

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Technologies

Département de chimie industrielle

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie industrielle

**FONCTIONALISATION DU POLYACRYLAMIDE/ACIDE
POLYACRYLIQUE PAR HYDROQUINONE/
TETRAHYDROXYBENZENE. ETUDE pH-METRIQUE ET
ADSORPTION METALLIQUE**

Par

BENSACIA NABILA

Devant le jury composé de :

Mr. KHODJA Mohamed	Professeur à USDB	Président
Mr. AOUABED Ali	Professeur à USDB	Examineur
Mr. MOULAI MOSTEFA Nadji	Professeur à U. Médéa	Examineur
Mme. BELHANECHÉ-Bensamra Naima	Professeur à ENP (Alger)	Examinatrice
Mr. TOUATI Abdelkader	Professeur à ENS (Kouba)	Examineur
Mr. MOULAY Saad	Professeur à USDB	Rapporteur

المخلص

لقد تم تغيير البنية الكيميائية للاكريلاميد المبلمر و لحمض الاكريليك المبلمر عن طريق إدخال جزيئات الهيدروكينون و تيترا هيدروكسي بنزين و ذلك باستخدام معادلة مينيسكي .المبلمرات التي تم تشكيلها و إجراء تغييرات على بنيتها تمت دراسة خصائصها عن طريق : الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، الأشعة تحت الحمراء، الرنين المغناطيسي النووي، الأشعة السينية و المجهر الالكتروني .تم تحديد الوزن الجزيئي عن طريق دراسة اللزوجة بالنسبة لحمض الاكريليك المبلمر و مبلمراته المغيرة، أما بالنسبة للاكريلاميد المبلمر و مبلمراته المغيرة فقد تمت دراسة هذا الأخير عن طريق كروماتوغرافيا الإقصاء . درجة حرارة تغير الحالة (Tg) للمبلمرات المغيرة وجدت اقل من المبلمرات الأصلية .الدراسة التي أجريت عن طريق ATG أظهرت نتائج مشابهة للتي وجدت عن طريق DSC . تمت دراسة أكسدة جزيئات الهيدروكسيل الموجودة في الجزيئات المضافة في المبلمرات المغيرة عن طريق : الأشعة فوق البنفسجية و المرئية.

تم إجراء دراسة حول الخصائص الحمض قاعدية للمبلمرات المدروسة عن طريق قياس درجة الاس الهيدروجيني (pH) من اجل تحديد ثوابت الاستقرار للمبلمر- الشارد المعدني . طريقة جديدة استعملت لجعل المبلمرات غير قابلة للذوبان في الماء و ذلك بغرض استعمالها في امتصاص شوارد المعادن مثل : النحاس، الرصاص و الكاديوم.

أجريت دراسة حول امتصاص شوارد النحاس عن طريق المبلمرات المدروسة و ذلك بتغيير عدة عوامل مثل : الأس الهيدروجيني (pH)، الزمن، قوة الشوارد، درجة الحرارة، كمية المبلمر و التركيز الأصلي لشوارد النحاس. قدرة الامتصاص القصوى لشوارد النحاس قد وجدت كما يلي :

THB-PAA (19,54 مغ/غ) ، **HQ-PAA** (17,17 مغ/غ) ، **THB-PAAm** (18,87 مغ/غ) ، **HQ-PAAm** (5,01 مغ/غ).

قدرة امتصاص المبلمرات بالنسبة لشوارد الثلاثة المدروسة قد وجدت كما يلي :
الرصاص < النحاس < الكاديوم .

المبلمرات المغيرة اظهرت قدرات مثيرة للاهتمام في استخراج الشوارد المعدنية المدروسة بعد تجديد ثلاثة دورات متكررة.

الكلمات المفتاحية: حمض الاكريليك المبلمر - الاكريلاميد المبلمر - امتصاص- المعادن الثقيلة

RESUME

Le polyacrylamide (PAAm) et l'acide polyacrylique (PAA) ont été modifiés chimiquement avec l'hydroquinone (HQ) et le tétrahydroxybenzène (THB) à l'aide de la réaction d'alkylation de Minisci. Les polymères synthétisés et modifiés ont été caractérisés par UV-Visible, FTIR, RMN, RDX et MEB. Le poids moléculaire a été déterminé par mesure viscosimétrique pour le PAA et ses polymères modifiés. Cependant, la masse moléculaire a été mesurée pour le PAAm et ses résines modifiées par la chromatographie à exclusion stérique (CES). La température de transition vitreuse (T_g) des polymères modifiés a été estimée inférieure à celle du PAA/PAAm original. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré des résultats similaires à ceux de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

L'oxydation des groupements hydroxyles des molécules greffées dans les polymères modifiés a été étudiée par UV-visible.

Une étude sur les propriétés acido-basiques des polymères étudiés par mesure pH métrique a été effectuée dans le but de déterminer les constantes de stabilité des complexes polymère-ion métallique.

Une nouvelle voie de réticulation a été employée pour les polymères étudiés avant leur utilisation dans l'adsorption des ions métalliques à savoir : le cuivre, le plomb et le cadmium.

L'étude d'adsorption de cuivre par les résines étudiées a été faite en variant plusieurs facteurs tels que : pH, temps, force ionique, température, quantité d'adsorbant et concentration initiale du cuivre. La capacité maximale d'adsorption du cuivre a été trouvée comme suit : **THB-PAA** (19,54 mg/g), **HQ-PAA** (17,17 mg/g), **THB-PAAm** (18,87 mg/g), **HQ-PAAm** (5,01 mg/g).

La capacité d'adsorption vis-à-vis des trois ions étudiés a été estimée dans l'ordre suivant: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II).

Les polymères modifiés ont montré des capacités intéressantes pour l'extraction des trois ions étudiés après régénération de trois cycles répétés.

Mots clés: Acide polyacrylique (PAA), polyacrylamide (PAAm), adsorption, métaux lourds.

Abstract

The polyacrylamide (PAAm) and the polyacrylic acid (PAA) were chemically modified with hydroquinone (HQ) and tetrahydroxybenzene (THB) applying the reaction conditions of Minisci. The synthesized and modified polymers were characterized by UV-visible, FTIR, ¹³C-NMR spectroscopy, RXD and SEM. The molecular mass was measured by viscosimetric measurement of the PAA and its modified form. However, the molecular mass was measured by size exclusion chromatography (SEC) of PAAm and its modified form. The glass transition temperature (T_g) of modified polymers was found to be less than that of pristine PAA/PAAm. The thermogravimetric analyze (TGA) showed results similar to differential scanning calorimetric (DSC).

