l'obtention de pics exploitables. Ces données, après soustraction des expériences de dilution, seront utilisées pour l'interprétation et le calcul des valeurs d'enthalpies.

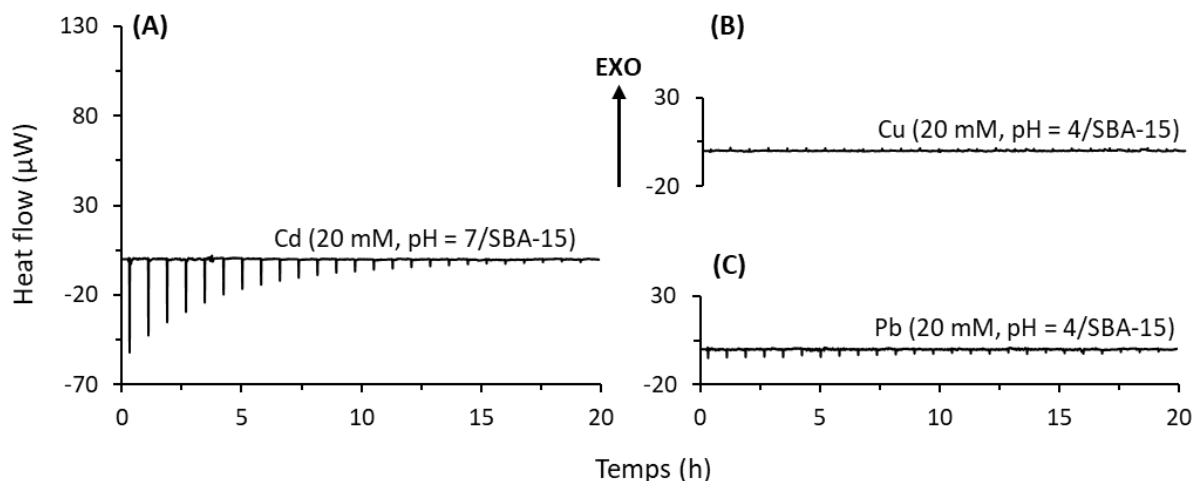


Figure 5.6 : Thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption de Cd(II) (A), Cu(II) (B) et Pb(II) (C) sur le matériau SBA-15 (25°C ; 25 injections de 10 µL ; étude mono-élémentaire ; milieu 0,1 M NaNO₃ ; ampoule en verre avec 10 g.L⁻¹ de SBA-15). L'ensemble des thermogrammes est représenté en respectant la même échelle. EXO définit l'orientation de la contribution exothermique

Pour le matériau SBA-15, seule l'adsorption de Cd(II) a conduit à un signal exploitable, suffisamment supérieur aux pics correspondant à la dilution.

L'ensemble de ces données brutes, analysées qualitativement coïncide avec les résultats des tests d'adsorption en « batch » du chapitre IV. En effet, Cd(II) ne présentait que très peu d'adsorption sur SBA-GSH à pH = 4 ce qui se traduit ici par un très faible signal, proche de celui de la dilution (Figure 5.5 C). De la même manière, Cu(II) et Pb(II) ne s'adsorbaient pas ou très peu sur la SBA-15 ($q \leq 0,1 \text{ mmol.kg}^{-1}$) en l'absence de glutathion ce qui s'est également traduit par des pics de faible intensité proches de ceux de la dilution. Enfin, le Cu(II) présentait une capacité d'adsorption plus faible sur SBA-GSH ($q_{\text{max}} = 155 \text{ mmol}_{\text{Cu}}.\text{kg}^{-1}$) que Pb(II) ($q_{\text{max}} = 704 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$) en condition identiques, ce qui apparaît également ici (Figure 5.5 D) par une saturation du matériau dès la première injection de Cu(II) de concentration initiale 20 mM et la nécessité de diminuer cette concentration pour obtenir un thermogramme exploitable (Figure 5.5 E).

5.6.2. Étude thermodynamique de l'adsorption de Pb(II)

Le thermogramme des expériences d'adsorption de Pb(II) sur SBA-GSH (Figure 5.5 A) présente des signaux exothermiques d'intensités décroissantes jusqu'à atteindre une intensité correspondant au signal de la dilution après 16 injections, ce qui signifie qu'au-delà de cette quantité de Pb(II) injectée, il n'y a plus/très peu d'adsorption. L'interprétation de ces données a permis de déterminer une capacité d'adsorption de $400 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$ (Figure 5.7 A). Cette valeur est plus faible que la capacité d'adsorption maximale obtenue avec l'isotherme d'adsorption ($704 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{kg}^{-1}$), ce qui peut s'expliquer par les conditions expérimentales légèrement différentes de l'expérience calorimétrique, notamment la présence d'injections de

Pb(II), le changement de système d'agitation, le type de contenant et la miniaturisation de l'expérience avec un volume total de 1 mL et une masse initiale de silice de l'ordre du milligramme (pour comparaison : 10 mL et 100 mg pour les expériences d'adsorption).

La nature exothermique des signaux suggère la présence majoritaire de contributions chimiques à l'adsorption qui peuvent correspondre par exemple à la réaction des ions métalliques avec les groupements fonctionnels du glutathion. Ceci est en accord avec la mise en évidence d'interactions du Pb(II) avec les groupements carboxyliques et les thiols par FT-IR et XPS (chapitre IV – 4.9).

Pour l'adsorption sur la silice SBA-15, le signal est légèrement endothermique, d'intensité décroissant, sans retour à l'effet de dilution. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence d'une faible diffusion de Pb(II) dans les pores de la silice, la déshydratation du cation ou des échanges ioniques Na-Pb.

5.6.3. Étude thermodynamique de l'adsorption de Cu(II)

L'adsorption de Cu(II) sur SBA-GSH dans les mêmes conditions que celles de Pb(II) a conduit à l'obtention d'un premier pic fortement exothermique suivi de pics plus faiblement endothermiques d'intensité décroissante (Figure 5.5 D), ce qui suggère la présence d'une combinaison de contributions physiques et chimiques dans l'adsorption de Cu(II). Cela correspond aux données obtenues par FT-IR (Figure 4.29) avec la mise en évidence d'une interaction entre les ions Cu(II) et les sites soufrés. La concentration initiale de 20 mM déterminée précédemment semble moins adaptée pour ce système puisque la capacité maximale d'adsorption de Cu(II) sur SBA-GSH est presque cinq fois inférieure à celle de Pb(II). Une nouvelle concentration initiale de 1 mM est alors utilisée. Dans ces nouvelles conditions expérimentales, 9 pics exothermiques sont obtenus avant le retour au signal de dilution au niveau d'une capacité d'adsorption d'environ 10 mmol_{Cu}.kg⁻¹ (Figure 5.7 B). Ces pics exothermiques sont caractéristiques ici encore de contributions chimiques à l'adsorption.

L'adsorption de Cu(II) sur la SBA-15 n'a pas conduit à des signaux différents de ceux de la dilution (Figure 5.6 B).

5.6.4. Étude thermodynamique de l'adsorption de Cd(II)

Contrairement à l'adsorption de Pb(II) et Cu(II), l'adsorption de Cd(II) sur le matériau SBA-GSH à pH = 7 (Figure 5.5 B) conduit à un signal endothermique d'intensité décroissante, caractéristique de contributions physiques à l'adsorption. Le signal de la dilution (faiblement exothermique, Figure 5.3 D) est atteint après 12 injections ce qui correspond à une capacité d'adsorption d'environ 275 mmol_{Cd}.kg⁻¹ (Figure 5.7 A). Cependant, comme mentionné dans le tableau 5.3, Chekmeneva *et al.* (2008) ont montré que l'interaction entre Cd(II) et le glutathion libre était de nature exothermique, ce qui suggère que les interactions chimiques entre Cd(II) et les groupements fonctionnels du glutathion ne sont pas les contributions majoritaires pour l'adsorption du cadmium ^[6]. En diminuant le pH à 4, pour comparaison des systèmes, les signaux de l'expérience d'adsorption sont similaires à ceux de l'expérience de dilution et il est très difficile de différencier un éventuel effet thermique d'adsorption du signal de la dilution (Figures 5.3 C et 5.5 C). Ces faibles signaux correspondent à la faible adsorption de Cd(II) dans

ces conditions. Afin d'essayer de comprendre l'origine de ces signaux endothermiques dans l'adsorption de Cd(II) sur SBA-GSH à pH = 7, l'étude calorimétrique de l'adsorption de Cd(II) sur la SBA-15 est réalisée. Le signal obtenu est endothermique, comparable à celui obtenu sur SBA-GSH mais sans retour à la dilution faiblement exothermique (Figure 5.6 A). En effet, comme pour l'analyse calorimétrique des interactions entre Pb(II) et la SBA-15, le signal reste faiblement endothermique jusqu'à la dernière injection, ce qui peut être, ici encore, expliqué par des phénomènes de diffusion au sein des pores de la silice, de déshydratation du cation ou d'échange ionique. Prelot *et al.* (2013) ont étudié l'adsorption de cations métalliques, dont le Cd(II), sur une surface silicique et montré que l'adsorption est endothermique à cause de la prédominance des effets de déshydratation du cation et de déprotonation de silanols pour former des sites chargés négativement SiO^- [11]. La présence de NaNO_3 0,1 M pourrait également contribuer à l'effet thermique global au travers de phénomènes d'échange d'ions Na^+ -M(II) et de désorption de Na^+ de la surface de la silice (son enthalpie d'adsorption sur la silice est habituellement très faible) [11, 14].

Les résultats des études calorimétriques de l'adsorption de Cd(II) sur les deux matériaux ne peuvent être directement comparés puisqu'il n'y a pas le même nombre de sites silanols disponibles pour l'interaction dans les deux matériaux. Toutefois, il reste possible d'affirmer que l'adsorption par les silanols et les contributions physiques telles que la diffusion dans les pores et le « déplacement » de protons influencent fortement le phénomène d'adsorption de Cd(II) sur les deux matériaux. S'il est impossible de déterminer exactement quelle(s) contribution(s) gouverne(nt) l'adsorption de Cd(II) sur SBA-GSH, certaines peuvent toutefois être éliminées. Ainsi, la précipitation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, exothermique, qui pourrait survenir dans les systèmes contenant de la silice riche en groupements – OH à pH = 7 est minimale ou non existante.

L'étude de l'adsorption de Cd(II) sur la SBA-15 à pH = 4 n'a pas été réalisée puisqu'il n'y a, d'après les expériences en « batch », que très peu d'adsorption dans ce système dans ces conditions et qu'il n'y a aucun effet thermique à explorer pour expliquer certaines contributions de l'adsorption de Cd(II) sur SBA-GSH.

Dans le cas du cadmium, les résultats de l'étude calorimétrique ne vont pas exactement dans le même sens que ceux obtenus avec les données du chapitre IV. En effet, si les interactions avec les silanols ont été mises en évidence dans ces chapitres, l'étude calorimétrique ne montre pas de preuves d'interactions chimiques au travers des groupements soufrés et oxygénés du matériau tels que décrits dans le chapitre IV au paragraphe 4.10. Ceci pourrait être expliqué par une faible contribution exothermique compensée par la plus forte contribution endothermique des interactions physiques mises en jeu.

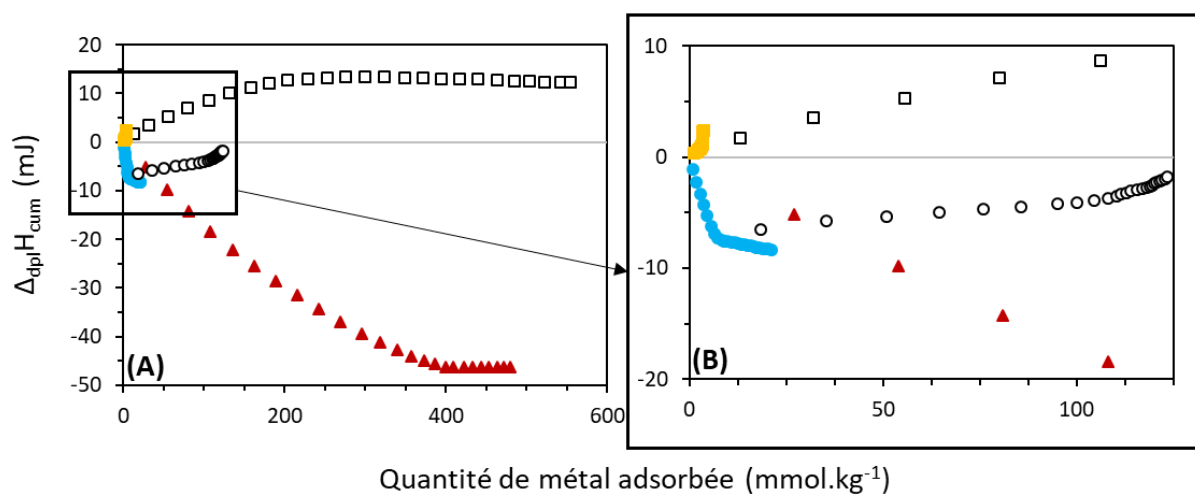
5.6.5. Calculs d'enthalpie

La figure 5.7 (A à D) présente l'enthalpie cumulée de « déplacement » accompagnant la réaction d'adsorption en fonction de la quantité de métal adsorbée, calculée selon la méthode de J. Zajac (2013) et Prelot *et al.* (2018) exposée dans le chapitre II [2, 13]. L'ensemble des données est corrigé de l'effet de dilution. Ces courbes permettent de corréler les capacités d'adsorption (données du chapitre IV) avec les données calorimétriques de ce chapitre. Pour les

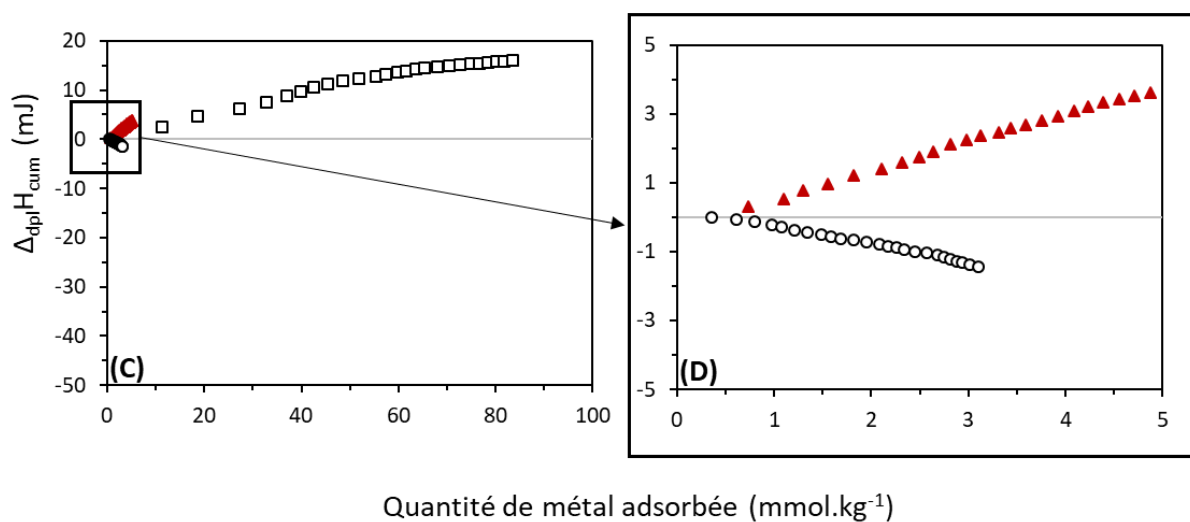
systèmes Cd-SBA-GSH à pH = 7, Cu-SBA-GSH 1 mM et Pb-SBA-GSH à pH = 4, un palier est atteint. Celui-ci est absent des systèmes avec la SBA-15 à cause de la contribution endothermique résiduelle. En conditions optimales, avec adsorption, les valeurs d'enthalpie cumulée sont bien supérieures à celles des effets de dilution.

Avec les pentes initiales des courbes d'enthalpie cumulée de « déplacement » (Figure 5.7), il est possible de calculer l'enthalpie molaire d'adsorption. Cette enthalpie est déterminée pour les systèmes pour lesquels l'adsorption est significative. Les valeurs sont présentées dans le tableau 5.7.

Systèmes monoélémentaires avec SBA-GSH



Systèmes monoélémentaires avec SBA-15



- Cu 1 mM pH = 4 ■ Cd 20 mM pH = 4
- Cd 20 mM pH = 7 ▲ Pb 20 mM pH = 4
- Cu 20 mM pH = 4

Figure 5.7 : Variations de l'enthalpie cumulée de l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) en système mono-élémentaire sur SBA-GSH (A et B) et SBA-15 (C et D) corrigées de l'effet de dilution (25°C ; 25 injections de 10 μ L ; étude mono-élémentaire ; milieu 0,1 M NaNO₃ ; ampoule en verre avec 10 g.L⁻¹ de matériau)

Tableau 5.7 : Valeurs d'enthalpie molaire des réactions d'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur les matériaux SBA-15 et SBA-GSH

| Élément | Concentration initiale (mM) | Matériau | pH | Enthalpie molaire (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|-----------------------------|----------|----|---|
| Cd | 20 | SBA-15 | 7 | 10 |
| Cd | 20 | SBA-GSH | 7 | 29 |
| Cu | 20 | SBA-GSH | 4 | 3* |
| Pb | 20 | SBA-GSH | 4 | -20 |

* Cette valeur est calculée à partir de pics d'intensité proche de celle des pics de dilution. Aucune conclusion ne pourra donc être tirée à partir de celle-ci.

Indépendamment du système, c'est l'adsorption de Pb(II) sur SBA-GSH qui présente une valeur d'enthalpie très négative avec -20 kJ.mol⁻¹, mettant en évidence son effet exothermique. Cd(II) présente une valeur d'enthalpie positive et élevée, caractéristique du fort caractère endothermique de son adsorption.

Pour le système Cd-SBA-15, une valeur d'enthalpie molaire de 10 kJ.mol⁻¹ est déterminée. Celle-ci est légèrement inférieure à la valeur obtenue par Prelot *et al.* (2013) pour l'adsorption de Cd(II) sur une silice Spherosil (17 kJ.mol⁻¹), ce qui peut s'expliquer par une surface spécifique plus élevée qui implique une plus haute diffusion dans les pores avec des groupements silanols plus nombreux ^[11].

En comparant des systèmes identiques (pH = 4, 20 mM, SBA-GSH), l'ordre d'affinité pour le matériau SBA-GSH serait le suivant : Pb(II) > Cu(II) > Cd(II). Ces résultats sont en accord avec les isothermes d'adsorption bimétalliques ainsi que les tests de sélectivité au cours desquels le Pb(II) présente la capacité d'adsorption la plus élevée, devant le cuivre et le cadmium dans ces conditions.

Dans ce paragraphe, seules les valeurs d'enthalpie ont été considérées. En effet, pour déterminer les autres paramètres thermodynamiques, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs, l'utilisation de modèles simples et peu adaptés à la complexité du système est nécessaire. Ainsi, ces deux grandeurs ne seront alors pas calculées.

5.7. Étude thermodynamique des interactions liées à l'adsorption en milieu bi-élémentaire

5.7.1. Thermogrammes

La figure 5.8 présente les thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption de mélanges bimétalliques CdPb et CuPb sur le matériau SBA-GSH.

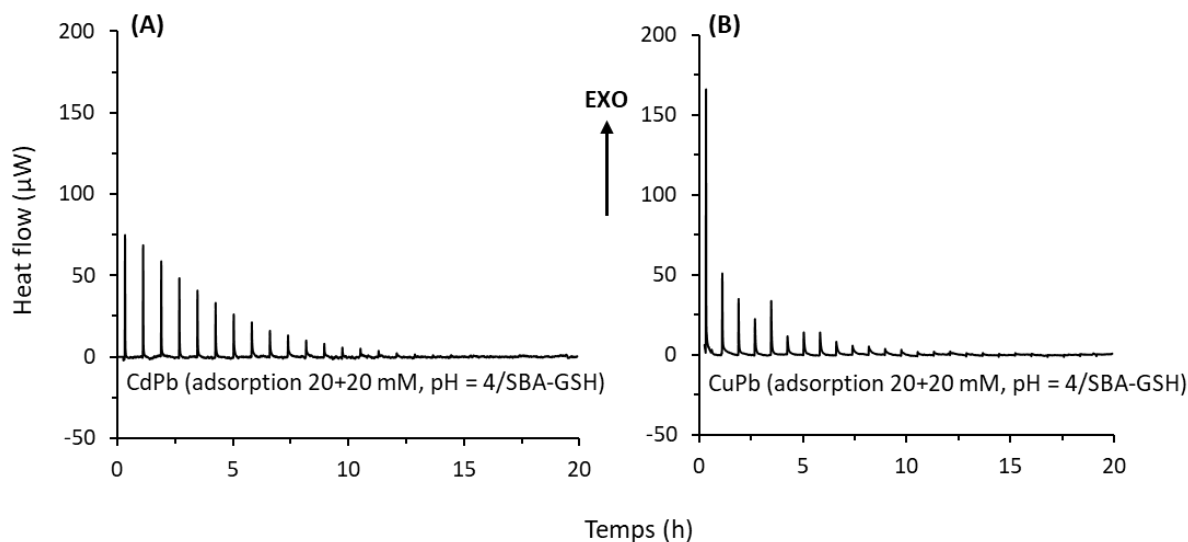


Figure 5.8 : Thermogrammes obtenus lors des expériences d'adsorption des mélanges bimétalliques CdPb (A) et CuPb (B) sur le matériau SBA-GSH (25°C ; 25 injections de 10 µL ; étude bi-élémentaire ; milieu 0,1 M NaNO₃ ; ampoule en verre avec 10 g.L⁻¹ de SBA-GSH). Les deux thermogrammes sont représentés en respectant la même échelle. EXO définit l'orientation de la contribution exothermique

Pour les deux systèmes, l'adsorption est un phénomène exothermique d'allure similaire au système Pb-SBA-GSH mono-élémentaire (Figure 5.5 A) avec pour le système CuPb la présence d'un premier pic beaucoup plus intense que les autres, caractéristique du système Cu-SBA-GSH 20 mM (Figure 5.5 D). Les pics sont plus larges, avec un retour plus lent vers la ligne de base que dans les systèmes mono-élémentaires ou le système CdPb, ce qui suggère une cinétique plus lente.

5.7.2. Détermination des effets de compétition

Les enthalpies cumulées de « déplacement » sont calculées et représentées sur la figure 5.9 en fonction de la quantité adsorbée totale des deux métaux. En système bi-élémentaire, l'effet thermique observé par calorimétrie ne provient pas seulement de l'affinité des cations pour la surface de la silice, mais peut aussi inclure des interactions entre les cations eux-mêmes ou avec l'eau ou NaNO₃, à la fois en solution mais aussi dans la région interfaciale ^[13].

Les enthalpies obtenues sont comparées aux systèmes dits « idéaux », c'est-à-dire à la somme des contributions individuelles de chaque métal, calculées à partir des données obtenues dans les systèmes mono-élémentaires. La règle d'additivité est utilisée pour déterminer les effets de compétition ^[13].

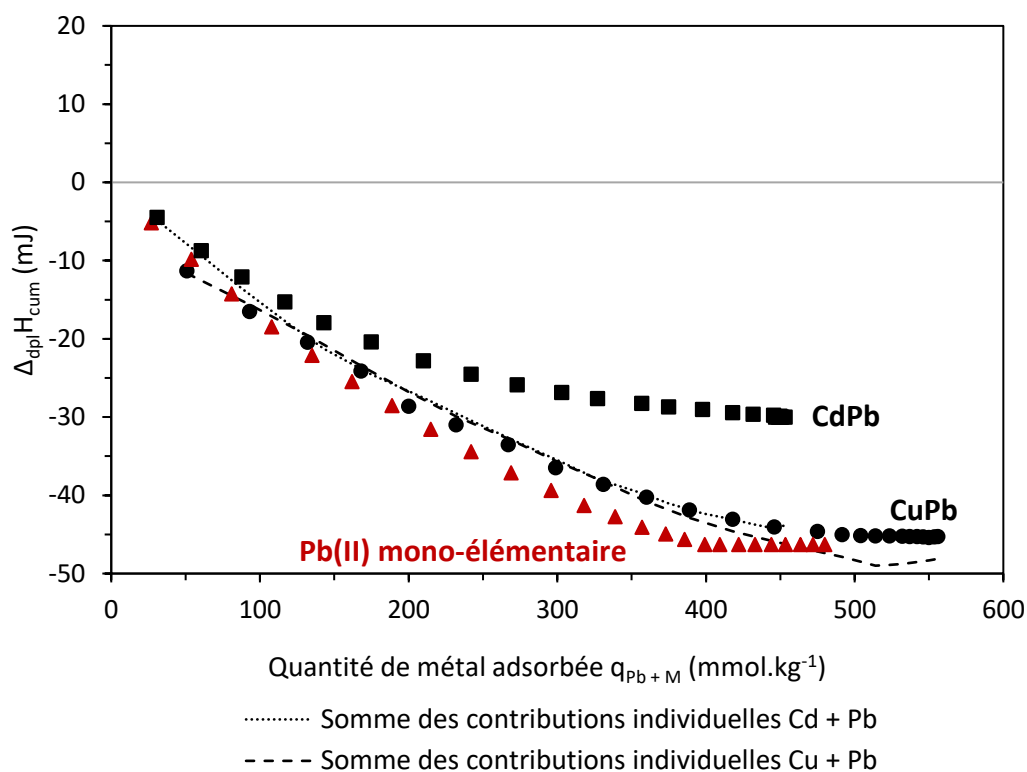


Figure 5.9 : Variations de l'enthalpie cumulée de l'adsorption de mélanges CdPb et CuPb sur SBA-GSH corrigées de l'effet de dilution et comparaison aux systèmes « idéaux » ($C_0 = 20$ mM par métal ; 25°C ; 25 injections de 10 μ L ; étude bi-élémentaire ; milieu 0,1 M NaNO₃ ; ampoule en verre avec 10 g.L⁻¹ de matériau ; pH = 4). Les données du Pb(II) mono-élémentaires sont reprises de la figure 5.8 à des fins de comparaison

Dans le cas du système CuPb, la courbe du système « idéal » et celle constituée des points expérimentaux sont similaires jusqu'à des capacités d'environ 400 mmol.kg⁻¹. L'adsorption de Cu(II) et Pb(II) se fait alors sur des sites différents dans cette zone. Au-delà, quand le plateau est atteint, des déviations de 6 à 8% par rapport au système « idéal » sont observées. Ces différences ne sont pas significatives puisqu'au niveau des plateaux, des erreurs allant jusqu'à 10% ont été relevées sur différentes expériences du même système.

Pour le système CdPb, les différences entre le système « idéal » et les valeurs expérimentales sont beaucoup plus importantes. Elles varient de 8% sur les premières injections jusqu'à 32% au niveau du plateau. Ces données montrent que, pour les faibles quantités de Cd(II) adsorbées (Figure 4.15 – paragraphe 4.4.3), une compétition est présente entre les deux éléments qui s'adsorbent sur les mêmes sites.

Les hypothèses émises lors de l'étude des isothermes d'adsorption en milieu bi-élémentaire (compétition entre Cd(II) et Pb(II) et adsorption sur différents sites pour Cu(II) et Pb(II)) sont donc vérifiées.

En milieu homogène (GSH libre), les études des complexes Cd(II)-GSH et Pb(II)-GSH de Alberich *et al.* (2007) et Díaz-Cruz *et al.* (1997) mentionnées dans le chapitre IV avaient mis

en évidence des complexes similaires pour Cd(II)-GSH et Pb(II)-GSH ce qui pourrait également être le cas avec la silice greffée (SBA-GSH) ^[3-5]. Krężel *et al.* (1999) ont mentionné une structure différente pour le complexe Cu(II)-GSH ^[8]. Ces résultats correspondent tout à fait aux conclusions de cette étude par ITC. Ces données correspondent également à ce qui est dicté par la théorie HSAB avec Cd(II) et Pb(II) ions mous et Cu(II) intermédiaire ^[15].

5.8. Conclusions du chapitre V

Le travail réalisé dans ce chapitre a tout d'abord permis de développer une méthode analytique adaptée à l'étude de l'adsorption de trois ions métalliques (Cd(II), Cu(II) et Zn(II)) sur le matériau SBA-GSH par titrage calorimétrique isotherme. Ces études calorimétriques ont permis l'obtention d'informations sur les phénomènes impliqués dans l'adsorption : des contributions majoritairement chimiques pour Cu(II) et Pb(II) et physiques pour Cd(II). Pour ces deux premiers composés, les résultats correspondent aux observations faites à partir des données de caractérisation du chapitre IV qui avaient mis en évidence des interactions avec les groupements thiols et/ou carboxyliques du matériau. Pour le Cd(II), la correspondance est plus délicate entre le signal endothermique obtenu par ITC et les interactions CdO et CdS mises en évidence dans le chapitre IV.

Par ITC, la détermination d'effets de compétition entre éléments est simple et possible, par comparaison entre un système bi-élémentaire expérimental (adsorption d'un mélange de deux éléments) et un système bi-élémentaire « idéal » (somme des résultats obtenus individuellement pour chaque élément dans les systèmes mono-élémentaires). En utilisant cette méthode, il a pu être mis en évidence que Pb(II) et Cu(II) s'adsorbent sur des sites différents et que Pb(II) et Cd(II) (pour les faibles quantités adsorbées), s'adsorbent sur des sites identiques. Ces résultats, tant pour les systèmes mono-élémentaires que bi-élémentaires illustrent bien, thermodynamiquement, les résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption.

Même si le mécanisme d'adsorption exact n'est pas élucidé, l'ITC permet d'obtenir de nombreuses informations sur les contributions aux phénomènes d'adsorption, par exemple en éliminant certaines hypothèses ou en renforçant d'autres. La corrélation des données d'ITC avec les études en « batch » et les caractérisations du chapitre IV permet d'obtenir une bonne description du système incluant des études thermodynamiques fiables, non basées sur des relations empiriques.

5.9. Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; Vacca, A. Hyperquad Simulation and Speciation (HySS): A Utility Program for the Investigation of Equilibria Involving Soluble and Partially Soluble Species. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 184 (1), 311–318.
- [2] Zajac, J. J. Calorimetry at the Solid–Liquid Interface. In *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*; Auroux, A., Ed.; Springer Series in Materials Science; Springer: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 197–270.
- [3] Alberich, A.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Multivariate Curve Resolution Applied to the Simultaneous Analysis of Electrochemical and Spectroscopic Data: Study of the Cd(II)/Glutathione-

- Fragment System by Voltammetry and Circular Dichroism Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 584 (2), 403–409.
- [4] Alberich, A.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Soft Modelling for the Resolution of Highly Overlapped Voltammetric Peaks: Application to Some Pb-Phytochelatin Systems. *Talanta*, **2007**, 71 (1), 344–352.
 - [5] Díaz-Cruz, M. S.; Mendieta, J.; Tauler, R.; Esteban, M. Cadmium-Binding Properties of Glutathione: A Chemometrical Analysis of Voltammetric Data. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1997**, 66 (1), 29–36.
 - [6] Chekmeneva, E.; Prohens, R.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Thermodynamics of Cd²⁺ and Zn²⁺ Binding by the Phytochelatin (γ-Glu-Cys)₄-Gly and Its Precursor Glutathione. *Analytical Biochemistry*, **2008**, 375 (1), 82–89.
 - [7] Yang, F.; Zhang, S.; Sun, Y.; Cheng, K.; Li, J.; Tsang, D. C. W. Fabrication and Characterization of Hydrophilic Corn Stalk Biochar-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron Composites for Efficient Metal Removal. *Bioresource Technology*, **2018**, 265, 490–497.
 - [8] Krężel, A.; Bal, W. Coordination Chemistry of Glutathione. *Acta Biochimica Polonica*, **1999**, 46, 567–580.
 - [9] Jacquart, A.; Brayner, R.; El Hage Chahine, J.-M.; Ha-Duong, N.-T. Cd²⁺ and Pb²⁺ Complexation by Glutathione and the Phytochelatins. *Chemico-Biological Interactions*, **2017**, 267, 2–10.
 - [10] Li, X.; Zhang, J.; Gu, H. Study on the Adsorption Mechanism of DNA with Mesoporous Silica Nanoparticles in Aqueous Solution. *Langmuir*, **2012**, 28 (5), 2827–2834.
 - [11] Prelot, B.; Lantenois, S.; Charbonnel, M.-C.; Marchandau, F.; Douillard, J. M.; Zajac, J. What Are the Main Contributions to the Total Enthalpy of Displacement Accompanying the Adsorption of Some Multivalent Metals at the Silica–Electrolyte Interface? *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, 396, 205–209.
 - [12] Marcus, Y. A Simple Empirical Model Describing the Thermodynamics of Hydration of Ions of Widely Varying Charges, Sizes, and Shapes. *Biophysical Chemistry*, **1994**, 51 (2), 111–127.
 - [13] Prelot, B.; Araïssi, M.; Gras, P.; Marchandau, F.; Zajac, J. Contribution of Calorimetry to the Understanding of Competitive Adsorption of Calcium, Strontium, Barium, and Cadmium onto 4A Type Zeolite from Two-Metal Aqueous Solutions. *Thermochimica Acta*, **2018**, 664, 39–47.
 - [14] Sahai, N. Estimating Adsorption Enthalpies and Affinity Sequences of Monovalent Electrolyte Ions on Oxide Surfaces in Aqueous Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64 (21), 3629–3641.
 - [15] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85 (22), 3533–3539.

Chapitre VI – Mise en forme de l'adsorbant et adsorption dynamique

Le matériau SBA-GSH décrit dans le chapitre IV a un inconvénient majeur : il se présente sous forme de poudre micrométrique. Ceci peut entraîner des problèmes de colmatage lors d'une utilisation en continu dans une colonne pression et occasionnera des pertes de charge trop importantes. Pour remédier à ce problème, le matériau doit être mis en forme. Ce sont les billes de biopolymère qui ont été retenues pour cette étude. L'alginate, l'amidon, la carboxyméthylcellulose (CMC) et l'alcool polyvinylique (PVA) ont été sélectionnés. Des billes contenant différentes proportions de SBA-GSH ont été préparées avec ces quatre polymères. Et celles dont les propriétés d'adsorption et la sélectivité sont les plus proches de résultats obtenues avec la poudre de SBA-GSH, tout en restant stables en solution aqueuse, seront étudiées en colonne. Cette étude se déroulera en plusieurs étapes.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration des billes et à la sélection des billes les plus adaptées à l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II). Ensuite, des études en « batch » sur les billes sélectionnées seront réalisées avant de les utiliser en colonne. Pour l'étude en continu, les conditions expérimentales adaptées, notamment les débits à utiliser, seront tout d'abord déterminées. Ensuite, des cycles d'adsorption/désorption de Cd(II) seront effectués avant d'étudier les propriétés d'adsorption du système choisi avec une solution contenant les trois ions métalliques.

6.1. Élaboration du matériau hybride biopolymère-SBA-GSH

6.1.1. Nomenclature

Dans un but de simplification, les billes seront dénommées en utilisant l'abréviation du polymère utilisé : ALG pour l'alginate, AMD pour l'amidon, CMC pour la carboxyméthylcellulose et PVA pour l'alcool polyvinylique, suivi de la composition de ce dernier (en pourcentage massique de polymère dans le cas des billes sans silice) ou de la teneur de SBA-GSH contenue dans la bille (en pourcentage massique) et, le cas échéant, du cation de gélification. En l'absence de mention, le cation de gélification est le cation calcium. Les tableaux 6.1 et 6.2 résument l'ensemble des billes synthétisées, à partir de biopolymères seuls (tableau 6.1) puis les matériaux hybrides contenant la silice (tableau 6.2) et le nom qui leur est donné dans ce chapitre.

Tableau 6.1 : Nomenclature des billes ne contenant pas de SBA-GSH

| Billes sans SBA-GSH | | |
|----------------------------|---|--|
| Nom | Description des billes | Milieu de gélification (% massique) |
| ALG 2% | Billes alginate 2% | CaCl ₂ 4% |
| ALG 2% - Ba | Billes alginate 2% | BaCl ₂ 9% |
| ALG 2,5% + AMD 2,5% | Billes alginate 2,5% + amidon 2,5% | CaCl ₂ 4% |
| ALG 2% + AMD 2% | Billes alginate 2% + amidon 2% | CaCl ₂ 4% |
| ALG 1% + AMD 1% | Billes alginate 1% + amidon 1% | CaCl ₂ 4% |
| ALG 1% + CMC 1% - Al | Billes alginate 1% + CMC 1% | AlCl ₃ 1 M |
| ALG 1% + CMC 1% | Billes alginate 1% + CMC 1% | CaCl ₂ 4% |
| CMC 2% enrobées ALG | Billes de CMC 2% enrobées dans l'alginate | CaCl ₂ 4% + ALG 0,4% |
| CMC 2% - Al | Billes CMC 2% | 0,2 M AlCl ₃ |
| CMC 2% - Fe | Billes CMC 2% | 0,2 M FeCl ₃ |
| PVA 1,8% + ALG 0,7% | Billes PVA 1,8% + alginate 0,7% | CaCl ₂ 2% + acide borique 4% |
| PVA 8% + ALG 1% | Billes + PVA 8% + alginate 1% | CaCl ₂ 2% + acide borique 4% |

Tableau 6.2 : Nomenclature des billes contenant SBA-GSH

| Billes avec SBA-GSH | | |
|--------------------------------|---|--|
| Nom | Description des billes | Milieu de gélification (% massique) |
| ALG + 75% SBA-GSH | Billes alginate 2% + 75% SBA-GSH | CaCl ₂ 4% |
| ALG + 75% SBA-GSH-Ba | Billes alginate 2% + 75% SBA-GSH | BaCl ₂ 9% |
| ALG + 85% SBA-GSH | Billes alginate 2% + 85% SBA-GSH | CaCl ₂ 4% |
| ALG + AMD + 80% SBA-GSH | Billes alginate 1% + amidon 1% + 80% SBA-GSH | CaCl ₂ 4% |
| PVA + ALG + 75% SBA-GSH | Billes alginate 0,7% + PVA 1,8% + 75% SBA-GSH | CaCl ₂ 2% + acide borique 4% |
| ALG + CMC + 80% SBA-GSH | Billes alginate 1% + CMC 1% + 80% SBA-GSH | CaCl ₂ 4% |
| CMC + 56% SBA-GSH enrobées ALG | Billes CMC 2% + 56% SBA-GSH avec une enveloppe d'alginate | CaCl ₂ 4% + ALG 0,4% |

6.1.2. Comparaison des billes sèches et humides

En présence de billes de biopolymères, deux modalités peuvent être rencontrées : utiliser les billes sous forme sèche, les billes sont alors séchées à l'air jusqu'à masse constante, ou sous forme humide et dans ce cas, les billes doivent être stockées à 4°C dans l'eau ultrapure.

Pour comparer les performances des billes humides et sèches, la cinétique et la capacité d'adsorption d'une solution de Cd(II) 6,5 mM par des billes d'alginate 2% (Ca) contenant ou non 85% de SBA-GSH seront suivies.

La figure 6.1 présente l'évolution des capacités d'adsorption de Cd(II) par les billes ALG 2% ou ALG + 85% SBA-GSH en fonction du temps. Pour les billes ALG 2%, la cinétique est plus lente dans le cas de billes sèches : 5 heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Ce temps se réduit à 1 heure dans le cas des billes ALG 2% humides et des billes ALG + 85% SBA-GSH humides et sèches. Pour comparaison, avec les billes sèches, 56% de l'adsorption totale est atteint en 20 minutes alors qu'avec les billes humides 90% de l'adsorption totale est atteint dans ce même temps. Outre la cinétique favorable, les billes humides présentent également des capacités d'adsorption de Cd(II) plus élevées. Cette différence de capacité est d'autant plus importante pour les billes contenant SBA-GSH pour lesquelles la capacité des billes sèches est inférieure de presque 50% à la capacité des billes humides. Ceci peut s'expliquer par la perte de structure interne de la bille dont la taille diminue fortement lors du séchage ^[1, 2]. Les billes humides seront donc utilisées pour la suite des études.

