

Des mousses polymères pour la filtration et la récupération d'ions métalliques d'intérêt

Résumé Le traitement des eaux représente un problème sociétal qui requiert le développement de technologies plus efficaces, moins onéreuses et respectueuses de l'environnement, permettant l'élimination des micropolluants, notamment métalliques, présents à l'état de traces dans des volumes conséquents. Concernant les métaux, leur récupération constitue un enjeu écologique, mais aussi économique et stratégique. Cet article décrit la conception de mousses polymères revêtues par un film de nature polyphénolique et leur utilisation comme adsorbants d'ions métalliques dans un procédé de filtration continue. Ce dernier permet plusieurs cycles d'adsorption/désorption successifs et présente une capacité d'adsorption compétitive avec les technologies concurrentes. En outre, cette approche permet de purifier des effluents industriels présentant des concentrations d'ions métalliques de l'ordre du ppb.

Mots-clés **Micropolluants métalliques, traitement de l'eau, filtration continue, adsorption, mousses polymères, polyphénols, polydopamine.**

Abstract **Polymer foams for the filtration and recovery of interesting metal ions**

Water treatment is a societal problem that requires the development of more efficient, less expensive and environmentally friendly technologies that allow the elimination of micropollutants, especially metals, present in trace amounts in large volumes of effluent. As far as metals are concerned, their recovery is an ecological, but also an economic and strategic issue. This article describes the design of polymer foams coated with a polyphenolic film and their use as metal ion adsorbents in a continuous filtration process. The latter allows several successive adsorption/desorption cycles and has an adsorption capacity that is competitive with competing technologies. In addition, this approach allows the purification of industrial effluents with metal ion concentrations in the ppb range.

Keywords **Metal micropollutants, water treatment, continuous filtration, adsorption, polymer foams, polyphenols, polydopamine.**

L'activité anthropique, en particulier industrielle, a un impact non négligeable sur l'environnement, et notamment sur l'eau, qui voit sa qualité se dégrader par l'accumulation de traces d'ions métalliques pour lesquelles les traitements conventionnels – précipitation, membranes filtrantes, résines échangeuses d'ions, addition d'agents de coagulation-floculation – ne sont pas suffisamment performants [1-2] : procédés applicables uniquement en « batch » ou impossibilité d'utiliser des débits importants en continu, nécessité d'utiliser un système de pompes puissant, difficultés à réduire la concentrations de traces de métaux présents dans les effluents, etc. Même si la concentration de ces traces se trouve sous le seuil de toxicité, leur accumulation localisée peut conduire à des surconcentrations pouvant avoir des effets néfastes pour la santé humaine, l'environnement, et plus généralement l'ensemble des organismes vivants [1]. En 2021, une étude de Santé Publique France a révélé que l'ensemble de la population française était exposé aux métaux et métalloïdes présents dans son alimentation, provenant essentiellement de l'industrie et de l'agriculture [3].

Le levier principal utilisé par les instances dirigeantes pour limiter les contaminations en métaux toxiques dans les effluents industriels est l'application de seuils de concentration maximale autorisés. Les industriels se retrouvent ainsi confrontés à des réglementations de plus en plus strictes afin de limiter ces risques de surconcentrations locales. D'autre part, certains métaux, comme des terres rares (Nd, Gd, Dy, etc.) ou de la famille des platinoïdes (Pt, Pd, Ru, Rh, etc.), fortement utilisés dans l'industrie des batteries et de l'électronique, doivent être récupérés non seulement pour des raisons écologiques, mais aussi à cause du coût croissant de ces

métaux dits « stratégiques » et de leurs difficultés d'approvisionnement.

Afin d'éliminer et récupérer les ions métalliques résiduels encore présents après l'application des traitements conventionnels, l'adsorption est une approche de choix à cause de sa capacité spécifique à extraire de faibles concentrations de polluants. Dans le cas de la filtration d'effluents contenant des ions métalliques, les matériaux adsorbants doivent posséder des propriétés de forme, de surface et des groupements fonctionnels adaptés à la diffusion de l'effluent au sein du matériau et à la capture de ces ions.