The Oxidation of the hydroxyls groupings of the molecules grafted in modified polymers was studied by UV-visible.

A study of the acido-basic properties of polymers studied by measuring pH meter was carried out with an aim of determining the stability constants of complexes polymer- metal ion.

A new way of cross-linking has been used for the polymers studied before their use in the adsorption of metal ions such as copper, lead and cadmium.

The study of copper adsorption by the cross-linked resins was studied by varying several factors such as: pH, time, ionic strength, temperature, amount of adsorbent and initial concentration of copper. The maximum adsorption capacity of copper was found as follows: **THB-PAA** (19,54 mg/g), **HQ-PAA** (17,17 mg/g), **THB-PAAm** (18,87 mg/g), **HQ-PAAm** (5,01mg/g).

The adsorption capacity with respect to three ions studied was found in the following order: Pb (II) > Cu (II) > Cd (II).

Modified polymers showed interesting capacities for the extraction of ions after three regeneration cycles repeated.

Keywords: Polyacrylic acid (PAA), polyacrylamide (PAAm), adsorption, heavy metals.

REMERCIEMENTS

Le travail que nous présentons dans ce document a été mené au sein du laboratoire analytique du centre de recherche et de développement (CRD), sous la direction de Monsieur Saad Moulay professeur à l'université Saad Dahlab de Blida (USDB). Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur pour m'avoir dirigé au cours de ces années de thèse qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Au terme de ce travail, je remercie Monsieur le directeur du CRD, Monsieur Hadid, Monsieur Merdaci et Monsieur Sofiane pour leur aide précieuse afin que je bénéficie d'un stage de six mois en France, ce travail ne pourrait pas être possible sans leur contribution, qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec deux laboratoires Français, le laboratoire des Matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse (LMSPC) sous la direction de Monsieur François Garin, directeur de recherches au centre national de la recherche scientifique (CRNS) et de Madame Ioana Fechete, chercheur associée (CNRS) et le laboratoire de Reconnaissance et procédés de séparation moléculaire (RePeSM) sous la direction de Madame Anne Boos docteur du (CNRS).

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur François Garin pour son accueil chaleureux qu'il m'a réservé durant mon stage au sein du LMSPC, je tiens également à remercier vivement Madame Ioana Fechete pour sa gentillesse, sa disponibilité et surtout qu'elle m'a permis de profiter des équipements disponibles dans le laboratoire, qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Je tiens à remercier profondément Madame Anne Boos pour m'avoir permis d'effectuer dans son laboratoire les analyses de quantification des métaux étudiés par ICP-ES.

Je remercie profondément Monsieur Khodja Mohamed professeur à l'USDB d'une part pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, mais aussi pour son aide précieuse lors de la synthèse du tétrahydroxybenzène par la réaction d'hydrogénation catalytique qui a été effectuée dans le laboratoire des plantes médicinales et aromatiques à l'USDB.

Je tiens à remercier Monsieur Aouabed Ali professeur à l'USDB, Monsieur Moulai Mostéfa Nadji professeur à l'université de Médéa, Madame Belhanèche-Bensemra Naima

professeur à l'ENP, Monsieur Touati Abdelkader professeur à l'ENS, en acceptant de faire partie du jury de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Lamouri professeur à l'EMP pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et je remercie vivement Mademoiselle Fodel Cherif pour son aide lors de la caractérisation des polymères par DSC à l'EMP.

Je remercie également Monsieur Yemloule de l'université Henri Poincaré (UHP) (France) pour son aide précieuse dans la caractérisation des polymères par ^{13}C -RMN spectroscopie, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également mes collègues du CRD particulièrement : Hamoud, Karim, Bilal, Hassane et Mohamed qui ont toujours été là pour m'aider pendant toutes ces années de thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance. Mes meilleurs sentiments d'amitié s'adressent à Nadja, Meriem, Amel, Amina, Djida et Soûad qui ont été toujours là pour me soutenir, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur et Madame Boutoumi; Monsieur Lefkir; Madame Zafour et Monsieur Bensenane pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie également ma sœur Yasmine pour son soutien tout au long de ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Enfin, je souhaite associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail que ce soit au département de chimie industrielle et département de chimie de l'université de Blida ou bien à l'école de polymère et matériaux (ECPM) de Strasbourg.

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1-1: Préparation des polymères industriels par modification chimique de la Cellulose.	24
Figure 1.2: Schéma de l'épaisseur d'une surface d'un matériau et des propriétés associées aux différentes profondeurs.	26
Figure 1.3: Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères(p).	27
Figure 1.4: Physisorption (a); "Grafting onto" (b); "Grafting from" (c).	30
Figure 1.5: Membrane de poly (acide glutamique) (PGA) sensible au pH.	32
Figure 1.6: Polymérisation ROMP du norbornène proposé par Barrett et ses collaborateurs.	33
Figure 1.7: Phénomène de ségrégation superficielle d'un additif dans une matrice polymère.	33
Figure 1.8: Quelques applications de la PPM. a : agent modificateur, b : densité de greffage, c : formation des assemblages de polymères.	35
Figure 1.9: Procédé de synthèse de la résine chélatante PGLY.	38
Figure 1.10: Interactions entre le PGLY et un ion métallique.	39
Figure 1.11: Réaction pour obtenir le PEGMA- VI .	40
Figure 1.12: Synthèse de poly (acide vinylphosphonique-co-acide méthacrylique).	40
Figure 1.13: Adsorption de l'indium par les microbilles poly (acide vinyl phosphonique-co- acide méthacrylique).	40
Figure 1.14: Greffage de GMA sur le polyéthylène par bombardement électronique.	41
Figure 1.15: Préparation de nanoparticules greffées par le PAA.	43
Figure 1.16: Schéma de préparation de CTS-g-PAA ainsi que la photo digitale pour le produit résultant.	44
Figure 1.17: Structures possibles pour le PAA-Cu(II) complexes mono (a) et bidentés (b).	44
Figure 1.18: Synthèse de poly (N-aminoéthyl) acrylamide.	46
Figure 1.19: Etapes de polymérisation du PVC-g-PAAm.	47