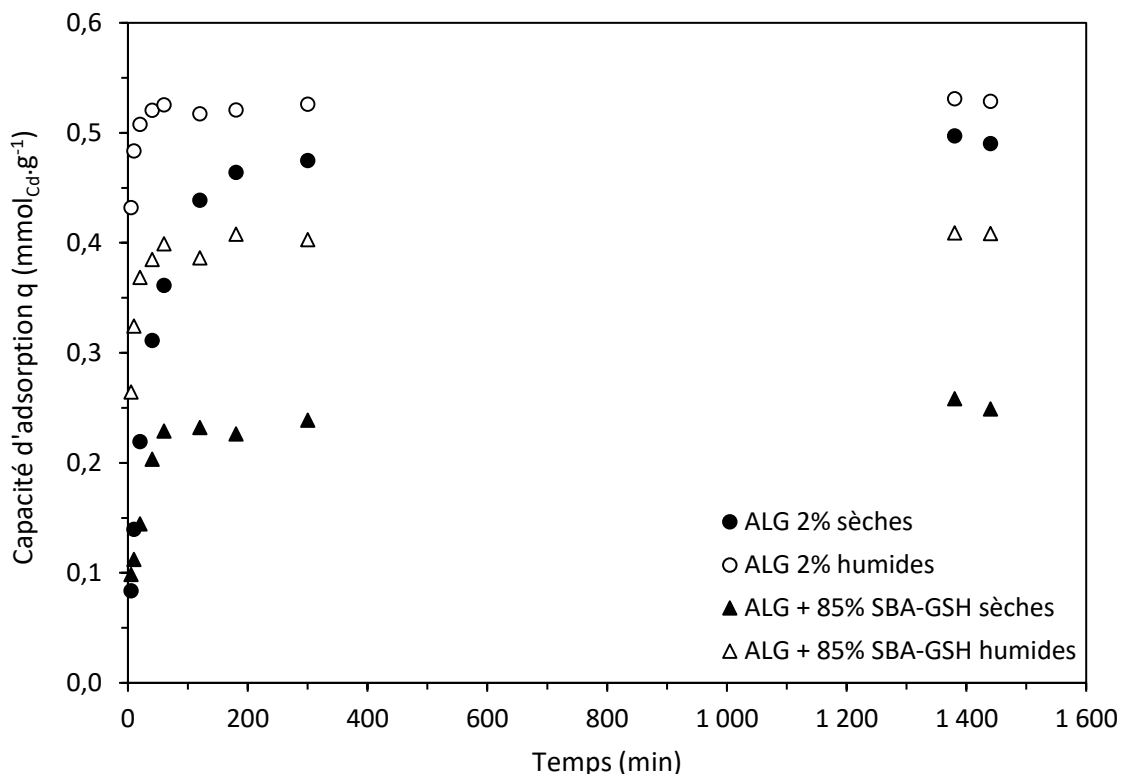


Figure 6.1 : Cinétiques d'adsorption de Cd(II) par des billes ALG 2% et ALG + 85% SBA-GSH humides et sèches ($C_0 = 8,0 \pm 0,5 \text{ mM}_{\text{Cd}}$; billes sèches ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) ou billes humides ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ équivalent billes sèches) ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 6,7$). Erreur expérimentale : $\leq 5\%$

6.1.3. Billes de biopolymères sans silice : description

Pour leur utilisation en colonne, les billes doivent être produites en grande quantité. Leur synthèse doit donc rester simple, en un minimum d'étapes en s'affranchissant, si possible, de solutions de polymères à haute viscosité pouvant être plus délicates à utiliser. L'ensemble des billes de biopolymère synthétisées sans silice est listé dans le tableau 6.1. Celles-ci ne présentent pas toutes la même allure, ni la même facilité de synthèse. Le tableau 6.3 présente l'ensemble de ces billes, leur allure et quelques informations qualitatives sur leur aspect, leur résistance et leur facilité de synthèse (signe « - » pour les plus fastidieuses à synthétiser, signe « + » pour les plus simples et le symbole « = » représente le niveau intermédiaire) afin de déterminer quel système correspond le mieux aux critères de simplicité, nombre d'étapes et viscosité, énoncés précédemment. Les billes d'alginate sont synthétisées dans deux bains gélifiants différents. En effet, si le calcium est l'un des ions divalents les plus répandus pour la synthèse de billes d'alginate, ces billes peuvent, dans certaines conditions expérimentales, présenter une diminution de taille (phénomène de contraction). Un bain de gélification contenant du baryum pourrait être une alternative car ce cation présente une plus forte affinité pour les groupements carboxyliques de l'alginate et spécifiquement pour les groupements G responsables de la gélification en présence d'ions divalents. Les billes obtenues en présence de baryum seraient donc plus stables (moins d'échange d'ions possibles) et plus rondes que des billes gélifiées dans le calcium, mais avec comme conséquence une réduction de la perméabilité (l'alginate est plus

concentré car la bille est plus resserrée sur elle-même) ^[3-5]. Pour une utilisation en colonne, il sera intéressant de comparer les performances des deux agents gélifiants.

Tableau 6.3 : Caractéristiques qualitatives des billes ne contenant pas de SBA-GSH


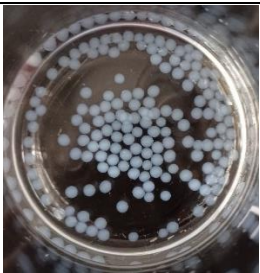






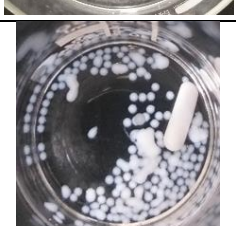

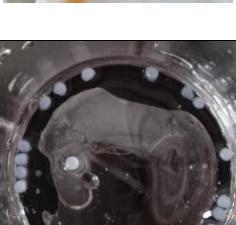

| Billes | Photo | Forme | Tenue | Facilité de mise en forme | Autres remarques |
|---------------------|---|---------|-------|---------------------------|--|
| ALG 2% |  | Sphères | Oui | + | Aucune |
| ALG 2% - Ba |  | Sphères | Oui | + | Aucune |
| ALG 2,5% + AMD 2,5% |  | Sphères | Oui | - | Développement rapide (quelques semaines) de moisissures, dissolution de l'amidon difficile |
| ALG 2% + AMD 2% |  | Sphères | Oui | - | |
| ALG 1% + AMD 1% |  | Sphères | Oui | - | |

Tableau 6.3 (suite)

| | | | | | |
|----------------------------|---|--|---|---|--|
| ALG 1% + CMC 1% - Al |  | Sphères moins régulières qu'avec CaCl ₂ | Plus friables qu'avec CaCl ₂ | + | Aucune |
| ALG 1% + CMC 1% |  | Sphères | Oui | + | Aucune |
| CMC 2% enrobées ALG |  | Sphères entourées d'une couche d'alginate | Se cassent facilement | - | Intérieur liquide (gélification externe) |
| CMC 2% - Al |  | Sphères | Friables | + | Fort rétrécissement lors de la gélification |
| CMC 2% - Fe |  | Ovoïdes | Friables | + | Relargage de Fe(III) lors de la mise en contact avec les solutions d'ions métalliques |
| PVA 1,8% + ALG 0,7% |  | Sphères | Moins résistantes que l'alginate seul | = | Aucune |
| PVA 8% + ALG 1% |  | Ovoïdes | Moins résistantes que l'alginate seul | = | Aucune |

Certaines billes sont plus sphériques tandis que d'autres présentent des formes moins régulières, par exemple ovoïdes et moins adaptées à la mise en colonne. De même, certaines billes sont plus résistantes que d'autres au stockage ou à la contrainte mécanique de l'agitation. Certaines billes ont montré dès leur élaboration qu'elles n'étaient pas adaptées à cette étude. Il s'agit notamment des billes de CMC pure (CMC 2% - Al et CMC 2% - Fe), très friables. Si les capacités d'adsorption sont le principal paramètre orientant le choix du polymère, les propriétés décrites dans le tableau 6.3 sont également à considérer dans le cadre d'une utilisation à grande échelle.

6.1.4. Adsorption de Cd(II) et Pb(II) et sélectivité des billes sans SBA-GSH

L'objectif est d'élaborer un matériau résistant à des tests en colonne et présentant de bonnes capacités d'adsorption et la meilleure sélectivité possible. Pour sélectionner les polymères adaptés à la mise en forme de SBA-GSH et restreindre le nombre de billes considérées, les performances des billes synthétisées sans silice seront tout d'abord étudiées. Cette étude se focalisera sur la comparaison des capacités d'adsorption d'une solution de référence de Cd(II) 4,5 mM.

La figure 6.2 présente les résultats des tests d'adsorption. Les billes présentant les capacités d'adsorption les plus faibles sont celles qui, en présence de SBA-GSH, ne vont pas contribuer fortement à l'adsorption, conservant ainsi la sélectivité amenée par SBA-GSH. Les billes ALG 2% possèdent la capacité d'adsorption de Cd(II) la plus élevée avec $0,37 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$ alors que les billes CMC 2% enrobées ALG, PVA 8% + ALG 1%, ALG 1% + AMD 1% et ALG 1% + CMC 1% ont des capacités comprises entre 0,11 et $0,17 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$. Trois paramètres semblent influencer ici les capacités d'adsorption : la teneur en polymère (dont l'alginate), le cation de gélification et la présence ou non de PVA. En effet, d'après la figure 6.2, l'augmentation de la teneur en alginate dans la bille se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption de Cd(II), comme le montre le système ALG + AMD. En faisant varier le cation de gélification, par exemple Ca^{2+} et Ba^{2+} pour l'alginate ou Fe^{3+} et Al^{3+} pour la CMC, la capacité d'adsorption varie également, témoin des différentes affinités de chaque ion métallique pour les groupements G formant les « boîtes à œuf ». Enfin, il est constaté qu'en augmentant la teneur en PVA, la capacité d'adsorption de la bille diminue, preuve d'une plus faible perméabilité de la bille contenant du PVA, de structure plus dense, limitant la diffusion des ions métalliques [6-8].

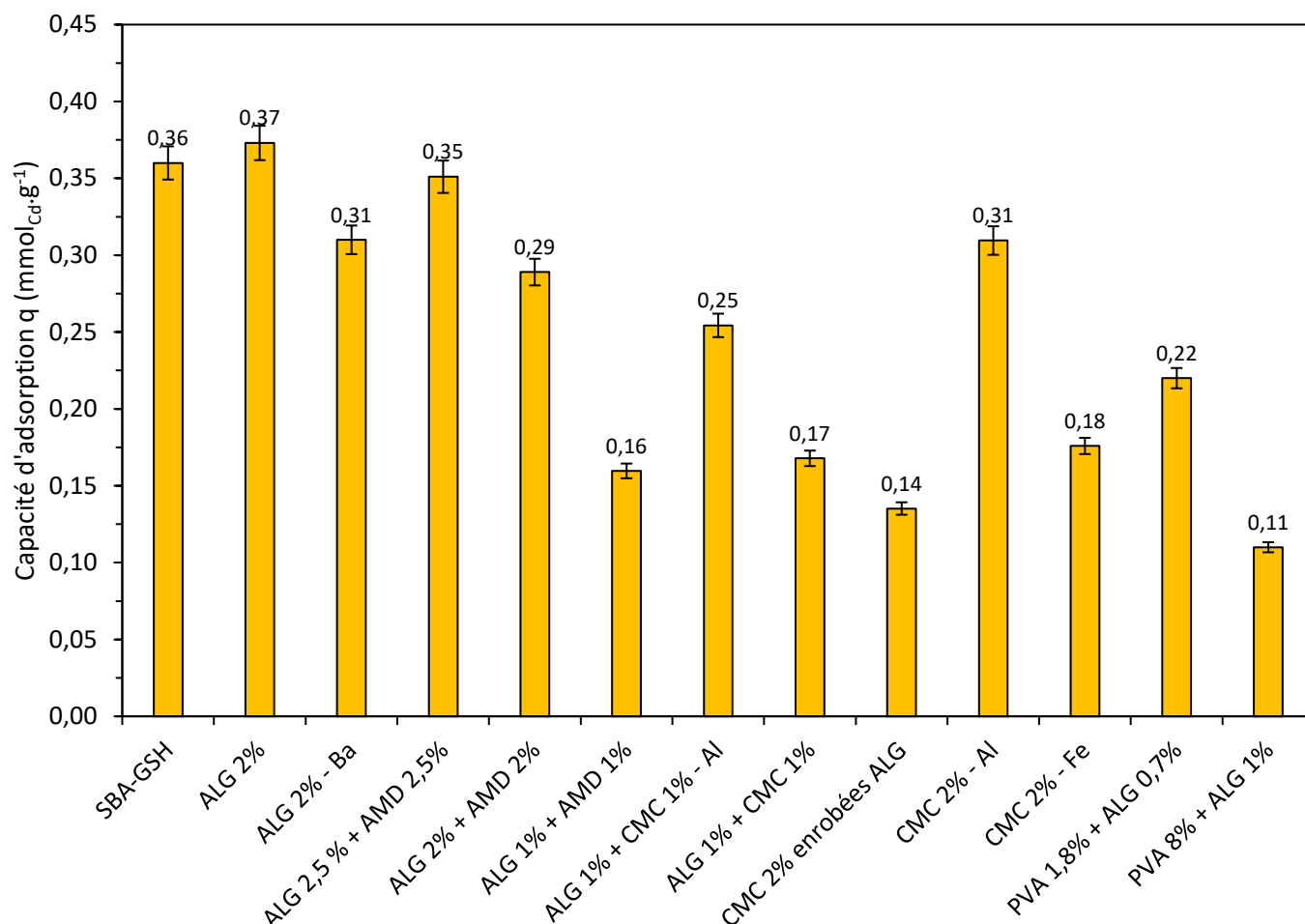


Figure 6.2 : Capacités d'adsorption de Cd(II) par différentes billes sans SBA-GSH et comparaison avec SBA-GSH ($C_0 = 4,5 \text{ mM}_{\text{Cd}}$; billes humides (10 g.L^{-1} équivalent billes sèches) ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 6,7$)

Au vu des capacités d'adsorption présentées, conserver des systèmes comme les billes ALG + AMD de teneur supérieure ou égale à 2% d'alginate ne présente que peu d'intérêt par rapport au système ALG 2% seul. La mise en forme parfois difficile appuie aussi cette décision. Pour les autres billes deux choix sont possibles : (i) garder les systèmes présentant les meilleures capacités d'adsorption de Cd(II) pour obtenir une bille hybride biopolymère silice présentant les capacités d'adsorption les plus élevées possibles au risque de perdre la sélectivité ou (ii) sélectionner les systèmes présentant les plus faibles capacités d'adsorption pour essayer de conserver au maximum les propriétés de SBA-GSH et notamment sa sélectivité. Ces deux options seront considérées et les systèmes suivants seront étudiés en présence de SBA-GSH :

- ALG 2% - Ba et ALG 2%
- ALG 1% + AMD 1%
- ALG 1% + CMC 1%
- PVA 1,8% + ALG 0,7%
- CMC 2% enrobées ALG

6.1.5. Élaboration de billes contenant SBA-GSH

Des billes utilisant les systèmes précédemment sélectionnés et contenant différentes teneurs en SBA-GSH ont été élaborées. Elles comportent des teneurs variables en SBA-GSH comprises entre 75 et 85%, sauf pour les billes enrobées pour lesquelles le protocole de synthèse est différent et qui ne peuvent pas accueillir autant de silice.

Le tableau 6.4 regroupe l'ensemble des informations qualitatives sur ces billes (concernant leur synthèse, le signe « - » désigne les plus fastidieuses à synthétiser, le signe « + » les plus simples et le symbole « = » représente le niveau intermédiaire).

Tableau 6.4 : Caractéristiques qualitatives des billes hybrides biopolymère-SBA-GSH








| Billes | Photo | Forme | Tenue lors de l'utilisation | Facilité de mise en forme | Autres remarques |
|-------------------------|---|---------|-----------------------------|---------------------------|---|
| ALG + 75% SBA-GSH |  | Sphères | Oui | + | - |
| ALG + 75% SBA-GSH-Ba |  | Sphères | Oui | + | - |
| ALG + 85% SBA-GSH |  | Sphères | Oui | + | Colmatage possible des tubulures de la pompe |
| ALG + AMD + 80% SBA-GSH |  | Cornues | Moins que l'alginate seul | - | Stockage difficile (moisissures en quelques semaines) |

Tableau 6.4 (suite)

| | | | | | |
|---|--|---|------------------------------------|---|--|
| PVA+ ALG + 75% SBA-GSH |  | Cornues | Pertes de silice sous agitation | = | Pertes de silice lors de la gélification (agitation magnétique) |
| ALG + CMC + 80% SBA- GSH |  | Sphères | Oui | + | - |
| CMC + 56% SBA- GSH enrobées ALG |  | Sphères peu régulières (couche d'alginate autour de la silice) | Se cassent facilement | - | Si les billes décantent (avec le poids de la silice), l'enrobage d'alginate est discontinu par contact avec le fond du cristallisateur |

D'autres billes contenant une quantité inférieure à 75% de silice pourront éventuellement être synthétisées, au cas par cas, s'il y a une nécessité d'étudier l'influence de la présence d'alginate sur certaines propriétés, par exemple sur la sélectivité.

En présence de SBA-GSH, les billes n'ont plus la même allure, la même facilité de synthèse ni la même résistance qu'en l'absence de silice. La teneur en SBA-GSH qu'il est possible d'introduire dans le matériau hybride dépend de chaque système, notamment pour les billes enrobées dans lequel la mise en forme est compromise au-delà de 56% de silice. Ainsi, d'après les propriétés du tableau 6.4, seules les billes ALG + 75% SBA-GSH et ALG + 75% SBA-GSH-Ba, ALG + 85% SBA-GSH et ALG + CMC + 80% SBA-GSH peuvent prétendre être utilisées en flux continu.

6.1.6. Adsorption de Cd(II) et Pb(II) et sélectivité avec les billes contenant SBA-GSH

Pour déterminer quelle bille sera la plus adaptée à l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) pour une utilisation en continu, l'ensemble des billes élaborées et présentées dans le paragraphe 6.1.5 sont testées. Une solution de référence de Cd(II) 4,5 mM, de Pb(II) 4,5 mM et deux mélanges CdPb et CuPb contenant 4,5 mM de chaque élément pour l'étude de la sélectivité ont été utilisées. Les résultats obtenus seront comparés à ceux de SBA-GSH présentés dans le chapitre IV.

Adsorption de Cd(II) et Pb(II)

La figure 6.3 présente les résultats des tests d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par les différentes billes. Pour toutes ces billes, une perte de capacité par rapport à la SBA-GSH en poudre est observée et a été attendue car contrairement à la poudre avec laquelle la surface de contact est importante, la silice est maintenant emprisonnée dans la bille et certains sites deviennent alors moins accessibles ^[1]. Les billes contenant du PVA sont celles présentant les capacités d'adsorption les plus faibles : 0,10 mmol_{Cd}.g⁻¹ et 0,15 mmol_{Pb}.g⁻¹. La présence de SBA-GSH n'améliore pas les capacités d'adsorption de Cd(II) et Pb(II), ce qui peut être expliqué par la présence de PVA qui rend l'accès à la silice plus difficile qu'en présence d'alginate seul. Pour les autres billes, les pertes de capacités d'adsorption sont plus importantes pour Cd(II) (35-80%) que pour Pb(II) (5-25% hors PVA). Ceci peut être expliqué par la présence d'interactions physiques dans le mécanisme d'adsorption (comme déterminé par ITC dans le chapitre V). En effet, la surface de contact de la silice se voit fortement diminuée au sein des billes par formation d'agrégats de silice. Le contact direct entre la solution d'ions métalliques et SBA-GSH ne se fait donc plus avec des particules mais avec des agrégats, ce qui réduit alors fortement la surface de contact. Pour les deux métaux, les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues avec les systèmes ne contenant que de l'alginate ou le mélange alginate + CMC (en présence de Ca). Pour le système hybride à base uniquement d'alginate, les billes de teneur 75% en SBA-GSH présentent de meilleures performances que les billes à 85%. La plus faible quantité de silice, moins agglomérée favoriserait alors la diffusion, le contact et l'adsorption de l'ion au sein de la bille. C'est ce qui avait été observé par Mohammadi *et al.* (2020) lors d'une étude des capacités d'adsorption de Eu(III) ^[1] Le cation de gélification a également une grande influence. Les billes contenant du baryum, connu pour former des billes plus stables, adsorbent moins que leurs homologues gélifiées dans le calcium ^[3, 4]. Ceci peut être expliqué justement par cette plus grande stabilité des billes dont les groupements carboxyliques M et G, responsables de la formation de la structure de « boîte à œuf », présentent de plus grandes affinités pour le baryum, réalisant ainsi moins d'échange d'ions avec les ions de la solution à traiter ^[5]. Enfin, les autres systèmes présentent des capacités d'adsorption intermédiaires entre celles du système ALG + PVA et ALG 2%. ^[5] Finalement, ce sont les billes ALG + 75% SBA-GSH qui présentent les meilleures capacités d'adsorption avec 0,27 mmol_{Cd}.g⁻¹ et 0,43 mmol_{Pb}.g⁻¹, soit des pertes de 27% et 5% par rapport aux capacités obtenues pour Cd(II) et Pb(II) respectivement sur SBA-GSH. Une capacité d'adsorption « théorique » des billes peut être calculée à partir des capacités d'adsorption de SBA-GSH en poudre et de la bille de polymère seul proportionnellement aux teneurs respectives de chacun des constituants

de la bille ($\%_{\text{SBA-GSH}} \times q_{\text{SBA-GSH}} + \%_{\text{Polymère}} \times q_{\text{polymère}}$). L'écart entre cette capacité d'adsorption « théorique » et la capacité d'adsorption expérimentale est de 25% pour Cd(II) et 5% pour Pb(II), cette dernière valeur pouvant être considérée comme négligeable en considérant l'erreur expérimentale. L'adsorption de Pb(II) serait ainsi similaire sur les billes et sur la poudre de SBA-GSH. L'alginate compense donc les 25% de silice manquants dans la bille.

Par la suite, seuls les systèmes qui présentent les meilleurs capacités d'adsorption seront étudiés pour déterminer leur sélectivité : ALG + 75% SBA-GSH (Ba et Ca), ALG + 85% SBA-GSH, ALG + CMC + 80% SBA-GSH.

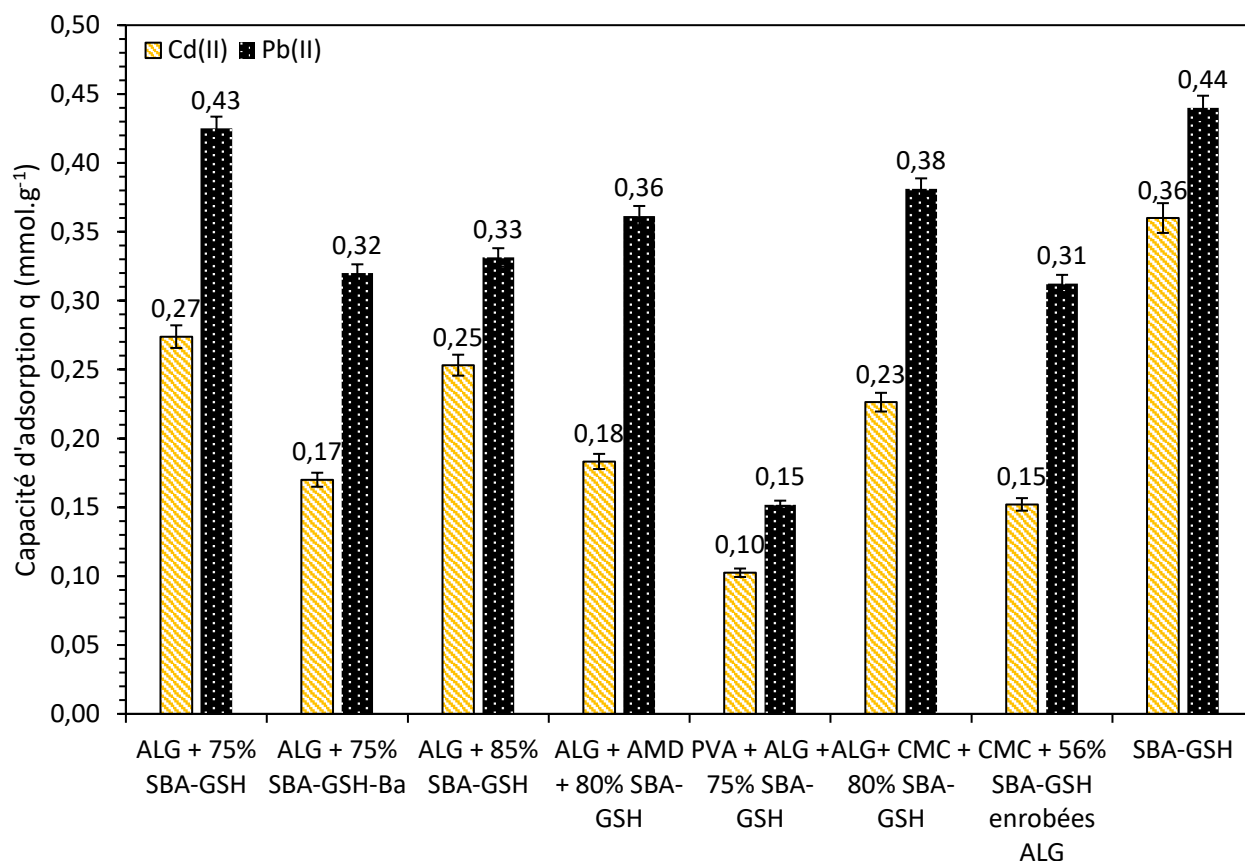


Figure 6.3 : Capacités d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par différentes billes contenant SBA-GSH et comparaison avec SBA-GSH en poudre ($C_0 = 4,5 \text{ mM}$; billes humides (10 g.L^{-1} équivalent billes sèches) ; étude mono-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 (Pb) ou 6,7 (Cd))

Sélectivité dans les mélanges CdPb et CuPb

La figure 6.4 (A et B) présente les résultats des tests d'adsorption des mélanges CdPb et CuPb par les billes.

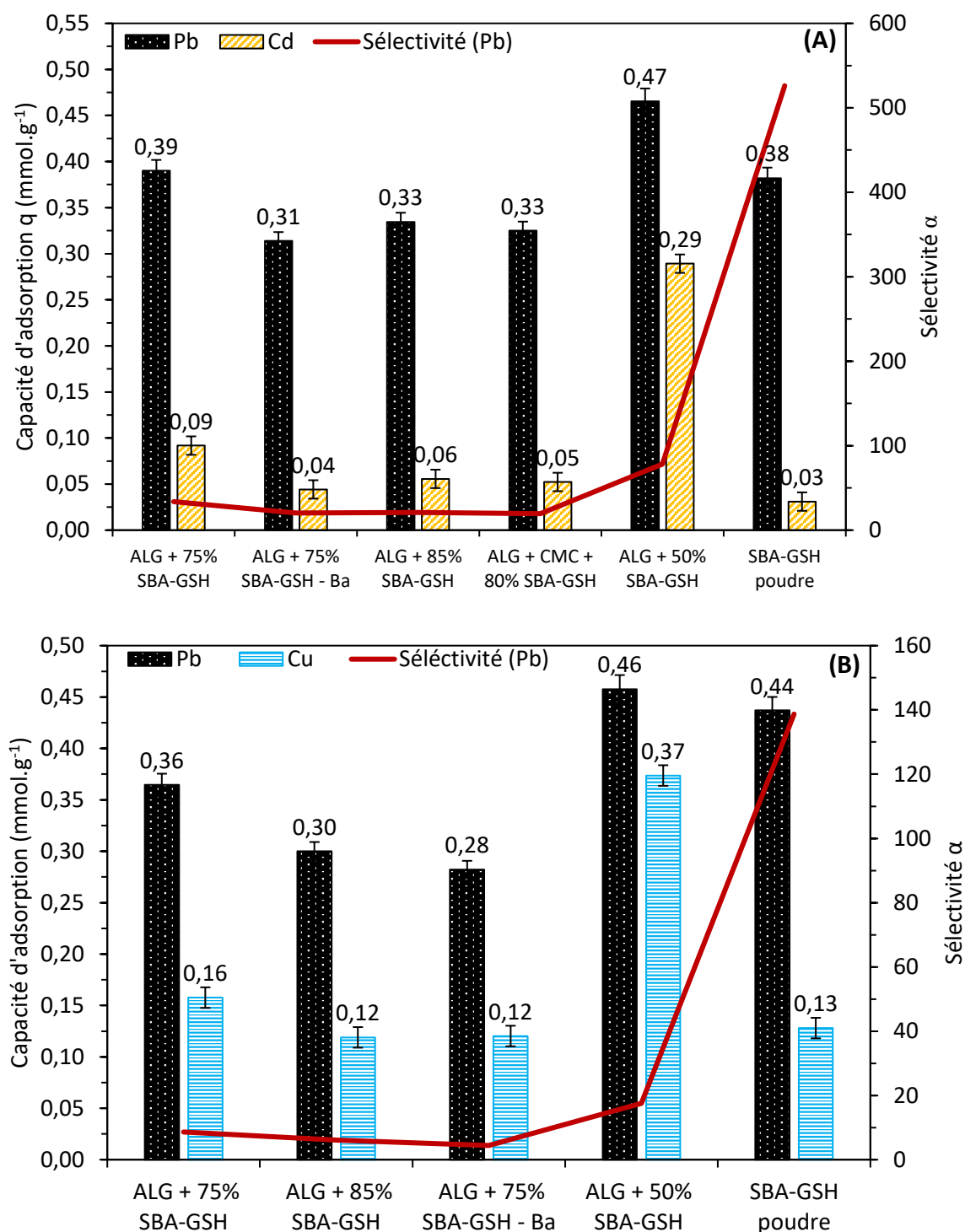


Figure 6.4 : Étude de la sélectivité entre Pb(II) et Cd(II) (A) et Cu(II) (B) dans un mélange des deux éléments avec les billes contenant SBA-GSH et comparaison avec SBA-GSH en poudre ($C_0 = 4,5$ mM par élément ; billes humides (10 g.L^{-1} équivalent billes sèches) ; étude bi-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ \text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 4$)

Sous forme de billes, le matériau perd une partie de sa sélectivité Pb(II)/Cd(II), le facteur de sélectivité α passant d'une valeur de 521 pour SBA-GSH en poudre avec le mélange CdPb à des valeurs comprises entre 20 et 80 avec les billes (Figure 6.4 A) et d'une valeur de 138 pour SBA-GSH en poudre avec le mélange CuPb à des valeurs comprises entre 4 et 20 (Figure 6.4 B). Toutefois, pour le mélange CdPb, les capacités d'adsorption de Cd(II) restent bien inférieures à celles obtenues pour Pb(II). La plus faible capacité d'adsorption de Pb(II) dans les billes impacte le paramètre de sélectivité qui est donc inférieur à la valeur obtenue pour la poudre de SBA-GSH. Il est toutefois possible d'affirmer que comme la poudre de SBA-GSH, le matériau hybride adsorbe préférentiellement le Pb(II) en présence de Cd(II). La poudre SBA-GSH présentait une plus faible sélectivité pour le plomb en présence de cuivre ($\alpha = 138$), ce résultat se retrouve également avec les billes pour lesquelles la capacité d'adsorption de Cu(II) reste globalement similaire à celle du matériau SBA-GSH en poudre.

Pour les deux mélanges en présence de billes, c'est le système ALG + 75% SBA-GSH qui présente les meilleurs résultats d'adsorption. Un point de comparaison est réalisé avec un système ALG + 50% SBA-GSH pour observer l'influence de la teneur en SBA-GSH sur la sélectivité. Diminuer la teneur en SBA-GSH à 50% a conduit à l'obtention d'un matériau présentant des capacités d'adsorption plus élevées, mais au dépens de la sélectivité entre les différents ions métalliques, tous adsorbés en quantités bien supérieures à celles adsorbées par SBA-GSH en poudre avec le même mélange, le tout conféré par la présence d'une plus grande quantité d'alginate au sein de la bille. Les propriétés de sélectivité de SBA-GSH sont donc conservées, si la teneur en SBA-GSH est suffisante au sein de la bille.

Les billes ALG + 75% SBA-GSH présentent donc les meilleures propriétés d'adsorption et de sélectivité parmi toutes les billes étudiées et seront sélectionnées pour la suite de ce travail. Ces billes, donc une coupe a été observé par MEB et est présentée dans la figure 6.5, se présentent sous forme de sphères bien compactes chargées en SBA-GSH, avec une distribution uniforme de la silice à l'intérieur du matériau. Ceci marque le contraste avec les billes d'alginate, sans silice, qui forment des feuilletts ^[1].

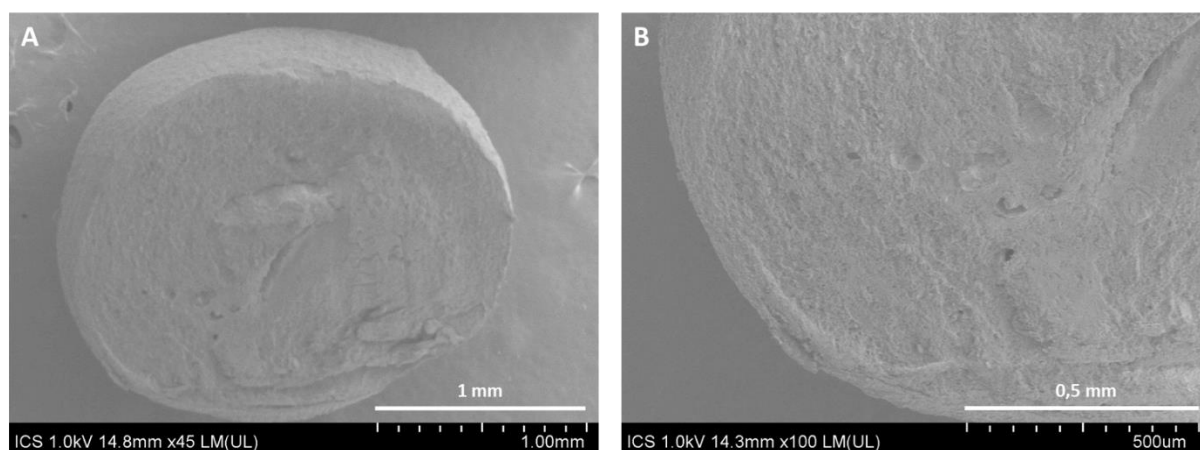


Figure 6.5 : Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau ALG + 75% SBA-GSH (A et B : clichés à différentes échelles)

Ces résultats ont donc montré l'importance de la teneur en SBA-GSH et de l'ion de gélification dans l'élaboration des billes. Les capacités d'adsorption du matériau SBA-GSH diminuent légèrement, surtout pour le cadmium au sein de la bille ALG + 75% SBA-GSH. Toutefois, malgré la présence d'alginate, celle-ci conserve une certaine sélectivité et une plus grande affinité pour le plomb, propriétés apportées par SBA-GSH.

6.2. Utilisation des billes ALG-75% SBA-GSH-Ca en « batch » et étude de leur recyclabilité

La recyclabilité des billes a été évaluée en « batch », avant leur utilisation en colonne. En effet, les études menées dans le chapitre IV ont été réalisées sur une poudre et ne tiennent pas compte de la présence et de l'influence des groupements fonctionnels présents dans l'alginate qui peuvent influencer la capacité d'adsorption et de régénération du matériau. Il s'agira principalement de vérifier l'effet du milieu d'adsorption sur ces billes, de vérifier que l'éluant de désorption choisi pour la SBA-GSH (HNO_3 0,01 M) reste adapté, de suivre l'évolution de la tenue des billes au cours des cycles d'adsorption/désorption et ainsi estimer le nombre de cycles qui peuvent être réalisés sans dégradation des billes ni perte de leur capacité. La performance des billes pour retenir des traces d'ions Pb(II) et Cd(II) dans un milieu complexe sera également évaluée.

6.2.1. Influence du milieu d'adsorption

Les billes d'alginate sont formées par gélification selon le modèle de la « boîte à œuf » en présence de cations divalents, dans ce cas alcalino-terreux. Le milieu d'adsorption doit être choisi judicieusement et ne doit pas contenir de cations alcalino-terreux qui pourraient alors s'échanger avec les cations métalliques adsorbés et ceci en fonction de leur ordre d'affinité pour l'alginate. Ce processus modifierait alors les propriétés physiques de la bille (taille, résistance, forme).

Comme pour le matériau SBA-GSH, l'adsorption d'une solution de référence de Cd(II) ou Pb(II) est réalisée dans différents milieux contenant des ions Na^+ et Ca^{2+} ainsi que différents contre ions anioniques (Figure 6.6).

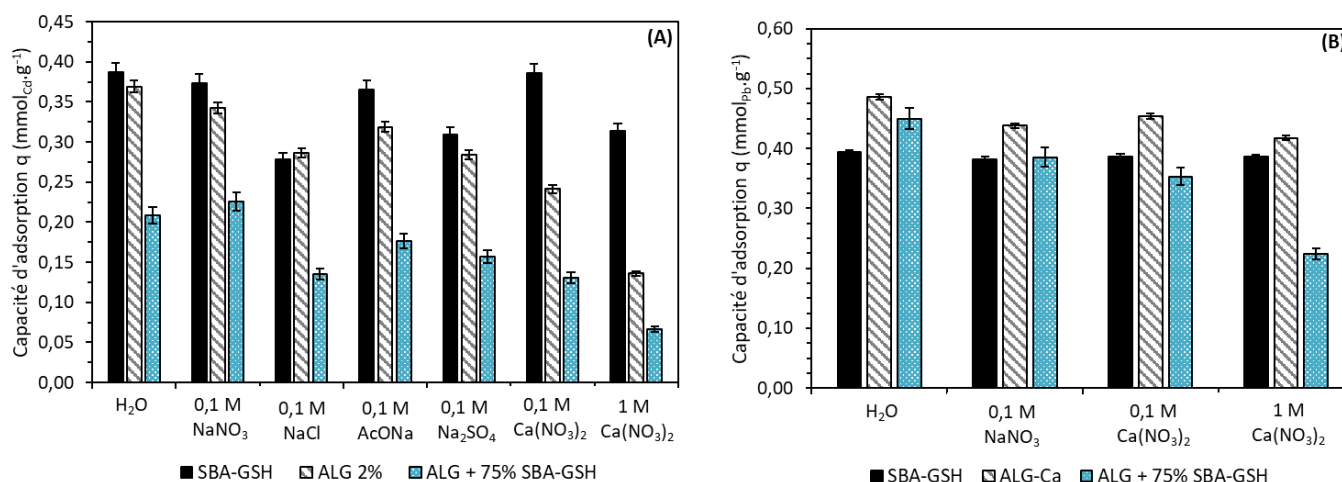


Figure 6.6 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) (A) et Pb(II) (B) en fonction de la présence de différents sels ($C_0 = 4,5$ mM ; billes humides (10 g.L^{-1} équivalent billes sèches) ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 (Pb) ou 6,7 (Cd))

L'adsorption sur le matériau ALG + 75% SBA-GSH est beaucoup plus dépendante du milieu que l'adsorption sur la poudre SBA-GSH. En effet, pour l'adsorption de Cd(II) avec les billes ALG + 75% SBA-GSH, les capacités diminuent jusqu'à 70% de la valeur obtenue dans H₂O. Pour Pb(II), ces diminutions sont présentes mais moins importantes (jusqu'à 50% de la valeur obtenue dans H₂O). En milieu plus concentré en sels de calcium (1M), l'adsorption des deux ions métalliques est fortement diminuée. Pour Pb(II) dans les autres milieux, les capacités d'adsorption sur ALG + 75% SBA-GSH varient entre $0,35 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ (0,1 M Ca(NO₃)₂) et $0,45 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ (H₂O). Pour Cd(II), la capacité d'adsorption des billes ALG + 75% SBA-GSH dans H₂O est inférieure de 42% à celle obtenue avec SBA-GSH. Les capacités d'adsorption de Cd(II) de ces billes les plus élevées sont obtenues dans l'eau ultra pure ($0,21 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$) et dans NaNO₃ 0,1 M ($0,23 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$). Celles-ci diminuent pour atteindre des valeurs situées entre 0,07 et $0,18 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ pour les autres sels.

Les performances des billes sont ensuite étudiées dans un mélange étudié dans le chapitre IV, mélange équimolaire de concentration totale 1 mM contenant Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr et Ba éventuellement dopé avec 4,5 mM de Cd(II) ou de Pb(II) utilisé dans le chapitre IV. Dans ces conditions, les capacités d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) correspondent aux valeurs obtenues dans les milieux H₂O (Cd) et NaNO₃ 0,1 M (Pb) avec respectivement $0,21 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ et $0,40 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ (Figure 6.7). Toutefois, contrairement à la poudre SBA-GSH, il y a une plus grande adsorption des ions alcalin(o-terreux)s avec notamment le relargage de calcium et sodium et l'adsorption de baryum ($0,07 \text{ mmol}_{\text{Ba}}.\text{g}^{-1}$ – 70% adsorbés) et strontium ($0,05 \text{ mmol}_{\text{Sr}}.\text{g}^{-1}$ – 46% adsorbés).