Les revêtements de nature polyphénolique

Les polyphénols sont une famille de molécules organiques biosourcées issues du métabolisme secondaire des plantes, reconnues entre autres pour leur caractère réducteur et leur capacité à complexer les ions métalliques [4]. Au cours des quinze dernières années, un fort engouement de la communauté scientifique s'est porté sur l'étude et l'utilisation d'une méthode universelle de dépôt d'un revêtement de surface à base de polyphénols [5]. Celle-ci est inspirée des mécanismes chimiques supposés responsables de la très forte adhésion des moules marines sur différents substrats [6]. En présence du dioxygène de l'air dissous dans l'eau, les polyphénols s'oxydent, ce qui permet une réaction de couplage de type aryle-aryle et conduit ainsi à un processus d'oligo-polymérisation [7]. Les chaînes polyphénoliques résultantes s'associent entre elles pour former des agrégats nanométriques qui absorbent généralement tout le spectre visible (et un peu la région des UV), ce qui leur confère une couleur généralement

noire, dont la teinte varie en fonction du polyphénol utilisé. Leur structure moléculaire principalement à base d'aromatiques et de groupements polyphénoliques (phénol, catéchol, gallol, etc.) leur permet d'interagir entre eux, engendrant la formation d'agrégats micrométriques insolubles. Ces agrégats peuvent également interagir avec la surface de substrats de différentes natures via un ensemble de liaisons : liaisons hydrogène impliquant les groupements phénols, liaisons de type π - π entre cycles aromatiques ou π -cation, liaisons de coordination avec des ions métalliques.

Comme indiqué précédemment, l'oxydation des groupements phénols en dérivés de type quinone permet également la formation de liaisons covalentes avec d'autres aromatiques par réaction de couplage aryle-aryle, mais aussi la formation d'imines en présence d'amines ou d'adduits de réaction de Michael en présence de nucléophiles. Parmi les dérivés phénoliques les plus utilisés, la dopamine est le composé modèle le plus décrit. Il conduit à la formation de la polydopamine (PDA) qui se présente sous la forme d'un revêtement rugueux d'environ 50 à 100 nm d'épaisseur [8]. Cependant, l'épaisseur de ce film peut être modulée par la concentration de dopamine utilisée mais aussi par la répétition du processus de formation de PDA, pour atteindre des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs microns. Il a été montré que la PDA peut être formée à la surface des métaux, de tous les matériaux polymères, et même des organismes vivants comme la surface de fruits ou même de cellules vivantes. Ce revêtement formé par un simple trempage de l'objet à revêtir dans une solution aqueuse de dopamine peut également être déposé par pulvérisation.

En dehors de propriétés inhérentes à la structure chimique du revêtement polyphénolique telles que le changement de

couleur du matériau revêtu, une protection contre la corrosion ou l'action des rayonnements UV ou encore un effet retardateur de flamme, la PDA est surtout utilisée comme revêtement pouvant permettre de modifier la surface de matériaux en y introduisant des composés chimiques d'intérêt. Ainsi, la PDA s'est révélée particulièrement versatile, par exemple dans le domaine biomédical [8] ou dans celui de la catalyse [9].

Dans le cadre du projet de prématuration CNRS intitulé « MetalloCapt », un film polyphénolique est déposé à la surface d'une mousse en mélamine à cellule ouverte, conduisant à un matériau pouvant adsorber, puis désorber, des ions métalliques. De façon inattendue, le revêtement polyphénolique déposé à la surface de la mousse, qui ne présente pas les mêmes propriétés viscoélastiques que les mousses polymères, ne s'effrite pas et ne se délamine pas malgré l'application de contraintes mécaniques sur le matériau telles que des cycles de compression-détente. Cette découverte a été brevetée et est actuellement propriété du CNRS [10]. L'objectif de ce projet est de démontrer la capacité de ces matériaux à adsorber puis désorber des ions métalliques dans un procédé en continu, et d'appliquer cette nouvelle technologie à des effluents industriels.