Figure 1.20: Processus d'adsorption et de régénération d'acrylamide thorium (IV) Phosphate.	48
Figure 1.21: Hydrogels nanocompositesPAAm- CNFS.	49
Figure 1.22: Complexation des ions Cu (II) par le CSAX.	49
Figure 1.23: Synthèse de polyacrylamide greffé sur le riz (<i>Oryzasativa</i>) brou/saguan (<i>Tectona grandis</i>) sciure.	50
Figure 1.24: Schéma de préparation de PAAm/ATP.	50
Figure 1.25: Complexation des ions Cu (II) par la BENT-PAAm.	51
Figure 1.26: Synthèse d'hélice N-propargylamide (PA) copolymère.	52
Figure 1.27: Greffage du polyacrylamide sur GG.	52
Figure 1.28: Réticulation de PAAm-GG par glutaraldéhyde.	53
Figure 1.29: Schéma de synthèse du 5-méthyl méthacrylamideisoxazolye.	54
Figure 1.30: Synthèse de l'éthylène diamine greffé par le pyrocatechol selon Gurnan	55
Figure 1.31: Synthèse dulignocatechol.	56
Figure 1.32: Synthèse de résine à base du 8-hydroxyquinoline et catéchol.	57
Figure 1.33: Structures chimiques des résines duchitosane.	57
Figure1.34: Synthèse du 2,4-dihydroxybenzophénone-oxamide-formaldéhyde terpolymère	58
Figure 1.35: Réaction de condensation de l'hydroquinone et du formaldéhyde pour donner la résine poreuse et les changements chimiques dans les phénomènes d'adsorption des ions argent / or ainsi que le processus de régénération de la résine.	58
Figure 1.36: Réaction de la 4-cyanopyridine et le propanal.	60
Figure 1.37: Butylation homolytique de la pyridine.	60
Figure 1.38: Amidation homolytique des dérivés de pyridines.	61
Figure 1.39: Estérification homolytique de la pyridine.	62
Figure 1.40: Décarboxylation des acides aminés selon Cowden .	62
Figure 1.41: Arylation homolytique d'un dérivé de pyridine utilisant acide aryle boronique selon Sciple.	62
Figure 2.1: Courbe d'étalonnage de l'hydroquinone.	66
Figure 2.2: Courbe d'étalonnage du tétrahydroxybenzène.	66
Figure 2.3: Structure chimique du vinyle hydroquinone.	68
Figure 2.4: Structure chimique du vinyletétrahydroxybenzène.	68
Figure 3.1 : Spectre UV a : PAA ; b : HQ -PAA ([BQ]/[AA]=1,25 ; 3h).	89
Figure 3.2 : Spectre UV a : PAAm ; b : HQ - PAAm([BQ]/[AAm]=5; 3h).	89
Figure 3.3: Ts du HQ -PAA en fonction du rapport molaire.	90

Figure 3.4: Variation de T_s du HQ -PAA en fonction du temps [BQ]/[AA]=1,25.	91
Figure 3.5: Spectres UV du HQ -PAA [BQ]/[AA]=1,25 à différents du temps.	91
Figure 3.6 : T_s du HQ -PAA en fonction du rapport molaire.	92
Figure 3.7: Variation de T_s du HQ -PAA en fonction du temps ([BQ]/ [AA]=5).	92
Figure 3.8 : Spectres UV du HQ -PAA ([BQ]/ [AA]=5) à différents temps.	92
Figure 3.9: Spectres UV, a : PAA, b : THB -PAA ([DHBQ]/[AA]=1,25 ;3h).	93
Figure 3.10: Spectres UV, a: PAA ; b THB -PAA ([DHBQ]/[AA]= 2,5; 3h).	93
Figure 3.11 : T_s du THB -PAA en fonction du rapport molaire.	94
Figure 3.12 : Evolution de T_s du THB -PAA en fonction du temps ([DHBQ]/[AA]= 1,25).	94
Figure 3.13 : Spectres UV du THB -PAA ([DHBQ]/[AA]= 1,25) à différents temps.	94
Figure 3.14 : T_s du THB -PAA en fonction du rapport molaire.	95
Figure 3.15: Evolution de T_s du THB -PAA en fonction du temps ([DHBQ]/[AA]= 2,5).	96
Figure 3.16 : Spectres UV du THB -PAA ([DHBQ]/[AA]= 2,5) à différents Temps.	96
Figure 3.17 : Spectre FTIR : a : PAA ; b : HQ -PAA [BQ]/[AA]=1,25; c : THB -PAA [DHBQ]/[AA]=1,25.	97
Figure 3.18 : Spectre FTIR : PAA à 160°C.	98
Figure 3.19 : Spectre FTIR : a : PAA ; b : THB -PAA [DHBQ]/[AA]=2,5; c : HQ -PAA [BQ]/[AA]=5.	99
Figure 3.20 : Variation de la viscosité du PAA, HQ -PAA [BQ]/[AA]=1,25 et THB - PAA [DHBQ]/[AA]=1,25 en fonction de la concentration	101
Figure 3.21: Chromatogramme du THB -PAA.	102
Figure 3.22: Chromatogramme du HQ -PAA.	102
Figure 3.23 : Spectre ^{13}C - RMN du PAA.	104
Figure 3.24: Spectre ^{13}C - RMN du HQ -PAA [BQ]/[AA]= 1,25.	104
Figure 3.25 : Spectre ^{13}C - RMN du THB -PAA [DHBQ]/[AA]= 1,25 .	105
Figure 3.26 : Spectre ^{13}C - RMN du PAA.	105
Figure 3.27 : Spectre ^{13}C - RMN du THB -PAA [DHBQ]/[AA]= 2,5.	106
Figure 3.28 : Spectre ^{13}C - RMN du HQ -PAA [BQ]/[AA]=5.	106
Figure 3.29: Diagramme thermique DSC du PAA et du THB - PAA [DHBQ]/[AA]= 1,25 .	108