Dans un milieu contenant des ions alcalino-terreux qui présentent une affinité pour l'alginate (baryum, strontium), des échanges d'ions peuvent donc être observés entre ces composés et le calcium présent dans la bille, modifiant ainsi certaines de ses propriétés physiques (taille, résistance, forme).

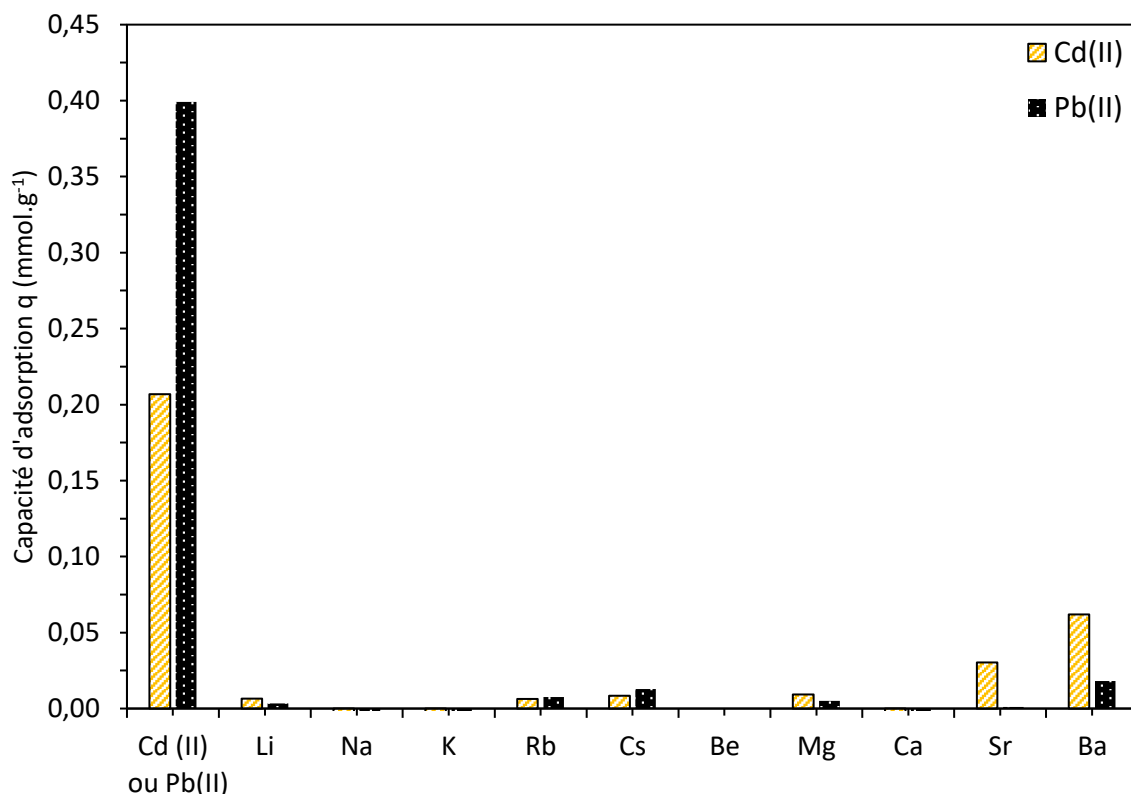


Figure 6.7 : Suivi de la capacité d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) par ALG + 75% SBA-GSH en présence des 10 ions alcalins et alcalino-terreux ($C_0 = 4,5$ mM de Cd(II) ou Pb(II) + 0,1 mM de chaque ion alcalin et alcalino-terreux ; billes humides (10 g.L⁻¹ équivalent billes sèches) ; étude multi-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; 25±1°C ; 120 minutes de contact ; pH = 4 (Pb) ou 6,7 (Cd))

6.2.2. Étude des cycles d'adsorption/désorption de Cd(II) et Pb(II)

Pour étudier la possible réutilisation du même matériau, 15 cycles d'adsorption/désorption ont été réalisés. Pour chaque cycle, les capacités d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) sur les billes ainsi que l'adéquation de l'éluant de désorption HNO₃ 0,01 M ont été suivis. Les résultats sont présentés sur la figure 6.8. Les billes d'alginate ne sont pas utilisables dans les milieux de pH basique ^[3]. C'est le cas par exemple de la solution pyrophosphate de sodium Na₄P₂O₇ 0,1 M (pH = 10,9), utilisée pour la désorption de Pb(II). Dans ces milieux, les billes se dissolvent pour former une pâte visqueuse contenant des particules de SBA-GSH. Au regard des résultats du paragraphe 4.5.1, c'est HNO₃ 0,01 M, qui affecte moins la capacité de la deuxième adsorption, qui sera utilisé. Comme les billes contiennent du calcium, il peut être nécessaire que l'éluant de désorption en contienne, afin de maintenir les billes stables et favoriser la désorption des ions métalliques par échanges d'ions Ca²⁺-M²⁺. Ainsi, 0,1 M de Ca(NO₃)₂ seront ajoutés aux 0,01 M de HNO₃ pour former l'éluant de désorption des billes.

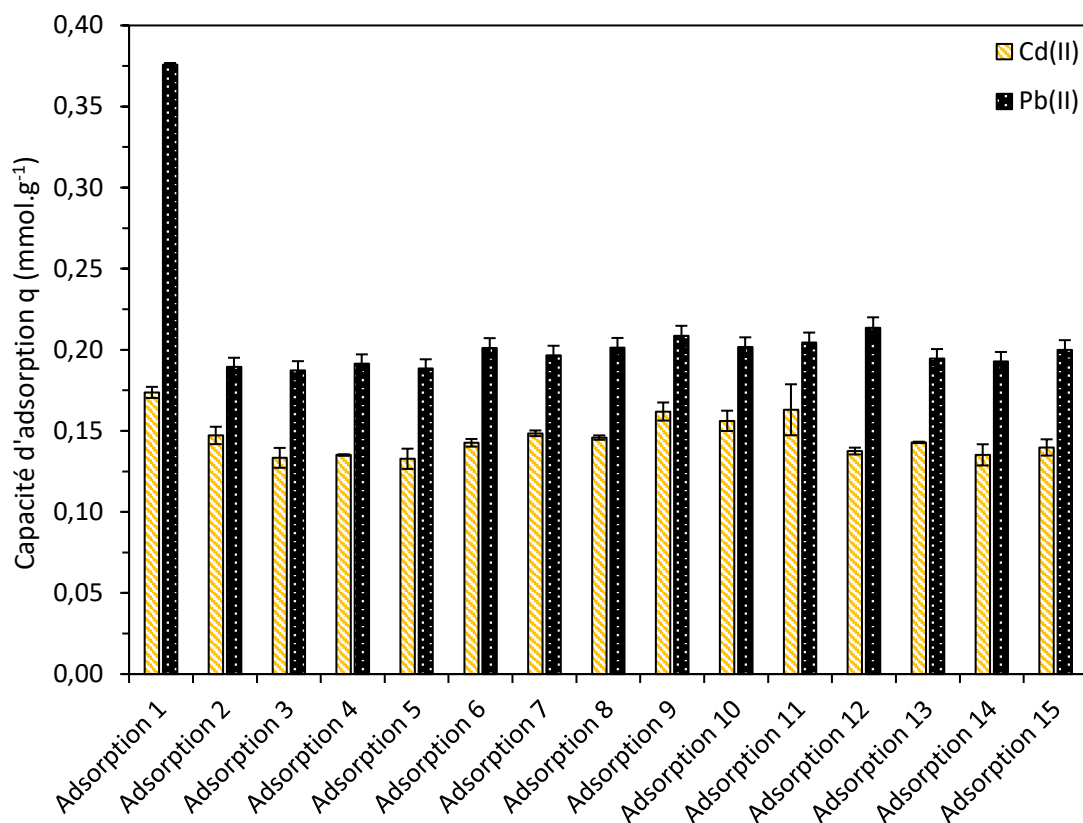


Figure 6.8 : Cycles adsorption/désorption de Cd(II) et Pb(II) sur les billes ALG + 75% SBA-GSH ($C_0 = 4,5$ mM ; billes humides (10 g.L^{-1} équivalent billes sèches) ; matériau (masse sèche) ; étude mono-élémentaire ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 (Pb) ou 6,7 (Cd) ; désorption avec 0,01 M HNO_3 + 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

Pour Cd(II), la capacité d'adsorption oscille autour de $0,15 \pm 0,02 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ tout au long des 15 cycles, sans perte de capacité. La désorption est également régulière avec en moyenne 80% du cadmium contenu dans le matériau désorbé à chaque cycle. Pour Pb(II), le premier cycle présente des résultats bien supérieurs à ceux des cycles suivants. La capacité d'adsorption au cycle 1 est de $0,38 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$. Celle-ci diminue d'environ 50% pour atteindre $0,20 \pm 0,01 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ et reste régulière sur les 14 cycles suivants. Même si cette perte est importante, la capacité d'adsorption reste stable et permet l'adsorption de 45% des 4,5 mM de Pb(II) initial. Le matériau présente toujours des capacités d'adsorption bien supérieures à ce qui est nécessaire pour la rétention de Pb(II) d'effluents réels, la concentration initiale étant ici de 4,5 mM soit $932 \text{ mg}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$, une valeur presque 5000 fois plus élevée que la limite autorisée dans les effluents industriels par l'UE ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$). Pour la désorption de Pb(II), 38% seulement du Pb(II) adsorbé sont désorbés au cycle 1. Pour les cycles suivants, ce pourcentage augmente en moyenne à 82% par cycle du Pb(II) contenu dans le matériau. L'éluant HNO_3 0,01 M est donc adapté à la fois à la désorption de Cd(II) et à la désorption de Pb(II).

La mise en forme du matériau permet d'éviter la perte de silice entre les cycles d'adsorption/désorption. Cela se reflète sur les résultats des tests d'adsorption pour lesquels les pertes de capacité sont de l'ordre de 1% en moyenne pour Cd(II). Pour Pb(II), les capacités des cycles 2 à 15 sont inférieures à celles du cycle 1 mais restent stables. Les billes permettent alors

de faire de nombreux cycles successifs d'adsorption/désorption, puisqu'après 15 cycles, celles-ci présentent toujours une bonne efficacité.

6.2.3. Rétention d'éléments à l'état de traces

Comme pour la poudre de SBA-GSH, il est nécessaire de vérifier que les billes sont capables de retenir des traces de Cd(II) et Pb(II). Ces propriétés sont tout d'abord vérifiées en milieu synthétique contenant $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd(II) et $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb(II), valeurs maximales acceptées selon la directive européenne UE 2010/75 pour les rejets industriels (tableau 2.5) ^[9].

Pour rappel, la poudre SBA-GSH avait permis de retenir Pb(II) de façon à ce que sa concentration en solution se situe dans la limite de potabilité ($5 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$ à respecter en 2036) mais pas Cd(II) dans les conditions expérimentales étudiées.

Avec les billes ALG + 75% SBA-GSH, la teneur finale en Pb(II) restant en solution est inférieure à $2 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$, ce qui respecte les normes de potabilité. Toutefois, pour Cd(II), la concentration après adsorption est de $8 \pm 1 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$, légèrement supérieure à la valeur limite de $5 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$ et proche de la valeur de $10 \pm 2 \text{ } \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$ obtenue avec la poudre de SBA-GSH. Dans ces conditions, les billes ne permettent pas de retenir le cadmium pour respecter la norme de potabilité. Pour atteindre cette limite, il faudrait augmenter la teneur en matériau dans le milieu.

6.2.4. Étude des performances en milieu réel

Il est maintenant nécessaire d'étudier la capacité de rétention de traces de Cd(II) en milieu plus complexe afin de voir si dans les mêmes conditions, la présence d'autres ions dans le milieu favorise l'adsorption de Cd(II). L'ensemble des eaux et des sites de prélèvement ont été préalablement présentés dans le paragraphe 4.8.1. Pour l'étude avec les billes, l'eau du puits de Cronenbourg et l'eau de recyclage des batteries Pb-acide ont été étudiées au laboratoire. Pour l'eau de la mare de l'Ostwaldergraben, les expériences d'adsorption ont été réalisées directement sur site.

Eau contenant Cu(II) et Zn(II) : eau du puits du campus de Cronenbourg

Comme avec la poudre SBA-GSH, l'eau du puits du campus CNRS de Cronenbourg qui contient initialement du Cu(II) et du Zn(II) est dopée avec $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd(II) et $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb(II). Les résultats des tests d'adsorption sont présentés dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5 : Tests d'adsorption de l'eau du puits de Cronenbourg sur ALG + 75% SBA-GSH avec dopage éventuel par Cd(II) ou Pb(II) (billes humides (10 g.L⁻¹ équivalent billes sèches) ; milieu réel ; agitation orbitale 320 rpm ; 25 ± 1°C ; 1245 minutes de contact).

| Paramètre | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Cd) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (avec dopage Pb) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|----------------------------------|--|---|---|
| pH | 7,4 ± 0,1 | 7,8 ± 0,1 | 7,2 ± 0,1 |
| [Cl ⁻] | 50 ± 3 | - | - |
| [NO ₃ ⁻] | 176 ± 10 | - | - |
| [SO ₄ ²⁻] | 55 ± 2 | - | - |
| [Cd] | 0,05 ± 0,01* | ≤ 0,002 | - |
| [Pb] | 0,18 ± 0,01* | - | ≤ 0,002 |
| [Cu] | 0,12 ± 0,01 | 0,006 ± 0,002 | 0,007 ± 0,002 |
| [Zn] | 0,83 ± 0,01 | 0,005 ± 0,002 | 0,005 ± 0,002 |
| [Al] | 0,03 ± 0,01 | 0,03 ± 0,01 | 0,04 ± 0,01 |
| [Ba] | 0,17 ± 0,01 | 0,006 ± 0,002 | 0,006 ± 0,002 |
| [Ca] | 103 ± 15 | 143 ± 30 | 147 ± 30 |
| [K] | 2,3 ± 0,3 | 4 ± 1 | 4 ± 1 |
| [Mg] | 17 ± 3 | 11 ± 1 | 11 ± 1 |
| [Na] | 21 ± 3 | 20 ± 3 | 26 ± 3 |
| [Sr] | 0,27 ± 0,01 | 1,9 ± 0,1 | 1,8 ± 0,1 |

* données issues des expériences de dopage / - : non analysé ou non concerné

Tout d'abord, il est constaté que dans un milieu plus complexe, pour une concentration initiale identique aux expériences présentées au paragraphe 6.2.3, les billes ont permis cette fois la diminution de la concentration de Cd(II) sous la limite de potabilité fixée à 5 µg_{Cd}.L⁻¹ par la directive UE 2020/2184 ^[10]. Les billes ALG + 75% SBA-GSH, dans un milieu plus complexe présentent donc de meilleures propriétés d'adsorption. Cette adsorption plus efficace avait été expliquée dans le chapitre IV par la présence de plus nombreux ions en solution, facilitant la diffusion jusqu'à la surface et les interactions électrostatiques avec celle-ci, sans interférer dans l'adsorption de Cd(II). Avec les données du chapitre V, en sachant que les interactions physiques (dont l'attraction électrostatique) sont majoritaires dans l'adsorption de Cd(II) par SBA-GSH, il est possible ici d'émettre à nouveau cette hypothèse. Cette dernière est renforcée par les connaissances sur les affinités des ions métalliques pour l'alginate, avec des échanges d'ions facilités par la plus forte affinité pour l'alginate de Cd(II) et Pb(II) par rapport à Ca²⁺, cation de gélification et par rapport aux autres ions présents. Pour Pb(II), les résultats sont similaires à ceux obtenus en milieu synthétique ou avec la poudre SBA-GSH.

D'autres différences sont à noter par rapport aux résultats obtenus avec la poudre SBA-GSH. Les billes adsorbent moins de Cu(II) et Zn(II) que la poudre de SBA-GSH dans le même milieu. Plusieurs éléments se trouvent en concentration plus élevée après le test, il s'agit de cations alcalins et alcalino-terreux : du calcium, du potassium, du strontium et parfois du

sodium. Ces éléments proviennent du matériau (impuretés de l'alginate et du CaCl_2). En effet, lorsque les billes sont mises en contact avec des ions métalliques ayant une meilleure affinité pour les groupements de surface de l'alginate et de la silice que le cation de gélification, les cations métalliques issus de l'alginate sont relargués. Un mécanisme d'échange d'ions s'opère alors, c'est le cas par exemple des cations Ca^{2+} qui s'échangent avec les ions baryum, cadmium et plomb.

Eau contenant différents métaux : cas de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide

L'objectif est d'obtenir une eau respectant les normes de rejets, avec une teneur en Cd(II) et en Pb(II) inférieure à $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Le tableau 6.6 présente les résultats des tests d'adsorption en comparant les concentrations avant et après adsorption.

Tableau 6.6 : Tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec les billes ALG + 75% SBA-GSH (billes humides (10 g.L^{-1} équivalent billes sèches) ; milieu réel ; agitation orbitale 320 rpm; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 360 minutes de contact)

| Paramètre | Valeurs avant adsorption (mg.L^{-1} sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (mg.L^{-1} sauf pour le pH) |
|-----------|---|---|
| pH | $9,2 \pm 0,1$ | $6,9 \pm 0,1$ |
| [Al] | $0,06 \pm 0,02$ | $0,03 \pm 0,01$ |
| [B] | 11 ± 3 | 11 ± 2 |
| [Ba] | $0,04 \pm 0,01$ | $\leq 0,004$ |
| [Ca] | 579 ± 49 | 690 ± 31 |
| [Cd] | $0,03 \pm 0,01$ | $0,006 \pm 0,004$ |
| [Cu] | $0,04 \pm 0,01$ | $\leq 0,001$ |
| [Fe] | $0,02 \pm 0,01$ | $\leq 0,001$ |
| [K] | 36 ± 3 | 42 ± 3 |
| [Li] | $3,0 \pm 0,2$ | $2,7 \pm 0,4$ |
| [Mg] | 46 ± 3 | 45 ± 2 |
| [Na] | 602 ± 114 | 594 ± 63 |
| [Ni] | $0,01 \pm 0,01$ | $\leq 0,001$ |
| [Pb] | $0,24 \pm 0,01$ | $0,02 \pm 0,01$ |
| [Sb] | $0,01 \pm 0,01$ | $0,01 \pm 0,01$ |
| [Se] | $0,04 \pm 0,01$ | $0,05 \pm 0,04$ |
| [Sr] | $0,7 \pm 0,2$ | $5,1 \pm 0,6$ |
| [Zn] | $0,21 \pm 0,02$ | $0,06 \pm 0,03$ |

Dans les conditions expérimentales présentes et comme pour la poudre SBA-GSH, les teneurs en Pb(II) ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$) et en Cd(II) ($0,006 \text{ mg.L}^{-1}$) après adsorption sont inférieures ou égales à l'objectif visé. Ici encore, les teneurs élevées en soufre dans l'effluent (soufre total 1000 mg.L^{-1}), peuvent expliquer la moindre performance obtenue pour Pb(II). Contrairement à

la poudre SBA-GSH, les billes ALG + 75% SBA-GSH adsorbent du baryum avec relargage de calcium et de potassium. Dans les conditions expérimentales réalisées, les résultats de l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sont conformes aux résultats souhaités.

Adsorption d'ions métalliques en milieu naturel : dépôt de billes dans la mare de l'Ostwaldergraben

Dans le cadre d'un projet avec la Zone Atelier Environnementale Urbaine (ZAEU) de Strasbourg visant à éliminer des « métaux lourds » de la mare d'Ostwald, des sachets remplis de billes ALG 2% et ALG + 80% SBA-GSH (Figure 6.9 A) ont été déposés à l'aide de tuteurs (Figure 6.9 B) dans la mare pendant 7 jours (début septembre après un été sec, pH de l'eau prélevée proche de 7, temps sec et ensoleillé, hauteur totale en eau 40 cm) dans l'axe et à 1,9 m de distance de la sortie des eaux pluviales, immergées dans la mare à une profondeur de 20 cm



Figure 6.9 : Sachets de billes ALG 2% (A) déposés dans la mare du site expérimental de l'Ostwaldergraben (B)

de la surface.

Après une semaine de contact, les sachets sont restés intacts (Figure 6.10 A) et les billes ne se sont pas désintégrées (Figure 6.10 B et C) et n'ont pas été dégradées par les animaux qui peuvent être présents dans la zone, comme des rongeurs, grenouilles et insectes.

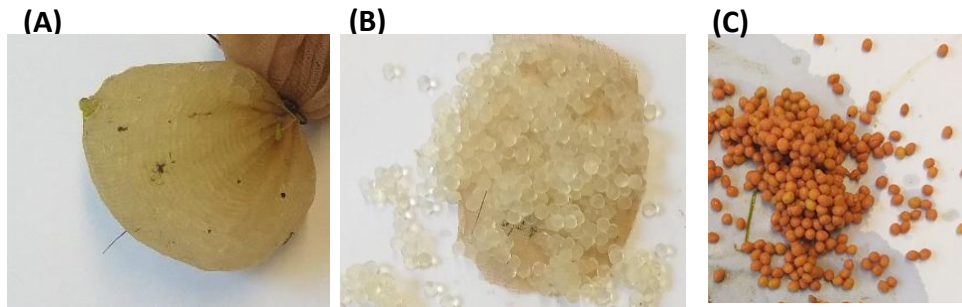


Figure 6.10 : Sachet de billes ALG 2% après une semaine dans la mare (A), allure des billes ALG 2% (B) et ALG + 80% SBA-GSH (C)

Pour obtenir des informations sur la nature des métaux adsorbés et leurs concentrations, les billes (avant et après contact dans la mare) sont minéralisées et le minéralisat est analysé par ICP-AES. Les éléments suivants ont été détectés dans le matériau (en plus du bore et des cations alcalins et alcalino-terreux différents de Li) : Al, Cr, Eu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Ti et Zn. Les teneurs ont été reportées dans le tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Éléments adsorbés par les billes ALG + 80% SBA-GSH dans la mare d'Ostwald

| Élément | Concentration dans ALG + 80% SBA-GSH (mgélément.kgbilles sèches ⁻¹) | Concentration dans ALG 2% (mgélément.kgbilles sèches ⁻¹) |
|---------|---|--|
| [Al] | 119 | 311 |
| [Cr] | 1,0 | 2,4 |
| [Eu] | 6,2 | 0,5 |
| [Fe] | 84 | 222 |
| [Li] | 1,1 | 2,4 |
| [Mn] | 9,1 | 28 |
| [Ni] | 1,1 | 1,2 |
| [Pb] | 1,0 | 0,8 |
| [Ti] | 5,5 | 29 |
| [Zn] | 3,9 | 9,7 |

Les billes ALG 2% adsorbent des quantités plus importantes de ces éléments que les billes ALG + 80% SBA-GSH. Les faibles teneurs adsorbées en « métaux lourds » (ici le chrome, le nickel, le plomb et le zinc) sont dues aux faibles concentrations initiales présentes dans l'eau de la mare dont la composition dépend des activités humaines et du climat (variable dans le temps en composition et concentrations).

Grâce à cette première expérience en milieu naturel réel, plusieurs conclusions peuvent être tirées. Tout d'abord sur la capacité des billes à adsorber des ions métalliques en milieu naturel. Ainsi, plongées dans une mare, les billes ont pu adsorber quelques milligrammes de plusieurs ions métalliques (Al, Cr, Eu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Ti et Zn) dans une mare qui ne contenait que des traces de ces éléments. Ensuite, ces billes ont résisté aux conditions climatiques et environnementales extérieures (présence d'animaux, temps ensoleillé et chaud)

ainsi qu'à un contact continu d'une semaine dans l'eau naturelle en extérieur se montrant comme un matériau résistant pour des tests d'adsorption en mode continu.

6.3. Détermination des débits d'adsorption et de désorption pour l'étude en colonne

Pour une utilisation en colonne, il est nécessaire de déterminer le débit adapté pour une adsorption et une désorption optimales de Cd(II). Deux débits d'entrée sont étudiés : $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 2.7. Les billes utilisées sont des billes ALG + 75% SBA-GSH dont la masse humide correspondant à 3,38 g de billes sèches. Pour l'adsorption, les deux débits sont comparés sur la figure 6.11 pour 1000 minutes d'essai.

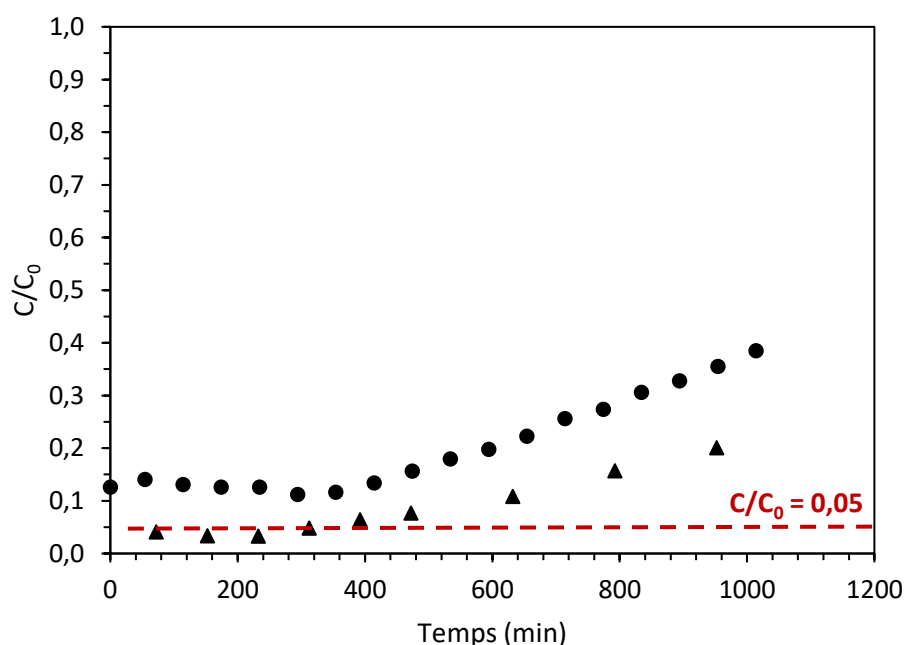


Figure 6.11 : Suivi du rapport C/C_0 représentant la proportion de Cd(II) adsorbé par les billes ALG + 75% SBA-GSH dans la colonne aux débits $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (cercles) et $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (triangles) ($C_0 = 1 \text{ mM}$; billes humides : 3,38 g de billes humides équivalent billes sèches ; étude mono-élémentaire ; $25 \pm 1^\circ \text{C}$; hauteur de lit 7,3 cm ; pH = 6,6)

Pour le débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, la courbe est déjà percée au premier point (plus de 5% de la concentration initiale adsorbés), le débit est trop rapide et l'adsorption n'est pas efficace car les conditions ne permettent pas l'interaction avec le matériau et la récupération du Cd(II). Ce débit n'est donc pas adapté à l'adsorption de Cd(II) par ce système. En réduisant le débit d'entrée de la colonne à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, les points sont plus réguliers, mieux définis et inférieurs au point de rupture. Le point d'inflexion est mieux marqué. Par la suite, un débit de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ sera utilisé pour les tests d'adsorption.

Pour la désorption, ces deux mêmes débits sont comparés et les résultats présentés sur la figure 6.12. Avec un débit de désorption de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, le pic de concentration de la

désorption de Cd(II) est plus large et le retour à l'équilibre plus lent. Les concentrations désorbées ne reviennent pas à des valeurs proches de zéro et seuls 66% du cadmium adsorbé est désorbé. Avec un débit de 1 mL.min^{-1} , le pic de désorption est atteint plus rapidement. La concentration en Cd(II) diminue également plus rapidement et jusqu'à des valeurs proches de zéro car la quasi-totalité (plus de 99%) du cadmium adsorbé est désorbée. Pour s'assurer de la désorption d'une plus grande quantité de cadmium en un minimum de temps et de volume d'éluant, un débit de 1 mL.min^{-1} semble beaucoup plus adapté. Par la suite, les adsorptions seront réalisées avec un débit de $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ et les désorptions avec un débit de 1 mL.min^{-1} . Ces différences de débits nécessaires à l'adsorption de Cd(II) par les billes ALG + 75% SBA-GSH en colonne pourraient être la conséquence de cinétiques différentes pour l'adsorption et la désorption. En effet, dans le chapitre IV sur la poudre de SBA-GSH, la cinétique d'adsorption de Cd(II) était plus lente (20 minutes pour atteindre l'équilibre) que sa désorption (5 minutes). Des temps de contact plus longs sont alors nécessaires pour l'adsorption que pour la désorption, ce qui se traduirait ici par des débits optimaux différents.

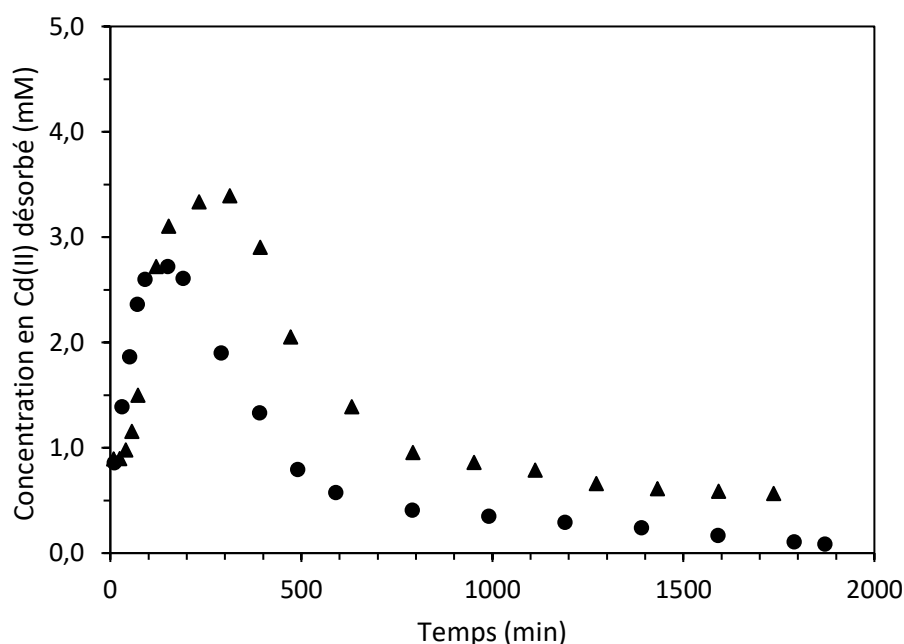


Figure 6.12 : Suivi de la concentration de Cd(II) désorbée par les billes ALG + 75% SBA-GSH dans la colonne aux débits 1 mL.min^{-1} (cercles) et $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ (triangles) (HNO_3 $0,01 \text{ M}$ + $0,1 \text{ M}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; billes humides : 3,38 g de billes humides équivalent billes sèches ; étude mono-élémentaire ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; hauteur de lit 7,3 cm ; pH = 2)

6.4. Cycles d'adsorption/désorption de Cd(II)

L'objectif de la première étude en colonne est d'évaluer la recyclabilité du matériau ALG + 75% SBA-GSH en adsorption dynamique, par la réalisation de cycles d'adsorption/désorption de Cd(II). Des cycles d'adsorption et désorption de Cd(II) sont réalisés en colonne, selon les conditions expérimentales décrites dans le tableau 2.7. Quatre cycles sont

réalisés. Les courbes de percée des cycles d'adsorption et de désorption sont présentés sur la figure 6.13 (A et B).

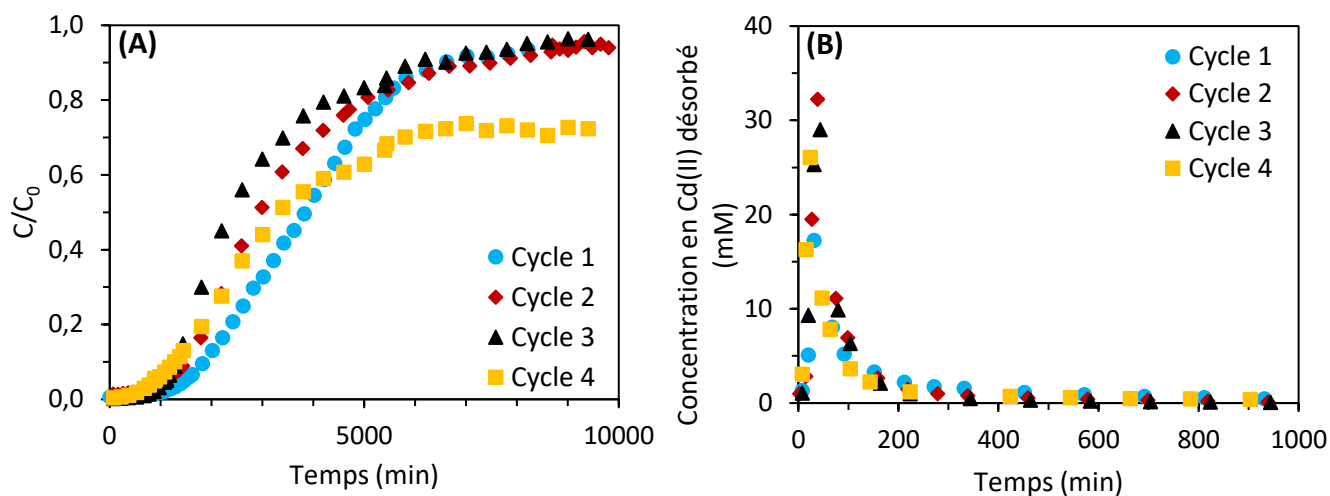


Figure 6.13 : Courbes de percée de l'adsorption (A) et de la désorption (B) de Cd(II) sur les billes ALG + 75% SBA-GSH sur 4 cycles ($C_0 = 1$ mM (Adsorption) ou éluant HNO_3 0,01 M + 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Désorption) ; 3,88 g de billes humides équivalent billes sèches ; étude mono-élémentaire ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; hauteur de lit 7,6 cm ; pH = 6,6)

Les courbes de percée ont la même allure que la forme générale présentée en figure 2.12 avec le point de rupture, la percée et le palier correspondant à la saturation du matériau. L'allure des courbes de percée est similaire sur les trois premiers cycles avec le point de rupture et le palier de saturation atteints pour des valeurs de temps proches (Tableau 6.8). Les capacités d'adsorption à la rupture et à la saturation sont respectivement de $0,147 \pm 0,008 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,39 \pm 0,06 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$. Pour le cycle 4, la rupture arrive prématurément ($0,086 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$) et le palier de saturation n'atteint pas les 90% de la concentration initiale comme pour les cycles précédents. La quatrième désorption est aussi beaucoup moins efficace que les trois premières, avec seulement 58% du cadmium désorbé, valeur bien inférieure aux valeurs de 97-100% obtenues lors des trois premiers cycles. L'ensemble de ces valeurs est présenté dans le tableau 6.8.

Tableau 6.8 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II) adsorbées et désorbées aux cours des cycles (calculs à partir de la masse de billes de départ)

| | ADSORPTION | | | |
|--|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Cycle 1 | Cycle 2 | Cycle 3 | Cycle 4 |
| t_u (min) | 1508 | 1350 | 1321 | 884 |
| q_{utile} (mmol _{Cd} .g ⁻¹) | 0,156 | 0,142 | 0,142 | 0,086 |
| t_t (min) | 4011 | 4184 | 3130 | 4649 |
| q_t (mmol _{Cd} .g ⁻¹) | 0,415 | 0,441 | 0,322 | 0,452 |
| m_{Cd} (mg _{Cd}) | 370,5 | 380,2 | 309,3 | 398,4 |
| m_{ads} (mg _{Cd}) | 180,8 | 192,3 | 140,5 | 197,0 |
| % adsorption | 49 | 51 | 45 | 49 |
| | DÉSORPTION | | | |
| $m_{dés}$ (mg _{Cd}) | 177,4 | 187,0 | 179,8 | 114,7 |
| % désorption | 98 | 97 | ≥ 99,9 | 58 |
| Facteur de concentration | 10 | 18 | 23 | 18 |

Cette diminution de la capacité d'adsorption observée lors du 4^{ème} cycle peut s'expliquer par la diminution de la hauteur de lit. En effet, au cours des cycles, les billes se rétractent et leur taille diminue. Le flux entrant dans la colonne pourrait alors prendre des chemins préférentiels ce qui pourrait entraîner la rupture plus rapide (Tableau 6.8) et la désorption plus difficile. Dans le tableau 6.8, l'ensemble des valeurs sont calculées à partir de la masse initiale de billes. Le rétrécissement du lit pourrait alors avoir un impact sur ces résultats, mais il est impossible de suivre l'évolution de la masse de billes au cours des cycles. Toutefois, lors du démontage de la colonne, il est constaté que les billes sont restées entières et la silice n'a pas colmaté les tubulures ou les filtres de la colonne. Il est donc supposé que des échanges d'ions ont lieu au sein des billes, notamment avec l'ion H^+ , avec lequel la formation de gel reste possible, par protonation des groupements carboxyliques ^[11]. Cette compétition entre les ions métalliques, l'ion Ca^{2+} et l'ion H^+ a déjà été observée dans la littérature par Chen *et al.* (1997) pour l'adsorption de Cu(II) par des billes d'alginate et par Mo (2020) sur des membranes alginate-polyéthylèneimine ^[12, 13].

L'inconvénient majeur est ici la diminution de la taille du lit, conséquence des modifications structurales des billes avec les échanges d'ions Cd^{2+}/Ca^{2+} et potentiellement H^+/Ca^{2+} . L'adjonction de $Ca(NO_3)_2$ 0,1 M dans l'éluant de la désorption n'a pas permis de réduire ce phénomène de diminution de taille. Pour essayer de le limiter, l'ion du milieu de gélification sera remplacé par Ba^{2+} pour former des billes plus stables ^[3, 4].

6.5. Test de sélectivité entre Cd(II), Cu(II) et Pb(II)

L'objectif de cette partie est d'étudier la sélectivité présentée par les billes ALG + 75% SBA-GSH dans un mélange équimolaire contenant Cd(II), Cu(II) et Pb(II) à une concentration totale de 1 mM. La colonne est alors alimentée par ce mélange, selon les conditions expérimentales présentées dans les tableaux 2.7 et 2.8 ainsi que dans le paragraphe 6.3. Les courbes d'adsorption et de désorption pour les trois éléments sont présentées sur la figure 6.14 (A et B).

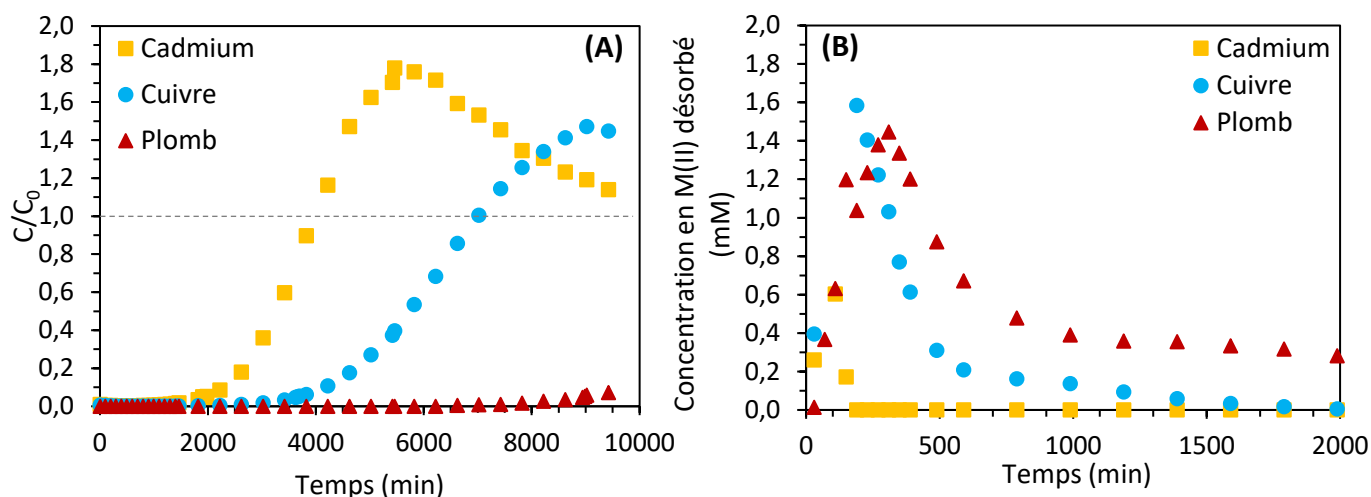


Figure 6.14 : Courbes de percée de l'adsorption (A) et de la désorption (B) du mélange CdCuPb sur les billes ALG + 75% SBA-GSH ($C_0 = 1$ mM totale (Adsorption) ou éluant HNO_3 0,01 M + 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Désorption) ; 4,54 g de billes humides équivalent billes sèches ; étude tri-élémentaire ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; hauteur de lit 7,6 cm ; pH = 4,3)

Durant l'adsorption (Figure 6.14 A), un phénomène de « overshoot » est observé pour Cd(II) et Cu(II). En effet, le rapport de concentrations C/C_0 est supérieur à 1 à partir d'un certain point, c'est-à-dire que la concentration en sortie est plus élevée que la concentration en entrée. Il s'agit ici d'un phénomène montrant la grande affinité des billes pour le plomb. Le Cd(II) et ensuite le Cu(II) préalablement adsorbés sont libérés par le Pb(II) qui vient prendre leur place dans le matériau car il présente une meilleure affinité pour la surface de l'adsorbant dans ces conditions. Pour cette raison, la courbe de Pb(II) atteint son point de rupture beaucoup plus tard que les deux autres éléments (Tableau 6.9). Ce phénomène est communément observé dans le cas de matériaux sur lesquels s'adsorbent préférentiellement un métal dans un mélange et en particulier les matériaux à base de silices mésoporeuses et/ou contenant de l'alginate. Kleinübing *et al.* (2009) ont par exemple observé l'« overshoot » de Ni(II) en présence de Cu(II) qui s'adsorbe préférentiellement sur l'algue *Sargassum sp.*, contenant notamment de l'alginate ^[14]. Le même phénomène a été observé par Ryu *et al.* (2021) avec l'adsorption préférentielle de Cu(II) en présence de Mn(II), Ni(II) ou Zn(II) sur des granules de SBA-15 fonctionnalisées avec du manganèse et de l'APTES ^[15].