Stratégie adoptée pour l'utilisation de mousses polymères modifiées pour la filtration et la récupération d'ions métalliques

Comme présenté sur la figure 1A-G, un échantillon de mousse en mélamine change de couleur une fois un film de polydopamine déposé à sa surface pour passer de la couleur blanche à noire. Une observation par microscopie électronique permet d'observer la présence d'un film rugueux de quelques

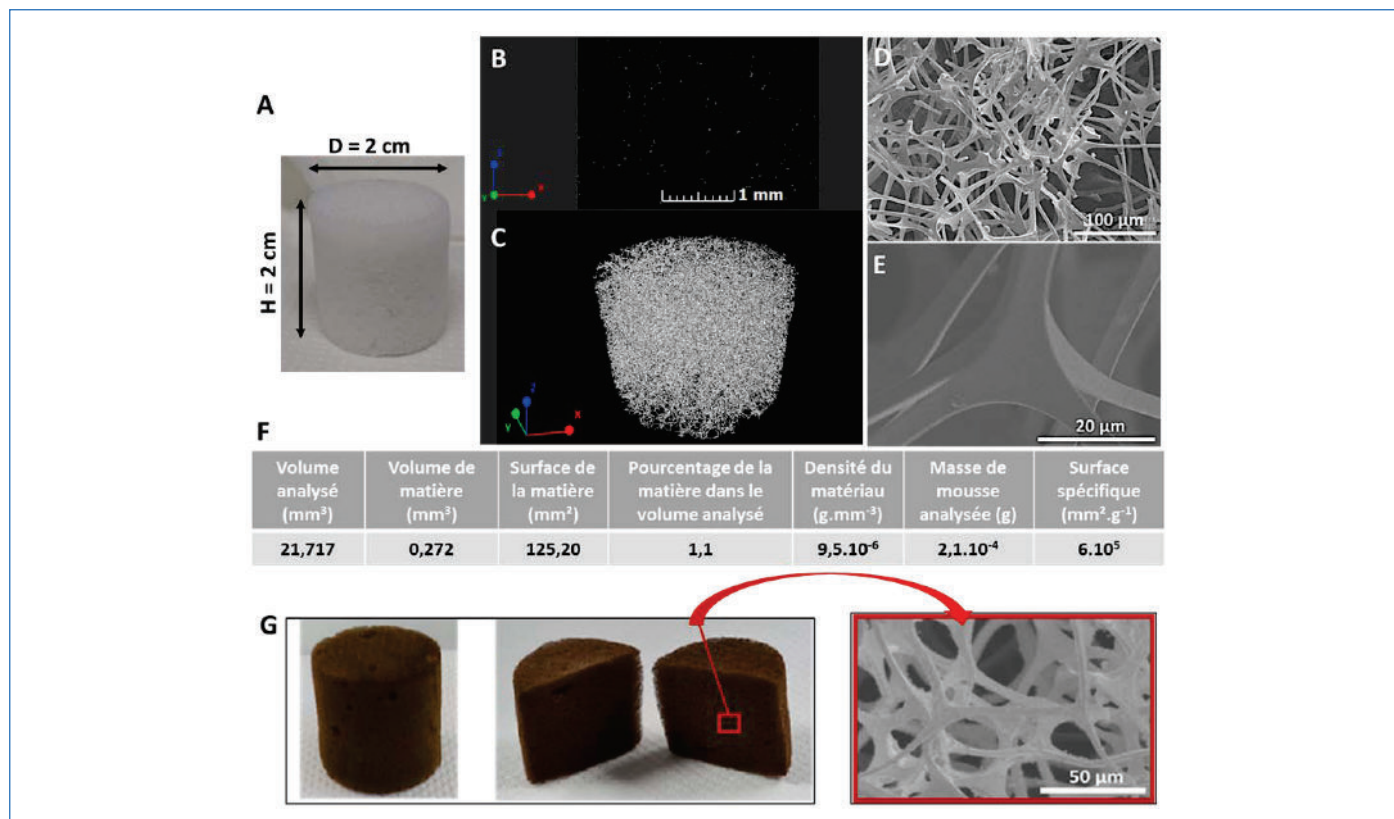


Figure 1 - (A) Photographie d'une mousse modèle en mélamine. (B) Image tomographique d'un plan de coupe d'une mousse en mélamine. (C) Représentation 3D d'une mousse analysée en tomographie RX (ICS, D. Favier et A. Egele). (D) et (E) Images obtenues par microscopie électronique de la surface d'une mousse de mélamine à différents grossissements. (F) Tableau avec les informations générales de la mousse de mélamine utilisée. (G) Mousse me@PDA et une image typique de microscopie électronique à balayage de cette mousse. (Adapté et reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