Figure 3.30: Diagramme thermique DSC du PAA et du HQ -PAA [BQ]/[AA]= 1,25 .	108
Figure 3.31: Diagramme thermique DSC PAAm et du THB -PAAm [BQ]/[AAm]=2,5.	108
Figure 3.32: Diagramme thermique DSC du PAAm et du HQ -PAAm [DHBQ]/[AAm]= 5	108
Figure 3.33: Thermogramme ATG du PAA et du THB - PAA [DHBQ]/[AA]= 1,25.	110
Figure 3.34: Thermogramme ATG du PAA et du HQ -PAA [BQ]/[AA]= 1,25.	110
Figure 3.35: Thermogramme ATG du PAAm et du THB - PAAm [DHBQ]/[AAm]= 2,5.	110
Figure 3.36: Thermogramme ATG du PAAm et du HQ - PAAm [BQ]/[AAm]=5 .	110
Figure 3.37: a: PAA (x 230), b: THB -PAA (x 230), c: THB -PAAm (x1500) (Avant adsorption).	112
Figure 3.38: a: THB -PAA (x 230), b: THB -PAA (x1500) (Après adsorption).	112
Figure 3.39: a: PAA (x 230), b: HQ -PAA (x 230), c: HQ -PAA (x 1500).	112
Figure 3.40: a: PAAm (x 230), b: THB -PAAm (x 230), c: THB -PAAm (x 25000) (Avant adsorption).	113
Figure 3.41: a: THB -PAAm (x 230), b: THB -PAAm (x 25000)(Après adsorption).	113
Figure 3.42: a: PAAm (x 230), b: HQ -PAAm (x 230), c: HQ -PAAm (x 1600).	113
Figure 3.43: DiffractogrammeDRX : PAA- THB -PAA.	115
Figure 3.44: DiffractogrammeDRX : PAA- HQ -PAA.	115
Figure 3.45: DiffractogrammeDRX: PAAm - THB -PAAm.	116
Figure 3.46: DiffractogrammeDRX: PAAm - HQ -PAAm.	116
Figure 3.47: Schématisation de la réaction de réticulation du PAA.	117
Figure 3.48: Schématisation de la réaction de réticulation du HQ -PAA.	117
Figure 3.49: Schématisation de la réaction de réticulation du THB -PAA.	118
Figure 3.50: Schématisation de la réaction de réticulation du PAAm.	118
Figure 3.51: Schématisation de la réaction de réticulation du HQ -PAAm.	119
Figure 3.52: Schématisation de la réaction de réticulation du THB -PAAm.	119
Figure 3.53: Spectre UV du tétrahydroxybenzène dans l'eau bidistillée.	120
Figure 3.54: Spectre FTIR du tétrahydroxybenzène synthétisé.	121
Figure 3.55: Spectre H-RMN du tétrahydroxybenzène.	122
Figure 3.56: Spectres UV : Oxydation par le chrome (VI)/SiO ₂ ; Solvant : eau bidistillée a: HQ (10 min), b : THB (48h), c : DHBQ.	124

Figure 3.57 : Spectres UV: Oxydation par le chrome (VI)/SiO ₂ ; t = 48h ; Solvant : eau bidistillée : HQ -PAA [BQ]/[AA]=1,25 ,b : THB -PAA. [DHBQ]/[AA]=1,25,c : HQ -PAAm [BQ]/[AAm]= 5 ,d : THB -PAAm [DHBQ]/ [AAm] =2,5.	125
Figure 3.58 : Variation de pH en fonction du volume deNaOH (0,1 M).Vt (50mL=20 mLsolution de polymère +30 mL eau distillée).	132
Figure 3.59 : Variation de $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}$ en fonction du volume deNaOH.Vt (50 mL= 20mL solution de polymère+30 mL eau distillée).	132
Figure 3.60 : Variation de pH en fonction du volume de NaOH. Vt (a) (50 mL = 20 mLsolution de polymère +5 mL NaNO ₃ +25 mL eau distillée), Vt (b,c,d) (50mL=20 mL solution de polymère +20mL de solution Cu ²⁺ + 5 mL NaNO ₃ + 5 mL eau distillée).	133
Figure 3.61 : Le tracé Henderson- Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido- basiques du PAA. I=0 et I=0,01	136
Figure 3.62 : Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido- basiques du THB -PAA. I=0 et I=0,01.	136
Figure 3.63 : Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido- basiques du HQ -PAA. I=0 et I=0,01	137
Figure 3.64 : Variation du pH en fonction du α_M pour le PAA, HQ -PAA et THB -PAA I=0 et I=0,01.	138
Figure 3.65 : Variation du pK^H en fonction du α_M pour le PAA, HQ -PAA et THB -PAA. I=0 et I=0,01.	138
Figure 3.66 : Variation de en fonction de p ([HA]/h) pour le PAA et ses polymères modifiés.	140
Figure 3.67 : Variation de pH en fonction du volume deNaOH (0,1 M).Vt (50mL= 20 mL solution de polymère + 30 mL eau distillée).	142
Figure 3.68 : Variation de $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}$ en fonction du volume deNaOH.Vt (50mL= 20 mL solution de polymère +30 mL eau distillée).	143
Figure 3.69 : Influence de la force ionique sur le pH. Vt(a) (50mL= 20 mL solution de polymère +5 mL NaNO ₃ + 5 mL eau distillée).Vt(b,c,d) (50mL= 20mL solution de THB -PAAm +20 mL de solution Cu ²⁺ +5 mL NaNO ₃ + 5 mL eau distillée).	144
Figure 3.70 : Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido- basiques du PAAm. I=0 et I=0,01.	146
Figure 3.71 : Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido- basiques du THB -PAAm. I=0 et I=0,01.	146

Figure 3.72: Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido- basiques du HQ -PAAm. I=0 et I=0,01.	147
Figure 3.73: Variation du pH en fonction du α_M pour le PAAm, HQ -PAAm et THB -PAAm. I=0 et I=0,01.	148
Figure 3.74: Variation du pK^H en fonction du α_M pour le PAAm, HQ -PAAm et THB -PAAm. I=0 et I=0,01.	149
Figure 3.75: Variation de α en fonction de $p([HA]/h)$ pour le PAAm et ses polymères modifiés.	150
Figure 3.76 : Capacité d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés en fonction du temps et pH pour les ions de Cu^{2+} . T=30°C. $C_0=50$ mg/L, V=50mL, m=0,1g, I=0.	153
Figure 3.77: Capacité d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés en fonction du temps et pH pour les ions de Cu^{2+} . I=0,1; $C_0=50$ mg/L; V=50mL, T=25°C.	154
Figure 3.78: Capacité d'adsorption du PAA, THB -PAA, HQ -PAA en fonction du temps et force ionique pour les ions de Cu^{2+} . pH=5,4; T=30°C; $C_0=50$ mg/L; V=50mL.	159
Figure 3.79: Capacité d'adsorption du PAAm, THB -PAAm et le HQ -PAAm en fonction du temps et force ionique pour les ions de Cu^{2+} . pH=5.4; $C_0=50$ mg/L; V=50mL, T=25°C.	159
Figure 3.80: Capacité d'adsorption du PAA, THB -PAA et le HQ -PAA en fonction du temps et température pour les ions de Cu^{2+} . I=0; $C_0=50$ mg/L; V=50mL; m=0,1g.	161
Figure 3.81 : Capacité d'adsorption du PAAm, THB -PAAm et le HQ -PAA en fonction du temps et température pour les ions de Cu^{2+} . I=0,01; $C_0=50$ mg/L; V=50mL; m=0,1g.	162
Figure 3.82: Capacité d'adsorption du PAA, THB -PAA et le HQ -PAA en fonction du temps et masse d'adsorbant pour les ions de Cu^{2+} . I=0; $C_0=50$ mg/L; V=50mL; T=30°C.	164
Figure 3.83 : Capacité d'adsorption du PAAm, THB -PAAm et le HQ -PAAm en fonction du temps et masse d'adsorbant pour les ions de Cu^{2+} . I=0,01, $C_0=50$ mg/L; V=50mL, T=25°C.	164
Figure 3.84 : Capacité d'adsorption du PAA, THB -PAA et le HQ -PAA en fonction du temps et concentration initiale des ions de Cu^{2+} . I=0; m=0,1g; V=50mL; T=30°C.	167