L'ordre d'affinité observé dans cette étude provient à la fois du matériau SBA-GSH et de l'alginate. En effet, les résultats du chapitre IV et V avaient montré une plus grande affinité et une adsorption préférentielle de Pb(II) en présence de Cu(II) ou Cd(II), avec l'ordre d'affinité suivant des trois ions métalliques : Pb(II) > Cu(II) > Cd(II). De plus, d'après les données

présentées dans l'étude bibliographique, l'ordre d'affinité des trois ions métalliques pour l'alginate est $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$ [5]. Les trois ions métalliques présentent donc le même ordre d'affinité pour les deux composants du matériau hybride, ordre également observé dans les données des tests en « batch » et en colonne, d'où l'effet « overshoot » de Cd(II) et Cu(II). La rupture est plus rapide et la capacité d'adsorption à la rupture plus faible pour Cd(II) que pour Cu(II) et Pb(II).

Pour la désorption, l'éluant HNO_3 0,01 M + 0,1 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ est utilisé pour les raisons évoquées précédemment. Cet éluant, adapté à la désorption du Cd(II) présente plus de difficultés pour désorber le Pb(II), lié plus fortement au matériau. Cela se voit sur les courbes de la figure 6.14 (B) et dans le tableau 6.9, avec une désorption de la quasi-totalité du cadmium et du cuivre adsorbé avec un facteur de concentration de 8 et 32 fois pour le Cu(II) et le Cd(II) respectivement. En revanche, seulement 66% du Pb(II) ont été désorbés, avec un facteur de concentration de 2,4. Avec ces données, il est possible d'énoncer l'ordre d'affinité croissant des ions métalliques pour les billes ALG + 75% SBA-GSH : $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$ dans les conditions de cette étude.

Tableau 6.9 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) adsorbées et désorbées

| | ADSORPTION | | |
|--|-------------------|---------------|--------------|
| | Cadmium | Cuivre | Plomb |
| t_u (min) | 1950 | 3585 | 8928 |
| q_{utile} ($\text{mmol}_M \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,059 | 0,107 | 0,261 |
| t_t (min) | 669 | 4820 | 9340 |
| q ($\text{mmol}_M \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,020 | 0,143 | 0,273 |
| M_M (mgM) | 144,6 | 80,7 | 259,3 |
| m_{ads} (mgM) | 10,3 | 41,3 | 257,1 |
| % adsorption | 7 | 51 | 99 |
| | DÉSORPTION | | |
| | Cadmium | Cuivre | Plomb |
| $m_{\text{dés}}$ (mgM) | 10,5 | 40,2 | 170,7 |
| % désorption | 101,9 | 97,2 | 66,4 |
| Facteur de concentration | 32 | 8 | 2,4 |

Les billes ALG + 75% SBA-GSH présentent une adsorption préférentielle de Pb(II) avec la libération du Cd(II) et Cu(II) précédemment adsorbés dans la colonne. Si la séparation de chacun des ions était souhaitée, il faudrait alors mettre en série plusieurs colonnes de ce type. Pour ce faire, il est impératif de vérifier que Cd(II) et Cu(II) puissent être séparées après passage dans une colonne remplie de billes ALG + 75% SBA-GSH. Un mélange équimolaire de Cd(II) et Cu(II) de concentration totale 1 mM alimente la colonne. Les courbes d'adsorption et de désorption sont présentées sur la figure 6.15 (A et B).

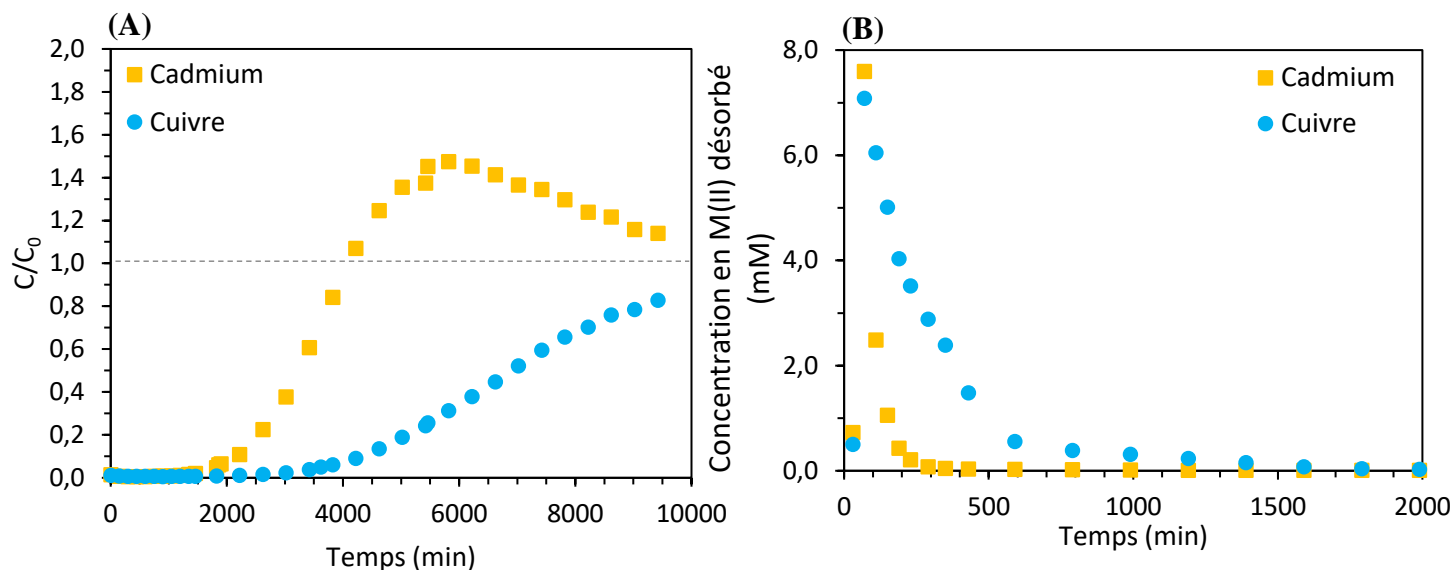


Figure 6.15 : Courbes de percée de l'adsorption (A) et de la désorption (B) du mélange CdCu sur les billes ALG + 75% SBA-GSH ($C_0 = 1$ mM totale (Adsorption) ou éluant HNO_3 0,01 M + 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Désorption) ; 4,54 g de billes humides équivalent billes sèches ; étude bi-élémentaire ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; hauteur de lit 7,8 cm ; pH = 4,7)

L'effet « overshoot » est à nouveau observé pour Cd(II) qui se désorbe pour laisser la place au Cu(II). Cette colonne est donc également capable de séparer Cd(II) et Cu(II), mais plus difficilement. En effet, les capacités d'adsorption sont plus élevées qu'en présence de plomb (Tableau 6.10) mais les temps utiles sont également plus proches pour Cd(II) et Cu(II) qu'ils ne l'étaient entre Pb(II) et ces deux éléments. Ceci pourrait rendre la séparation de ces deux éléments plus délicate.

Tableau 6.10 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II) et Cu(II) adsorbées et désorbées

| | ADSORPTION | |
|--|------------|--------|
| | Cadmium | Cuivre |
| t_u (min) | 1829 | 3754 |
| q_{utile} ($\text{mmol}_M \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,085 | 0,167 |
| t_t (min) | 1475 | 6851 |
| q ($\text{mmol}_M \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,069 | 0,305 |
| M_M (mg_M) | 236,8 | 127,8 |
| m_{ads} (mg_M) | 37,1 | 92,9 |
| % adsorption | 16 | 73 |
| | DÉSORPTION | |
| | Cadmium | Cuivre |
| $m_{\text{dés}}$ (mg_M) | 47,9 | 101,4 |
| % désorption | 129 | 109 |
| Facteur de concentration | 22 | 5 |

Le relargage par désorption de Cd(II) également présent dans le test avec le mélange CdCu montre qu'une colonne remplie de billes ALG + 75% SBA-GSH a le potentiel pour séparer un mélange CdCu, bien que cela soit en apparence plus difficile que de séparer Pb(II) d'un mélange CdCuPb. Mettre trois colonnes en série et les utiliser jusqu'à la saturation pourrait permettre de récupérer séparément les ions Cd(II), Cu(II) et Pb(II) contenus dans un mélange. La Figure 6.16 suggère une représentation de l'adsorption du mélange CdCuPb sur les billes ALG + 75% SBA-GSH en utilisant trois colonnes en série.

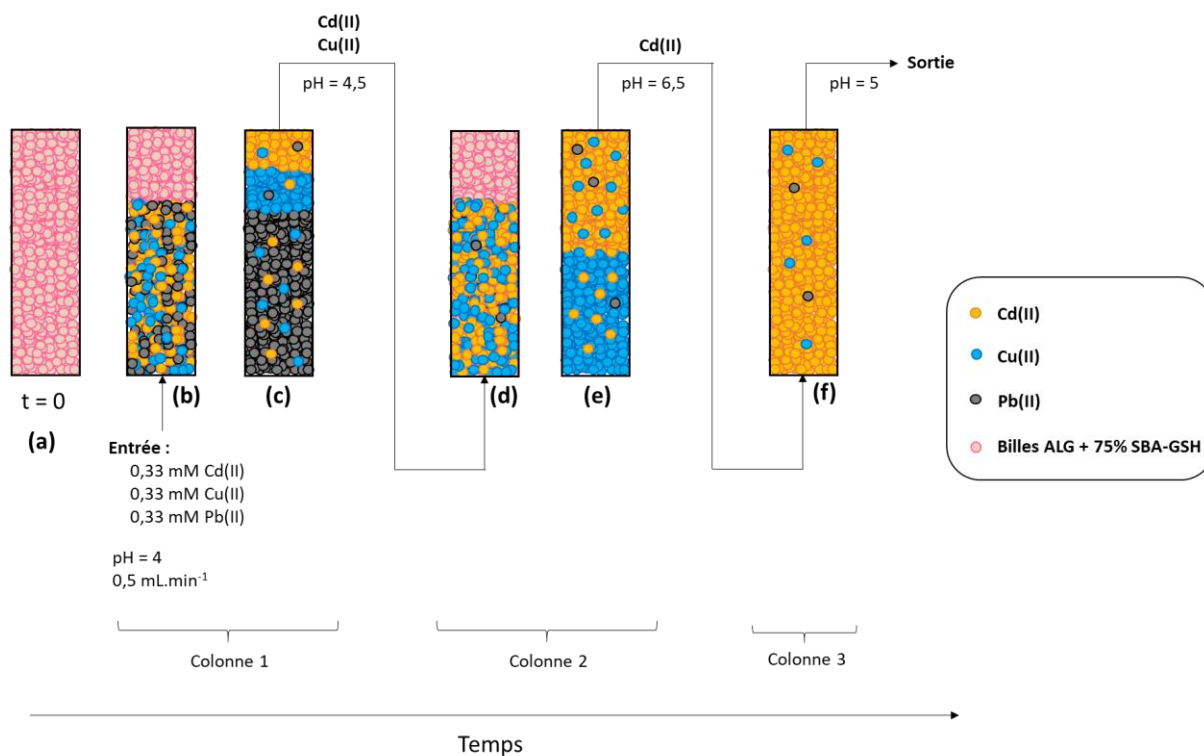


Figure 6.16 : Schéma représentant l'effet « overshoot » observé et l'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) dans un système contenant trois colonnes remplies de billes ALG + 75% SBA-GSH

En considérant les capacités expérimentales d'adsorption obtenues à la rupture pour chacun des ions, environ 1 kg de billes serait nécessaire pour le traitement de 100 L d'un effluent hypothétique contenant un mélange équimolaire de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) à une concentration totale de 1 mM. En termes de faisabilité de synthèse, des protocoles existent déjà pour produire des lots de SBA-15 de plus de 120 g^[17]. Pour le greffage de glutathion, un « scale up » est à prévoir. La mise en forme n'est ici pas une étape à développer puisqu'il a été possible de former plus de 200 grammes de billes en un seul lot par les méthodes développées dans cette thèse.

L'alimentation arriverait dans la colonne 1 (b) et les trois éléments seraient initialement adsorbés. L'adsorption préférentielle de Pb(II) entraînerait la désorption de Cd(II) et Cu(II) (c) qui sortent alors de la colonne 1. Une seconde colonne recevrait alors le mélange Cd(II) + Cu(II) (d) qui initialement s'adsorbent tous deux. La plus forte affinité du Cu(II) pour les billes entraînerait alors l'« overshoot » de Cd(II) qui sort de la colonne 2 (e). La séparation de ces deux ions étant plus difficile, une faible quantité de cuivre pourrait aussi se retrouver en sortie de la colonne. D'après les données expérimentales disponibles, la valeur du pH de sortie de la

colonne de traitement du mélange CdCu est proche de 6,5, permettant ainsi l'adsorption de Cd(II) sans ajustement de pH. Enfin, une troisième colonne (f) permettrait l'adsorption de Cd(II).

6.6. Étude de billes ALG-75% SBA-GSH gélifiées dans Ba²⁺

Afin de comparer les performances des billes gélifiées dans Ba²⁺ avec celles gélifiées dans Ca²⁺, le test de sélectivité entre Cd(II), Cu(II) et Pb(II) du paragraphe 6.5 sera reproduit dans les mêmes conditions et les résultats seront comparés. L'utilisation de Ba²⁺ pourrait en effet être une alternative afin de remédier à la diminution de la hauteur de lit. Les courbes de percées sont présentées sur la figure 6.17 et comparées directement avec les données reproduites de la figure 6.14.

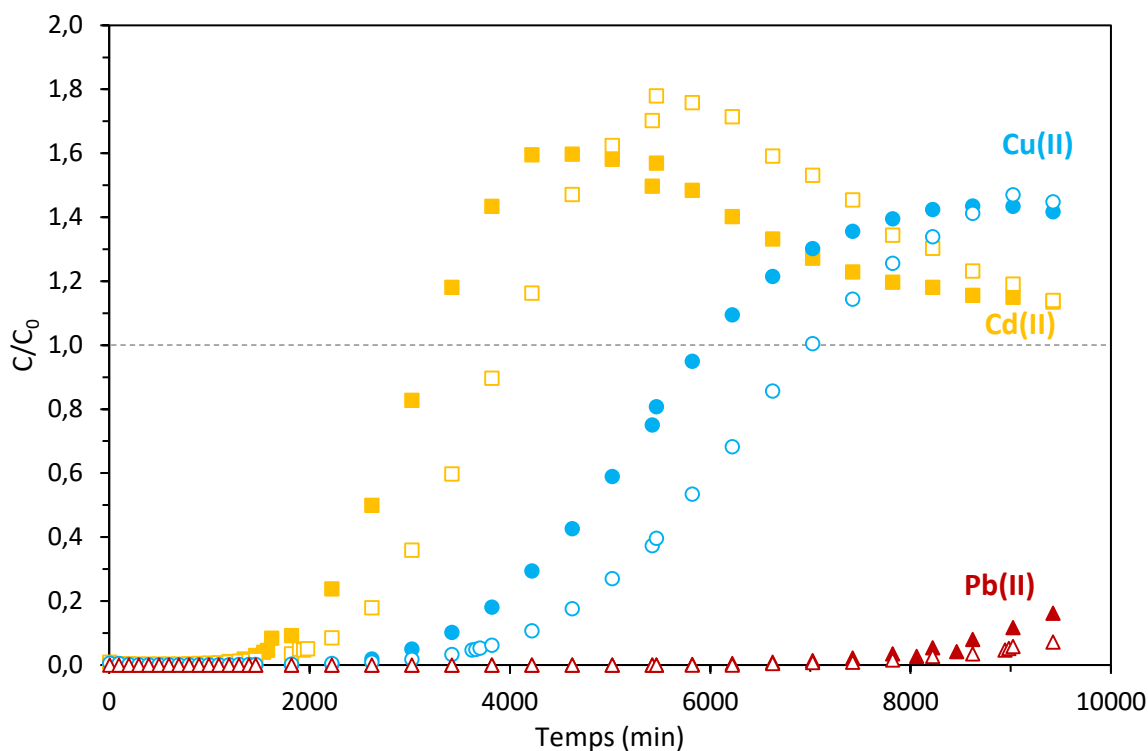


Figure 6.17 : Courbes de percée de l'adsorption du mélange CdCuPb sur les billes ALG + 75% SBA-GSH-Ba ($C_0 = 1$ mM totale ; 4,46 g de billes humides équivalent billes sèches ; étude tri-élémentaire ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; hauteur de lit 7,2 cm ; pH = 4,7). Les symboles vides représentent les données des billes gélifiées dans Ca²⁺ et les symboles pleins celles des billes gélifiées dans Ba²⁺

En observant les courbes de percée, aucune influence du cation de gélification n'est détectée sur les propriétés d'adsorption. Le même phénomène d'« overshoot » est observé pour Cd(II) et Cu(II) avec des paliers d'adsorption similaires. L'ordre d'affinité et la sélectivité sont donc conservés. Les données chiffrées du tableau 6.11 montrent quelques légères différences entre les billes gélifiées dans Ba²⁺ et celles gélifiées dans Ca²⁺. En effet, si les propriétés d'adsorption de Cd(II) et Cu(II) sont similaires pour les deux ions, avec le même biais dans les valeurs dû à la désorption, les capacités d'adsorption de Pb(II) dans les billes ALG + 75% SBA-

GSH-Ba sont légèrement plus élevées au point de rupture qu'avec les billes gélifiées dans Ca^{2+} avec $0,286 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ (contre $0,261 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$). Les propriétés de désorption sont similaires pour les deux types de billes, sauf pour Cd(II) pour lesquelles le facteur de concentration est plus faible en présence de Ba^{2+} .

Tableau 6.11 : Valeurs des capacités d'adsorption et des masses de Cd(II), Cu(II) et Pb(II) adsorbées et désorbées et comparaison des billes gélifiées dans Ba^{2+} avec celles gélifiées dans Ca^{2+}

| | ADSORPTION | | | | | |
|--|-----------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| | Cadmium (Ba) | Cadmium (Ca) | Cuivre (Ba) | Cuivre (Ca) | Plomb (Ba) | Plomb (Ca) |
| t_u (min) | 1601 | 1950 | 3366 | 3585 | 8403 | 8928 |
| q_{utile} ($\text{mmol}_{\text{M}}.\text{g}^{-1}$) | 0,050 | 0,059 | 0,108 | 0,107 | 0,286 | 0,261 |
| t_t (min) | 382 | 669 | 3515 | 4820 | 9261 | 9340 |
| q ($\text{mmol}_{\text{M}}.\text{g}^{-1}$) | 0,012 | 0,020 | 0,113 | 0,143 | 0,315 | 0,273 |
| M_M (mgM) | 148,4 | 144,6 | 85,7 | 80,7 | 296,0 | 259,3 |
| m_{ads} (mgM) | 6,0 | 10,3 | 32,0 | 41,3 | 291,0 | 257,1 |
| % adsorption | 4 | 7 | 37 | 51 | 98 | 99 |
| | DÉSORPTION | | | | | |
| | Cadmium (Ba) | Cadmium (Ca) | Cuivre (Ba) | Cuivre (Ca) | Plomb (Ba) | Plomb (Ca) |
| $m_{\text{dés}}$ (mgM) | 10,6 | 10,5 | 32,5 | 40,2 | 182,9 | 170,7 |
| % désorption | 176 | 101,9 | 102 | 97,2 | 63 | 66,4 |
| Facteur de concentration | 20 | 32 | 8 | 8 | 2 | 2 |

Les temps de rupture respectent le même ordre dans les deux systèmes, même si les valeurs de t_u obtenues avec les billes gélifiées dans Ba^{2+} sont légèrement inférieures. Changer Ca^{2+} pour Ba^{2+} dans le bain de gélification n'a pas permis de résoudre les problèmes de diminution de taille des billes, car la réduction de la hauteur de lit à la fin du test a également été observée. Les ions Cd(II), Cu(II) et Pb(II) présentent en effet tous trois une plus grande affinité pour l'alginate que Ba(II) [5, 16]. La potentielle compétition entre les différents ions divalents et H^+ est donc toujours une limite. Dans ces trois tests en milieu bi et tri-élémentaire (paragraphes 6.5 et 6.6), une augmentation de pH de 0,5 à 1 unité est constatée en sortie de colonne, possible témoin de l'échange ionique avec H^+ .

Les systèmes gélifiés avec Ba^{2+} et Ca^{2+} présentant des propriétés similaires, il n'y a alors que peu d'intérêt à continuer avec les billes gélifiées dans BaCl_2 qui présente un coût et une toxicité plus importants que CaCl_2 .

6.7. Conclusions du chapitre VI

Différents biopolymères ont été étudiés pour la mise en forme sphérique de la poudre de SBA-GSH. Parmi les nombreux systèmes considérés, les billes d'alginate gélifiées dans CaCl_2 4% contenant une teneur de 75% massiques de SBA-GSH sont ceux présentant les capacités d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) et la sélectivité pour Pb(II) les plus semblables à la poudre de SBA-GSH. Ces billes sont plus sensibles au milieu d'adsorption que la poudre de SBA-GSH, ce qui est observé surtout dans les milieux très chargés en ions alcalin(o-terreux)s, mais conservent leur propriétés d'adsorption de traces d'ions métalliques, même en milieu plus complexe. Ce matériau peut être utilisé sur un grand nombre de cycles d'adsorption/désorption successifs tout en restant très stables, plus de 15 cycles en « batch » et 4 cycles en continu dans une colonne ou même rester en contact sans dégradation avec un milieu aqueux pendant plusieurs jours sous contraintes environnementales (climat, animaux) sévères. Ce matériau présente donc de grands avantages par rapport à la poudre. La sélectivité est également conservée dans des systèmes en continu, avec un ordre d'affinité croissant des différents ions pour le matériau : $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$. Le principal défaut de ces billes est leur rétraction en colonne, qui entraîne un affaissement du lit après plusieurs cycles. Ceci n'a pas pu être résolu, ni en ajoutant $\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,1 M au milieu de désorption, ni en changeant le bain de gélification de CaCl_2 à BaCl_2 .

Ce chapitre constitue un premier aperçu de l'utilisation en continu du matériau SBA-GSH. Si sa faisabilité a été démontrée, notamment avec l'adsorption préférentielle de Pb(II) par rapport à Cu(II) et Cd(II) , plusieurs points restent à améliorer. En effet, le rétrécissement des billes est à ce stade le point limitant de ces études. D'autres mises en forme pourraient alors être considérées, comme les monolithes ou les pastilles mentionnées dans l'étude bibliographique (Chapitre I), dans lesquelles il est possible de s'affranchir de la présence d'un polymère sensible aux échanges d'ions. Des travaux dans ce sens semblent la meilleure perspective pour l'utilisation du matériau SBA-GSH en continu. La possible mise au point d'un système contenant trois colonnes pour adsorber séparément Cd(II) , Cu(II) et Pb(II) est également un projet réalisable, d'après les données de ce chapitre et pourrait être mis au point s'il est souhaité de séparer et valoriser les différents ions métalliques.

6.8. Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] Mohammadi, H.; Miloudi, H.; Boos, A.; Bertagnolli, C. Lanthanide Recovery by Silica-Cyanex 272 Material Immobilized in Alginate Matrix. *Environmental Science and Pollution Research*, **2020**, 27 (21), 26943–26953.
- [2] Bertagnolli, C.; Grishin, A.; Vincent, T.; Guibal, E. Boron Removal by a Composite Sorbent: Polyethylenimine/Tannic Acid Derivative Immobilized in Alginate Hydrogel Beads. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2017**, 52 (4), 359–367.
- [3] Chuang, J.-J.; Huang, Y.-Y.; Lo, S.-H.; Hsu, T.-F.; Huang, W.-Y.; Huang, S.-L.; Lin, Y.-S. Effects of PH on the Shape of Alginate Particles and Its Release Behavior. *International Journal of Polymer Science*, **2017**, 2017, e3902704.
- [4] Huang, S.-L.; Lin, Y.-S. The Size Stability of Alginate Beads by Different Ionic Crosslinkers. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2017**, 2017, e9304592.
- [5] Mørch, Y. A.; Donati, I.; Strand, B. L. Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on Alginate Microbeads. *Biomacromolecules*, **2006**, 7 (5), 1471–1480.

- [6] Toscano, L.; Montero, G.; Stoytcheva, M.; Cervantes, L.; Gochev, V. Comparison of the Performances of Four Hydrophilic Polymers as Supports for Lipase Immobilisation. *Biotechnology, Biotechnological Equipment*, **2014**, 28 (1), 52–60.
- [7] Hui, B.; Zhang, Y.; Ye, L. Preparation of PVA Hydrogel Beads and Adsorption Mechanism for Advanced Phosphate Removal. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 235, 207–214.
- [8] Hui, B.; Zhang, Y.; Ye, L. Structure of PVA/Gelatin Hydrogel Beads and Adsorption Mechanism for Advanced Pb(II) Removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 21, 868–876.
- [9] Union Européenne. *Directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution)*; **2010**; Vol. 334, pp 17–119.
- [10] Union Européenne. *Directive (UE) N° 2020/2184 Du 16/12/20 Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Refonte)*; 2020; Vol. 435, pp 1–62.
- [11] Hu, C.; Lu, W.; Mata, A.; Nishinari, K.; Fang, Y. Ions-Induced Gelation of Alginate: Mechanisms and Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 177, 578–588.
- [12] Chen, J.; Tendeyong, F.; Yiacoumi, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate. *Environmental Science & Technology*, **1997**, 31 (5), 1433–1439.
- [13] Mo, Y. Shaping and Conditioning of High Percolating Alginate-Polyethylenimine Membranes for the Design of Sorbents and Supported Catalysts, Université de Montpellier, **2020**.
- [14] Kleinübing, S. J.; Guibal, E.; Gurgel Carlos da Silva, M. Multiple Sorption-Desorption Cycles of Cu(II)/Ni(II) Ions in a Fixed-Bed Column by Sargassum Sp. Biomass. *Chemical Engineering Transactions*, **2009**, 17, 1119–1124.
- [15] Ryu, S.; Naidu, G.; Moon, H.; Vigneswaran, S. Continuous and Selective Copper Recovery by Multi-Modified and Granulated SBA-15. *Chemosphere*, **2021**, 271, 129820.
- [16] Vicini, S.; Mauri, M.; Wichert, J.; Castellano, M. Alginate Gelling Process: Use of Bivalent Ions Rich Microspheres. *Polymer Engineering & Science*, **2017**, 57 (6), 531–536.
- [17] Guicheney, G.; Dorge, S.; Nouali, H.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J.; Molière, M.; Vierling, M.; Houdon, A. C.; Vidal, L.; Brilhac, J.F. Study of the Reversible/Irreversible Character of the Deactivation of CuO/SBA-15 SO_x Adsorbents in Wet Conditions under SO₂ Adsorption/Regeneration Cycling Experiments. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 450, 138056.

Chapitre VII – Vers un matériau biosourcé : fonctionnalisation de la silice par des extraits de cellules végétales

Dans les chapitres précédents, un matériau SBA-GSH a pu être développé et caractérisé. Ce matériau présente des propriétés d'adsorption de nombreux ions métalliques tels que Cu(II), Cd(II) et Pb(II), avec une meilleure affinité pour ce dernier. Ce matériau est principalement constitué de deux composés : la silice SBA-15 (SiO₂) et le ligand glutathion (GSH), un tripeptide avec une fonction thiol (portée par la cystéine), qui joue un rôle majeur lorsqu'une plante est soumise à un stress environnemental (pollution par des « métaux lourds » ou des produits phytosanitaires, stress oxydant...). La résistance des plantes aux métaux lourds est basée sur la synthèse enzymatique de phytochélatines (PC), des « oligomères de glutathion » riches en cystéine (Figure 1.6). La synthèse de ces PC peut être induite en stressant des cellules végétales (ici des cellules de lin) avec des ions métalliques tels que le cadmium. Ce chapitre est donc une ouverture sur le développement d'un matériau biosourcé, qui débute par la bioproduction de phytochélatines, avec lesquelles la silice pourra ensuite être fonctionnalisée.

Les premières parties de ce chapitre seront dédiées à la caractérisation de la croissance des suspensions cellulaires de lin, à l'extraction et au dosage des NPSH (thiols non protéiques, incluant le GSH et les PC), qui seront ensuite utilisées pour fonctionnaliser la silice. Deux voies de synthèses ont été étudiées : le greffage et l'imprégnation, cette étude constituera la troisième partie de ce chapitre. Une fois le matériau fonctionnalisé, il sera analysé et utilisé pour des tests d'adsorption. Ces tests seront réalisés tout d'abord avec des solutions synthétiques contenant différents ions métalliques tels que Cd(II), Pb(II), Ni(II) et Pd(II) et ensuite avec un effluent industriel réel.

Dans l'ensemble de ce chapitre, les résultats des dosages des NPSH (dont les PC) seront présentés en microgrammes de NPSH équivalents glutathion par milligramme de cellules sèches (témoin ou traitées). Lors de l'identification et de la quantification des NPSH par UHPLC-UV, les résultats seront présentés spécifiquement en microgrammes de GSH, PC₂ ou PC₃ par milligramme de cellules sèches.

7.1. Production de la biomasse végétale en présence de CdCl₂

En amont de ce travail, une fois les conditions de culture des suspensions cellulaires de lin établies (Figure 1.6 et paragraphe 2.4.1), différentes concentrations de CdCl₂ ont été testées, afin de déterminer la concentration optimale susceptible d'induire une biosynthèse de PC efficace, tout en préservant la croissance cellulaire. Ces expériences préliminaires ont permis de retenir un traitement de 14 jours avec une concentration en CdCl₂ de 100 µM pour la suite des travaux. En effet, à cette concentration, en moyenne 106 ± 32 g de cellules traitées au CdCl₂ sont obtenues à partir de 400 mL de suspension cellulaire (après filtration) alors que pour les cellules témoins cette valeur est de 140 ± 19 g. Le traitement au CdCl₂ 100 µM provoque donc en moyenne une inhibition de la croissance de 24% après 14 jours de culture, ce qui permet tout de même de récolter des quantités de cellules suffisantes pour les étapes ultérieures de

fonctionnalisation de la silice. Cet effet sur la croissance est deux fois plus faible que celui observé sur des racines de plantules de lin traitées pendant 12 jours avec la même concentration de CdCl_2 : en effet, leur longueur moyenne est diminuée de 48% par rapport à des racines de plantules témoins ^[1]. Cela pourrait être dû à une meilleure capacité des cellules en suspension à se protéger contre ce « métal lourd », ce qui constituerait un avantage pour le modèle végétal proposé dans ce travail.

Après 4 jours de séchage à 25°C, les cellules sont complètement déshydratées, la masse sèche est alors déterminée pour les cellules témoins et pour les cellules traitées au CdCl_2 ; elle représente entre 3,8% de la matière fraîche pour les cellules témoins et 5% pour les cellules traitées. Ainsi, pour les deux modalités, sont obtenues environ 5 g de cellules sèches, utilisées en première approche pour l'extraction et le dosage des NPSH.

7.2. Optimisation du protocole d'extraction

7.2.1. Quantités extraites

L'extraction des NPSH contenus dans les cellules végétales est réalisée selon De Vos *et al.* (1992) avec 10 mg.mL⁻¹ (masse sèche) de cellules végétales ^[2]. L'objectif est ici non seulement de doser les NPSH dans les extraits cellulaires, mais également d'obtenir des PC en quantité suffisante pour envisager une fonctionnalisation efficace de la silice. En conservant les ratios du protocole de De Vos, entre 400 et 500 mL de solution d'extraction seraient nécessaires pour extraire les NPSH contenus dans l'intégralité de la masse de cellules (environ 5 g de matière sèche). L'objectif est de minimiser ce volume de solution d'extraction pour obtenir un extrait plus concentré en NPSH.

En diminuant le volume de solution de SSA-DTPA, il est constaté que l'extraction peut être réalisée en réduisant par 4 le volume de solution d'extraction à utiliser par rapport au protocole de De Vos *et al.* (1992) ^[2]. Ce nouveau ratio masse de cellules/volume de solution d'extraction est plus adapté pour l'obtention d'un extrait plus concentré en NPSH à partir de l'intégralité de la masse de cellules. C'est ce qui est appelé extraction « grand volume » (paragraphe 2.4.2b). Toutefois, le protocole de De Vos *et al.* (1992) ne peut être utilisé en l'état pour de plus grand volumes et certains ajustements sont nécessaires. En effet, celui-ci comporte une étape de centrifugation qui vise à éliminer les protéines précipitées dans le SSA. Réaliser cette centrifugation serait plus difficile sur des volumes de l'ordre de plusieurs centaines de millilitres. Pour que la méthode soit plus adaptée à ces volumes, l'agitation par vortex sera remplacée par une agitation magnétique et l'étape de centrifugation par une étape de filtration. Tout ou partie des protéines resteront donc dans l'extrait et constituent alors un apport supplémentaire de groupements fonctionnels pour l'adsorption.

Pour le dosage colorimétrique des NPSH et l'analyse par UHPLC-UV (par détection des NPSH à 412 nm, en collaboration avec Twistaroma – Illkirch Graffenstaden), les composés extraits selon le protocole d'extraction « petit volume » (adapté de De Vos *et al.* (1992)) et « grand volume » (avec agitation magnétique et filtration) seront comparés. La description des deux protocoles d'extraction se trouve dans les paragraphes 2.4.2a et b. En termes de NPSH

totaux dosés par colorimétrie, les valeurs obtenues par extraction « petit volume » et « grand volume » sont du même ordre de grandeur et reportées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 : Comparaison des teneurs en NPSH obtenues par les deux protocoles d'extraction par dosage colorimétrique des NPSH

| Teneurs en NPSH | Extraits de cellules de lin témoin ($\mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{gMS}^{-1}$) | Extraits de cellules de lin traitées au CdCl_2 100 μM ($\mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{gMS}^{-1}$) |
|------------------------------------|--|---|
| Extraction « petit volume » | 278 \pm 255 | 1762 \pm 742 |
| Extraction « grand volume » | 357 \pm 206 | 1870 \pm 750 |

Les valeurs obtenues par extraction « grand volume » sont légèrement supérieures à celles obtenues par extraction « petit volume », ce qui peut être dû à la présence de protéines, non totalement éliminées par filtration. Ces résultats peuvent également être observés sur les analyses UHPLC-UV (Figure 7.1 A et B) qui montrent un nombre plus important de pics d'aires plus élevées lorsque l'extraction est réalisée avec le protocole « grand volume » (Figure 7.1 B).

Les extraits de cellules de lin contiennent de nombreuses molécules avec des groupements thiols dont du glutathion, des PC_2 et des PC_3 . Les pics peuvent être attribués à ces molécules : le glutathion GSH (temps de rétention 2,6 min) et les phytochélatines PC_2 (temps de rétention 4,2 min) et PC_3 (temps de rétention 5,5 min).

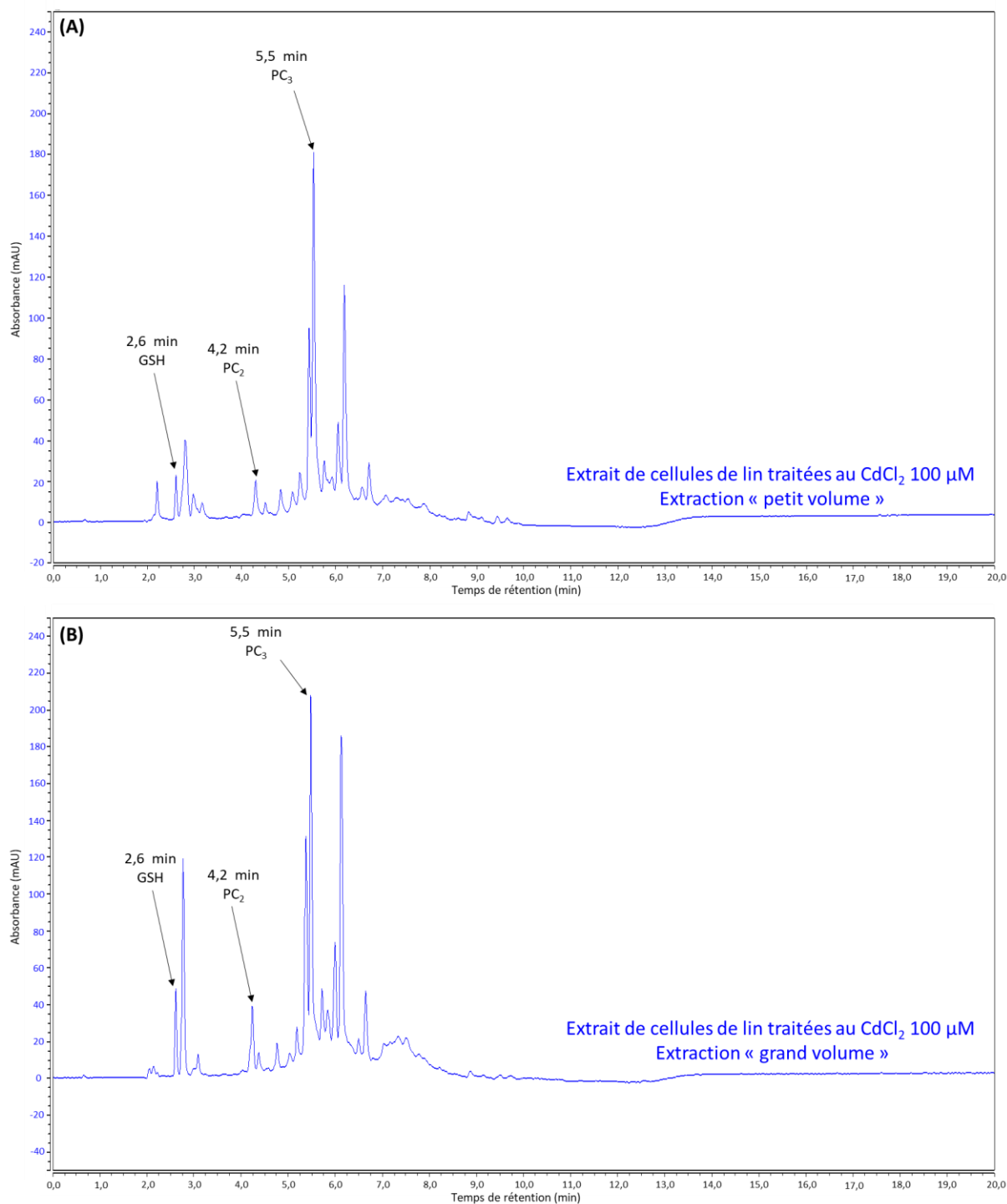


Figure 7.1 : Comparaison de la composition des extraits de cellules de lin traitées par du CdCl_2 100 μM pendant 14 jours, issus des protocoles d'extraction « petit volume » (A) et « grand volume » (B) par analyse UHPLC-UV

Le « scale-up » du protocole d'extraction n'entraîne donc pas de pertes par rapport au protocole initial développé pour les plus faibles volumes. Les extraits préparés avec le protocole « grand volume » peuvent donc être utilisés pour fonctionnaliser la silice.