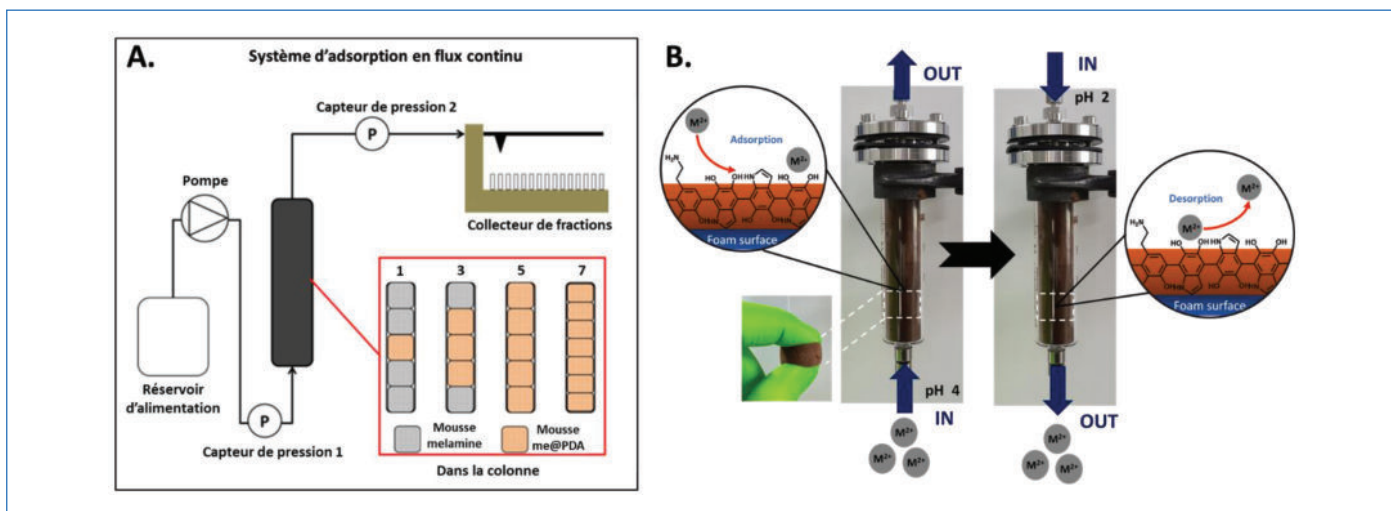


Figure 2 - (A) Représentation schématique du dispositif de filtration en flux continu. (B) Photographie et schéma illustrant le procédé d'adsorption et de désorption en continu en fonction du pH. (Reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

centaines de nanomètres présent sur l'intégralité des arêtes de la mousse (figure 1D, E, G). L'intérêt d'utiliser des mousses polymères à cellules ouvertes pour la filtration est double :

- ses pores ouverts ($\Phi \approx 200 \mu\text{m}$) permettent de les utiliser dans un mode de filtration en continu avec peu de perte de charge ;
- leur légèreté, leur élasticité mécanique et la facilité à leur faire prendre la forme que l'on veut rendent leur implémentation dans n'importe quel dispositif de filtration particulièrement aisé.

Ces matériaux peu onéreux et présentant un revêtement biosourcé constituent des adsorbants originaux. Ainsi des mousses en mélamine revêtues de PDA, nommées me@PDA, ont été utilisées pour l'adsorption d'ions métalliques. Celles-ci ont tout d'abord été testées pour l'adsorption d'ions métalliques en mode « batch », c'est-à-dire que le matériau est mis en contact avec un volume donné d'une solution d'ions métalliques, sous agitation. Les résultats obtenus grâce à cette étude permettent de déterminer les conditions expérimentales de test et d'analyse pour la suite du projet dans un mode de filtration en continu. Ces tests ont été réalisés selon le dispositif schématisé sur la figure 2 et décrit ci-après, en vue d'une application à des volumes d'effluents importants (plusieurs litres).

Principe du dispositif de filtration en continu d'ions métalliques

Le dispositif d'adsorption en flux continu est constitué d'une colonne simplement garnie de plusieurs échantillons cylindriques de me@PDA (diamètre 2 cm, hauteur 2 cm, quantité de PDA déposée en surface : $8,8 \pm 1,7 \%$ massique), alimentée par un effluent contaminé par des ions métalliques (figure 2A-B). Après passage dans la colonne, l'effluent est collecté en sortie, puis analysé par spectrométrie d'émission atomique ou spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-AES/MS) pour déterminer la concentration résiduelle d'ions en solution, celle-ci pouvant être quantifiée jusqu'à des teneurs de l'ordre de la dizaine de ng.kg^{-1} , bien en deçà des réglementations actuelles concernant les teneurs en ions métalliques contenues dans les effluents (rejets) et les eaux potables.