Figure 3.85: Capacité d'adsorption du PAAm, THB-PAAm et le HQ- PAAm en fonction de temps et concentration initiale des ions de Cu^{2+} . $I=0,01$, $m=0,1\text{g}$; $V=50\text{mL}$; $T=25^\circ\text{C}$.	167
Figure 3.86 : Capacité d'adsorption dePAA, THB-PAA et le HQ-PAA pour le Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} . $\text{pH}=5.4$; $I=0$; $m=0,1\text{g}$; $V=50\text{mL}$.	170
Figure 3.87: Capacité d'adsorption du PAAm, THB-PAAm et le HQ-PAAm pour le Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} . $\text{pH}=5.4$; $I=0,01$; $m=0,1\text{g}$; $V=50\text{mL}$; $T=25^\circ\text{C}$.	170
Tableau 1-1: Principales réactions de modification.	25
Tableau 1-2: Méthodes de traitements physiques ou chimiques pour modifier les polymères.	28
Tableau 1-3: Polymères adsorbants chélateurs utilisés pour l'extraction des métaux lourds.	37
Tableau 2.1: Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en BQ	69
Tableau 2.2 a: Ts du PAA modifié parHQ en fonction du rapport molaire à $t = 3\text{h}$.	69
Tableau 2.2 b: Ts du PAA modifié par HQ en fonction du rapport molaire à $t = 6\text{h}$.	70
Tableau 2.3: Evolution de Ts du PAA modifié par HQ au cours du temps ($[\text{BQ}]/[\text{AA}]= 1,25$).	70
Tableau 2.4: Conditions de modification du PAAm à différents rapports molaires en BQ.	71
Tableau 2.5 a: Tsdu PAAm modifié par HQ en fonction du rapport molaire à $t = 3\text{h}$.	71
Tableau 2.5 b: Ts du PAAm modifié parHQ en fonction du rapport molaire à $t = 6\text{h}$	72
Tableau 2.6: Evolution du Ts du PAAm modifié parHQ au cours du temps ($[\text{BQ}]/[\text{AAm}]=5$).	72
Tableau 2.7: Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en DHBQ.	73
Tableau 2.8 a: Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire à 3h.	73
Tableau 2.8 b: Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire à 6h.	74
Tableau 2.9: Evolution deTs du PAA modifié par THB au cours du temps ($[\text{DHBQ}]/[\text{AA}]=1,25$) .	74
Tableau 2.10: Conditions de modification du PAAm à différents rapports molaires en DHBQ.	75
Tableau 2.11a: Ts du PAAm modifié par THB en fonction du rapport molaire à $t = 3\text{h}$.	75
Tableau 2.11b: Ts du PAAm modifié par THB en fonction du rapport molaire à $t= 6\text{h}$.	75

Tableau 2.12: Evolution de Ts du PAAm modifié par THB au cours du temps ([DHBQ]/[AAm]= 2,5).	76
Tableau 3.1: Masses moléculaires moyennes du PAA et ses polymères modifiés.	100
Tableau 3.2: Masses molaires moyennes du PAAm et ses polymères modifiés.	102
Tableau 3.3 : Test de solubilité.	123
Tableau 3.4: Valeurs des pK^H et n pour le PAA et ses polymères modifiés à $\alpha_M=0,5$.	135
Tableau 3.5: Valeurs des constantes de complexation pour le PAA et ses polymères modifiés. I=0	141
Tableau 3.6: Valeurs des constantes de complexation pour le PAA et ses polymères modifiés. I=0,01.	141
Tableau 3.7: Valeurs des pK^H et n pour le PAAm et ses polymères modifiés à $\alpha_M=0,5$	145
Tableau 3.8: Valeurs des constantes de complexation pour le PAAm et ses polymères modifiés. I=0.	151
Tableau 3.9: Valeurs des constantes de complexation pour le PAAm et ses polymères modifiés. I=0,01.	151
Tableau 3.10: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de force ionique pour les ions de cuivre.	158
Tableau 3.11: Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de force ionique pour les ions de cuivre.	158
Tableau 3.12: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de température pour les ions de cuivre.	160
Tableau 3.13: Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de température pour les ions de cuivre.	161
Tableau 3.14 : Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de masse d'adsorbant pour les ions de cuivre.	163
Tableau 3.15 : Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de masse d'adsorbant pour les ions de cuivre.	165
Tableau 3.16 : Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de concentration initiale de cuivre.	165
Tableau 3.17 : Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de concentration initiale de cuivre.	166
Tableau 3.18: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés pour les trois ions étudiés.	168

Tableau 3.19: Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés pour les trois ions étudiés.	169
Tableau 3.20: Quantité des ions Cu^{2+} adsorbée- désorbée.	171
Tableau 3.21: Quantité des ions Pb^{2+} adsorbée- désorbée.	172
Tableau 3.22: Quantité des ions Cd^{2+} adsorbée- désorbée.	172
Tableau 3.23: Quantité des ions Cu^{2+} adsorbée- désorbée.	173
Tableau 3.24: Quantité des ions Pb^{2+} adsorbée- désorbée.	174
Tableau 3.25: Quantité des ions Cd^{2+} adsorbée- désorbée.	174