7.2.2. Problématique du stockage

Lors des analyses UHPLC-UV, il est constaté qu'un échantillon dont les NPSH ont été extraits le jour de la récolte (J0) mais conservé à -20°C pendant 15 jours présentait des aires de pics plus faibles que le même échantillon extrait et analysé à J0 (Figure 7.2 A et B). Ceci montre que les phytochélatines ne se conservent pas à -20°C et sont dégradées. De même, des cellules fraîches conservées à -20°C puis extraites et analysées à J4 (Figure 7.2 C) présentent également moins de composés thiolés et en plus faible quantité, par rapport aux mêmes cellules extraites et analysées à J0. Enfin, les extraits de cellules sèches (J4) présentent moins de pics et des aires plus petites (Figure 7.2 D). En comparant les résultats des dosages colorimétriques des NPSH, ce phénomène peut également être observé. En effet, les lots extraits et analysés à J0 présentent une teneur en NPSH de $272 \pm 63 \mu\text{geq GSH}\cdot\text{g}^{-1}$ (témoin) ou $1838 \pm 588 \mu\text{geq GSH}\cdot\text{g}^{-1}$ (cellules traitées au CdCl_2), soit un ratio entre la teneur en NPSH du lot cadmium et celle du lot témoin de 7 ± 2 . Ces teneurs diminuent fortement lorsque les extraits ou les cellules sont conservés à -20°C. Ainsi, des échantillons extraits et analysés à J4 présentent des teneurs en NPSH plus faibles. Les valeurs restent similaires pour les lots témoins mais diminuent sous la barre des $500 \mu\text{geq GSH}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les lots cadmium, avec une plus grande hétérogénéité des résultats. Le ratio entre la teneur en NPSH du lot traité avec CdCl_2 et celle du lot témoin est compris entre 1 et 2.

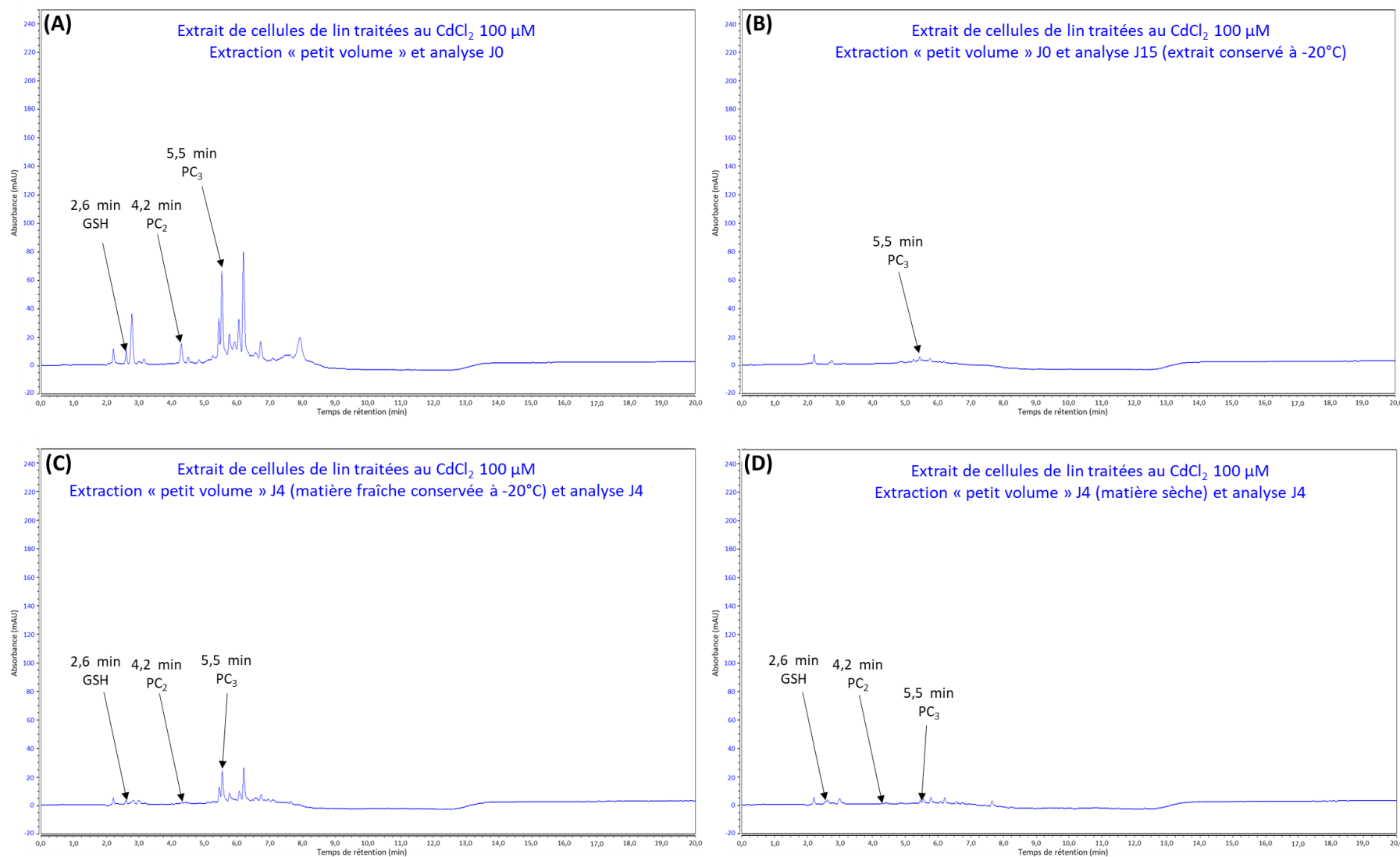


Figure 7.2 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin traitées avec CdCl_2 100 μM pendant 14 jours après extraction « petit volume » à J0 (A), après 15 jours de stockage à -20°C des extraits J0 (B), après 4 jours de stockage des cellules fraîches à -20°C (C) et après 4 jours de séchage et extraction à J4 (D)

La conservation des échantillons est ici un facteur déterminant dans l'obtention d'un extrait contenant des phytochélatines et d'autres composés porteurs de fonction thiol. Celles-ci apparaissent peu stables et doivent donc être extraites et utilisées le plus tôt possible après la récolte.

7.2.3. Détermination du temps de séchage et de conservation optimal des cellules

La faible stabilité des PC évoquée précédemment est un frein à l'utilisation des extraits de cellules de lin pour fonctionnaliser la silice. En effet, comme les résultats le montrent, c'est à J0 que les cellules présentent une plus grande diversité et quantité de composés thiols. C'est donc également à J0 que celles-ci devraient être utilisées. Cependant, chaque récolte produit environ 150 grammes de cellules fraîches (contenant de l'eau) qu'il faut broyer dans l'azote liquide, ce qui est relativement laborieux en raison (i) des grandes quantités de cellules à broyer et (ii) de la présence d'environ 95% d'eau dans sa composition qui gèle lors du broyage à l'azote liquide et dilue les NPSH. Utiliser les cellules à J0 semble donc compromis.

Comme les cellules récoltées à J0 (MF) ne peuvent être ni séchées totalement, ni conservées fraîches à -20°C, il est impératif de les utiliser le plus rapidement possible. L'idée est maintenant de sécher partiellement les cellules afin de diminuer la quantité d'eau qu'elles contiennent. Après 21 heures de séchage (J1) à 25°C, les cellules perdent entre 40 et 50% de leur masse et l'extraction est facilitée. En se basant sur les résultats des dosages colorimétriques des NPSH, il est constaté que les valeurs à J1 sont similaires aux valeurs obtenues à J0 (paragraphe 7.2.2), avec une teneur en NPSH de $357 \pm 206 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}} \cdot \text{g}^{-1}$ (témoin) ou $1870 \pm 750 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}} \cdot \text{g}^{-1}$ (traitées avec CdCl_2 100 μM), soit un ratio entre la teneur en NPSH du lot traité par rapport à celle du lot témoin de 5 ± 1 , légèrement plus faible que pour les valeurs à J0.

En observant les résultats des dosages UHPLC-UV à J0 et à J1 quelques modifications peuvent être observées (Figure 7.3 A à D). Les lots témoins (Figure 7.3 A et B) des deux extraits présentent très peu de pics et ils sont de très faible intensité. Les lots traités au cadmium (Figure 7.3 C et D) présentent quant à eux le même nombre de pics, d'intensités variables. Les résultats obtenus par dosage colorimétrique quantitatif des NPSH ne montraient pas de grandes différences entre J0 et J1. L'hypothèse d'une modalité intermédiaire à J1 pour conserver le maximum de NPSH en simplifiant grandement l'étape de broyage est donc validée et pourra être utilisée dans la suite de ce travail.

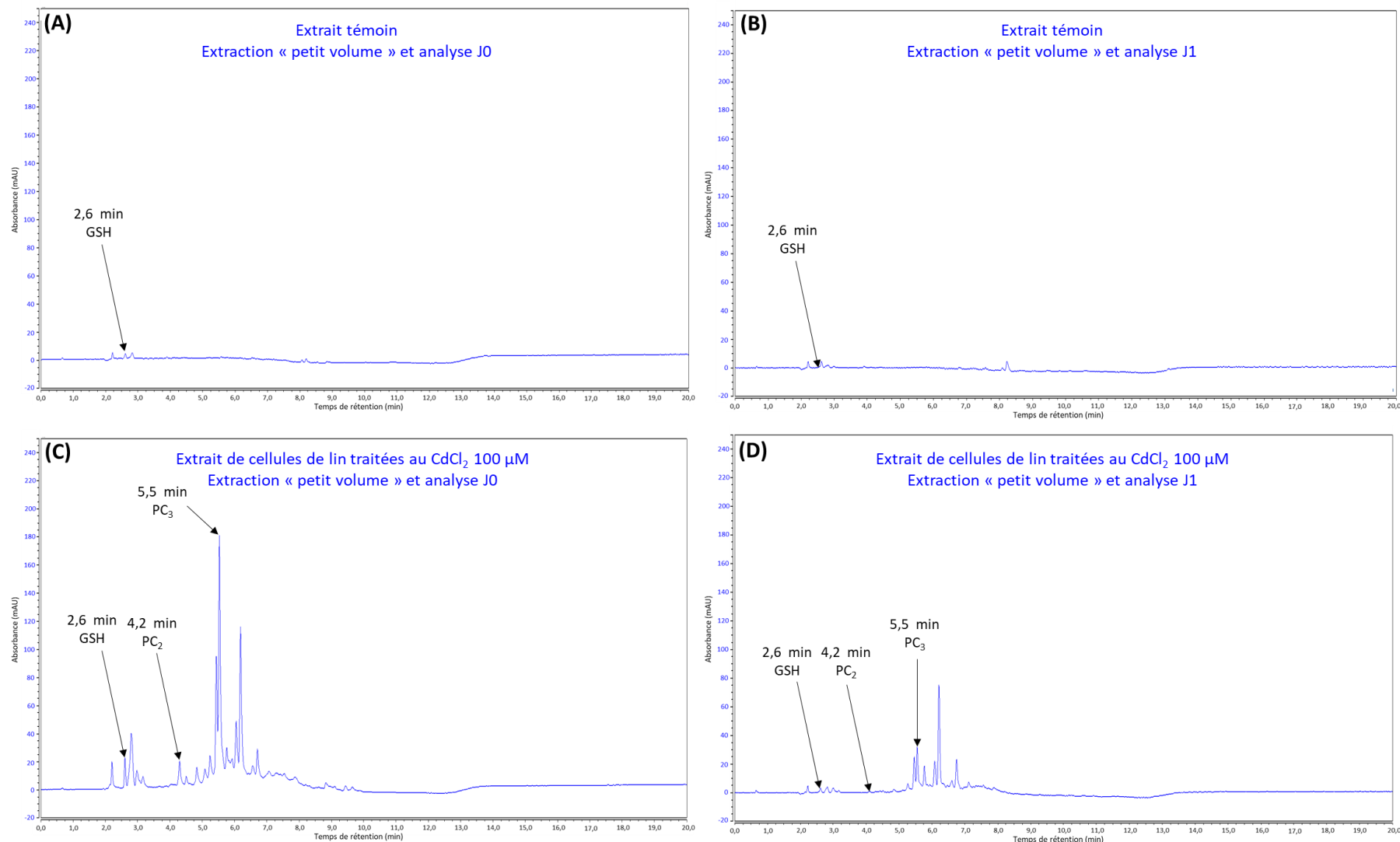


Figure 7.3 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin témoins après extraction « petit volume » et analyse à J0 (A) et à J1 (B) et de cellules de lin traitées au CdCl_2 100 μM pendant 14 jours après extraction « petit volume » et analyse à J0 (C) et à J1 (D)

En corrélant l'ensemble de données du paragraphe 7.2, il apparaît que la meilleure modalité pour utiliser les extraits cellulaires est la modalité J1 (cellules semi-sèches) avec 21 heures de séchage après récolte.

Dans la suite de ce travail, seule la modalité J1 sera conservée, sauf mention contraire.

7.3. Étude de la composition des extraits cellulaires végétaux

7.3.1. Reproductibilité des mesures

Des analyses menées en triplicat sur un même lot (Figure 7.4 A et B) ou la comparaison d'analyses de lots issus de récoltes différentes (Figure 7.5) permettent de suivre la reproductibilité des analyses. Ainsi, le dosage réalisé en triplicat sur un même lot présentera une grande reproductibilité : sur le lot suivi, des teneurs en NPSH de $316 \pm 8 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{g}^{-1}$ (témoin) ou $2318 \pm 67 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{g}^{-1}$ sont calculées. De même, il y a une reproductibilité entre deux lots issus de récoltes différentes concernant les composés produits, mais, avec quelques variations observées au niveau des intensités des pics, cohérentes avec le dosage colorimétrique des NPSH totaux. En effet, les teneurs en NPSH varient d'un lot à l'autre en restant dans la gamme de valeurs énoncée dans le paragraphe 7.2.3 (témoin : $357 \pm 206 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{g}^{-1}$ et traité : $1870 \pm 750 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{g}^{-1}$).

Cela montre la fiabilité des résultats présentés.

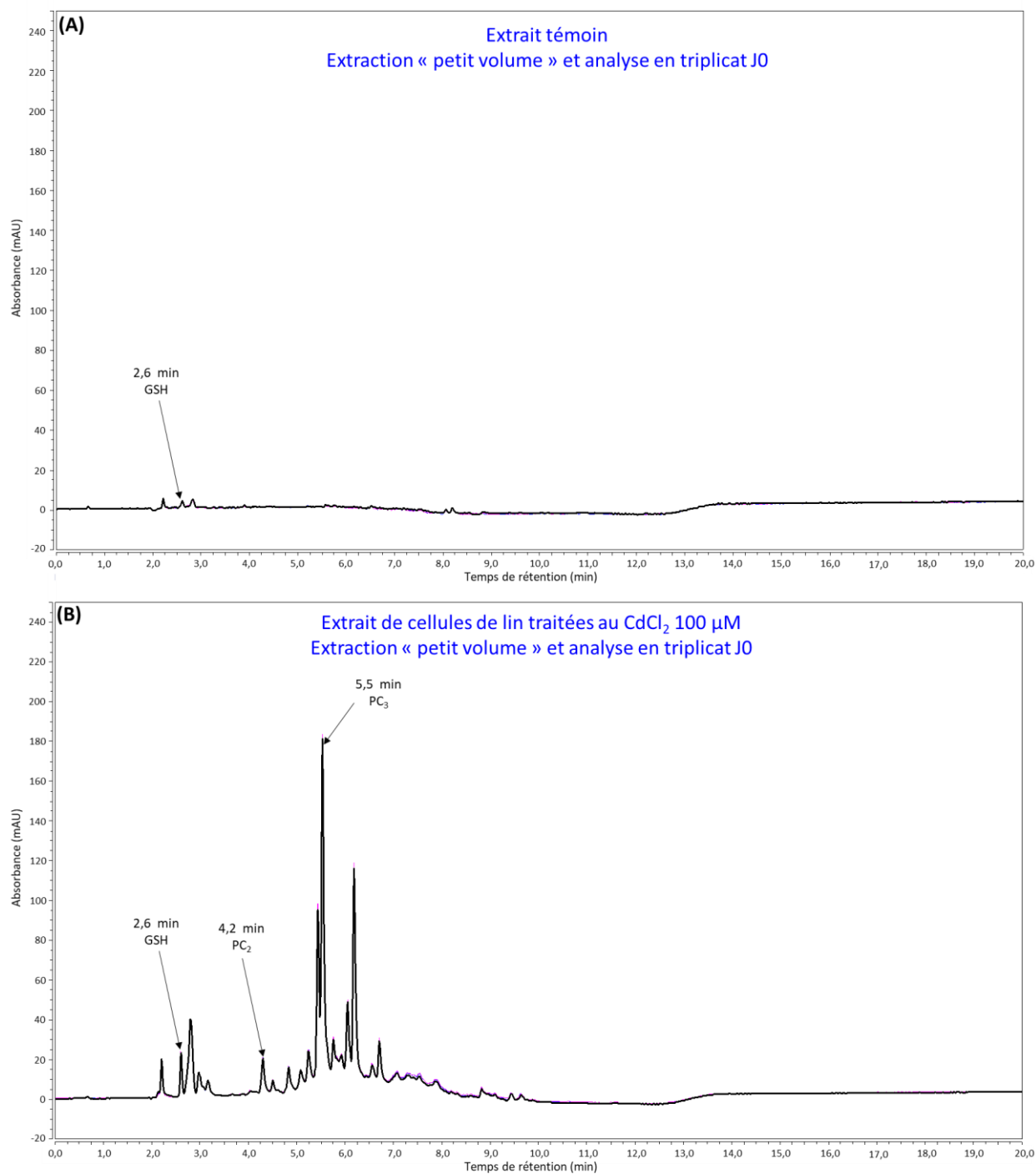


Figure 7.4 : Comparaison par analyse UHPLC-UV en triplicat de la composition des extraits de cellules de lin témoin (A) ou traitées au CdCl_2 100 μM pendant 14 jours (B)

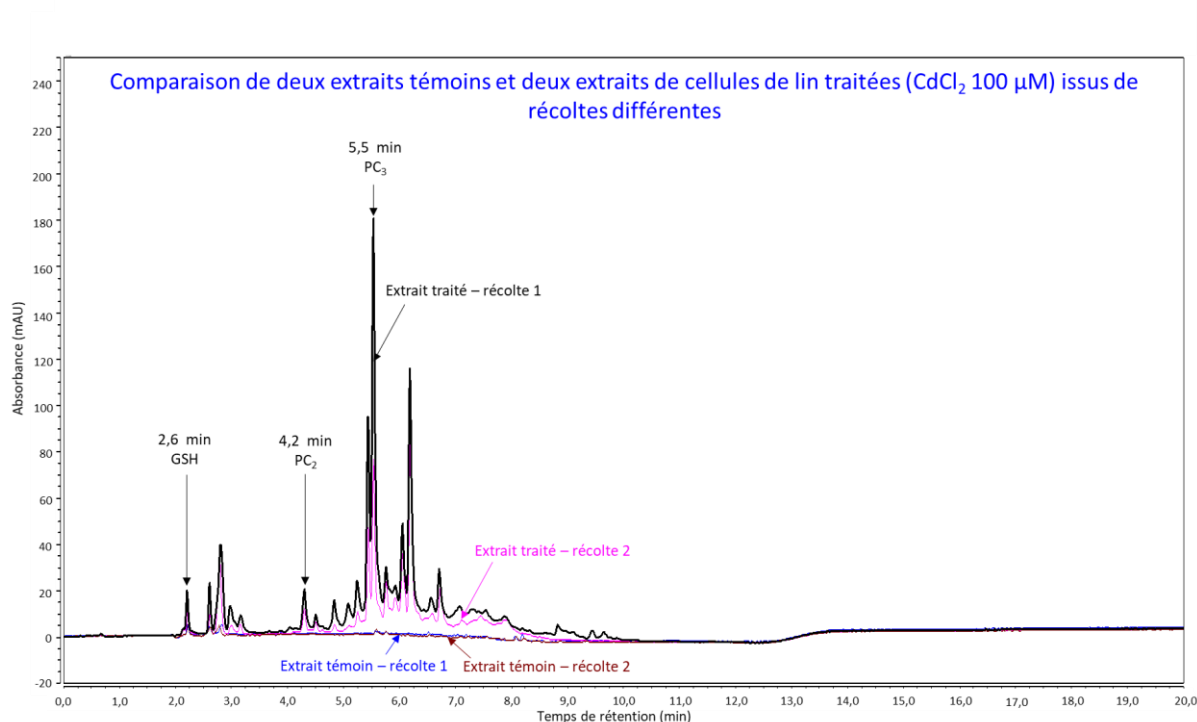


Figure 7.5 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin témoin et traitées avec CdCl_2 100 μM sur deux cultures différentes espacées de 14 jours

7.3.2. Analyse du GSH et des PC contenus dans les extraits

Après mise au point des conditions d'extraction et d'analyse, il est alors possible de comparer entre eux les lots témoins et traités au cadmium et de quantifier certains des composés présents dans les extraits.

En comparant les lots témoins et traités au cadmium, de grandes différences sont observées (Figure 7.5 A et B). En effet, le lot témoin ne présente que très peu de pics de faible intensité par rapport au lot traité au cadmium. La présence de CdCl_2 dans le milieu de culture induit donc la production de composés thiolés souhaités pour la fonctionnalisation de silices. Le lot traité au cadmium présente de nombreux pics parmi lesquels des pics correspondant au GSH et aux phytochélatines PC_2 et PC_3 (Figure 7.6 A), également observés dans le lot témoin (Figure 7.6 B), mais avec des aires très faibles.

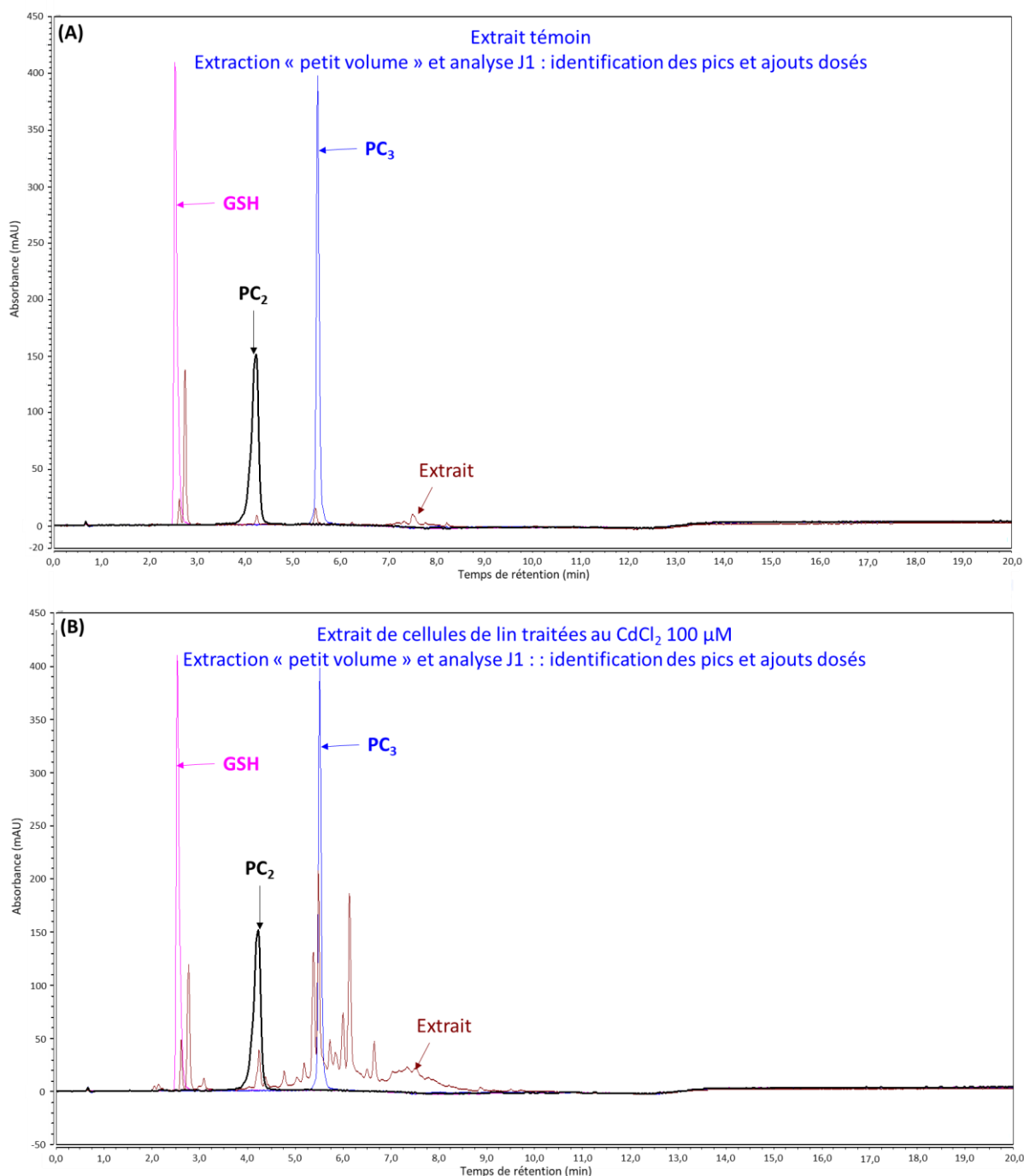


Figure 7.6 : Comparaison par analyse UHPLC-UV de la composition des extraits de cellules de lin témoin (A) ou traitées au CdCl_2 100 μM pendant 14 jours (B) et identification des pics par comparaison avec les temps de rétention du GSH (2,6 min), des PC₂ (4,5 min) et des PC₃ (5,5 min) lors d'ajouts dosés

Par ajouts dosés, il a été possible d'obtenir la concentration en GSH ($36 \pm 11 \mu\text{g}_{\text{GSH}} \cdot \text{g}_{\text{MS}}^{-1}$), en PC₂ ($1,8 \mu\text{g}_{\text{PC}_2} \cdot \text{g}_{\text{MS}}^{-1}$) et en PC₃ ($91 \pm 29 \mu\text{g}_{\text{PC}_3} \cdot \text{g}_{\text{MS}}^{-1}$) dans les lots traités au cadmium. Cela représenterait respectivement $3 \pm 1\%$ (GSH), $3 \pm 1\%$ (PC₂) et $12 \pm 4\%$ (PC₃) des NPSH totaux de l'extrait. Les étalons de phytochélatines étant sensibles et disponibles en très faible quantité, l'ajout de PC₂ n'a pu être réalisé que sur un seul lot. Ces résultats ne traitent que de trois composés sur la multitude de pics présents sur le chromatogramme. Les autres NPSH

pourraient être des dérivés de la cystéine ou du glutathion, des peptides contenant de la cystéine, d'autres phytochélatines (PC₄, PC₅...), ainsi que des protéines non éliminées lors de l'extraction. Ces composés peuvent être quantifiés grâce à la droite d'étalonnage du GSH et une concentration totale en NPSH équivalents glutathion peut être calculée : celle-ci est égale en moyenne à $372 \pm 111 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}} \cdot \text{g}^{-1}$ (témoin) et $1916 \pm 498 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}} \cdot \text{g}^{-1}$ (cadmium). Ces valeurs sont similaires mais légèrement supérieures aux valeurs obtenues par dosage colorimétrique (témoin : $357 \pm 206 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}} \cdot \text{g}^{-1}$ et traité avec CdCl₂ : $1870 \pm 750 \mu\text{g}_{\text{eq GSH}} \cdot \text{g}^{-1}$), montrant que cette méthode permet une bonne estimation des teneurs en NPSH des extraits. L'UHPLC-UV reste cependant une méthode plus performante avec une identification et une quantification possible des composés présents au sein de l'extrait accompagnée d'incertitudes plus faibles sur les concentrations en NPSH par rapport au dosage colorimétrique.

7.4. Détermination du protocole de fonctionnalisation du matériau

Les extraits de cellules de lin obtenus (solutions) peuvent être directement utilisés pour fonctionnaliser la SBA-15. Avec les nombreux composés présents dans les extraits cellulaires, deux méthodes de fonctionnalisation sont envisagées : l'imprégnation et le greffage. Dans les deux situations, il est nécessaire d'avoir des extraits présentant un pH compris entre 5,8 et 6, valeur de pH de la solution de glutathion commerciale dans Tris/HCl 10 mM utilisée pour le greffage. Cette valeur se situe dans une zone où les liaisons imine formées entre le glutaraldéhyde et l'APTES sont stables et ne risquent pas l'hydrolyse.

Deux matériaux sont alors obtenus : une silice SBA-LU-g, greffée, de couleur rose, témoin de la présence de liaisons imines et une silice SBA-LU-i, imprégnée, de couleur verdâtre, témoin de l'imprégnation des NPSH (Figure 7.7).



Figure 7.7 : Matériaux fonctionnalisés avec les extraits de cellules de lin témoin (T) ou traitées au cadmium (Cd) par greffage (SBA-LU-g) ou imprégnation (SBA-LU-i)

Qualitativement, l'imprégnation est plus simple et plus rapide, elle permet de s'affranchir d'une grande quantité de réactifs/solvants ainsi que du temps de synthèse

supplémentaire apporté par le greffage. Économiquement et environnementalement, cette méthode de fonctionnalisation se présente comme la meilleure alternative. Toutefois, il est nécessaire de comparer les performances du matériau fonctionnalisé en adsorption. Pour comparer les deux méthodes de fonctionnalisation, les capacités d'adsorption de Ni(II) et Pb(II) (contenus dans un mélange) des matériaux imprégnés et greffés (lot témoin et lot traité au cadmium) sont étudiées (Figure 7.8). Ce mélange est sélectionné car, d'après les résultats du chapitre IV (paragraphe 4.6.2), il y a une faible adsorption de Ni(II) et une sélectivité pour le Pb(II). Il sert donc de mélange de référence pour contrôler la sélectivité avec les matériaux SBA-LU, sans interférer avec le Cd(II) utilisé pour la culture des cellules de lin.

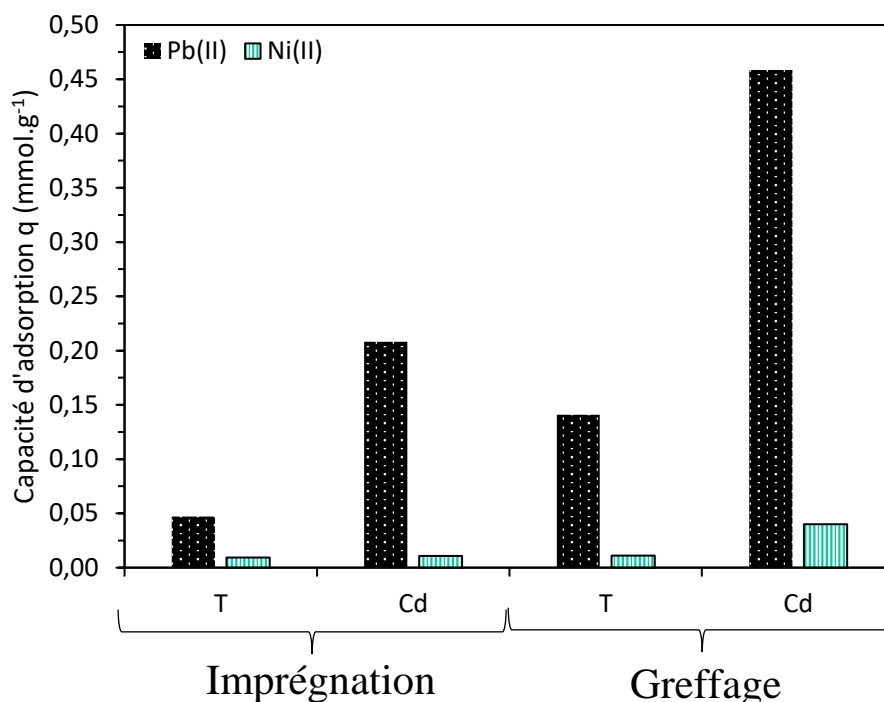


Figure 7.8 : Comparaison des matériaux SBA-LU-i et SBA-LU-g sur l'adsorption d'une solution bi-élémentaire PbNi ($C_0 = 4,5$ mM par élément ; 10 g.L^{-1} de SBA-LU ; étude bi-élémentaire ; milieu NaNO_3 $0,1 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; $\text{pH} = 4,3$)

Une différence notable est observée entre les deux méthodes de fonctionnalisation. En effet, par greffage, les capacités d'adsorption sont plus élevées : $0,46 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ pour le lot traité au cadmium et $0,14 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ pour le lot témoin. Avec une fonctionnalisation par imprégnation, ces valeurs sont diminuées de 55 à 65% pour une valeur maximale obtenue avec le lot traité au cadmium : $0,21 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$. Les capacités d'adsorption de Ni(II) restent relativement proches et similaires pour l'ensemble des systèmes, à l'exception du matériau SBA-LU-g Cd avec $0,04 \text{ mmol}_{\text{Ni}}.\text{g}^{-1}$ adsorbées. L'ensemble des systèmes présente une sélectivité pour Pb(II) avec des résultats bien meilleurs pour le système SBA-LU-g Cd : le facteur de sélectivité α pour le plomb est supérieur à 50000.

Pour une utilisation en adsorption de métaux, le greffage semble être la meilleure option puisque les capacités d'adsorption et la sélectivité pour le plomb présentées par ce matériau sont plus élevées. De plus, les matériaux imprégnés présentent une moins bonne résistance chimique et peuvent voir leur réutilisation compromise. En effet, après désorption de Pb(II) par HNO_3 $0,01 \text{ M}$, la capacité d'adsorption au cycle 2 du matériau SBA-LU-i est inférieure à $0,001$

$\text{mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ et la silice retrouve une couleur plus claire indiquant le lessivage des groupements imprégnés. Ainsi, seul le matériau greffé sera étudié par la suite.

7.5. Composition du matériau greffé

D'après sa composition présentée dans le tableau 2.1, le milieu de culture végétale utilisé (milieu de Murashige et Skoog) contient des traces d'éléments de transition, dont Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Mo(VI) et Zn(II). Dans le cas d'un traitement au cadmium, celui-ci contient également $100 \mu\text{M}$ de Cd(II). Une partie de ces éléments peut être adsorbée dans les cellules, former des complexes avec les NPSH et être extraits en même temps que ces ligands. Le milieu d'extraction contient de l'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA), un agent chélatant proche de l'EDTA en concentration suffisante pour chélater l'ensemble des ions métalliques contenus dans l'extrait. Toutefois, lors du contact avec la silice, il est possible qu'une partie de ces ions métalliques soit piégée au sein du matériau, par liaison aux groupements fonctionnels du SBA-NH₂-glutaraldéhyde ou par diffusion dans les pores.

Pour déterminer la composition exacte du matériau SBA-LU, les teneurs de l'ensemble des éléments contenus dans les cellules après récolte sont analysées au sein du matériau.

7.5.1. Détermination des éléments contenus dans les cellules avant extraction

Les cellules de lin récoltées sont séchées jusqu'à masse constante (4 jours à 25°C) avant d'être minéralisées et analysées par ICP-AES. Dans ces cellules sont détectés et quantifiés les éléments suivants : Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, S et Zn (Figure 7.9) avec en plus, dans le cas d'un traitement au cadmium, Cd. Les teneurs des 7 métaux de transition sont comprises entre $0,72 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Cu) et 361 mg.kg^{-1} (Mn). Ces teneurs sont identiques dans le lot témoin et dans le lot traité au cadmium, avec pour seule différence, dans le cas d'un traitement au cadmium, la présence de cadmium à une concentration de 740 mg.kg^{-1} . La teneur en Ca est de $12460 \pm 3335 \text{ mg.kg}^{-1}$ et la teneur en K est de $43277 \pm 1935 \text{ mg.kg}^{-1}$.

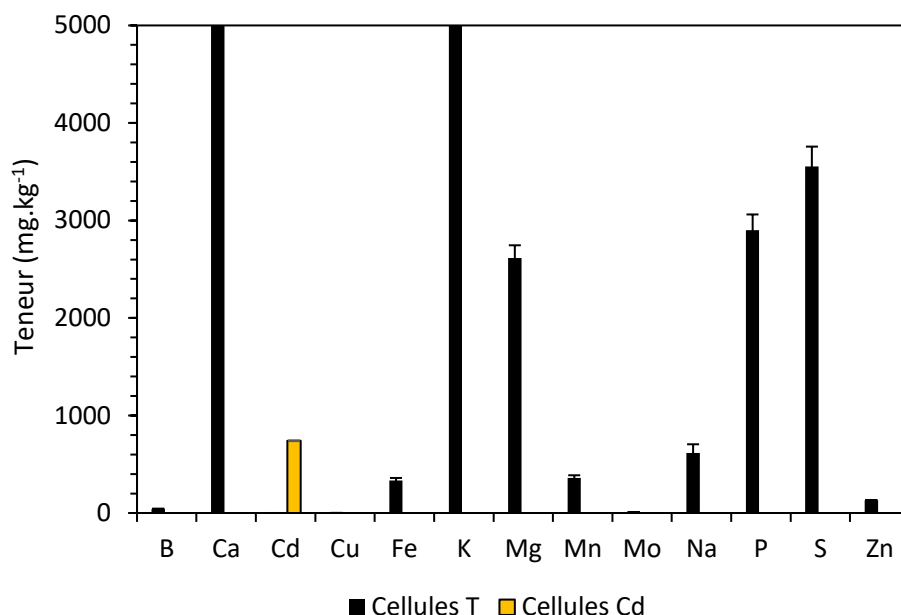


Figure 7.9 : Analyse par ICP-AES des éléments contenus au sein des cellules de lin (échelle de 0 à 5000 mg.kg⁻¹).

L'ensemble des éléments détectés et quantifiés au sein des cellules de lin seront suivis par la suite, dans l'extrait et dans la silice greffée.

7.5.2. Détermination de la composition de l'extrait avant et après greffage

Après extraction, il est possible qu'une infime partie de ces éléments soit restée dans les débris cellulaires. La composition de l'extrait avant et après greffage est présentée sur la figure 7.10. Parmi les éléments présents au sein des cellules de lin, seuls Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S et Zn sont détectés et quantifiés dans l'extrait. À cette liste s'ajoutent Cd dans le cas d'un traitement au cadmium et Si dans la solution d'extraits récupérée après greffage, avec des traces de silice restées dans l'extrait. Par soustraction, entre les teneurs déterminées avant et après contact avec la silice, il est possible d'estimer facilement la quantité de chaque ion métallique piégée au sein du matériau. D'après les résultats de ce calcul, une teneur de 7 ± 2 mg.kg⁻¹ de cadmium et $2,4 \pm 0,1$ mg.kg⁻¹ de manganèse (dans le cas d'un traitement au CdCl₂) est piégée au sein de la silice. Ces teneurs restent relativement faibles par rapport à la capacité d'adsorption du matériau et ne devraient théoriquement pas influencer les capacités d'adsorption. La teneur en K est proche de 1800 mg.kg⁻¹ avant greffage et proche de 15000 mg.kg⁻¹ après greffage (relargage par la silice de résidus de solution de tampon phosphate). La teneur en S est proche de 4300 mg.kg⁻¹ avant greffage et proche de 3800 mg.kg⁻¹ après greffage (soufre de l'acide sulfosalicylique).

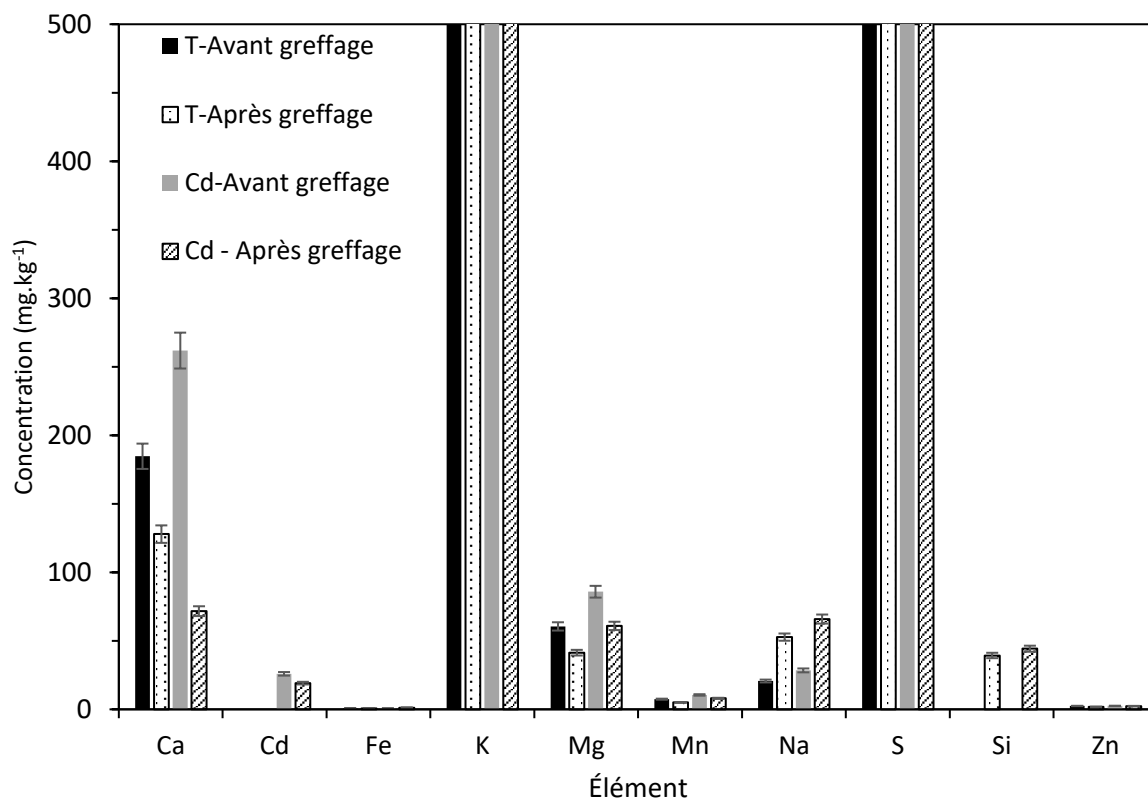


Figure 7.10 : Analyse par ICP-AES des éléments contenus dans les extraits de cellules de lin témoin (T) et traités au cadmium (Cd) avant et après greffage (échelle de 0 à 500 mg.kg⁻¹).