Les mousses filtrantes de me@PDA permettent d'adsorber réversiblement des ions métalliques. En effet, le lavage en continu de me@PDA par une solution acide (pH 2) permet de désorber ces ions sans altérer les performances de l'adsorbant

(figure 2B). Le matériau est en effet réutilisable au cours de cycles d'adsorption/désorption. Si cela présente un intérêt, les ions métalliques désorbés sont récupérés dans une solution concentrée, c'est-à-dire que le volume d'éluant utilisé pour la désorption est inférieur à celui utilisé pour l'adsorption.

Application du dispositif pour l'adsorption de métaux toxiques

Adsorption d'ions métalliques en mode batch

Les performances de l'adsorbant me@PDA en mode batch ont été évaluées sur un système composé de cinq ions métalliques : Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) à 0,2 mM dans 0,1 M NaNO_3 , pH = 4 (figure 3A). Le choix de ce pH permet d'éviter la présence d'hydroxydes de métaux et d'assurer la réversibilité de l'adsorption. Il s'agit ici de conditions expérimentales modèles car comme démontré par ailleurs, l'utilisation de pH d'adsorption supérieurs est tout à fait envisageable : les groupements catéchols ou amines de la PDA étant sensibles au pH, les capacités d'adsorption de métaux par me@PDA sont supérieures à des pH supérieurs à 4. La présence de NaNO_3 permet de se rapprocher de la composition d'effluents réels complexes et de contrôler la force ionique. Les résultats obtenus pour ce test en batch ont montré que les ions Cu(II) et Pb(II) étaient préférentiellement adsorbés en présence de Cd(II), Ni(II) et Zn(II) (figure 3B) et avec une sélectivité pour certains ions dans un mélange multi-élémentaire. Il convient cependant de préciser ici que les Ni(II), Zn(II) et Cd(II) peuvent être adsorbés sur une mousse me@PDA mais en l'absence d'autres ions compétiteurs.

Adsorption d'ions métalliques en continu

Les performances de l'adsorbant me@PDA ont été évaluées sur un ion modèle, le plomb Pb(II) à 10 ppm dans 0,1 M NaNO_3 , pH 4, à un débit de $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$. Le plomb a été choisi en raison des résultats d'adsorption des tests en batch précédents, de sa toxicité et de sa présence dans de nombreux effluents industriels. Comme illustré sur la figure 2, le nombre d'échantillons de me@PDA peut être modulé au sein de la colonne. Dans le cas présent, celui-ci varie de 1 à 5. L'augmentation du nombre de « mousses » permet d'accroître les capacités d'adsorption en Pb(II), qui, à la rupture, passent alors dans les conditions étudiées de 49,7 à 82,8 mg de Pb(II) par