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION	20
1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Généralités sur la modification chimique des polymères.	23
1.2. Notion de surface et d'interface.	25
1.2.1. Fonctionnalisation des polymères.	26
1.2.1.1. Fonctionnalisation par traitement physique ou chimique.	27
1.2.2. Greffage surpolymères.	29
1.2.2.1. Grafting onto.	30
1.2.2.2. Grafting from.	31
1.2.2.3. Ségrégation superficielle.	33
1.2.2.4. Modification post-polymérisation (PPM).	34
1.3. Polymères adsorbants chélatants .	36
1.3.1. Matériaux renfermant l'acide polyacrylique et ses dérivés.	38
1.3.2. Matériaux renfermant le polyacrylamide.	45
1.3.3. Polymères chélateurs à base d'hydroxybenzènes.	55
1.4. Substitution radicalaire des composés hétéroaromatiques.	59
2. PARTIE EXPERIMENTALE	
2. Synthèse des polymères.	63
2.1. Synthèse de l'acide polyacrylique (PAA).	63
2.2. Synthèse du polyacrylamide (PAAm).	63
2.3. Modification chimique des polymères.	64
2.3.1. Modification chimique du PAA par 1,4-benzoquinone / 2,5-dihydroxy 1, 4- benzoquinone.	64

2.3.2. Modification chimique du polyacrylamide par 1,4-benzoquinone/ 2,5dihydroxy 1, 4-benzoquinone.	65
2.4. Caractérisation	65
2.4.1 Spectroscopie UV- Visible.	65
2.4.1.1. Greffage du HQ sur le PAA/PAAm.	69
2.4.1.1.1. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant] / [monomère] ($[BQ] / [AA]$).	69
2.4.1.1.2. Effet du temps de réaction sur le Ts du PAA modifié par HQ pour un rapport molaire ($[BQ] / [AA] = 1,25$).	70
2.4.1.1.3. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/ [monomère] ($[BQ] / [AAm]$).	71
2.4.1.1.4. Effet du temps de réaction sur le Ts du PAAm modifié parHQ pour un rapport molaire ($[BQ] / [AAm] = 5$).	72
2.4.1.2. Greffage du THB sur le PAA/ PAAm.	73
2.4.1.2.1 Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant] /[monomère] ($[DHBQ] / [AA]$).	73
2.4.1.2.2. Effet du temps de réaction sur le Ts du PAA modifié parTHB pour un rapport molaire ($[DHBQ] / [AA] = 1,25$).	75
2.4.1.2.3. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/ [monomère] $[DHBQ] / [AAm]$.	75
2.4.1.2.4. Effet du temps de réaction sur le Ts de PAAmmodifié par THB pour un rapport molaire ($[DHBQ] / [AAm] = 2,5$).	76
2.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).	76
2.4.3. Mesure de viscosité.	76
2.4.4 Chromatographie à exclusion stérique (CES)	77
2.4.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	77
2.4.6. Calorimétrieà balayage différentiel (DSC)	77
2.4.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)	77
2.4.8. Microscope électronique à balayage (MEB)	78
2.4.9. Diffraction des rayons X (DRX)	78
2.5. Protocole de réticulation des polymères	78
2.5.1. PAA et ses résines modifiées	78
2.5.2.PAAm et ses résines modifiées	79

2.6. Synthèse et caractérisation du tétrahydroxybenzène	79
2.7. Oxydation des polymères modifiés	80
2.7.1. Modes opératoires	80
2.7.2. Caractérisation des produits d'oxydation	81
2.8. Propriétés acido-basiques des polymères étudiés	81
2.9. Adsorption des métaux lourds par les polymères	82
3. INTERPRETATION DES RESULTATS	
3.1. Modification chimique de l'acide polyacrylique et du polyacrylamide	85
3.2. Caractérisation des polymères modifiés	89
3.2.1. Etude par spectroscopie UV-visible	89
3.2.1.1. Polymères modifiés par le 1,4-benzoquinone.	89
3.2.1.2. Polymères modifiés par le 2,5-dihydroxy 1,4-benzoquinone	93
3.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)	96
3.2.3. Etude de la viscosité	100
3.2.4. Etude par chromatographie à exclusion stérique (CES).	102
3.2.5. Etude par ¹³ C RMN spectroscopie.	103
3.2.6. Etude par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).	107
3.2.7. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG).	109
3.2.8. Etude par microscope électronique à balayage (MEB)	111
3.2.9. Etude par diffraction des rayons X (DRX).	115
3.3. Réticulation des polymères.	116
3.4. Caractérisation du tétrahydroxybenzène .	120
3.5. Oxydation des groupements hydroxyles dans les polymères modifiés.	123
3.6. Étude des propriétés acido-basiques des polymères étudiés.	126
3.6.1. Introduction.	126
3.6.2. Concentration de polymère.	127
3.6.3. Complexation du cuivre.	128
3.6.4. Propriétés acido-basiques des polymères : Détermination du coefficient de dissociation.	128

3.6.5. Complexation des métaux par les polymères : Détermination des constantes des complexes métal –polymère.	130
3.6.6. Le PAA et ses résines modifiées.	131
3.6.7. Le PAAm et ses résines modifiées	142
3.7. Étude d'adsorption des métaux lourds par les polymères	152
3.7.1. Influence de pH sur la capacité d'adsorption	152
3.7.2. Étude de la cinétique d'adsorption	156
3.7.3. Influence de la force ionique sur la capacité d'adsorption	157
3.7.4. Influence de la température sur la capacité d'adsorption	160
3.7.5. Influence de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption	162
3.7.6. Influence de la concentration initiale du cuivre sur la capacité d'adsorption	165
3.7.7. Adsorption du plomb et de cadmium.	168
3.8. Étude de la désorption et la réutilisation.	171
CONCLUSION	175
APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations.	178
B. Valorisation du travail de thèse.	180
C. Généralités sur les métaux lourds.	182
D. Spectre FTIR du THB (SDBS).	188
BIBLIOGRAPHIE	189

INTRODUCTION

Le polyacrylamide (PAAm) est un polymère réactif en faveur de son groupement fonctionnel amide. Le groupement amine de la fonctionnalité amide favorise le processus de réticulation du PAAm, le polymère réticulé a été efficacement employé dans la décontamination des sols et des surfaces pollués par le césium et le strontium après un accident nucléaire [1]. Sous sa forme greffée, le PAAm a été transformé en polyvinylamines utilisé comme échangeurs d'ions et flocculants par la dégradation de Hofmann et les réactions de Mannich [2-4].

L'acide polyacrylique (PAA) possède une vulnérabilité chimique élevée grâce à son groupement fonctionnel carboxylique et de cet effet, il dispose divers applications [5-8].