7.5.3. Analyse des éléments métalliques contenus dans la silice

Pour une analyse quantitative plus exacte de la composition du matériau final, celui-ci est minéralisé et analysé par ICP-AES. Les éléments suivis sont ceux détectés dans les cellules avant extraction (paragraphe 7.5.1).

Les concentrations mesurées sont plus fluctuantes que dans les extraits et les cellules de lin, notamment pour les impuretés de synthèse telles que le calcium, le phosphore et le potassium. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 7.11 (A et B). La première observation porte sur la quantité de soufre totale. Malgré la présence de soufre dans les milieux de culture et d'extraction, dont des traces pourraient être restées piégées dans les pores de la silice, la teneur en soufre mesurée sur les matériaux greffés avec les extraits de cellules de lin (5838 ± 468 mg.kg⁻¹ dans le lot témoin et 6562 ± 53 mg.kg⁻¹ dans le lot cadmium) est plus faible que les teneurs obtenues pour les mêmes silices greffées avec le glutathion commercial (8060 ± 178 mg.kg⁻¹). La silice quantifiée (1130 à 2051 mg.kg⁻¹) est issue d'une faible solubilisation du matériau lors de la minéralisation dans HNO₃. Le phosphore (3483 à 8351 mg.kg⁻¹), le calcium (154 à 6043 mg.kg⁻¹) et l'ensemble des alcalin(o-terreux)s, présents en quantités variables selon les matériaux proviennent très probablement de résidus de tampon phosphate (utilisé pour le greffage du glutaraldéhyde et la neutralisation des extraits), du milieu de culture et des impuretés des réactifs de synthèse restés piégés dans la silice. En se concentrant maintenant sur les éléments métalliques de transition et l'aluminium (Figure 7.11 B) et en comparant les différents matériaux, il est possible d'effectuer une description complète des éléments métalliques de transition contenus dans la silice après greffage (tableau 7.2).

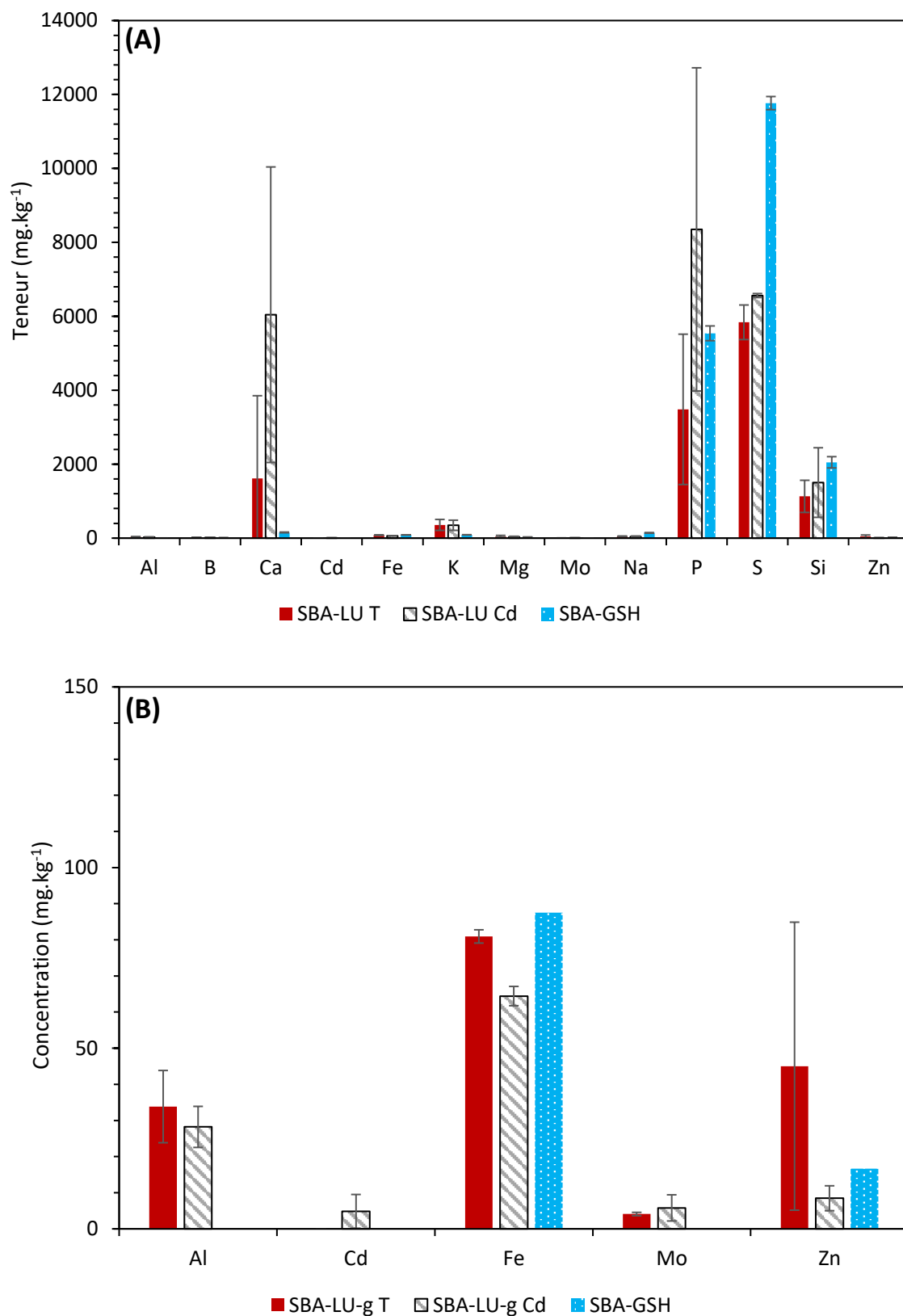


Figure 7.11 : Analyse par ICP-AES des éléments contenus dans les matériaux SBA-LU-g T, SBA-LU-g Cd et comparaison avec SBA-GSH : représentation de l'ensemble des éléments détectés (A) et éléments métalliques de transition et aluminium (B)

Tableau 7.2 : Teneurs en aluminium et métaux de transition des matériaux SBA-LU-g T (extraits de cellules témoin) et SBA-LU-g Cd (extraits de cellules traitées au CdCl_2) et comparaison avec le matériau SBA-GSH (GSH commercial). Les éléments dans les cases colorées sont ceux provenant de résidus du milieu de culture. Les éléments dans les cases hachurées ont une double origine qui est à la fois le milieu de culture et la silice (impuretés de synthèse et des réactifs)

| Teneur (mg.kg^{-1}) | | | |
|--------------------------------|-------------|------------|----------------|
| Éléments | T | Cd | GSH commercial |
| Al | 34 ± 10 | 28 ± 6 | 2 ± 1 |
| Cd | - | 7 ± 3 | - |
| Fe | 81 ± 2 | 64 ± 3 | 88 ± 3 |
| Mo | 4 ± 1 | 6 ± 4 | - |
| Zn | 45 ± 40 | 8 ± 3 | 17 ± 2 |

- : non détecté

Parmi les nombreux éléments métalliques (hors bore, alcalins et alcalino-terreux) initialement présents dans les cellules et le milieu de culture, seuls cinq d'entre eux sont piégés au sein du matériau. Il pourrait également s'agir d'impuretés présentes dans les réactifs d'extraction. Le cadmium (7 mg.kg^{-1}) est issu du traitement au CdCl_2 . La teneur analysée dans le matériau correspond à la valeur calculée dans le paragraphe 7.5.2. Ceci montre qu'un dosage des extraits (liquides) avant et après contact avec la silice permettent une bonne estimation de cette valeur en s'affranchissant de l'étape de minéralisation. Le molybdène est également issu du milieu de culture (environ 5 mg.kg^{-1}). L'aluminium (environ 30 mg.kg^{-1} dans les silices greffées avec les extraits NPSH) est d'origine inconnue car il est absent du milieu de culture. Enfin, le fer et le zinc, d'origines diverses, sont également présents dans le matériau SBA-GSH dans des teneurs du même ordre de grandeur que dans les matériaux SBA-LU, ce qui ne crée donc pas de différence entre le matériau greffé avec le glutathion commercial et le matériau greffé avec les extraits de cellules de lin.

En résumé, les analyses ICP-AES ont permis la détermination de la teneur en différents éléments métalliques des cellules de lin avant extraction, des extraits avant et après contact avec la silice et du matériau final. Les cellules cultivées avec (lot cadmium) et sans (lot témoin) cadmium ne présente qu'une seule différence majeure : la présence de cadmium dans ces dernières, non détecté dans les premières. Par rapport au SBA-GSH, le matériau SBA-LU-g ne présente que peu de différences avec de faibles concentrations de Al, Mo et Cd qui ne devraient pas affecter les capacités d'adsorption du matériau. La teneur en cadmium piégé au sein du matériau lors du greffage peut être déterminée par dosage des extraits avant et après contact avec la silice, en s'affranchissant ainsi de l'étape de minéralisation. La différence majeure entre le matériau SBA-GSH et les matériaux SBA-LU-g réside dans la quantité de soufre, plus faible de 20 à 30% dans les matériaux SBA-LU-g.

7.6. Adsorption de métaux à partir de solutions synthétiques

Les conditions optimales de culture cellulaire végétale, d'extraction des NPSH, le protocole de greffage et la composition du matériau SBA-LU-g ayant été déterminés, il est maintenant possible d'étudier ses propriétés d'adsorption sur plusieurs solutions synthétiques contenant Cd(II) (solution mono-élémentaire) et sur un mélange PbNi (bi-élémentaire équimolaire). Cela permettra également de suivre la sélectivité. Le matériau SBA-GSH présentait en effet une sélectivité pour Pb(II) avec peu d'adsorption de Ni(II) dans ce mélange (Chapitre IV – 4.5.2) qui est alors un bon indicateur de la sélectivité. Les solutions contiennent initialement 4,5 mM de chaque élément. Afin d'évaluer la possibilité de réutilisation du matériau SBA-LU-g, les tests seront constitués de deux adsorptions séparées par une désorption. Celle-ci sera réalisée en utilisant l'éluant HNO₃ 0,01 M des chapitres IV et VI. Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec le matériau SBA-GSH.

7.6.1. Adsorption de Cd(II)

Les résultats des tests d'adsorption sont présentés dans le tableau 7.3. Une différence de 71% est constatée entre le lot témoin et le lot traité au cadmium pour l'adsorption de Cd(II), ce qui montre l'influence de la présence des phytochélatines et composés thiolés dans l'adsorption, le lot témoin comportant moins de NPSH (Figure 7.6 A et B) présente bien une adsorption plus faible. Celle-ci peut provenir à la fois des quelques groupements thiols présents et des groupements silanols de la silice. Les capacités d'adsorption reflètent alors cette différence de composition des extraits. Les résultats, plus hétérogènes qu'avec le glutathion commercial reflètent la plus grande hétérogénéité de composition des extraits de cellules de lin, notamment pour les lots témoins.

Tableau 7.3 : Résultats des tests d'adsorption 1 et 2 de Cd(II) et du mélange PbNi sur SBA-LU-g ($C_0 = 4,5$ mM par élément ; 10 g.L⁻¹ de SBA-LU-g ; milieu NaNO₃ 0,1 M ; étude mono-élémentaire (Cd) ou bi-élémentaire (PbNi) ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 120 minutes de contact ; pH = 4,3 (mélange PbNi) ou 6,6 (Cd))

| Solution | Éléments | Adsorption | Capacité d'adsorption q (mmol.g ⁻¹) du matériau SBA-LU-g T | Capacité d'adsorption q (mmol.g ⁻¹) du matériau SBA-LU-g Cd |
|----------|----------|------------|--|---|
| Cd(II) | Cd(II) | 1 | 0,11 ± 0,06 | 0,39 ± 0,05 |
| | | 2 | 0,09 ± 0,04 | 0,19 ± 0,04 |
| PbNi | Pb(II) | 1 | 0,15 ± 0,07 | 0,43 ± 0,03 |
| | | 2 | 0,06 ± 0,04 | 0,15 ± 0,04 |
| PbNi | Ni(II) | 1 | 0,01 ± 0,01 | 0,02 ± 0,02 |
| | | 2 | 0,04 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 |

Plus de 99% du cadmium adsorbé par le lot témoin et 84 ± 2 % du cadmium adsorbé par le lot traité au cadmium ont pu être désorbés. À la deuxième adsorption (Tableau 7.3), la différence entre les lots témoin et cadmium est toujours marquée mais moindre, une perte de 51% de la capacité d'adsorption (lot cadmium) est constatée par rapport à l'adsorption 1. Cette perte est plus importante que celle observée avec SBA-GSH dans les mêmes conditions, montrant ainsi que la réutilisation du matériau SBA-LU-g est plus difficile. Pour comparaison,

la capacité d'adsorption de Cd(II) par SBA-GSH à la première adsorption est de $0,36 \pm 0,01 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$ (similaire à celle obtenue avec le matériau SBA-LU-g) et diminuait à l'adsorption 2 à $0,28 \text{ mmol}_{\text{Cd}}.\text{g}^{-1}$.

7.6.2. Contrôle de la sélectivité : adsorption du mélange PbNi

Pour suivre la sélectivité l'adsorption sur SBA-LU-g d'un mélange PbNi est réalisée. Les résultats des tests d'adsorption sur SBA-LU-g sont présentés dans le tableau 7.3. Comme pour l'adsorption de Cd(II), une différence est observée entre les capacités obtenues pour le lot traité au cadmium par rapport au témoin. Ce dernier, avec une capacité de $0,15 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$ est inférieur de 65% à la valeur obtenue pour le lot traité au cadmium de $0,43 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$, montrant ici encore que les composés soufrés présents dans les extraits utilisés pour le greffage sont impliqués dans le mécanisme d'adsorption de Pb(II). Pour Ni(II), les capacités d'adsorption sont faibles : entre $0,01$ et $0,02 \text{ mmol}_{\text{Ni}}.\text{g}^{-1}$, indépendamment du lot considéré. Dans ce mélange, SBA-GSH adsorbait sélectivement le plomb ($0,42 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$) par rapport au nickel ($0,01 \text{ mmol}_{\text{Ni}}.\text{g}^{-1}$), soit un facteur de sélectivité α pour le plomb de 9944. L'utilisation de NPSH bioproduits pour fonctionnaliser le matériau n'altère donc pas la sélectivité présentée par le matériau SBA-GSH : le facteur de sélectivité α pour le plomb calculé pour le matériau SBA-LU-g Cd est supérieur à 1000. Lors de la désorption, plus de 99% du peu de Ni(II) adsorbé est désorbé contre 81% du Pb(II) (lot témoin) et seulement 26% pour le lot traité au cadmium. Cette plus faible désorption est l'une des raisons pour laquelle l'adsorption de Pb(II) à l'adsorption 2 diminue. En effet, une grande partie du plomb est restée dans le matériau et moins de sites d'adsorption sont disponibles pour cette deuxième l'adsorption. La capacité d'adsorption de Pb(II) par SBA-LU-g Cd diminue ainsi à 35% de la valeur obtenue à l'adsorption 1 avec $0,15 \text{ mmol}_{\text{Pb}}.\text{g}^{-1}$. Cette diminution de l'adsorption se produit également pour le lot témoin. Pour le nickel, peu de différences sont observées entre les lots et entre les deux adsorptions étant donné les faibles concentrations adsorbées. La désorption du Pb(II) était déjà difficile avec SBA-GSH en utilisant l'éluant HNO_3 0,01 M en raison de la forte affinité de Pb(II) pour la surface de l'adsorbant. Avec le matériau SBA-LU-g elle reste tout aussi difficile. Ici encore, la réutilisation du matériau SBA-LU-g semble compromise dans ces conditions. Chercher un éluant plus adapté pour l'utilisation cyclique du matériau apparaît ici nécessaire. Toutefois, s'orienter vers l'adsorption d'autres éléments semble également être une option intéressante. En effet, devant les difficultés de désorption de Pb(II) et de réutilisation du matériau pour l'ensemble des éléments étudiés jusqu'ici, auxquelles s'ajoutent les étapes de préparation de l'extrait plus longues et laborieuses, il peut être économiquement plus intéressant de s'orienter vers la récupération de métaux nobles tels que les composés de la famille des platinoïdes.

7.6.3. Adsorption de Pd(II)

La famille des platinoïdes est composée de 6 éléments parmi les plus rares de la croûte terrestre (Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt) classés comme « matières premières critiques pour l'économie européenne » et parmi lesquels le platine et le palladium sont les plus consommés [3-5]. Il y a donc une plus grosse ressource à recycler. À cela s'ajoute le blocage économique de la Russie, possesseur d'environ 40% des ressources primaires en palladium, mis en place début 2022 dans le contexte du conflit russo-ukrainien. La nécessité de diversifier les chaînes

d'approvisionnement par le recyclage du palladium présente donc actuellement un fort intérêt économique et environnemental. Le palladium est donc choisi pour cette ouverture sur les métaux nobles. Une pré-étude de la possibilité d'adsorber des platinoïdes avait été réalisée dans le chapitre IV (figure 4.23), laquelle avait montré une affinité de certains de ces éléments pour les surfaces des silices greffées.

Les conditions expérimentales adoptées sont donc celles optimisées pour l'élimination du palladium dans le cadre d'un autre projet du laboratoire portant sur le recyclage des composés de la famille du platine. Trois différences sont à noter avec les conditions employées précédemment : le milieu d'extraction est l'acide chlorhydrique 1% massique (pH environ 1), la concentration initiale en Pd(II) 1,7 mM et la teneur en adsorbant utilisée est de 1 g.L⁻¹. Les capacités d'adsorption obtenues sont de $0,18 \pm 0,05$ mmol_{Pd}.g⁻¹ (lot témoin) et $0,17 \pm 0,01$ mmol_{Pd}.g⁻¹ (lot cadmium), représentant environ 12% de la concentration initiale en Pd(II). Aucune différence dans les capacités d'adsorption n'est observée entre les deux lots qui peut s'expliquer par trois phénomènes : 1) le palladium ne présente que très peu d'affinités pour les phytochélatines, 2) les silanols, amines et carbonyles résiduels de l'échantillon témoin permettent également d'adsorber le palladium en quantités égales aux groupements thiols ou 3) le pH très faible de la solution de Pd(II) hydrolyse les liaisons imine et/ou solubilise les groupements thiols. Pour comparaison, des adsorbants développés spécifiquement pour l'adsorption de Pd(II) présentent dans les mêmes conditions des capacités d'adsorption 5 à 7 fois plus élevées avec des valeurs dépassant les 1 mmol_{Pd}.g⁻¹. L'étude de la bioproduction de phytochélatines en présence de métaux tels que le palladium n'a que très peu été étudiée [6]. L'interaction est beaucoup moins importante qu'avec des éléments tels que le cadmium et entraîne une faible production de PC uniquement dans les parties aériennes de la plante, alors que la majorité du palladium se trouve dans les racines. Les PC, même greffées, ne semblent donc pas être un ligand adapté à l'adsorption de Pd(II).

7.6.4. Suivi de la stabilité de stockage du matériau

Le matériau SBA-LU-g a montré de bonnes propriétés d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) comparables à celles du matériau SBA-GSH. L'un des inconvénients majeurs de l'utilisation des phytochélatines comme ligand est leur stabilité. Comme expliqué dans les paragraphes 7.2.2 et 7.2.3, le stockage des cellules ou des extraits contenant des phytochélatines est un paramètre sensible. Jusqu'ici, les échantillons avaient été utilisés directement après l'étape de séchage. Toutefois, pour être utilisé en tant que matériau adsorbant, il faut que celui-ci puisse se conserver. Pour étudier la stabilité des PC une fois greffées, des tests d'adsorption sont réalisés 30 jours après synthèse. Ces tests sont réalisés à la fois avec Cd(II) et la solution de PbNi afin d'observer l'influence du stockage sur les capacités d'adsorption et sur la sélectivité. Après 30 jours, les capacités d'adsorption de Cd(II) sont similaires à celles observées directement après la synthèse, avec $0,09 \pm 0,01$ mmol_{Cd}.g⁻¹ (témoin) et $0,41 \pm 0,01$ mmol_{Cd}.g⁻¹ (cadmium). Pour l'adsorption de Pb(II) dans le mélange PbNi, les mêmes observations sont faites avec une adsorption de $0,12 \pm 0,01$ mmol_{Pb}.g⁻¹ (témoin) et $0,45 \pm 0,01$ mmol_{Pb}.g⁻¹ (cadmium). Enfin, le matériau reste très peu efficace pour l'adsorption de Ni(II) avec $0,01 \pm 0,01$ mmol_{Ni}.g⁻¹ (témoin) et $0,02 \pm 0,01$ mmol_{Ni}.g⁻¹ (cadmium), conservant ainsi la sélectivité.

Le matériau présente donc une stabilité temporelle sur 30 jours sans altération de ses capacités d'adsorption. Les phytochélatines sont ainsi stabilisées une fois greffées.

7.7. Adsorption des métaux contenus dans un effluent industriel

Comme pour le matériau SBA-GSH, la capacité du matériau SBA-LU-g à adsorber des ions métalliques dans un effluent réel est étudiée. L'eau de recyclage des batteries Pb-acide est la seule à contenir les éléments Pb(II) et Cd(II) et sera donc testée. Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour le mélange PbNi. Les concentrations de chaque élément contenu dans l'effluent avant et après adsorption sont présentées dans le tableau 7.4.

Tableau 7.4 : Tests d'adsorption de l'eau de recyclage des batteries Pb-acide avec SBA-LU-g (10 g.L⁻¹ de SBA-LU-g ; milieu réel ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 360 minutes de contact)

| Paramètre (mg.L⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs avant adsorption (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (T) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) | Valeurs après adsorption (Cd) (mg.L ⁻¹ sauf pour le pH) |
|--|---|---|--|
| pH | 9,2 ± 0,1 | 7,0 ± 0,1 | 7,0 ± 0,1 |
| [Al] | 0,06 ± 0,02 | 0,05 ± 0,01 | 0,01 ± 0,01 |
| [B] | 11 ± 3 | 13 ± 2 | 14,5 ± 0,1 |
| [Ba] | 0,04 ± 0,01 | 0,04 ± 0,01 | 0,04 ± 0,01 |
| [Ca] | 579 ± 49 | 634 ± 6 | 1301 ± 70 |
| [Cd] | 0,03 ± 0,01 | 0,02 ± 0,01 | 0,3 ± 0,1 |
| [Cu] | 0,04 ± 0,01 | 0,01 ± 0,01 | ≤ 0,001 |
| [Fe] | 0,02 ± 0,01 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 |
| [K] | 36 ± 3 | 41 ± 5 | 216 ± 180 |
| [Li] | 3,0 ± 0,2 | 2,5 ± 0,3 | 2,7 ± 0,1 |
| [Mg] | 45 ± 3 | 49 ± 5 | 169 ± 10 |
| [Na] | 602 ± 114 | 560 ± 70 | 1227 ± 120 |
| [Ni] | 0,01 ± 0,01 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 |
| [Pb] | 0,24 ± 0,01 | 0,2 ± 0,1 | 0,18 ± 0,02 |
| [Sb] | 0,01 ± 0,01 | ≤ 0,01 | 0,02 ± 0,02 |
| [Se] | 0,04 ± 0,01 | 0,03 ± 0,03 | 0,02 ± 0,02 |
| [Sr] | 0,7 ± 0,2 | 0,8 ± 0,2 | 1,0 ± 0,1 |
| [Zn] | 0,21 ± 0,02 | 0,12 ± 0,07 | 0,10 ± 0,03 |

Globalement, peu de différences sont ici observées entre le lot témoin et le lot traité au cadmium. Les résultats présentent une plus grande hétérogénéité par rapport à ceux obtenus avec le matériau SBA-GSH mais la tendance générale reste la même. Que ce soit en présence de PC ou de GSH commercial, les ions alcalin(o-terreux)s ne présentent pas d'affinité pour la surface du matériau qui reste sélectif pour les éléments de transition. Pour les deux éléments Pb(II) et Cd(II) ciblés dans cette étude, la concentration finale reste au-dessus des exigences de l'industriel et des normes de potabilité de l'Union Européenne^[7]. Après contact avec SBA-LU-g Cd, la teneur en cadmium est plus élevée que dans la solution initiale. Ce cadmium relargué pourrait provenir des 7 mg.kg⁻¹ de cadmium présents au sein du matériau et remis en solution lors de la mise en contact. Ces faibles teneurs en ions métalliques contenues dans le matériau et déterminées dans le paragraphe 7.5.2 ne posaient pas de problèmes lors des études avec des solutions de plus fortes concentrations puisqu'ils étaient négligeables par rapport à la concentration adsorbée. Toutefois, lorsque le matériau SBA-LU-g Cd est utilisé pour traiter des effluents comportant des traces de Cd(II), la présence de cadmium dans le matériau, même en faible quantité devient problématique.

Une possibilité serait de pouvoir désorber le cadmium et les autres ions métalliques contenus dans le matériau avant mise en contact, par exemple en utilisant HNO_3 0,01 M. En réalisant cela, la concentration finale de cadmium de la solution de l'eau de recyclage des batteries après adsorption sur SBA-LU-g Cd est de $0,02 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, ce qui n'est toujours pas suffisant mais montre qu'il n'y a plus de relargage de cadmium dans le milieu. Pour les autres éléments, les résultats finaux ne sont pas modifiés sauf pour le zinc et le plomb, éléments pour lesquels les concentrations finales sont plus faibles avec respectivement $0,01 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ et $0,08 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, mais restent trop élevées pour respecter les objectifs souhaités par l'industriel.

S'il présente des capacités d'adsorption similaires à SBA-GSH sur des solutions synthétiques à fortes concentrations, le matériau SBA-LU-g n'est pour le moment pas adapté à l'adsorption de traces d'ions métalliques contenues dans un effluent réel. La présence de Cd(II) dans le milieu de culture dont une partie reste piégée au sein du matériau reste la principale problématique. En désorbant au préalable le cadmium avec HNO_3 0,01 M, la problématique du relargage de Cd(II) est résolue. De plus, il semble que le matériau greffé avec les extraits de cellules de lin, comme le matériau SBA-GSH, soit moins efficace en présence de sulfates, au vu de la faible adsorption de Pb(II) obtenue dans cette étude.

Pour remédier aux problématiques présentées par l'utilisation du matériau SBA-LU-g lorsqu'il est utilisé pour adsorber des ions métalliques à faibles teneurs, d'autres options peuvent également se présenter comme la culture cellulaire sous d'autres conditions de stress ne nécessitant pas l'apport de Cd(II) dans le milieu de culture. En effet, le glutathion est une molécule très importante dans la résistance au stress abiotique ^[8, 9].

7.8. Conclusions du chapitre VII

Les résultats obtenus dans le chapitre VII sont récapitulés dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5 : Tableau récapitulatif des résultats du chapitre VII : quantification des NPSH, fonctionnalisation de la SBA-15, analyse du matériau et capacités d'adsorption (valeurs données pour des concentrations initiales de 4,5 mM et, pour Pb(II) et Ni(II), déterminées au sein du mélange)

| Quantification des NPSH | | | | |
|--|--|--|---|--|
| Modalité/Protocole | Extraction « petit volume » | Extrait témoin ($\mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{g}^{-1}$) | Extrait traité (CdCl_2 100 μM - $\mu\text{g}_{\text{eq GSH}}\cdot\text{g}^{-1}$) | |
| Dosage colorimétrique | J1 | 357 ± 206 | 1870 ± 750 | |
| UHPLC-UV | J1 | 372 ± 111 | 1916 ± 498 | |
| Protocole de fonctionnalisation de la SBA-15 | | | | |
| Matériau | Capacité d'adsorption de Pb(II) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) | | Capacité d'adsorption de Ni(II) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) | |
| SBA-LU-i T | $0,05 \pm 0,01$ | | $0,01 \pm 0,01$ | |
| SBA-LU-i Cd | $0,21 \pm 0,01$ | | $0,02 \pm 0,01$ | |
| SBA-LU-g T | $0,15 \pm 0,07$ | | $0,01 \pm 0,01$ | |
| SBA-LU-g Cd | $0,43 \pm 0,03$ | | $0,04 \pm 0,01$ | |
| Adsorption d'ions métalliques | | | | |
| Matériau | Capacité d'adsorption de Cd(II) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) | Capacité d'adsorption de Pb(II) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) | Capacité d'adsorption de Ni(II) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) | Capacité d'adsorption de Pd(II) ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)* |
| SBA-LU-g T | $0,11 \pm 0,06$ | $0,15 \pm 0,07$ | $0,01 \pm 0,01$ | $0,18 \pm 0,05$ |
| SBA-LU-g Cd | $0,39 \pm 0,05$ | $0,43 \pm 0,03$ | $0,02 \pm 0,02$ | $0,17 \pm 0,01$ |
| <i>SBA-GSH</i> (Chapitre IV) | $0,36 \pm 0,01$ | $0,42 \pm 0,03$ | $0,01 \pm 0,01$ | - |
| <i>SBA-15</i> (Chapitre IV) | $0,04 \pm 0,01$ | $\leq 0,01 \pm 0,01$ | - | - |

*Conditions expérimentales différentes : 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de matériau et 1,7 mM de Pd(II)

- : pas de données

L'objectif de ce chapitre était d'obtenir un matériau adsorbant utilisant une silice SBA-15 fonctionnalisée non pas par le glutathion commercial mais par un extrait de cellules de lin contenant des phytochélatines. Ces phytochélatines sont bioproductes par les cellules de lin soumises à un stress abiotique : la présence de cadmium dans le milieu de culture. Pour obtenir une quantité suffisante d'extrait cellulaire pour fonctionnaliser les silices, les protocoles de culture végétale, d'extraction des NPSH et de stockage des cellules/extraits ont dû être adaptés, notamment pour envisager un changement d'échelle du procédé. Ces adaptations sont passées par des modifications des quantités de réactifs utilisées et de certaines étapes non adaptées au travail en grandes quantités, par exemple la centrifugation. Une fois ces protocoles optimisés, les extraits étaient prêts pour fonctionnaliser la silice. Cette fonctionnalisation est réalisée par

greffage, qui conduit aux meilleures propriétés d'adsorption. Deux matériaux sont obtenus : un matériau greffé avec l'extrait de cellules témoins et l'autre avec l'extrait de cellules de lin traitées au cadmium. Des analyses UHPLC-UV corrélées à un dosage colorimétrique des NPSH totaux ont permis d'estimer la quantité totale de NPSH contenus dans les extraits et d'obtenir un aperçu de la composition de ceux-ci, notamment en PC₂ et PC₃. Le traitement au cadmium induit la synthèse de composés thiolés en plus grande quantité et diversité qui confèrent au matériau de meilleures propriétés d'adsorption que son homologue fonctionnalisé avec l'extrait de cellules de lin témoins.

En considérant le mélange PbNi, les capacités d'adsorption de Cd(II) et Pb(II) du matériau SBA-LU-g Cd sont similaires à celles obtenues avec le matériau SBA-GSH. La sélectivité pour le plomb dans le mélange PbNi est également conservée : le matériau est bien adapté à la rétention de Cd(II) et Pb(II) présents à des teneurs élevées. Les phytochélatines, qui contribuent à l'adsorption de ces deux éléments, sont stabilisées lorsqu'elles sont greffées sur la silice, ce qui permet de conserver le matériau au minimum quelques semaines. Toutefois, l'utilisation d'extraits de cellules de lin pour fonctionnaliser la silice présente quelques inconvénients. En effet, la fonctionnalisation du matériau est plus longue et plus complexe, surtout pour l'étape de préparation des extraits. Des problèmes de faisabilité, au niveau industriel, de certaines étapes comme le broyage pourraient créer un frein à l'utilisation de ce matériau et nécessitent d'être optimisées. De plus, la culture des cellules végétales, actuellement réalisée en présence de cadmium entraîne une inefficacité du matériau pour l'adsorption de Cd(II) en faibles teneurs. Une étape de prétraitement du matériau pour désorber le Cd(II) résiduel de synthèse contenu dans celui-ci est nécessaire pour éviter le relargage de Cd(II) dans l'effluent. Changer la méthode d'élicitation des cellules pour la production des phytochélatines, afin d'éviter l'utilisation de cadmium, toxique et qui inhibe l'activité d'adsorption à faibles concentration, serait une ouverture possible pour le développement de ce matériau. De même, s'orienter vers des suspensions cellulaires d'autres espèces végétales ou induire la synthèse de glutathion plutôt que celle de phytochélatines sont également des perspectives pour ce projet, les capacités d'adsorption obtenues avec le glutathion commercial et les extraits de cellules de lin contenant des phytochélatines et du glutathion étant similaires lors de la première adsorption mais plus fortement réduites pour la deuxième adsorption après une désorption peu efficace par HNO₃ 0,1 M. La biosynthèse de glutathion étant induite par de nombreux stress environnementaux (hydrique, thermique, etc. – Figure 1.6), il serait éventuellement possible de s'affranchir du traitement par le cadmium pour augmenter sa concentration dans les cellules.

7.9. Références bibliographiques du chapitre VII

- [1] Najmanova, J.; Neumannova, E.; Leonhardt, T.; Zitka, O.; Kizek, R.; Macek, T.; Mackova, M.; Kotrba, P. Cadmium-Induced Production of Phytochelatins and Speciation of Intracellular Cadmium in Organs of *Linum Usitatissimum* Seedlings. *Industrial Crops and Products*, **2012**, 36 (1), 536–542.
- [2] De Vos, C. H. R.; Vonk, M. J.; Vooijs, R.; Schat, H. Glutathione Depletion Due to Copper-Induced Phytochelatin Synthesis Causes Oxidative Stress in *Silene Cucubalus*. *Plant Physiology*, **1992**, 98 (3), 853–858.
- [3] United States Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2022*; Mineral Commodity Summaries; USGS Numbered Series 2022; U.S. Geological Survey: Reston, VA, **2022**.
- [4] Labbé, J. F. *Panorama 2012 du marché des platinoïdes* ; RP-63169-FR; BRGM, **2014**.

- [5] Blengini, G. A.; El Latunussa, C.; Eynard, U.; Torres De Matos, C.; Wittmer, D.; Georgitzikis, K.; Pavel, C.; Carrara, S.; Mancini, L.; Unguru, M.; Blagoeva, D.; Mathieux, F.; Pennington, D. *Study on the EU's List of Critical Raw Materials (2020): Critical Raw Materials Factsheets*; Publications Office of the European Union: LU, 2020.
- [6] Kińska, K.; Kowalska, J. Comparison of Platinum, Rhodium, and Palladium Bioaccumulation by *Sinapis Alba* and Their Influence on Phytochelatin Synthesis in Plant Tissues. *Polish Journal of Environmental Studies*, **2019**, 28 (3), 1735–1740.
- [7] Union Européenne. *Directive (UE) N° 2020/2184 Du 16/12/20 Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Refonte)*; **2020**; Vol. 435, pp 1–62.
- [8] Zagorchev, L.; Seal, C. E.; Kranner, I.; Odjakova, M. A Central Role for Thiols in Plant Tolerance to Abiotic Stress. *International Journal of Molecular Sciences*, **2013**, 14 (4), 7405–7432.
- [9] Kim, Y.-O.; Kang, H.; Ahn, S.-J. Overexpression of Phytochelatin Synthase AtPCS2 Enhances Salt Tolerance in *Arabidopsis Thaliana*. *Journal of Plant Physiology*, **2019**, 240, 153011.

Conclusion générale et perspectives

Le développement de l'industrie et la généralisation de l'électronique a entraîné l'augmentation de l'utilisation de métaux et composés d'ions métalliques qui, une fois rejetés, se retrouvent dans l'eau, sous forme de micropolluants que les technologies actuelles ne peuvent pas éliminer. Ces micropolluants s'accumulent et se transmettent, au sein de la chaîne alimentaire, représentant un risque, non seulement pour l'environnement et les écosystèmes, mais également pour la santé humaine.

L'objectif principal des travaux présentés dans cette thèse a donc été de développer un matériau adsorbant capable de retenir ces traces de polluants métalliques présents dans un effluent industriel contenant différents ions métalliques à différentes concentrations.

Dans la première partie, au regard des études antérieures, nous avons établi une stratégie pour l'adsorption de ces traces d'ions métalliques, avec notamment le choix du matériau adsorbant, de sa mise en forme et des éléments ciblés. Cela a permis de s'orienter vers les silices mésoporeuses, qui présentent une surface spécifique élevée, créée par la présence de mésopores organisés périodiquement et notamment vers la silice SBA-15 aux long pores cylindriques interconnectés. Cette silice est fonctionnalisée avec des ligands possédant des groupements fonctionnels adaptés à la chélation d'ions métalliques. C'est le cas des thiols non protéiques (NPSH – cystéine, glutathion, phytochélatines) contenus dans les cellules végétales et impliqués dans le mécanisme de détoxification des plantes. Ces NPSH peuvent être bioproduits par culture végétale *in vitro* (CVIV), à partir de cellules végétales. Dans un premier temps, c'est le glutathion commercial qui a été utilisé en tant que ligand, afin de décrire et comprendre le système développé.

La silice SBA-15 a été fonctionnalisée avec succès par ce glutathion par un protocole de greffage post-synthèse de silanisation par l'APTES, complété par des réactions successives avec le glutaraldéhyde et le glutathion. Les propriétés du matériau développé, décrites dans le chapitre III, montrent la conservation de la structure poreuse de la SBA-15, avec une diminution de sa surface spécifique, conséquence de l'incorporation du glutathion dans les pores. La présence de celui-ci au sein de la structure mésoporeuse a été mise en évidence par plusieurs techniques de caractérisation, montrant la présence de 0,3 mmol de soufre par gramme de matériau mais également d'azote, d'oxygène et de carbone au sein du matériau. La présence de groupements carboxyliques, imines (témoins du greffage), silanols, amines et thiols a été mise en évidence.

Par la suite, le matériau obtenu, la SBA-GSH, a pu être utilisé comme adsorbant pour Cd(II), Cu(II) et Pb(II) (Chapitre IV) dans le cas d'une première étude des propriétés d'adsorption, avec des capacités maximales d'adsorption de 1,03 mmol_{Cd}.g⁻¹ (pH = 7), 0,155 mmol_{Cu}.g⁻¹ (pH = 4) et 0,704 mmol_{Pb}.kg⁻¹ (pH = 4), un équilibre atteint en 20 minutes et une conservation de l'efficacité en présence de traces. En effet, l'adsorbant permet de ramener sous les limites de potabilité les teneurs en Cd(II) et Pb(II) contenues dans un effluent, même complexe. Cependant, l'adsorption peut parfois être altérée par la présence de certains anions tels que les sulfates, rendant le procédé développé dépendant d'une élimination préalable des

sulfates ou de l'utilisation d'une quantité plus importante de matériau adsorbant. Une étude avec Zn(II) a également été réalisée mais les propriétés d'adsorption sont moins intéressantes avec une cinétique plus lente et une très forte contribution des groupements silanols de la silice dans l'adsorption, mettant en évidence un apport limité du greffage pour cet élément. Le greffage par le glutathion permet toutefois d'abaisser la limite inférieure du domaine de pH dans lequel ce fait l'adsorption de cet élément à un pH de 5 au lieu de 6. Pour une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption, les résultats ont été complétés par des analyses du matériau après adsorption de l'un des ions métalliques étudiés. Ces études ont mis en évidence des interactions avec les groupements silanols (pour le Cd(II)), les groupements carboxyliques (pour le Cd(II) et le Pb(II)) et les thiols (pour le Cd(II), le Cu(II) et le Pb(II)). L'étude des mécanismes est complétée par les analyses calorimétriques du chapitre V.