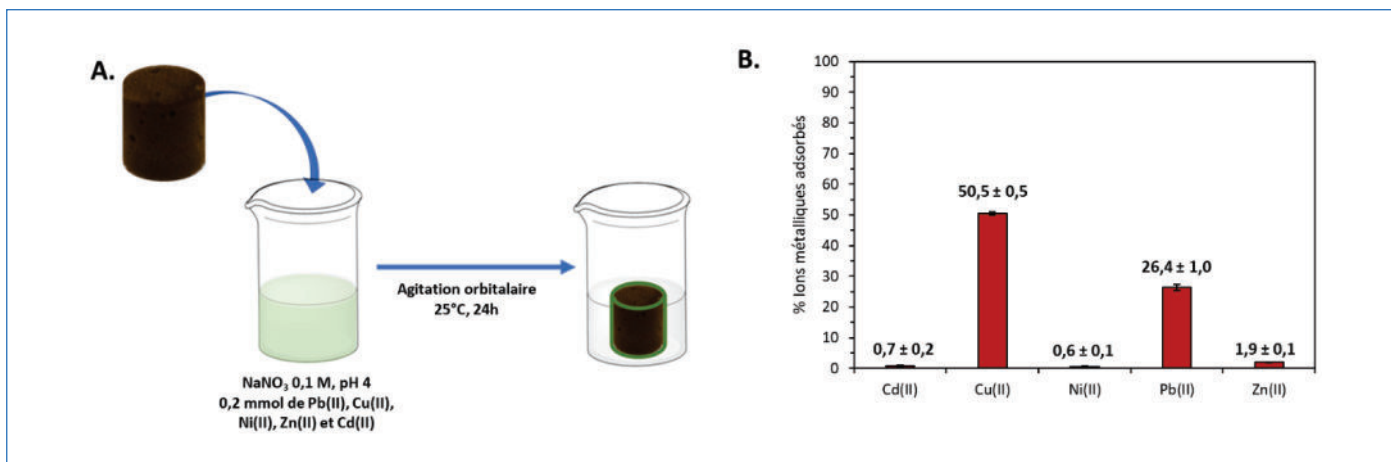


Figure 3 - (A) Représentation schématique des conditions d'adsorption en « batch » et (B) % de masse d'ions métalliques adsorbés sur un échantillon de me@PDA 24 h après son immersion. Les valeurs moyennes et les écarts types ont été calculés à partir de trois mesures indépendantes. (Reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

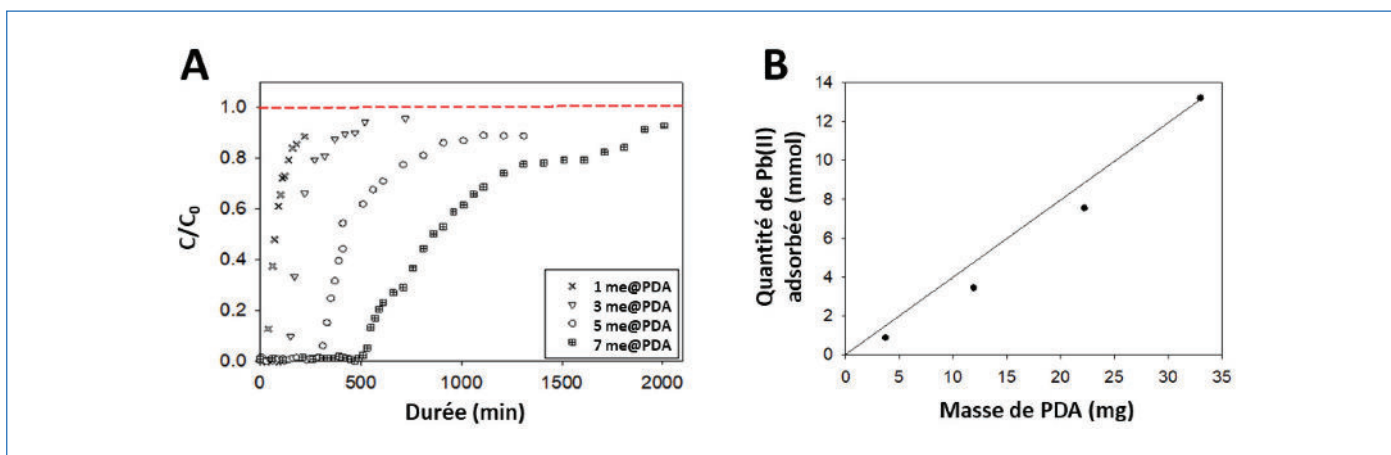


Figure 4 - (A) Influence du nombre de mousses me@PDA sur l'adsorption de Pb(II) en continu. (B) Relation entre la masse totale de PDA à la surface des mousses me@PDA et la quantité de Pb(II) adsorbée. (Reproduit de [11] avec autorisation, © 2023 Elsevier).

gramme de PDA (figure 4A), avec une relation linéaire entre la quantité de PDA présente (via le nombre de me@PDA) et la capacité d'adsorption de Pb(II) (figure 4B).

En comprimant les échantillons de mousse, il est possible de mettre sept échantillons cylindriques de me@PDA au sein de la colonne (figure 2). Ainsi la compressibilité de cet adsorbant permet d'augmenter encore la quantité d'ions Pb(II) adsorbés pour un volume donné. Dans tous les cas, la différence de pression mesurée par les capteurs de pression situés de part et d'autre de la colonne est inférieure à 0,1 bar, limite de détection de ceux-ci.

