



Mécanismes de formation de matériaux hybrides nano ferrite / biopolymère : interaction avec les métaux lourds

Les nano-particules (NP) de ferrites constituent une classe de matériaux aux multiples applications dans les domaines de la santé¹, de la catalyse² ou encore du stockage de l'information³. Plus récemment, on s'intéresse également à elles pour des applications dans des traitements de dépollution des eaux⁴. Dans ce dernier cas, les propriétés magnétiques des NP sont mises à profit pour séparer les NP, utilisées comme adsorbant, de l'eau traitée.

Il a été montré au LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement) que la préparation de magnétite en présence d'un polysaccharide (amidon) conduit à l'obtention d'un matériau hybride constitué de NP fonctionnalisées. La fonctionnalisation inhibe l'agrégation des particules qui conservent une aire spécifique élevée maximisant l'adsorption de polluants. Par ailleurs, la fonctionnalisation s'accompagne d'une modulation des propriétés structurales (réduction de la taille) et magnétiques (superparamagnétisme) des NP.^{5,6} Cependant, si l'impact de la fonctionnalisation par des polysaccharides sur les propriétés des NP est bien établi, le rôle de ces polymères dans la formation des NP et les mécanismes à l'œuvre restent essentiellement incompris. La littérature évoque seulement des hypothèses concernant l'impact des polymères sur la nucléation et la croissance des particules d'oxydes de fer impliquant 1) les interactions polymères/ions fer, 2) les interactions polymères/oxydes de fer, 3) la diffusion réduite des ions fer en présence de polymère.

Le sujet de thèse proposé a pour objectif d'apporter une contribution significative à l'élucidation de ces mécanismes pour la rationalisation de l'élaboration de nano-ferrites fonctionnalisées et leur optimisation pour la dépollution des eaux. La stratégie mise en place consistera à faire le lien entre conditions de synthèse, structure et propriétés (magnétique, adsorption) des matériaux obtenus.

La fonctionnalisation par des polysaccharides tels que l'alginate, le chitosan ou le κ -carrageenan sera mis en œuvre afin d'évaluer le rôle respectif de leurs fonctions carboxylate, amine ou sulfonate sur l'obtention de ferrites. L'influence de paramètres de synthèse que sont la quantité de polymère et sa masse molaire permettra d'évaluer le rôle de l'interconnexion des NP via des chaînes polymériques. Il s'agira également de moduler la nature des interactions polymères / cations et polymère / oxyde en ajustant la nature du solvant, la force ionique ou la présence de complexants dans le milieu réactionnel. L'obtention de ferrites de composition variée ($M_xFe_{3-x}O_4$, M : Fe, Mn, Cu, Zn, ...) sera envisagée.

Les matériaux obtenus seront caractérisés à l'aide des outils structuraux et spectroscopiques (DRX, FTIR, Raman, XPS, spectrométrie Mössbauer ⁵⁷Fe) en s'appuyant sur la plateforme de Spectroscopie et Microscopie des Interfaces (SMI) du LCPME. Enfin, la réactivité des ferrites vis-à-vis d'espèces sondes présentant un intérêt environnemental telles que les ions chromates sera évaluée.

La thèse proposée se déroulera au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME, UMR 7564, CNRS / Université de Lorraine). Le(a) candidat(e) mènera ses travaux dans l'équipe SIMAVI. Il(elle) possèdera un esprit de synthèse et un goût pour l'expérimentation. Le profil recherché est celui d'un(e) élève ingénieur(e) ou d'un(e) étudiant(e) détenteur d'un Master 2 en chimie, physique, matériaux ou géosciences.

Contacts : M. Romain Coustel (romain.coustel@univ-lorraine.fr)
Mme Martine Mallet (martine.mallet@univ-lorraine.fr)
LCPME, UMR 7564, Université de Lorraine / CNRS
405 rue de Vandoeuvre
54600 Villers-lès-Nancy
www.lcpme.ul.cnrs.fr

(1) Noqta, O. A.; Aziz, A. A.; Usman, I. A.; Bououdina, M. Recent Advances in Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Synthesis and Surface Modification for Biomedical Applications. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2019**, *32* (4), 779–795. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4939-6>.

(2) Rezliescu, N.; Rezliescu, E.; Popa, P. D.; Doroftei, C.; Ignat, M. Scandium Substituted Nickel–Cobalt Ferrite Nanoparticles for Catalyst Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *158–159*, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.052>.

(3) Dai, Q.; Nelson, A. Magnetically-Responsive Self Assembled Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (11), 4057. <https://doi.org/10.1039/b812669k>.

(4) Rakotomalala Robinson, M.; Coustel, R.; Abdelmoula, M.; Mallet, M. As(V) and As(III) Sequestration by Starch Functionalized Magnetite Nanoparticles: Influence of the Synthesis Route onto the Trapping Efficiency. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2020**, *21* (1), 524–539. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1782714>.

(5) Rakotomalala Robinson, M.; Abdelmoula, M.; Mallet, M.; Coustel, R. Starch Functionalized Magnetite Nanoparticles: New Insight into the Structural and Magnetic Properties. *J. Solid State Chem.* **2019**, *277*, 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.033>.

(6) Rakotomalala Robinson, M.; Abdelmoula, M.; Mallet, M.; Coustel, R. The Role of Starch in Nano-Magnetite Formation: A Spectrometric and Structural Investigation. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *297*, 127285. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127285>.