En effet, la vulnérabilité chimique des polymères tels que le polyacrylamide et l'acide polyacrylique est liée à la capacité de leurs groupements fonctionnels amides et carboxyliques respectivement à se modifier [2,4-9]. Par conséquent la complexation des cations métalliques par ces derniers a fait l'objet de plusieurs travaux [10-17]. Les polymères contenant des groupements dihydroxybenzène et leurs dérivés ont été très utiles dans l'élimination des métaux lourds à partir des eaux contaminées [18-19].

Dans certains cas, la synthèse directe des polymères vinyl-aromatiques qui contiennent des groupements OH à partir de leurs monomères n'est pas faite directement à cause du caractère inhibiteur du groupement hydroxyle du phénol dans la polymérisation radicalaire [20]. Les groupements OH sont chimiquement bloqués avant la polymérisation et débloqués après cette dernière [21]. Cependant, les monomères vinyliques avec des cycles de COOH sont aisément polymérisables surtout dans les systèmes aqueux. Par conséquent, le greffage des groupements OH sur des matrices polymères est fait par l'intermédiaire de modifications chimiques appropriées. Ces dernières sont effectuées pour l'obtention d'autres matériaux doués de propriétés améliorées. Vu la grande importance des substances hétérocycliques alkylées, de nombreuses voies d'alkylation ont été mises en évidence, la plus importante est celle élaborée par Minisci et ses collaborateurs [22], cette voie faisant intervenir l'action des radicaux alkyles sur les composés hétéroaromatiques.

Le succès de cette réaction est la combinaison de la nucléophilie du radical centré sur l'atome du carbone et le caractère déficitaire en électrons des substrats tels que les quinones et les bases hétéroaromatiques protonées.

L'objet de cette étude repose sur la modification chimique du polyacrylamide et de l'acide polyacrylique, qui possèdent des groupements réactifs et aptes à réagir pour donner de nouvelles structures en utilisant la réaction d'alkylation de Minisci afin de les employer comme adsorbants pour le cuivre, plomb et cadmium à partir des solutions contaminées. Notre but en incorporant des motifs du tétrahydroxybenzène/ hydroquinone sur les chaînes du PAAm ou du PAA est d'augmenter leurs capacités métal-liantes, dû à l'existence de quatre groupements hydroxyles du tétrahydroxybenzène ou bien de deux groupements hydroxyles d'hydroquinone.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les axes étudiés en évoquant des généralités sur la modification chimique des polymères et leurs différentes voies de fonctionnalisation. Ensuite, nous abordons la modification des polymères par des molécules chélatantes, en insistant sur les réactions de modification du l'acide polyacrylique et du polyacrylamide destinées pour l'élimination des métaux lourds. Quelques travaux sur les polymères chélatants qui englobent dans leurs structures macromoléculaires des entités hydroxybenzènes employées pour des applications notamment dans le domaine de complexation des cations à partir des eaux contaminées seront présentés. La fin du chapitre sera consacrée aux différentes réactions développées par Minisci.

Le deuxième chapitre décrit les procédures expérimentales concernant la synthèse du l'acide polyacrylique et du polyacrylamide ainsi que leur modification chimique à l'aide du tétrahydroxybenzène ou d'hydroquinone. Une étude par spectroscopie UV-visible est abordée dans ce chapitre afin d'évaluer les différents taux de substitution du THB/HQ et d'obtenir les conditions optimales pour la réaction de modification chimique. Les différentes techniques de caractérisation effectuées sur les polymères obtenus de par leur structure assez complexe qui, selon les moyens, ont pu être réalisées au cours de cette étude, seront présentées dans ce chapitre. La fin de ce chapitre englobe aussi les différents protocoles expérimentaux sur la synthèse du tétrahydroxybenzène, l'oxydation des

groupements hydroxyles greffés dans les résines modifiées, les propriétés acido-basiques des résines synthétisées et modifiées ainsi que l'adsorption des ions métalliques sur les polymères modifiés.

Le troisième chapitre présente les interprétations des résultats concernant les différentes parties abordées dans le chapitre 2.

Enfin, nous achevons le manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail avec des recommandations futures pour une éventuelle amélioration.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique, divisée en trois parties. La première partie est consacrée à la modification des polymères en évoquant la notion de surface et la fonctionnalisation de cette dernière en montrant différentes voies de modification. La seconde partie concerne la modification des polymères par des molécules chélatantes, engendrant ainsi des matériaux polymères destinés pour l'élimination des métaux lourds. Dans cette partie, quelques réactions de modification du polyacrylamide et d'acide polyacrylique sont présentées. Quelques travaux sur les polymères chélatants via des molécules bidentées telles que la catéchol sont cités. Dans la troisième partie, les différentes réactions développées par Minisci y sont discutées. Toutefois, il ne s'agit pas de présenter ici une étude bibliographique exhaustive sur la modification chimique des polymères, mais de proposer une synthèse destinée à apporter les éléments nécessaires servant comme supports pour notre étude.

1.1. Généralités sur la modification chimique des polymères

Le matériau polymère fait partie intégrante de notre quotidien, qu'il soit naturel tel que la cellulose ou synthétique, qu'il soit de commodité (le polystyrène, le polyéthylène) ou «de pointe » tel que les biopolymères et les polymères nanocomposites. Il est d'avis général que les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses propriétés de «Masse» mais aussi de ses propriétés de « surface ». La masse agit principalement sur tout ce qui est comportement mécanique du matériau. La surface polymère, jonction du matériau avec son environnement extérieur, présente des caractéristiques liées à sa composition chimique et à sa structuration aux petites échelles. Les matériaux polymères présentent en général une énergie libre de surface assez basse ce qui limite fortement les interactions qu'ils peuvent développer avec tout système en contact avec eux. Afin de remédier à ceci, diverses stratégies ont été proposées, qui visent toutes les modifications chimiques de leur surface, par des traitements chimiques ou physiques. Ces traitements sont très développés dans le milieu industriel.

La modification des chaînes polymères est un thème en plein essor au niveau académique, assurant un meilleur contrôle de la fonctionnalité superficielle. En effet, le terme « *modification* » désigne un changement de structure ou de composition entraînant une amélioration de certaines propriétés du polymère. A titre d'exemple, à partir d'un polymère de départ on peut souvent préparer un nombre important de polymères dérivés, la figure 1-1 ci-dessous, regroupe quelques réactions chimiques permettant d'avoir des polymères ayant une grande importance à partir de la cellulose [23].