La désorption de la quasi-totalité des ions Pb(II) est réalisée à l'aide d'un flux d'eau à pH 2 ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 300 minutes). De cette manière, l'effluent initialement dilué a pu être concentré d'un facteur 5. Par la suite, une valorisation et la récupération de ces ions métalliques est possible, par exemple par voie électrochimique. Au moins trois cycles d'adsorption/désorption successifs se sont révélés identiques, soulignant le caractère répétable du procédé et sans perte de revêtement.

De la conception d'un démonstrateur au transfert industriel

Afin de traiter des volumes plus importants d'effluents, un démonstrateur d'une dimension de $D = 10 \text{ cm}$ et $h = 1 \text{ m}$ a été

conçu et réalisé (figure 5A). Celui-ci peut être rempli avec des mousses cylindriques me@PDA de $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ comme illustré sur la figure 5C. L'effluent industriel est introduit et poussé à l'aide de 4 bars d'air comprimé (figure 5B).

D'autre part, l'application de cette technologie à des effluents d'industries engagées dans le recyclage de batteries contenant des traces de l'ordre de 10 à 50 ppm de différents ions dont Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II), a permis l'obtention d'une eau purifiée présentant des concentrations en ions métalliques en dessous de la limite de détection de l'analyse, soit inférieure à 12 ppb de Cu et Cd, 14 ppb de Ni et 50 ppb pour le Pb, respectant ainsi la directive européenne UE 2010/75 sur les rejets industriels pour ces quatre ions suivis [12].

Ce nouveau type d'adsorbant permet la filtration en continu de traces d'ions métalliques non éliminées par les procédés conventionnels de traitement des eaux. Il s'insère alors en tant que traitement de finition, avant le rejet final des eaux, pour une élimination des traces d'ions métalliques contenues dans des effluents industriels. L'objectif est ainsi de conduire cet effluent à des concentrations résiduelles inférieures aux seuils réglementaires actuels. Sa recyclabilité, mais aussi son faible coût de production, sa légèreté et sa facilité d'utilisation permettent d'envisager un transfert éventuel vers l'industrie. D'autre part, la possibilité de récupérer l'ion adsorbé en solution concentrée permet d'envisager la récupération d'ions d'intérêt.