Ce travail de thèse a contribué au développement de l'ITC en milieu biphasique solide-liquide pour la première fois au sein du laboratoire. Après détermination des conditions expérimentales optimales, de nombreuses informations sur les phénomènes impliqués dans l'adsorption ont pu être obtenues. Pour Cu(II) et Pb(II), les données ITC complètent les données d'adsorption et de caractérisation du chapitre IV avec un phénomène globalement exothermique, témoin de contributions chimiques à l'adsorption. Pour Cd(II), ces corrélations sont plus délicates avec l'observation d'un phénomène d'adsorption globalement endothermique, souvent caractéristique de contributions physiques. L'utilisation de techniques plus adaptées (comme la RMN du solide) à la compréhension du mécanisme impliqué dans le phénomène d'adsorption serait nécessaire pour mieux comprendre les interactions entre le Cd(II) et le matériau.

Si les études ITC pour Pb(II) et Cu(II) semblent donner des résultats fiables, ce n'est pas le cas de tous les éléments et des études supplémentaires sont nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption par la SBA-GSH. Identifier séparément les contributions à l'adsorption est impossible uniquement avec l'ITC. Toutefois, sa combinaison avec d'autres méthodes de caractérisation tels que la FT-IR, l'XPS, ou la RMN du solide évoquée précédemment permettraient d'obtenir des résultats plus poussés. Pour obtenir une idée exacte de la contribution de chaque groupe fonctionnel dans l'adsorption, il faudrait pouvoir en protéger certains pour les empêcher d'interagir. Toutefois, il est difficile dans ces expériences de savoir avec certitude si le groupement visé est bien celui protégé, uniquement celui-ci et s'il est totalement protégé. Les expériences peuvent également s'avérer longues, difficiles à mettre en œuvre et onéreuses.

L'utilisation de l'ITC s'est cependant montrée très utile pour la détermination de phénomènes de compétition, pour le moment en systèmes bi-élémentaires. En plus de la mise en place et d'une preuve de faisabilité, les résultats obtenus par ITC ont confirmé les hypothèses émises à partir des isothermes d'adsorption avec l'observation d'une compétition entre l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) alors que Cu(II) et Pb(II) semblent s'adsorber sur des sites différents. L'ITC pourrait donc être utilisée sur de nombreux autres systèmes pour déterminer les effets de compétition et mieux comprendre les résultats obtenus sur des effluents réels.

Le matériau développé dans le cadre de cette thèse présentait de bonnes propriétés d'adsorption pour les composés étudiés, mais son inconvénient majeur est qu'il se trouve sous

forme de poudre. Ceci s'est révélé particulièrement problématique lorsque des études de régénération ont été réalisées. La mise en forme de ce matériau a donc été nécessaire et le choix s'est porté sur des billes sphériques uniformes, géométrie la plus adaptée à une étude en colonne, puisque leur organisation spatiale dans une colonne est régulière. Ces billes sont formées avec un biopolymère, l'alginate. L'obtention de ces billes d'alginate a permis de résoudre de nombreux problèmes rencontrés au cours du chapitre IV et notamment celui de la perte de masse d'adsorbant dans les cycles d'adsorption/désorption. Avec les billes, la recyclabilité du matériau a été évaluée avec une utilisation possible sur 15 cycles au minimum en système « batch » et 4 cycles au minimum en colonne, ce qui est primordial pour proposer un matériau adsorbant compétitif. Les billes conservent également la sélectivité observée en système « batch », avec l'adsorption préférentielle de Pb(II) en présence de Cd(II) ou Cu(II). Malgré cela, un phénomène de rétraction des billes dû aux échanges entre les ions de l'alginate et les ions présents dans l'effluent a été observé dans certaines conditions expérimentales, ce qui est probablement à l'origine d'une diminution des propriétés d'adsorption. De nombreuses améliorations restent à apporter au niveau des billes pour qu'elles puissent être utilisées sur un plus grand nombre de cycles, notamment pour Pb(II) pour lequel la désorption n'est pas aussi efficace. Ces améliorations peuvent inclure la synthèse de billes à partir d'un mélange de biopolymères, par exemple la combinaison CMC-alginate, réduisant les échanges d'ions divalents de l'alginate. Une fois le procédé amélioré, il serait envisageable de combiner trois colonnes pour adsorber sélectivement et séparément Cd(II), Cu(II) et Pb(II) afin de pouvoir les valoriser après désorption. Pour expliciter les résultats de sélectivité obtenus avec les billes dans le chapitre VI, l'ITC pourrait être utilisée, afin de déterminer les effets de compétition dans le système tri-élémentaire. Cette analyse impliquerait l'étude de l'adsorption de chaque élément individuellement sur les billes, apportant ainsi quelques clés de compréhension des contributions au mécanisme d'adsorption, étude qui n'a pas été réalisée avec les billes. Cette perspective nécessite la mise au point d'une nouvelle méthode analytique, en raison de la taille du matériau, de sa mise en forme et de la plus grande complexité du système silice-alginate qui comporte trois composants : la SBA-15, le greffon APTES-glutaraldéhyde-GSH et l'alginate.

Dans l'étude bibliographique du chapitre I, le rôle des NPSH, notamment celui des phytochélatines, dans la détoxification des métaux au sein des cellules végétales avait été évoqué. Pour diversifier la source d'obtention du ligand utilisé pour fonctionnaliser la silice, ces NPSH ont été bioproducts par culture végétale *in vitro* (CVIV) de cellules de lin soumises à un stress abiotique (avec comme stratégie d'éllicitation la culture cellulaire dans un milieu contenant du CdCl₂). Les extraits récupérés contenaient, après traitement au cadmium, de nombreux composés thiolés dont du glutathion, des PC₂ et des PC₃. La composition exacte de l'extrait reste inconnue en raison des nombreuses possibilités de combinaison d'acides aminés et la présence de protéines résiduelles. Les procédés de culture végétale *in vitro* (CVIV) et d'extraction des NPSH ont dû être optimisés et adaptés à la quantité souhaitée de NPSH. En greffant les NPSH sur la silice, les propriétés d'adsorption obtenues sont similaires à celles du matériau SBA-GSH, tant en termes de capacités d'adsorption que de sélectivité. Le greffage, contribue à la stabilité des phytochélatines qui conservent leur propriétés d'adsorption sur plusieurs semaines contrairement à ce qui a été observé lorsqu'elles sont conservées en solution ou même au sein des cellules où elles sont instables. Plus d'investigations en ce sens pourraient

être menées. En termes d'études d'adsorption, le chapitre VII ne présente qu'une étude préliminaire et de nombreux autres paramètres restent à déterminer, dont la capacité maximale d'adsorption et la possibilité de régénération. Ces deux notions pourraient former la ligne conductrice de la suite de ces travaux.

Par ailleurs, l'inconvénient majeur de l'utilisation des extraits NPSH obtenus à partir de cellules traitées au cadmium pour la fonctionnalisation de la silice est sa non-efficacité dans un mélange contenant des traces de Cd(II). Son utilisation se limite alors à des solutions synthétiques concentrées. En effet, les résidus de cadmium restés piégés au sein du matériau sont remis en solution lors de la mise en contact avec une solution très faiblement concentrée en Cd, entraînant ainsi l'obtention d'une concentration en Cd(II) finale après traitement supérieure à la concentration initiale. Le changement de la méthode d'élicitation apparaît nécessaire si ce matériau doit être utilisé pour éliminer des traces d'ions métalliques. L'utilisation d'autres plantes qui pourraient avoir une plus grande capacité de bioproduction de NPSH/PC pourrait également être envisagée. Les protocoles de CVIV ont été élaborés pour stimuler la synthèse de phytochélatines, mais s'orienter vers la bioproduction de glutathion pourrait également faire l'objet d'études à venir. La biosynthèse du glutathion, intervenant dans la résistance des plantes à de nombreux stress environnementaux, pourrait être envisagée selon d'autres méthodes d'induction, telles qu'un stress hydrique ou thermique. Beaucoup de travail reste à faire sur la bioproduction de ligands soufrés, ainsi que sur l'étude et le développement du matériau greffé avec les extraits.

Finalement, l'ensemble des résultats générés dans le cadre de cette thèse ont montré la faisabilité d'un procédé basé sur l'utilisation d'un matériau adsorbant bioinspiré, notamment à travers de :

- L'utilisation de glutathion pour fonctionnaliser une silice mésoporeuse SBA-15
- La mise en forme du matériau dans des billes d'alginate
- La bioproduction de thiols non protéiques comme source de ligand pour fonctionnaliser la silice

La possibilité d'utiliser ces matériaux pour l'adsorption de cations métalliques a été démontrée. Cependant, certains aspects doivent être considérés pour valider l'application de ces matériaux au traitement de l'eau :

- Comprendre plus en détail les mécanismes d'adsorption, notamment pour Cd(II)
- Comprendre plus en détail les effets de compétition sur des systèmes plus complexes grâce à l'ITC
- Approfondir les études sur la régénération, notamment la désorption de Pb(II) des billes.
- Approfondir les études sur l'adsorption en colonne de micropolluants métalliques en milieu synthétique et réel pour pouvoir proposer un système de colonnes en série permettant d'adsorber sélectivement et séparément les ions ciblés.

- Comprendre et résoudre les problèmes de rétractation des billes avec le développement de billes à partir d'autres biopolymères ou d'un mélange de biopolymères.
- Diversifier les applications de ce matériau est également une perspective possible. Celui-ci pourrait ainsi être utilisé en analyse pour la pré-concentration de métaux à partir de solutions diluées.

Les travaux menés pendant ces trois années de recherche constituent une preuve de concept innovante dans laquelle il reste toutefois beaucoup d'aspects à développer et optimiser. Mais la démarche, avec ses considérations d'économie circulaire et de développement durable, s'inscrit dans le cadre des nombreux défis que notre planète doit relever, avec un enjeu global de santé environnementale et de santé publique : le traitement des eaux.

Annexe 1 – Réactifs

1.1. Sels inorganiques d'ions métalliques

Les différents sels inorganiques d'ions métalliques utilisés dans ce travail, ainsi que leur pureté et leur fournisseur, sont répertoriés dans le tableau 1. Le degré d'oxydation des métaux est précisé entre parenthèses, s'ils en présentent plusieurs si le nom du sel ne l'inclue pas. De même, le nombre de molécules d'eau des sels hydratés est indiqué, les autres sels utilisés sont sous forme anhydre. Ces sels sont utilisés sans purification ou traitement supplémentaires.

Tableau 1 : Sels de métaux utilisés dans cette étude

| Sel | Formule | Pureté (%) | Fournisseur |
|----------------------------------|---|-------------|------------------|
| Chlorure d'aluminium | $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ | 99 | Alfa Aesar |
| Chlorure de baryum | BaCl_2 | $\geq 99,5$ | Prolabo |
| Chlorure de calcium | CaCl_2 | 90 | Merck |
| Chlorure de fer (III) | FeCl_3 | 99 | Merck |
| Chlorure de palladium (II) | PdCl_2 | 99 | Sigma-Aldrich |
| Chlorure de sodium | NaCl | > 99 | Carlo Erba |
| Chromate de sodium | Na_2CrO_4 | 99 | Prolabo |
| Dihydrogénophosphate de sodium | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ | ≥ 99 | Prolabo et Merck |
| Hydrogénoarséniate (V) de sodium | Na_2HASO_4 | - | Sigma-Aldrich |
| Hydrogénophosphate de potassium | KH_2PO_4 | $\geq 99,5$ | Fisher et Merck |
| Nitrate d'argent | AgNO_3 | - | Merck |
| Nitrate de baryum | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | $\geq 99,5$ | Prolabo |
| Nitrate de béryllium | $\text{Be}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ | 99 | Merck |
| Nitrate de cadmium | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ | 98 | Prolabo |
| Nitrate de calcium | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ | ≥ 99 | Merck |
| Nitrate de césium | CsNO_3 | ≥ 99 | Fluka |
| Nitrate de chrome (III) | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | 99 | Sigma-Aldrich |
| Nitrate de cobalt (II) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ | ≥ 99 | Merck |
| Nitrate de cuivre (II) | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ | > 98 | Fluka |
| Nitrate de gadolinium | $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ | $> 99,99$ | Alfa Aesar |
| Nitrate de lithium | LiNO_3 | > 99 | Merck |
| Nitrate de lutétium | $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3, x\text{H}_2\text{O}$ | $> 99,99$ | Alfa Aesar |
| Nitrate de magnésium | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | > 98 | Prolabo |
| Nitrate de manganèse (II) | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 98,5$ | Merck |
| Nitrate de mercure (II) | $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ | $\geq 98,5$ | Sigma-Aldrich |
| Nitrate de néodyme | $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ | $> 99,99$ | Alfa Aesar |
| Nitrate de nickel (II) | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | ≥ 98 | Fluka |
| Nitrate de plomb (II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | $\geq 99,5$ | Merck |
| Nitrate de potassium | KNO_3 | > 99 | Merck |
| Nitrate de rubidium | RbNO_3 | > 98 | Fluka |
| Nitrate de sodium | NaNO_3 | ≥ 99 | Fluka et Acros |
| Nitrate de strontium | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | > 99 | Fluka |

| | | | |
|-----------------|---|------|-------|
| Nitrate de zinc | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ | 98,5 | Merck |
|-----------------|---|------|-------|

Tableau 1 (suite)

| Sel | Formule | Pureté (%) | Fournisseur |
|-------------------------|--|-------------|---------------|
| Métaarsénite de sodium | NaAsO_2 | 99 | Prolabo |
| Molybdate de sodium | Na_2MoO_4 | $\geq 99,9$ | Sigma-Aldrich |
| Pyrophosphate de sodium | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | - | Prolabo |
| Sulfate de sodium | Na_2SO_4 | $> 99,9$ | Carlo Erba |
| Sulfate d'uranyle | UO_2SO_4 | - | Prolabo |
| Thiosulfate de sodium | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 99,5$ | Prolabo |

- pas d'indication de pureté

Dans le paragraphe 4.6.1, les études ont été réalisées à partir d'étalons de calibration de l'ICP-AES (solutions de 1000 ppm de l'élément dans 2% HCl (Au), 4% HNO₃ (Pd), 10% HCl (Rh, Ru) ou 5% HCl (Pt), *CPI International*)

1.2. Autres sels organiques et inorganiques

Pour l'ensemble des expériences menées, différents sels, organiques et inorganiques (hors chlorures, sulfates et nitrates métalliques), sont utilisés. Les informations de pureté et de fournisseur de ces sels sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Sels organiques et inorganiques employés

| Sel | Formule | Pureté (%) | Fournisseur |
|--------------------------------------|---|-------------|---------------|
| Acétate de sodium | CH_3COONa | 99 | Merck |
| Acide borique | H_3BO_3 | 99,7 | Sigma-Aldrich |
| Acide citrique | $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2, \text{H}_2\text{O}$ | $\geq 99,5$ | Merck |
| Acide L(+)-tartrique | $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ | $\geq 99,5$ | Prolabo |
| Sel disodique de l'EDTA | $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]_2$ | ≥ 99 | Merck |
| Tartrate d'antimoine et de potassium | $\text{KOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOSbO}, 0,5 \text{H}_2\text{O}$ | 99,5 | Carlo Erba |
| Thiourée | NH_2CSNH_2 | 99,5 | Merck |
| Tris(hydroxyméthyl)aminométhane | $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ | $\geq 99,7$ | Merck |

1.3. Réactifs organiques de synthèse et greffage

Pour la synthèse et le greffage de la SBA-15, différents réactifs organiques sont utilisés. Le tableau 3 répertorie l'ensemble des réactifs organiques utilisés lors de la préparation de l'adsorbant, ainsi que leur pureté et leur fournisseur. Ces réactifs sont utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau 3 : Réactifs organiques pour la synthèse et le greffage de la SBA-15

| Nom | Formule | Pureté (%) | Fournisseur | Remarques |
|---|--|------------|-----------------------------|--|
| (3-aminopropyl)triéthoxy silane (APTES) | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | ≥ 98 | Sigma-Aldrich | - |
| Glutaraldéhyde | $\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ | 25 | Sigma-Aldrich | dans H_2O |
| L-Glutathion, réduit | $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | ≥ 98 | Sigma-Aldrich et Alfa Aesar | - |
| Pluronic® P-123 | $\text{POE}_{20}\text{POP}_{70}\text{POE}_{20}$ | - | BASF | M_n moyen : 5800 ; viscosité : 350 cP |
| Tétraéthylorthosilicate (TEOS) | $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ | 98 | Sigma-Aldrich | - |

1.4. Acides et bases minérales

Les acides et bases inorganiques utilisés dans ce travail sont référencés dans le tableau 4, accompagnés de leur fournisseur et pureté.

Tableau 4 : Acides et bases minérales nécessaires à l'étude

| Composé | Formule | Pureté (%) | Fournisseur |
|---------------------|-------------------------|------------|---------------------|
| Acide chlorhydrique | HCl | 37 | VWR |
| Acide nitrique | HNO_3 | 68 | VWR |
| Acide nitrique* | HNO_3 | 67-69 | Fisher |
| Acide sulfurique | H_2SO_4 | 95-97 | Sigma-Aldrich |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | > 97 | Carlo Erba Reagents |

* de grade analytique pour analyses ICP-AES

1.5. Solvants organiques

Pour le greffage du ligand sur la SBA-15, différents solvants organiques sont utilisés, certaines de leurs caractéristiques sont inscrites dans le tableau 5. Afin de conserver un minimum d'humidité dans le toluène, celui-ci est mis en contact avec du tamis moléculaire 4 Å.

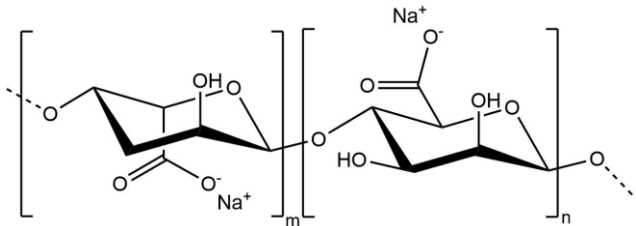
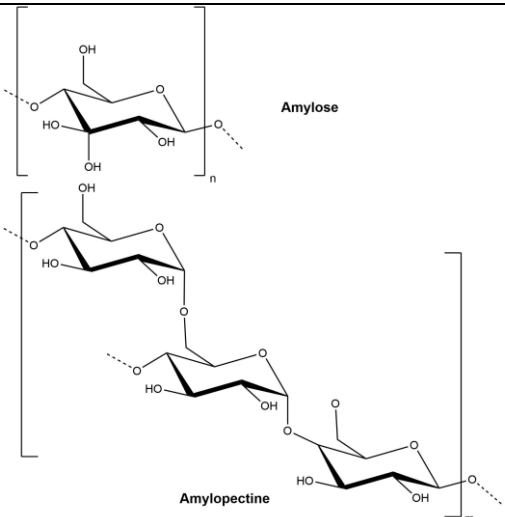
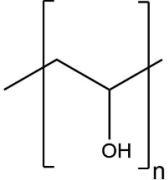
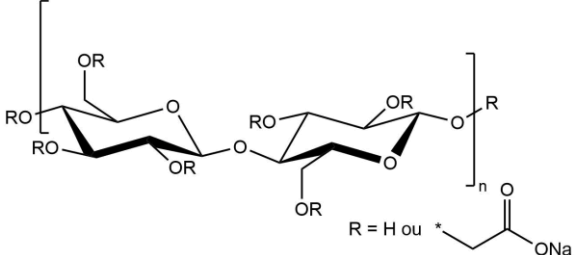
Tableau 5 : Solvants organiques utilisés pour le greffage de la SBA-15

| Nom | Pureté (%) | Fournisseur | Remarques |
|-------------------|--------------|---------------------|-------------------------------------|
| Ethanol absolu | $\geq 99,8$ | Carlo Erba Reagents | - |
| Ether diéthylique | $\geq 99,8$ | Carlo Erba Reagents | - |
| Dichlorométhane | $\geq 99,99$ | Sigma-Aldrich | Stabilisé dans l'amylène 40-150 ppm |
| Toluène | $\geq 99,8$ | Sigma-Aldrich | anhydre |

1.6. Biopolymères

Pour la mise en forme de la silice, trois biopolymères sont sélectionnés, ainsi qu'un polymère synthétique. Leurs propriétés sont présentées dans le tableau 6, qui reprend le fournisseur, la viscosité et d'autres propriétés telles que le degré de substitution et le poids moléculaire de certains composés.

Tableau 6 : Polymères considérés pour la mise en forme du matériau

| Structure | Fournisseur | Viscosité | Autres propriétés |
|---|---------------|--|---|
| Alginate de sodium | | | |
|  | Sigma-Aldrich | 5-40 cP (1% H ₂ O, 25°C) | - |
| Amidon | | | |
|  | Prolabo | - | - |
| Alcool polyvinylique (PVA) | | | |
|  | Sigma-Aldrich | 5,5-6,6 cP (4% H ₂ O, 20°C) | M _w 31000-50000 |
| Carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) | | | |
|  | Sigma-Aldrich | 400-800 cP (2% H ₂ O, 25°C) | 6,5 – 9,5 % Na Degré de substitution : 0,65 – 0,90 |

1.7. Résines échangeuses d'ions

Le matériau mis au point dans ce travail est comparé à d'autres matériaux commerciaux, couramment utilisés dans le traitement des eaux usées, que sont les résines échangeuses d'ions. Trois résines présentant différentes propriétés sont alors choisies. Ces dernières sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Résines échangeuses d'ions commerciales avec lesquelles le matériau sera comparé

| Nom | Forme | Matrice | Groupe fonctionnel | Taille des billes | Capacité (meq.mL ⁻¹) |
|-------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Amberlite® IRN-77 | H ⁺ | Styrène-divinylbenzène | Acide sulfonique | 0,6-0,7 mm | ≥ 1,9 |
| Chelex® 100 | Na ⁺ | Styrène-divinylbenzène | Acide iminodiacétique | 0,074-0,149 mm | 0,4 |
| Dowex® 50WX8 | H ⁺ | Styrène-divinylbenzène | Acide sulfonique | 0,074-0,149 mm | 1,1 |

1.8. Réactifs utilisés dans la culture végétale, extraction et dosage des thiols non protéiques (NPSH)

Sont référencés dans le tableau 8 l'intégralité des réactifs nécessaires à la culture cellulaire végétale, à l'extraction et au dosage des thiols non protéiques (NPSH).

Tableau 8 : Réactifs nécessaires à la culture cellulaire, à l'extraction et au dosage des extraits cellulaires

| Composé | Formule | Pureté (%) | Fournisseur |
|---|--|------------|-------------------|
| Agar | (C ₁₂ H ₁₈ O ₉) _n | - | Duchefa Biochemie |
| Milieu de Murashige et Skoog | Voir détail dans tableau 2.9 | - | Duchefa Biochemie |
| Acide 1-naphtalène acétique | C ₁₀ H ₇ CH ₂ COOH | ~ 97 | Sigma-Aldrich |
| Saccharose | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | > 99,7 | Duchefa Biochemie |
| Kinétine | C ₁₀ H ₉ N ₅ O | > 98 | Sigma-Aldrich |
| Chlorure de cadmium | CdCl ₂ | ~ 90 | Sigma-Aldrich |
| Acide 5-sulfosalicylique | HO ₃ SC ₆ H ₃ -2-(OH)CO ₂ H·xH ₂ O | 95% | Sigma-Aldrich |
| Acide diéthylène triaminepentaacétique (DTPA) | [(HOOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂] ₂ NCH ₂ COOH | > 98% | Prolabo |
| Dihydrogénophosphate de potassium | KH ₂ PO ₄ | > 98% | Prolabo |
| Réactif d'Ellmann | [-SC ₆ H ₃ (NO ₂)CO ₂ H] ₂ | > 98% | Sigma-Aldrich |

Annexe 2 – Principes des techniques de caractérisation

2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique permettant la caractérisation de matériaux cristallins tels que des métaux, des minéraux, des composés organiques et certains matériaux organisés comme les silices mésoporeuses. Les matériaux amorphes ne peuvent pas être analysés par diffraction de rayons X. Les informations obtenues permettent la détermination des structures, des classes cristallines, des groupes d'espace, des systèmes cristallins, de la taille des cristallites et des phases en présence.

Le principe de la mesure repose sur l'interaction entre des rayons X, ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la taille d'un atome, (10^{-10} m) et le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Les rayons X sont produits dans un tube de rayons X constitué d'un canon à électrons (filament de tungstène chauffé) dans lequel est appliqué un champ électrique de haute tension, ce qui accélère les électrons. Il y a alors impact sur une cible métallique, l'anticathode, qui est la plupart du temps en cuivre car ces anticathodes en cuivre permettent d'analyser la plupart des éléments sans interférence. Cet impact entraîne l'expulsion d'un électron d'une couche électronique d'un atome de l'anticathode, créant une lacune immédiatement comblée par un électron d'une couche extérieure avec émission d'un photon X. Chacune des transitions possibles pour le retour à l'état fondamental porte un nom, comme présenté sur la figure 1.

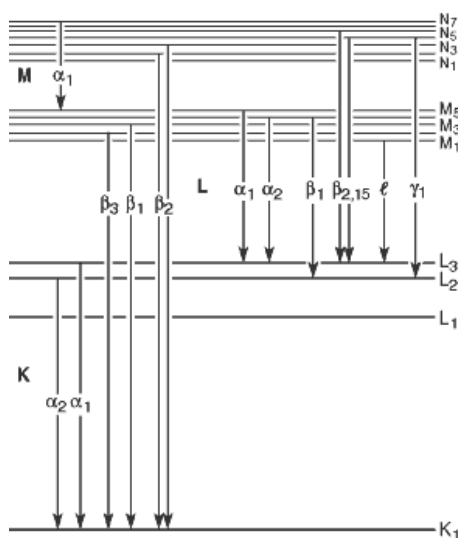


Figure 1 : Nomenclature des phénomènes de transitions électronique tels qu'utilisés en DRX ou fluorescence X

Si l'IUPAC préfère la description directe de la transition (par exemple $L3 \rightarrow K$), la notation d'usage courant est celle de Siegbahn, se basant sur les lignes spectrales (par exemple $K\alpha_1$)^[1]. Le doublet $K\alpha$ est toujours accompagné par la raie $K\beta$ dont l'intensité relative est assez importante, entraînant une superposition des phénomènes de diffraction et des difficultés d'interprétation des diffractogrammes.

Le rendement de production est très faible, seul 1% de l'énergie apportée est transformée en rayons X, les 99% restants se dissipent sous forme de chaleur, d'où la nécessité d'avoir un système de refroidissement efficace. Ces photons s'échappent au travers de fenêtres en béryllium, transparentes aux rayons X. Lorsque ces rayons entrent en contact avec la matière, 3 interactions sont possibles :

- l'absorption par effet photoélectrique,
- la diffusion incohérente (les électrons n'interfèrent pas)
- la diffusion cohérente (les électrons interfèrent).

C'est cette dernière qui entre en jeu pour l'obtention de la diffraction des rayons X. Les ondes sont alors envoyées dans toutes les directions de l'espace. C'est la diffusion de Rayleigh. Lorsque ces rayons arrivent sur un matériau cristallin ou organisé, les rayons sont diffusés et interfèrent entre eux, formant les figures de diffraction. Deux configurations sont possibles. La plus commune est la géométrie Bragg-Brentano (montage en réflexion) dans laquelle l'échantillon est sur une plaque bien plane et le détecteur se déplace. Deux configurations de balayage sont possibles. La configuration θ - θ dans lesquelles l'anticathode et le détecteur tournent d'un angle θ et la configuration θ - 2θ dans laquelle l'anticathode ne tourne pas mais l'échantillon tourne d'un angle θ lorsque le détecteur parcourt 2θ . Dans la géométrie Debye-Scherrer, ou montage en transmission, l'échantillon se trouve dans un capillaire au travers duquel sont envoyés les rayons X.

Les figures de diffraction sont régies par la loi de Bragg (équation 1) ^[2]:

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

où d_{hkl} est la distance entre plans réticulaires (Å), θ est l'angle de diffraction (degrés), λ est la longueur d'onde (Å) et n est l'ordre de diffraction, un nombre entier.

2.2. Microscopies

Principe de la microscopie électronique à balayage

Un faisceau d'électrons est généré dans une colonne par une source d'électrons. Celle-ci peut être de trois natures différentes : une cathode chaude à effet thermoïonique, par chauffage d'un filament de tungstène ou d'un cristal de LaB₆, par une cathode froide à émission de champ utilisant une pointe en tungstène ou enfin, par une combinaison des deux, appelée effet « Schottky » avec une pointe en tungstène/ZrO. Ces canons à électrons sont généralement maintenus sous vide (minimum 10⁻³ Pa), pour éviter toute contamination du système mais aussi de l'échantillon et limiter les interactions parasites de ces contaminants avec le faisceau d'électrons. Ces électrons sont accélérés et attirés par l'anode. Ne pouvant traverser le verre, ils sont contrôlés par un système de lentilles électromagnétiques, constituées d'une bobine et de pièces polaires, pour les guider vers l'échantillon par génération d'un champ magnétique les contrôlant. La focalisation sur l'échantillon est réalisée à l'aide d'un condenseur appelé

« objectif ». Lorsque le faisceau arrive sur l'échantillon, un certain nombre d'interactions se produisent. Pour la microscopie électronique, elles sont résumées aux interactions décrites ci-dessous.

L'émission électronique rétrodiffusée, provenant de régions plus profondes de l'échantillon, subissent un nombre limité de chocs avec les noyaux atomiques et les électrons avant de ressortir. L'émission électronique secondaire, plus superficielle, est de faible énergie et vient généralement de l'éjection d'électrons des couches internes, arrachés par ionisation. Les électrons absorbés par l'échantillon sont évacués vers la masse. Des rayons X, très énergétiques et des électrons Auger sont émis lors de transitions électroniques visant à réarranger les électrons de l'atome et combler les lacunes formées lors des interactions ionisantes.

Pour chaque famille d'électrons émis, différents types de détecteurs sont utilisés pour leur collecte afin de reconstituer l'image. Ainsi, un microscope électronique à balayage est en général constitué d'une colonne électronique comprenant un canon à électrons, des lentilles électromagnétiques et un système de vide, une chambre où est introduite l'échantillon et un ensemble de détecteurs collectant toutes les émissions et formant l'image, grâce au contrôle informatique.

Microanalyse élémentaire EDX

Comme expliqué précédemment, l'interaction entre les électrons et la surface de l'échantillon produit des rayons X par réarrangement de la structure électronique excitée avec un transfert d'électrons libérant, entre autres, des photons X. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie utilise un détecteur de rayons X, permettant de mesurer l'énergie des photons et associer cette énergie spécifique aux éléments contenus dans le matériau et l'intensité des rayons X à la concentration. Toutefois, les éléments de faible numéro atomique tels que H, Li ou Be ne peuvent être analysés en raison de leur trop faible énergie.

Principe de la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est adaptée à l'étude d'échantillons d'épaisseur inférieure à 100 nm. Les microscopes électroniques en transmission sont en quelques sortes similaires au microscopes à balayage, à quelques différences près. En effet, pour pouvoir traverser l'échantillon les électrons produits sont accélérés sous une tension de plusieurs centaines de kV. Les électrons transmis sont analysés par le détecteur et l'image est formée par la variation de contraste produite par l'intensité variable des électrons transmis, due à la différence de densité et d'épaisseur du matériau. Toutefois, il est également possible d'analyser les électrons diffusés et les électrons diffractés. La figure 2 résume les différents types d'électrons mis en jeu et étudiés par chacune des deux microscopies électroniques réalisée dans cette étude ^[3].

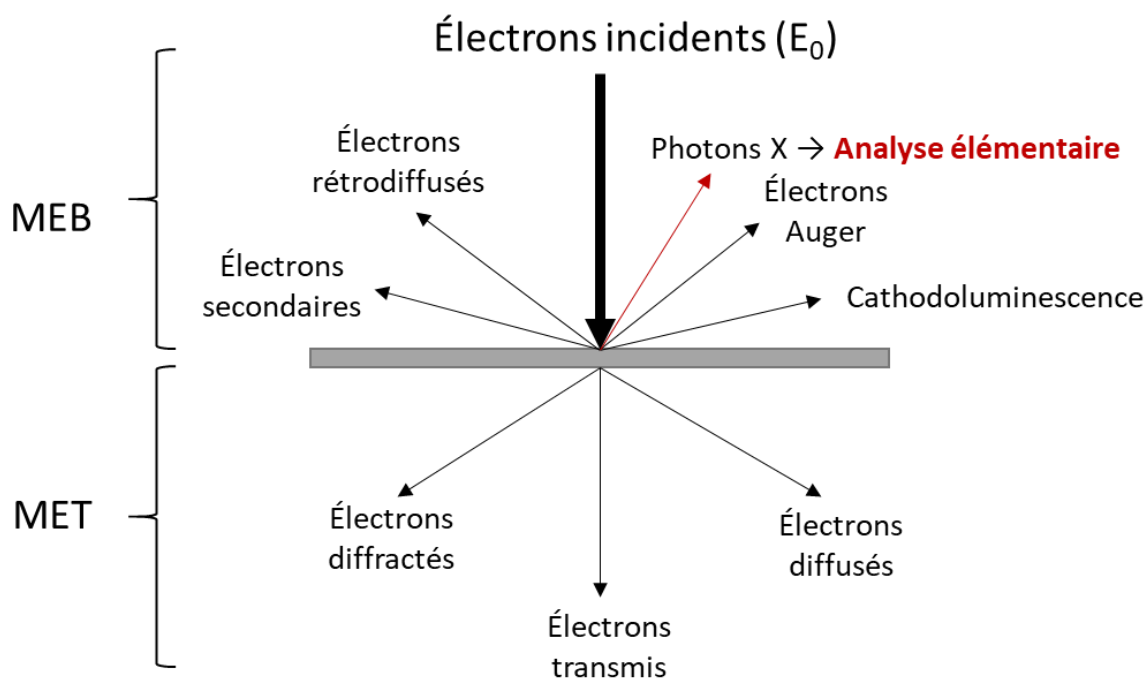


Figure 2 : Électrons mis en jeu dans les analyses de microscopie électronique

2.3. Analyse élémentaire CHNS

La microanalyse élémentaire CHNS est une méthode permettant de déterminer, à l'aide de la technique de chromatographie en phase gazeuse, la teneur en carbone, hydrogène, azote, soufre et également oxygène au sein d'un échantillon. L'échantillon est introduit dans un four à 950°C. Les éléments subissent des réactions de pyrolyse dans un milieu riche en oxygène, entraînant leur atomisation et des réactions d'oxydo-réduction sur des catalyseurs en cuivre et oxyde de cuivre (I). Pour l'analyse du soufre, l'ajout d'oxyde de vanadium (V) est nécessaire. Ces réactions conduisent à la formation des gaz CO_2 , H_2O , NO_x et SO_2 , les NO_x étant ultérieurement réduits en N_2 . Ceux-ci sont alors entraînés dans la colonne de chromatographie à l'aide d'un flux d'hélium et quantifiés à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique (TCD).

2.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil est constitué d'un système de chauffage, d'un thermocouple et d'une microbalance, mesurant les pertes et gains de masse. Ces variations de masse peuvent être dues à des réactions chimiques, ou des départs de composés volatils ou adsorbés tels que l'eau. Les phénomènes physico-chimiques sont identifiés à la fois grâce à la température à laquelle ils se produisent mais également grâce à la forme du thermogramme.

2.5. Étude des groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'analyse d'un composé par spectroscopie infra-rouge (IR) permet la détermination de la nature des liaisons chimiques et des groupements fonctionnels au sein d'un composé. L'analyse repose sur l'absorption par celui-ci des ondes lumineuses infrarouge moyennes, dans une gamme présentée sous forme de nombre d'onde, exprimé en cm^{-1} , allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Cette absorption d'énergie est traduite en vibration moléculaire et correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans le composé. Les règles de sélection en spectroscopie IR impliquent que seules les molécules présentant une variation de leur moment dipolaire sont actives. L'étude des vibrations permet par conséquent, d'obtenir des informations sur la structure de la molécule. Il existe deux principaux types de vibrations : les vibrations d'élongation (étirement de la liaison) et les vibrations de déformation (variation d'un angle de valence) qui se produisent lorsque certaines liaisons du composé subissent un mouvement d'élongation ou de déformation de fréquence déterminée. Une molécule non linéaire composée de n atomes possède $3n-6$ modes de vibrations indépendants les uns des autres.

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est composé d'une source de rayonnements infrarouges, d'un interféromètre pour moduler les interférences, d'un capteur photosensible (détecteur) et d'un convertisseur analogique-numérique. Le signal brut obtenu est appelé interférogramme et représente l'intensité de la lumière en fonction de la position du miroir mobile de l'interféromètre. La transformée de Fourier (FT) est alors utilisée pour obtenir le spectre plus « classique » représenté en fonction du nombre d'onde ^[4].

En spectroscopie infrarouge, deux modes de mesure existent : la transmission et la réflexion. En mode transmission, le faisceau de lumière infrarouge d'intensité I_0 passe à travers l'échantillon. Une partie de ce faisceau, d'intensité I , traverse l'échantillon. La transmittance T est alors $T = \frac{I}{I_0}$ (Eq. 2) et l'absorbance A s'exprime alors à l'aide de l'équation 3 :

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Pour cette mesure, un support transparent aux rayons infrarouges comme par exemple le bromure de potassium doit être utilisé.

En mode réflexion, c'est cette fois la lumière réfléchiée par l'échantillon, d'intensité I_R , qui est étudiée. La réflectance R est définie par l'équation 4 : $R = \frac{I_R}{I_0}$ (Eq. 4).

2.6. Spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) est fondée sur le principe de l'effet photoélectrique. Il s'agit d'une analyse élémentaire de surface qui permet de déterminer la structure électronique des atomes et des molécules. Les composés à étudier sont irradiés par des photons X « mous » entre 1 et 2 keV, le plus souvent avec une source Mg (1253,6 eV) ou Al (1486,6 eV), ce qui entraîne l'ionisation de leurs atomes par effet photoélectrique. La

profondeur d'analyse est comprise entre 5 et 10 nm puisque le libre parcours moyen des électrons émis est de l'ordre du nanomètre ^[5, 6].

La photoémission obéit à la loi de conservation de l'énergie qui, dans un solide, est :

$$h\nu = E_c + E_L - W_s \quad (\text{Eq. 5})$$

avec $h\nu$ l'énergie du photon incident, E_c l'énergie cinétique des photoélectrons, E_L l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré et W_s le travail de sortie.

La mesure par XPS repose alors sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés. Il est alors possible d'obtenir l'énergie de liaison du niveau électronique dont ceux-ci proviennent. Le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie de liaison (calculée à partir de l'énergie cinétique) est tracé. Les pics observés correspondent alors à l'émission des photoélectrons provenant de niveaux de cœur. Les petits déplacements de ces pics correspondent à la variation d'énergie entre couches de valence et donnent des informations sur l'environnement de l'atome étudié, par exemple son degré d'oxydation. L'intensité des pics est, elle, fonction de la concentration atomique de l'élément suivi dans l'échantillon et l'état chimique d'un élément est alors obtenu à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations d'énergie.

En XPS, l'instrument est composé d'une source de rayons X permettant de bombarder l'échantillon, d'une chambre sous ultravide où se trouve l'échantillon, d'un analyseur et d'un détecteur ^[5, 6]. Il permet d'analyser qualitativement et quantitativement tous les éléments entre le lithium et l'uranium.

2.7. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire permettant d'analyser plus de 70 éléments du tableau périodique parmi lesquels les éléments métalliques d'intérêt pour cette étude. L'analyse est basée sur l'étude optique de photons émis par les atomes passés dans un état excité, généralement ionisé, au sein d'un plasma à couplage inductif. Les rayonnements émis sont caractéristiques d'un élément donné (spectre d'émission) et leur intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément en solution.

Les plasmas sont utilisés comme source d'ionisation pour leur haute énergie et température. Ils sont générés par une torche à partir d'un gaz noble, le plus souvent de l'argon, au spectre simple et ne se combinant pas avec d'autres éléments. À ce gaz est appliqué de l'énergie d'origine thermique, électromagnétique ou par photo ionisation. Ici, un champ électrique de haute fréquence entraîne l'accélération des électrons et l'ionisation des molécules de gaz. Des équilibres d'ionisation et de recombinaison permettent de maintenir les plasmas.

