

GÉHIN Gaïtan (2019): Towards an approach to assess the reactivity of biogenic manganese oxides

Les oxydes de manganèse biogéniques (BioMnOx) jouent un rôle fondamental dans une majorité des écosystèmes de par leur capacité à oxyder et interagir avec un grand nombre de métaux et composés organiques. Leur taille nanoparticulaire, de haute valence avec de nombreux sites vacants leur confèrent une haute réactivité ainsi qu'un haut potentiel redox, ce qui explique leur catégorisation d'oxydant le plus puissant de la planète et le fort intérêt pour des applications dans les domaines technologies et environnementaux. Les mécanismes responsables des potentiels redox des BioMnOx sont toujours incertain de par la difficulté à évaluer le transfert d'électron sur une phase solide. En se basant sur l'hypothèse selon laquelle le Mn(III) contenu dans la structure influence la vitesse d'oxydation et le E_H , nous avons proposé une nouvelle méthode de synthèse capable de précipiter des BioMnOx en variant le pH, ce qui a eu pour effet de varier la quantité de Mn(III,II) dans la structure. Nous avons résolu le problème de la mesure du transfert d'électron sur phase solide en utilisant la molécule organique ABTS comme sonde et comme donneur d'électrons. L'objectif étant d'isoler les mécanismes régissant le transfert d'électron en séparant les mesures de réactions redox en trois parties: les cinétiques rapides (0 à 20 sec), les limites de réaction à moyen terme (3 à 90 min) et à long terme (4 à 19 jours). Nous avons précipité et caractérisé des BioMnOx contenant 0%, 36% et 67% de Mn(III,II) en utilisant les diffractogramme XRD, la titration potentiométrique et la spectrophotométrie UV-vis.

En les comparant à l'oxyde abiotique δ -MnO₂, nous avons pu mettre en avant les différences de mécanismes liées aux propriétés des BioMnOx par la vitesse d'oxydation élevée des cinétiques rapides (jusqu'à 24.9 μMmin^{-1}) et réduite des cinétiques moyennes. Nos résultats montrent que les cinétiques d'oxydation diminuent avec le contenu en Mn(III,II) qui augmente. L'équilibre redox n'a pas été atteint après 90 min mais démontre que les cinétiques des BioMnOx ont diminué par rapport à

δ -MnO₂. Les limites de réaction à long terme indiquent une capacité de tous les

BioMnOx à oxyder l'espèce ABTS^{•+}, déjà oxydée. Nous avons donc pu en déduire que leur potentiel redox est supérieur à 0.71 V.

Ce travail a résulté en une première approche concluante pour déterminer les potentiels redox des BioMnOx en séparant les différentes cinétiques. Notre méthode a également permis de quantifier les cinétiques d'oxydation initiales pour la première fois. Cependant, des développements doivent être menés pour permettre d'observer la réaction à l'équilibre redox ainsi que pour quantifier la spéciation de l'ABTS après de longues périodes.

Mots clés: Oxyde de manganèse, biogénique, potentiel redox, *Pseudomonas putida*, ABT