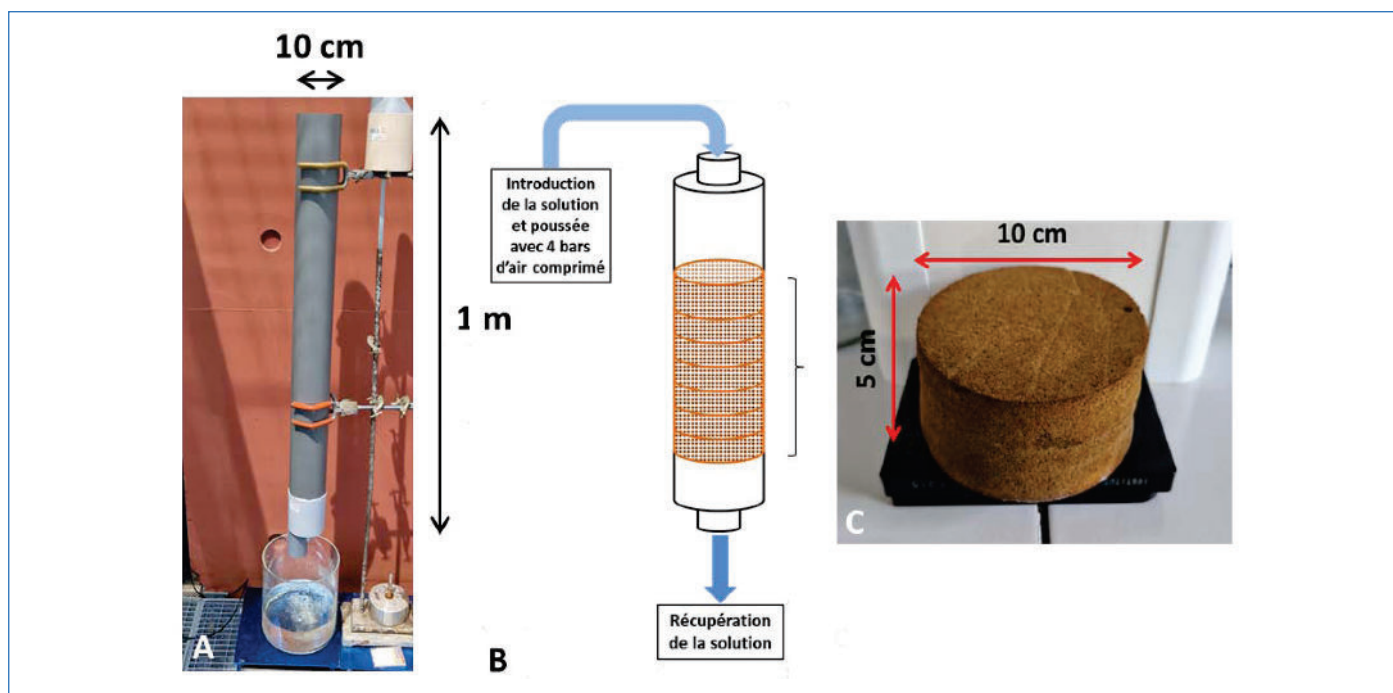


Figure 5 - Photo (A) et schéma (B) du dispositif de filtration d'effluents industriels. (C) Mousse me@PDA utilisée pour le traitement de ces effluents.

Actuellement, il est envisagé de concevoir des mousses filtrantes en recyclant des matériaux polymères adéquats (matelas, canapés, sièges, etc.), ainsi que des polyphénols peu valorisés issus de l'industrie agricole (tannins). Enfin, les mousses polymères sont des matériaux poreux et élastiques, ce qui permet d'envisager une intensification des étapes d'adsorption et/ou de désorption via de potentiels cycles de compression-détente appliqués à l'adsorbant. L'ensemble de ces perspectives s'inscrit dans le projet « ESSENTIAL » (ANR-22-CE51-0008, 2022-2025) financé par l'Agence nationale de la recherche.

- [7] F. Ponzio *et al.*, Oxidant control of polydopamine surface chemistry in acids: a mechanism-based entry to superhydrophilic-superoleophobic coatings, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 4697.
 [8] N. Nazi *et al.*, A new antibacterial N-Halamine coating based on polydopamine, *Langmuir*, **2020**, *36*, 11005.
 [9] E. Pardiou *et al.*, Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 4691.
 [10] D. Edouard, V. Ritleng, L. Jierry, N.T.T. Chau-Dalencan, WO 2016012689 A2, **2016**; FR 30241417 A1, **2016**; Priority date: 22 July 2014.
 [11] M.L. Martinez Mendez *et al.*, Continuous adsorption of metal ions based on an elastic and reusable polydopamine-modified foam, *J. Water Process. Eng.*, **2023**, *52*, 103592.
 [12] 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), *JOUE*, L334, **2010**.

- [1] C. Femina Carolin *et al.*, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*(3), p. 2782-99.
 [2] M. Huerta-Fontela, F. Ventura, Traceability of emerging contaminants from wastewater to drinking water, *The Handbook of Environmental Chemistry*, **2008**, p. 143-168.
 [3] C. Fillol *et al.*, Programme national de biosurveillance, 2014-2016, Santé Publique France, **2021**.
 [4] A. Belščak-Cvitanović *et al.*, Overview of polyphenols and their properties, *Polyphenols: Properties, Recovery and Applications*, Elsevier, **2018**, p. 3-44.
 [5] H. Lee *et al.*, Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings, *Science*, **2007**, *318*, 426.
 [6] H. Lee *et al.*, Single-molecule mechanics of mussel adhesion, *PNAS*, **2006**, *103*, 12999.

Cléophrée GOURMAND¹⁻², chercheuse postdoctorante, Loïc JIERRY^{1*}, professeur, et Caroline BERTAGNOLLI^{2*}, maître de conférences.

¹Institut Charles Sadron, Université de Strasbourg.

²Institut pluridisciplinaire Hubert Curien, Université de Strasbourg.

* ljierry@unistra.fr ; caroline.bertagnolli@unistra.fr



www.iupac2023.org

18-25 August 2023
GENERAL ASSEMBLY

20-25 August 2023
WORLD CHEMISTRY CONGRESS

WORLDFORUM - THE HAGUE