L'échantillon est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans la chambre de nébulisation où il devient un aérosol. Seules ses gouttelettes les plus fines sont envoyées vers le plasma. Les molécules d'analyte sont excitées par collision avec le plasma de haute température et retournent à leur état fondamental avec libération de photons de longueurs

d'onde différentes correspondant au spectre d'émission de l'élément. Ces photons sont amenés jusqu'au détecteur à transfert de charge (CDD) qui analyse de façon simultanée toutes les longueurs d'onde.

2.8. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) combine à la fois les propriétés d'analyse de la spectrométrie de masse aux propriétés d'ionisation de la torche à plasma. Le principe de la spectrométrie de masse réside dans la séparation en phase gazeuse d'ions en fonction de leur rapport masse sur charge m/z . L'instrument est alors composé d'un système d'introduction de l'échantillon, d'une torche à plasma entraînant l'ionisation des composés, d'une interface sous vide poussée séparant la torche à plasma du spectromètre, d'un spectromètre de masse et d'un détecteur. Le détecteur compte les ions au rapport m/z désiré en sortie du spectromètre de masse. Il peut être un multiplicateur d'électrons ou un collecteur de Faraday. La séparation des ions peut se faire de plusieurs manières : quadrupole, temps de vol, trappe à ions ou séparation magnétique. Le quadrupole, système le plus répandu est constitué de 4 barreaux horizontaux auxquels une tension continue (U) et une tension alternative (V) sont appliquées, les reliant électriquement par paires. Les ions vont pénétrer au centre des barreaux, avec U et V de manière à ne sélectionner que les ions de rapport m/z choisi, qui auront une trajectoire stable et arriveront au détecteur.

2.9. Calorimétrie de titrage isotherme (ITC)

Principe

L'ITC est une technique calorimétrique qui permet de mesurer directement la chaleur globale absorbée ou libérée accompagnant une réaction chimique, en milieu homogène ou non, telle que l'interaction entre un ion métallique et un matériau adsorbant dans notre cas.

Le dispositif se présente tel que schématisé sur la figure 3. Typiquement, dans les calorimètres actuels, une cellule de référence et une cellule de mesure, se trouve toutes deux à l'intérieur d'une enceinte adiabatique. Durant le titrage, la température des deux cellules est très précisément contrôlée et maintenue constante grâce à un signal électronique qui contrôle un système thermoélectrique. Durant l'expérience, une solution contenant le titrant, est injectée à l'aide d'une seringue dans une solution, de volume connu, contenant le titrand. Lorsque les deux composés étudiés sont solubles dans le solvant d'analyse, ils peuvent chacun jouer le rôle de titrand ou titrant, selon les contraintes/besoins de l'expérience (concentration, solubilité, quantités disponibles, ...). Lorsqu'un des deux composés est solide il sera toujours placé dans la cellule. Les injections sont automatisées, tant par rapport au volume injecté qu'à la vitesse d'injection et à la durée entre deux injections. L'interaction entre les deux composés génère une variation de température entre la cellule de référence, contenant le milieu sans analyte et la cellule de mesure. Chaque injection correspond à un pic correspondant à la puissance mesurée.

Le thermogramme final représente tous les pics en fonction du temps. La valeur absolue de cette quantité de chaleur est obtenue en intégrant chaque pic.

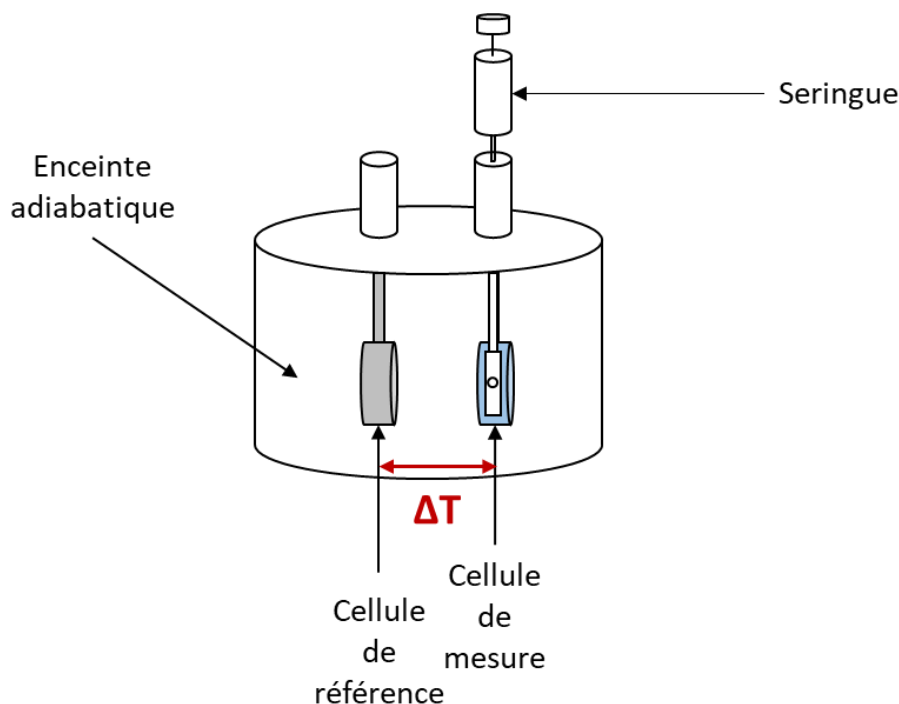


Figure 3 : Représentation schématique d'un calorimètre ITC

Dispositif expérimental

Le TAM (Thermal Activity Monitor – Thermometric) utilise le principe du flux de chaleur où la chaleur produite dans la cellule de mesure diffuse pour établir un échange thermique avec son environnement. C'est un microcalorimètre multicanaux thermostaté par un bain d'eau de 25 L pouvant être thermorégulé dans un domaine de température compris entre 5 et 80°C avec une précision de $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C. Il peut détecter et quantifier des phénomènes endothermiques et exothermiques produisant des fractions d'un microwatt (une différence de température de l'ordre de 10^{-6} °C est détectable).

2.10. Références

- [1] Siegbahn, M. Relations between the K and L Series of the High-Frequency Spectra. *Nature*, **1916**, 96 (2416), 676–676.
- [2] Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **1913**, 88 (605), 428–438.
- [3] Karlík, M.; Jouffrey, B. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**, No. M4134 V1, 16.
- [4] Dalibart, M.; Servant, L. Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'Ingénieur*, **2000**, No. P2845, 29.
- [5] Hollinger, G. Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS. *Techniques de l'Ingénieur*, **1986**, No. P 2625 V1.
- [6] Andrieu, S.; Müller, P. 3 La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X : l'XPS. In *Les surfaces solides : concepts et méthodes* ; EDP Sciences, **2021**; pp 191–202.

Annexe 3 – Données utilisées pour le tracé des diagrammes de spéciation

Cette annexe s'insère comme complément aux diagrammes de spéciation du chapitre IV, paragraphe 4.1 et du chapitre V, paragraphe 5.1.

3.1. Logiciel utilisé

Les diagrammes de spéciation sont tracés avec le logiciel Hyss 2009 (Hyperquad Simulation and Speciation) ^[1]. Ces diagrammes sont réalisés en simulant une concentration initiale de 4,5 mM (chapitre IV) ou 20 mM (chapitre V) de métal, 0,1 M d'ions nitrates, 0,1 M d'ions sodium et 1×10^{-5} M de carbonates totaux, entre pH = 1 et pH = 13.

3.2. Calcul de la quantité de CO₂ dissoute

Les carbonates présents dans les solutions d'ions métalliques proviennent uniquement de la dissolution du CO₂ atmosphérique. La quantité d'ions carbonates est estimée à l'aide de l'équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$ (Eq. 1) par calcul de la dureté carbonatée K_H , selon l'équation $K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}}$ (Eq. 2). En l'absence de cations alcalino-terreux divalents, il est supposé que seul le CO₂ dissout issu de l'équilibre 1 contribue à la présence de carbonates dans l'eau. À 25°C et à pression atmosphérique (1 atm), $K_H = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ et $P_{\text{CO}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}$, soit une quantité en carbonates totaux de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, répartie entre H₂CO₃, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ selon la valeur de pH. Ainsi, la concentration en carbonates totaux étant au minimum 450 fois inférieure à celle du M(II) total, ceux-ci ne contribueront pas à plus de 1% du M(II) total et n'apparaîtront pas sur les diagrammes de spéciation, bien que considérés pour leurs tracés.

Les paragraphes 3.3 à 3.6 récapitulent l'ensemble des constantes de formation (log β), d'acidité (log Ka) et de solubilité (log Ks) utilisées pour les diagrammes de spéciation de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II), respectivement.

3.3. Données concernant le cadmium

Ces données (hydroxydes, nitrates et carbonates) sont extraites du rapport de l'organisation australienne de sciences et technologie nucléaire (ANSTO) et du livre *Critical Stability Constants Volume 4 : Inorganic Complexes* ^[2, 3]. La valeur pour Cd(OH)₂ solide vient uniquement de la seconde source

Tableau 1 : Données des constantes de formation (log β), d'acidité (log Ka) et de solubilité (log Ks) des complexes entre Cd(II) et les ions hydroxydes, nitrates et carbonates utilisées pour le tracé des diagrammes de spéciation

| Composé | log β |
|---|-------------|
| HCO ₃ ⁻ | 10,32 |
| H ₂ CO ₃ | 16,69 |
| NaCO ₃ ⁻ | 1,27 |
| NaHCO ₃ | 10,45 |
| Cd(OH) ⁺ | -9,8 |
| Cd(OH) ₂ (aq) | -20,19 |
| Cd(OH) ₃ ⁻ | -33,5 |
| Cd(OH) ₄ ²⁻ | -47,2 |
| Cd ₂ (OH) ³⁺ | -8,73 |
| Cd(NO ₃) ⁺ | 0,5 |
| Cd(NO ₃) ₂ (aq) | 0,22 |
| Cd(NO ₃) ₃ ⁻ | -0,85 |
| CdCO ₃ (aq) | 4,42 |
| Cd(CO ₃) ₂ ²⁻ | 6,86 |
| CdHCO ₃ ⁺ | 11,48 |
| Produit ionique de l'eau | -13,77 |
| Composé | log Ks |
| Cd(OH) ₂ (s) | 14,28 |
| CdCO ₃ (s) | -12,1 |

3.4. Données concernant le cuivre

Ces données (hydroxydes et nitrates) sont extraites du livre *Critical Stability Constants Volume 4 : Inorganic Complexes* et de *Pure and Applied Chemistry* 79, 5, 2007, 895-950 (hydroxydes) ^[3, 4].

Tableau 2 : Données des constantes de formation ($\log \beta$), d'acidité ($\log K_a$) et de solubilité ($\log K_s$) des complexes entre Cu(II) et les ions hydroxydes, nitrates et carbonates utilisées pour le tracé des diagrammes de spéciation

| Composé | $\log \beta$ |
|--|--------------|
| HCO_3^- | 10,32 |
| H_2CO_3 | 16,69 |
| NaCO_3^- | 1,27 |
| NaHCO_3 | 10,45 |
| $\text{Cu}(\text{OH})^+$ | -7,95 |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{aq})$ | -16,2 |
| $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ | -26,6 |
| $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ | -39,74 |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}$ | -6,4 |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ | -10,43 |
| $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ | -21,1 |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$ | -0,06 |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq})$ | -3,39 |
| $\text{CuCO}_3 (\text{aq})$ | 6,78 |
| CuHCO_3^+ | 12,13 |
| $\text{Cu}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ | -2,66 |
| Produit ionique de l'eau | -13,77 |
| Composé | $\log K_s$ |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$ | 8,24 |
| $\text{CuCO}_3 (\text{s})$ | -11,45 |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 (\text{s})$ | 5,30 |
| $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 (\text{s})$ | 16,90 |

3.5. Données concernant le plomb

Ces données sont extraites du livre *Critical Stability Constants Volume 4 : Inorganic Complexes*, de Talanta 40, 7, 1993, 1091-1095 et du rapport technique de l'institut du cycle du combustible japonais [3, 5, 6].

Tableau 3 : Données des constantes formation ($\log \beta$), d'acidité ($\log K_a$) et de solubilité ($\log K_s$) des complexes entre Pb(II) et les ions hydroxydes, nitrates et carbonates utilisées pour le tracé des diagrammes de spéciation

| Composés | $\log \beta$ |
|--------------------------------------|--------------|
| HCO_3^- | 10,32 |
| H_2CO_3 | 16,69 |
| NaCO_3^- | 1,27 |
| NaHCO_3 | 10,45 |
| $\text{Pb}(\text{OH})^+$ | -7,8 |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{aq})$ | -17,2 |
| $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ | -28 |
| $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ | -39,7 |
| $\text{Pb}_2(\text{OH})^{3+}$ | -6,8 |
| $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ | -22,8 |
| $\text{Pb}_3(\text{OH})_5^+$ | -32 |
| $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ | -20,2 |
| $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ | -42 |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ | 1,06 |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3^-$ | 0,76 |
| $\text{PbCO}_3 (\text{aq})$ | 6,98 |
| $\text{Pb}_2\text{CO}_3^{2+}$ | 8,28 |
| $\text{Pb}_3\text{CO}_3^{4+}$ | 7,19 |
| $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ | 10,23 |
| PbHCO_3^+ | 12,72 |
| $\text{Pb}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ | 1,75 |
| Produit ionique de l'eau | -13,77 |
| Composé | $\log K_s$ |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{s})$ | 11,44 |
| $\text{PbCO}_3 (\text{s})$ | -12,82 |

3.6. Données concernant le zinc

Ces données (hydroxydes, nitrates et carbonates) sont extraites du rapport de l'organisation australienne de sciences et technologie nucléaire (ANSTO) et du livre Critical Stability Constants Volume 4 : Inorganic Complexes ^[2, 3].

Tableau 4 : Données des constantes formation ($\log \beta$), d'acidité ($\log K_a$) et de solubilité ($\log K_s$) des complexes entre Zn(II) et les ions hydroxydes, nitrates et carbonates utilisées pour le tracé des diagrammes de spéciation

| Composés | $\log \beta$ |
|--|--------------|
| HCO_3^- | 10,32 |
| H_2CO_3 | 16,69 |
| NaCO_3^- | 1,27 |
| NaHCO_3 | 10,45 |
| $\text{Zn}(\text{OH})^+$ | -8,92 |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{aq})$ | -17,8 |
| $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ | -28,1 |
| $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ | -40,5 |
| $\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+}$ | -8,5 |
| $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$ | -57,8 |
| $\text{Zn}_4(\text{OH})_4^{4+}$ | -27,4 |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)^+$ | 0,32 |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq})$ | -0,15 |
| $\text{ZnCO}_3 (\text{aq})$ | 5,10 |
| $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ | 7,25 |
| ZnHCO_3^+ | 11,52 |
| $\text{Zn}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ | -4,20 |
| Produit ionique de l'eau | -13,77 |
| Composé | $\log K_s$ |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{s})$ | 11,74 |
| $\text{ZnCO}_3 (\text{s})$ | -9,84 |

3.7. Références

- [1] Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; Vacca, A. Hyperquad Simulation and Speciation (HySS): A Utility Program for the Investigation of Equilibria Involving Soluble and Partially Soluble Species. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 184 (1), 311–318.
- [2] Markich, S. J.; Brown, P. L. *Thermochemical Data (Log K) for Environmentally-Relevant Elements. 1. H, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, U, Al, Pb, Zn, Cu and Cd with Model Fulvic Acid (Aspartate, Citrate, Malonate, Salicylate and Tricarballoyate)*; E 735; Australian Nuclear Science and Technology Organisation, **1999**.
- [3] Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants Volume 4: Inorganic Complexes*; Critical Stability Constants; Plenum Press: New York and London, **1976**.
- [4] Powell, K. J.; Brown, P. L.; Byrne, R. H.; Gajda, T.; Hefter, G.; Sjöberg, S.; Wanner, H. Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals with Inorganic Ligands Part 2: The Cu^{2+} -OH⁻, Cl⁻, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} Systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2007**, 79 (5), 895–950.
- [5] Cruywagen, J. J.; van de Water, R. F. The Hydrolysis of Lead(II). A Potentiometric and Enthalpimetric Study. *Talanta*, **1993**, 40 (7), 1091–1095.
- [6] Lothenbach, B.; Ochs, M.; Wanner, H.; Yui, M. *Thermodynamic Data for the Speciation and Solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in Aqueous Solution*; JNC TN8400 99-011; Japan Nuclear Cycle Development Institute, **1999**; p 356.

Annexe 4 – Informations supplémentaires du chapitre IV

Cette annexe s'insère comme complément au chapitre IV en présentant sous forme de graphique quelques-unes des données chiffrées mentionnées dans ce chapitre, ainsi que des informations complémentaires sur les effluents étudiés.

4.1. Cinétique de désorption de Cd(II)

La figure 1 est un complément d'information du paragraphe 4.5.2.

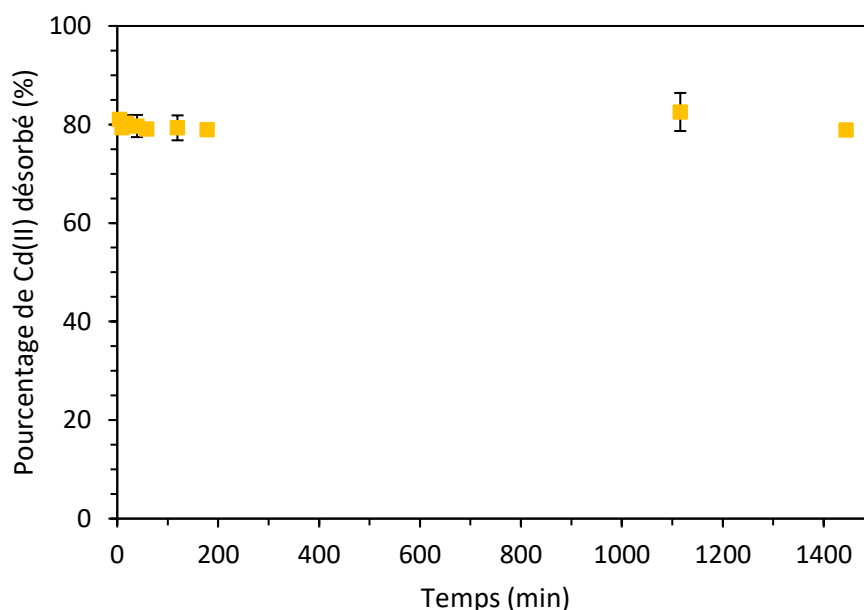


Figure 1 : Évolution temporelle de la désorption de Cd(II) de SBA-GSH ($C_{\text{adsorbée}} = 0,36 \text{ mmol}_{\text{Cd}} \cdot \text{g}^{-1}$; $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de SBA-GSH ; HNO_3 $0,01 \text{ M}$; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$)

L'équilibre de désorption est atteint en environ 5 minutes.

4.2. Étude de la sélectivité : mélanges bi-élémentaires

4.2.1. Mélanges bi-élémentaires avec Pb(II)

La figure 2 présente les résultats des tests d'adsorption de mélanges bi-élémentaires équimolaires contenant tous Pb(II) ($0,9 \text{ mM}$ pour chaque élément). Cette figure s'inscrit comme complément à la figure 4.24 et au paragraphe 4.6.2 dans lequel des données chiffrées issues de cette figure sont mentionnées.

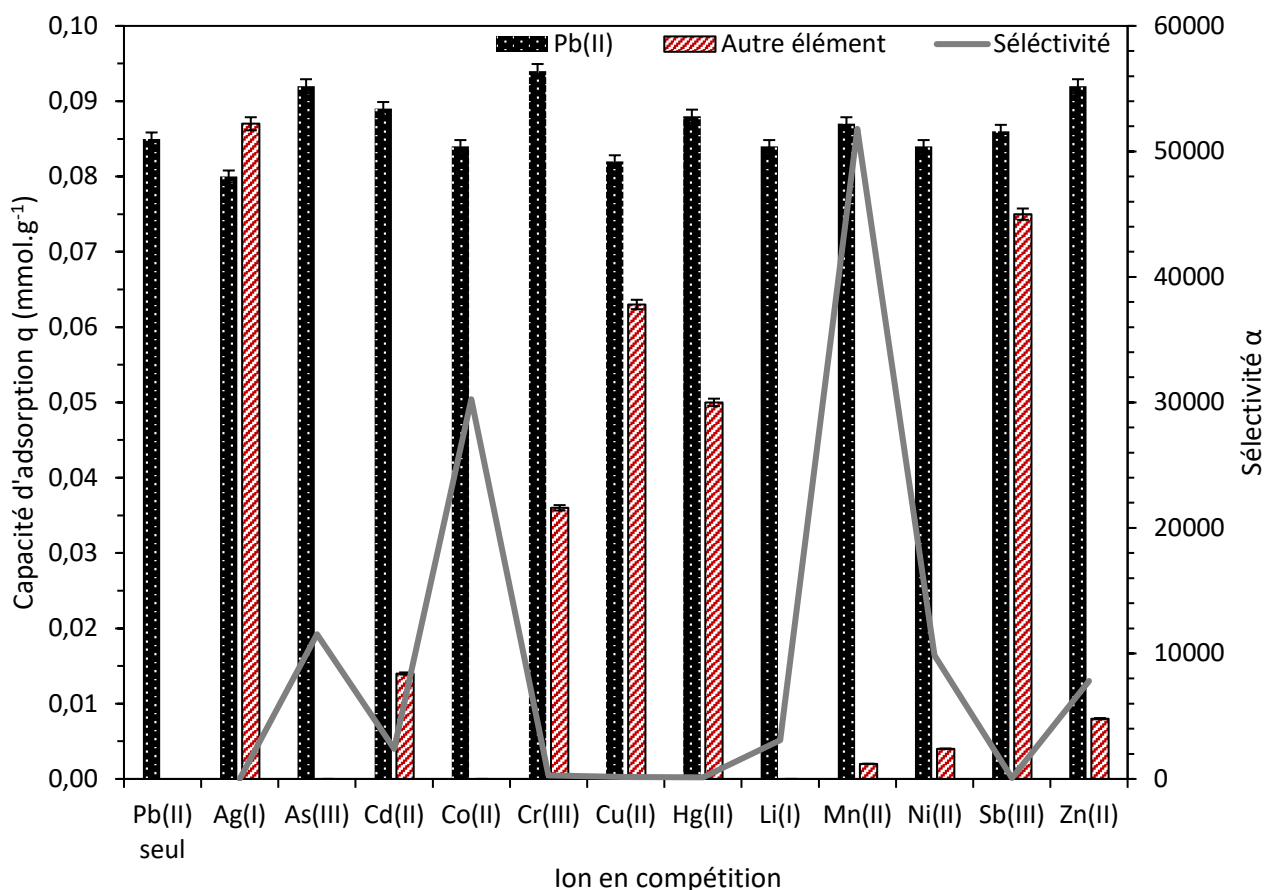


Figure 2 : Étude de la compétition entre Pb(II) et d'autres ions métalliques sur SBA-GSH ($C_0 = 0,9 \text{ mM}$; 10 g.L^{-1} de SBA-GSH ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4)

Les résultats obtenus suivent la même tendance que l'expérience réalisée avec une concentration initiale de 4,5 mM (paragraphe 4.6.2).

4.2.2. Mélanges bi-élémentaires avec Cd(II)

La figure 3 (A et B) présente les résultats des tests d'adsorption de mélanges bi-élémentaires équimolaires contenant tous Cd(II) (0,9 mM ou 4,5 mM pour chaque élément). Cette figure s'inscrit comme complément au paragraphe 4.6.2 dans lequel des données chiffrées issues de cette figure sont mentionnées.

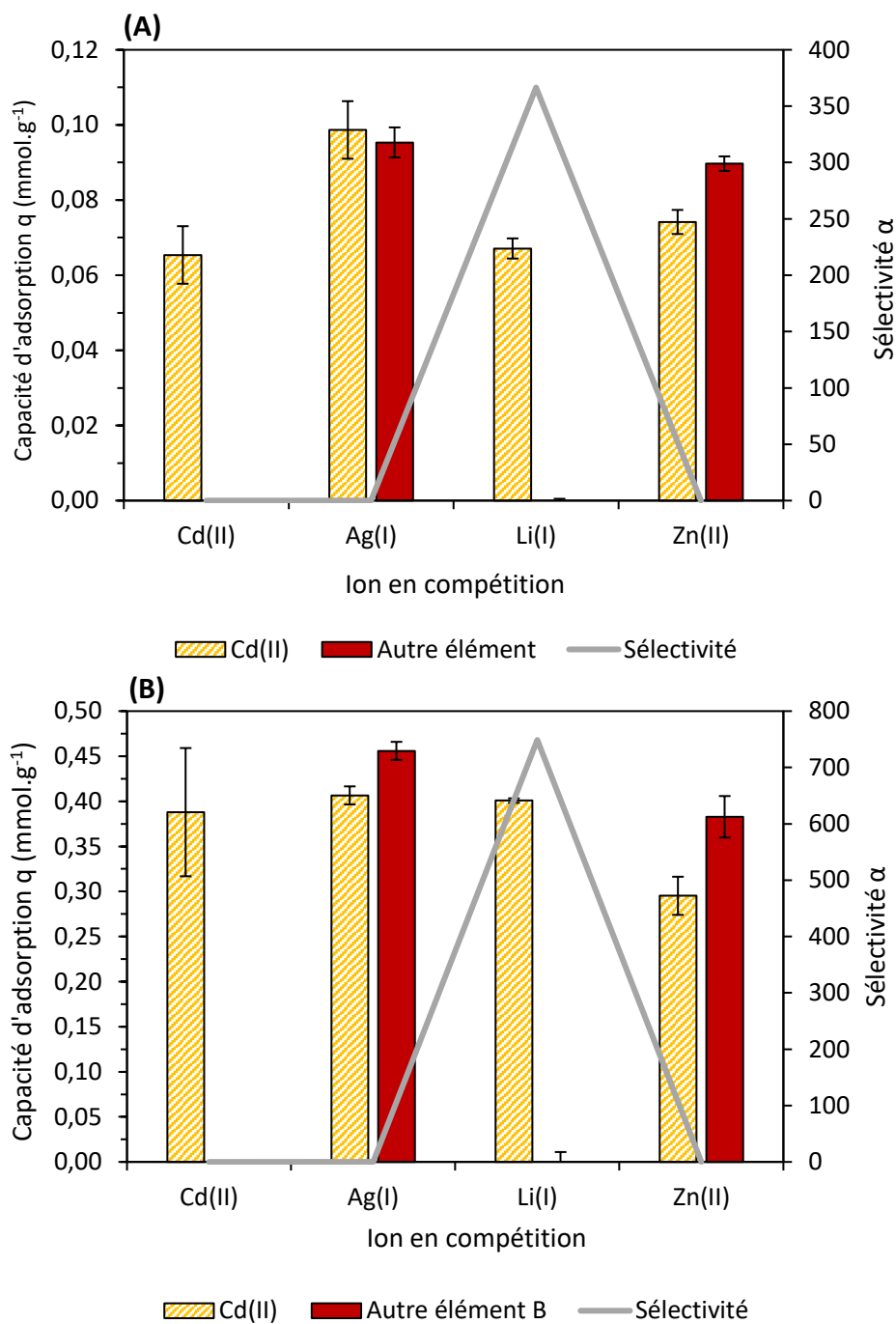


Figure 3 : Étude de la compétition entre Cd(II) et d'autres ions métalliques sur SBA-GSH à partir de solutions de concentration initiale 0,9 mM (A) ou 4,5 mM (B) par élément (10 g.L⁻¹ de SBA-GSH ; agitation magnétique 500 rpm ; 25 ± 1°C ; 120 minutes de contact ; pH = 6,8)

Les résultats montrent pour les deux concentrations des tendances similaires avec une sélectivité pour Cd(II) en présence de Li(I) et l'adsorption simultanée de Cd(II) en présence de Ag(I) ou Zn(II).

4.3. Adsorption de traces

La figure 4 est un complément visuel aux résultats du paragraphe 4.7.

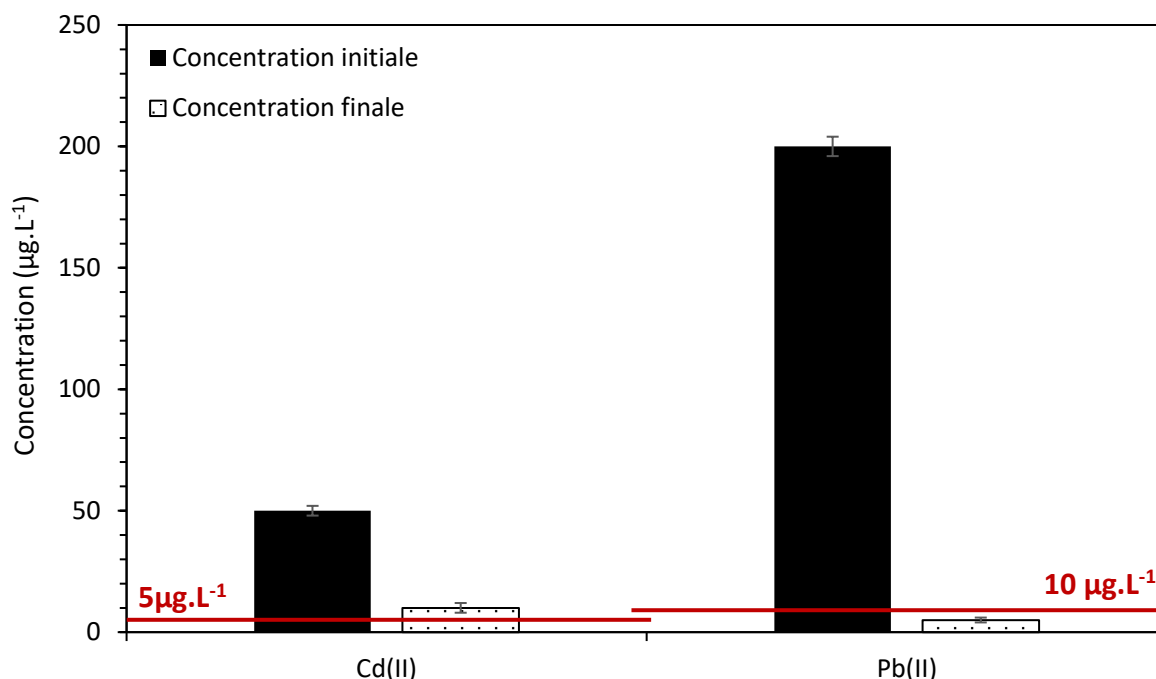


Figure 4 : Élimination de traces de Cd(II) et Pb(II) par SBA-GSH ($C_0 = 50 \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$ et $200 \mu\text{g}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$; $10 \text{ g}.\text{L}^{-1}$ de SBA-GSH ; milieu H_2O ; agitation magnétique 500 rpm ; $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 120 minutes de contact ; pH = 4 pour Pb(II) ou 7 pour Cd(II). La ligne rouge représente les teneurs maximales de Cd(II) ($5 \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$) et Pb(II) ($10 \mu\text{g}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$) autorisées dans les eaux potables dans l'UE

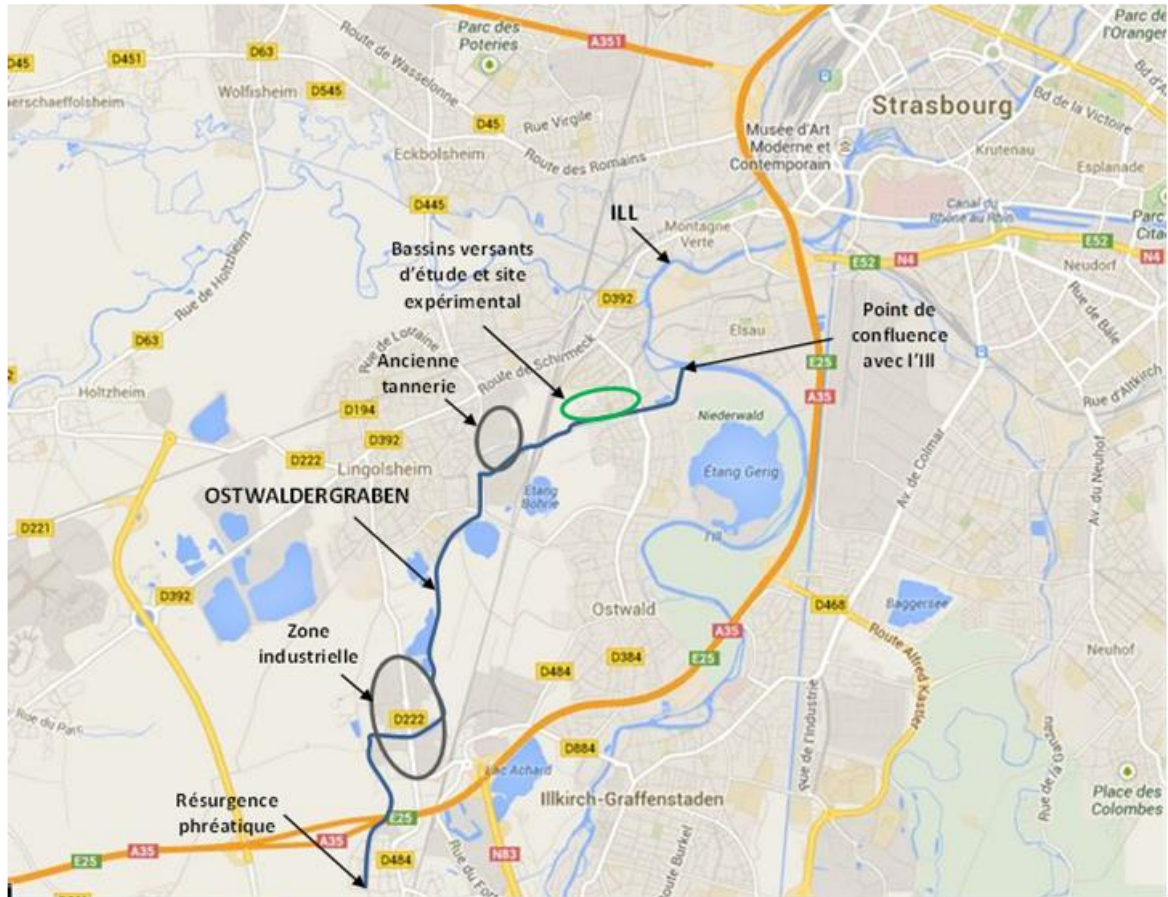
Après adsorption, la teneur en Cd(II) ($10 \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$) est supérieure à la concentration limite autorisée dans les eaux potables dans l'UE ($5 \mu\text{g}_{\text{Cd}}.\text{L}^{-1}$). Pour Pb(II), cette valeur est inférieure à la limite actuelle ($10 \mu\text{g}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$) et égale à la limite qui entrera en vigueur en 2036 ($5 \mu\text{g}_{\text{Pb}}.\text{L}^{-1}$).

4.4. Description des sites de prélèvement des effluents

Des informations complémentaires de la localisation et de l'organisation du site de l'Ostwaldergraben (Figure 5) ainsi qu'un schéma décrivant les prélèvements d'eaux de l'industrie céramique fournis par la SDEA (Figure 6) sont présentés ici pour une meilleure compréhension de la provenance des effluents utilisés dans les études du paragraphe 4.8.

Site de l'Ostwaldergraben

(A)



(B)



Figure 5 : Illustration représentant la localisation (A) et l'organisation (B) du site de l'Ostwaldergraben (Source : ZAEU)

La figure 5 (A) représente l'emplacement du site expérimental, situé entre une zone industrielle, une friche industrielle, des zones résidentielles et le point de confluence avec l'Il. Sur la figure 5 (B), une représentation du site est fournie, avec localisation de la mare dans laquelle ont été effectués les prélèvements, qui reçoit l'eau du bassin versant 1.

Eau de l'industrie céramique fournie par la SDEA

L'eau de l'industrie céramique, contenant du cadmium, fournie par la SDEA est collectée en six points du traitement, parmi lesquels seuls quatre seront étudiés (en gras) :

Eau (1) : Eau de la fosse de broyage de l'industriel

Eau (2) : Effluent pur non traité (contenant des matières en suspension)

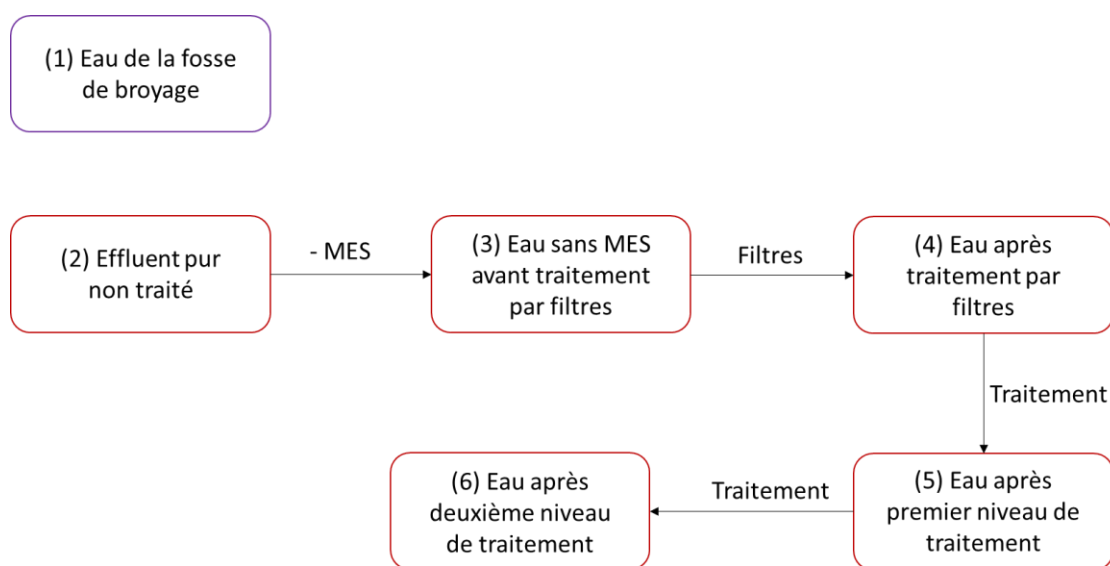
Eau (3) : Effluent sans matière en suspension avant traitement par filtres

Eau (4) : Effluent en sortie des filtres

Eau (5) : Effluent après le premier niveau de traitement

Eau (6) : Effluent après le deuxième niveau de traitement

La figure 6 représente schématiquement les points de prélèvement.



MES : Matière en suspension

Figure 6 : Description des points de prélèvement des eaux de l'industrie céramique

Résumé

Le développement à grande échelle de l'industrie a entraîné l'augmentation de l'utilisation de métaux et composés d'ions métalliques qui se retrouvent dans l'eau, sous forme de micropolluants que les technologies actuelles n'éliminent pas complètement. Dans ce travail, un matériau bioinspiré basé sur une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des ligands soufrés d'origine naturelle ou synthétique a été développé pour l'élimination d'ions métalliques par adsorption. Le matériau SBA-15 + glutathion (commercial) présente des capacités d'adsorption de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II), une sélectivité accrue par rapport aux procédés existants et une efficacité même en présence de micropolluants. Les capacités d'adsorption et la sélectivité du matériau sont conservées lorsque celui-ci est synthétisé à partir de ligands bioproduits par culture cellulaire végétale *in vitro*. En vue de son application dans l'industrie, ce matériau a été mis en forme dans des billes et utilisé en continu dans une colonne dans laquelle il est possible de réutiliser le matériau sur plusieurs cycles adsorption/désorption successifs, sans altération de ses propriétés.

Mots-clés : Adsorption, traitement de l'eau, silice mésoporeuse, glutathion, phytochélatines, « métaux lourds », biopolymères, alginate, ITC

Résumé en anglais

The large-scale development of the industry led to an increase in the use of metals and metal ionic compounds, which later end up in water as micropollutants. However, these micropollutants are not completely eliminated by current wastewater treatment technologies. In this work, a bioinspired material based on mesoporous silica functionalised with sulphur ligands of natural or synthetic origin was developed to eliminate metal ions by adsorption. The SBA-15 + glutathione (commercial) material showed adsorption capacities for Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II), an increased selectivity compared to existing processes and stayed efficient even in the presence of micropollutants. Adsorption thermodynamics and competition effects were studied by isothermal titration calorimetry (ITC). The adsorption capacities and selectivity were preserved when the ligands were bioproduced via *in vitro* cell culture. For industrialisation purposes, this material was shaped into beads and used for continuous adsorption in a column in which it is possible to reuse the material over several successive adsorption/desorption cycles, without any impairment of its properties.

Keywords: Adsorption, water treatment, mesoporous silica, glutathione, phytochelatin, "heavy metals", biopolymers, alginate, ITC