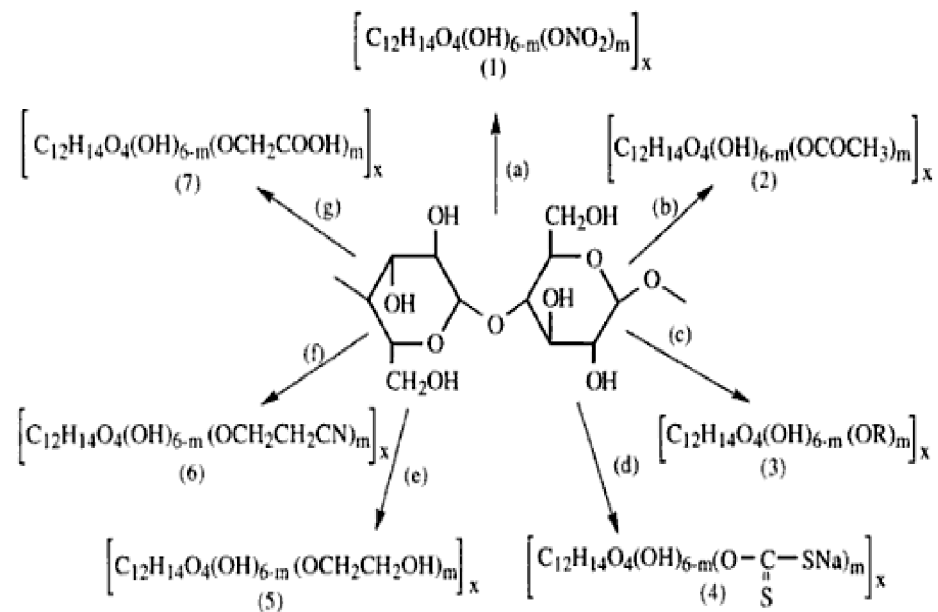


Figure 1-1: Préparation des polymères industriels par modification chimique de la cellulose; (1) Nitrates de cellulose; mélange sulfo-nitrique (a); (2) Acétates de cellulose; anhydride acétique (b); (3) Ethers de cellulose; chlorure ou sulfates d'alkyle(c); (4) Xanthates de cellulose; soude+ sulfure de carbone (d); (5) Hydroxyéthylcelluloses; soude + oxyde d'éthylène(e); (6) Cyanoéthylcellulose; soude + acrylonitrile (f); (7) Carboxyméthylcellulose; soude+chloracétate de sodium (g). [23].

La modification chimique des polymères peut avoir lieu avec plusieurs réactions chimiques. Le tableau 1 englobe quelques réactions de modification des polymères.

Tableau 1-1 : Principales réactions de modification

Réactions	Conditions	groupements	Polymère traité	Remarque
Cyclisation	Dihydro- -génation/ 250°C [24] Aldéhyde [25] Température [26,27]	CN	PAN [24] PVOH [25] PiP [26] PDMS [27]	Fonction sous forme de cycles
Sulfonation	Acétyle sulfate [28]	HSO ₃	PS [28]	Ajout des groupements sulfite
Alcoololyse	NaOH/ CH ₃ OH [29]	OH	PVAC [29]	PVOH ou VAc- <i>co</i> - PVOH
Couplage	/	/	PS/ PDMS [30]	Copolymères en bloc
Couplage	/	silane	PS [31]	Conversion des COOH terminaux

1.2. Notion de surface et d'interface

On appelle "*surface*" la ligne de séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide). Le terme "*interface*" désigne, par contre, la zone séparant deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide) et définissant les dernières dizaines de nanomètres en périphérie d'un matériau (Figure 1.2) [32]. Ces derniers nanomètres superficiels sont en constante réaction avec le milieu extérieur et les propriétés qui en découlent sont dues à des interactions plus ou moins profondes avec le matériau.

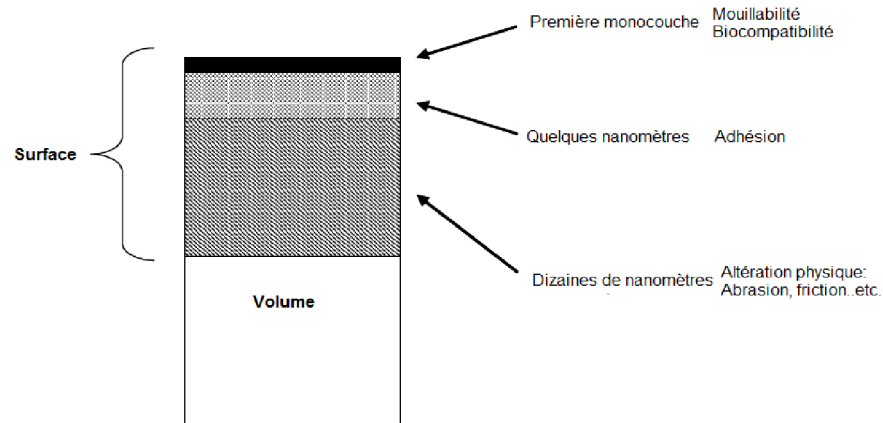


Figure 1.2 : Schéma de l'épaisseur d'une surface d'un matériau et des propriétés associées aux différentes profondeurs [32].

1.2.1 Fonctionnalisation des polymères

Pour moduler des propriétés de surface, il est classique d'utiliser les traitements de surface. Ceux-ci vont permettre d'optimiser les interactions entre le matériau polymère et son environnement. Les progrès en science des matériaux permettent d'imaginer la création de surfaces qualifiées par certains d'"*intelligentes*" [33], stimulables par le pH, la température, la lumière, etc... Par exemple, le matériau pourrait présenter une surface tantôt hydrophile, tantôt hydrophobe, conductrice ou isolante, adhésive ou non selon l'environnement. Ces différentes raisons expliquent pourquoi le contrôle des propriétés de surface des polymères, en termes de fonctionnalité ou d'organisation, est un domaine en pleine expansion avec un champ d'application très large. Cette partie sera donc dédiée aux différentes méthodes retenues pour la fonctionnalisation de surfaces polymères. Les méthodes de fonctionnalisation par traitement chimique ou physique (Figure 1.3) permettent de créer des surfaces comprenant des groupements fonctionnels de type acide carboxylique, alcool, amine, etc... Ensuite, ces surfaces sont généralement utilisées telles quelles ou servent de préparation au greffage de chaînes polymères, par des méthodes de "*grafting from*" ou "*grafting onto*". La physisorption peut aussi être une technique de modification de surface polymère, grâce à des interactions favorables entre les chaînes physisorbées et le substrat.

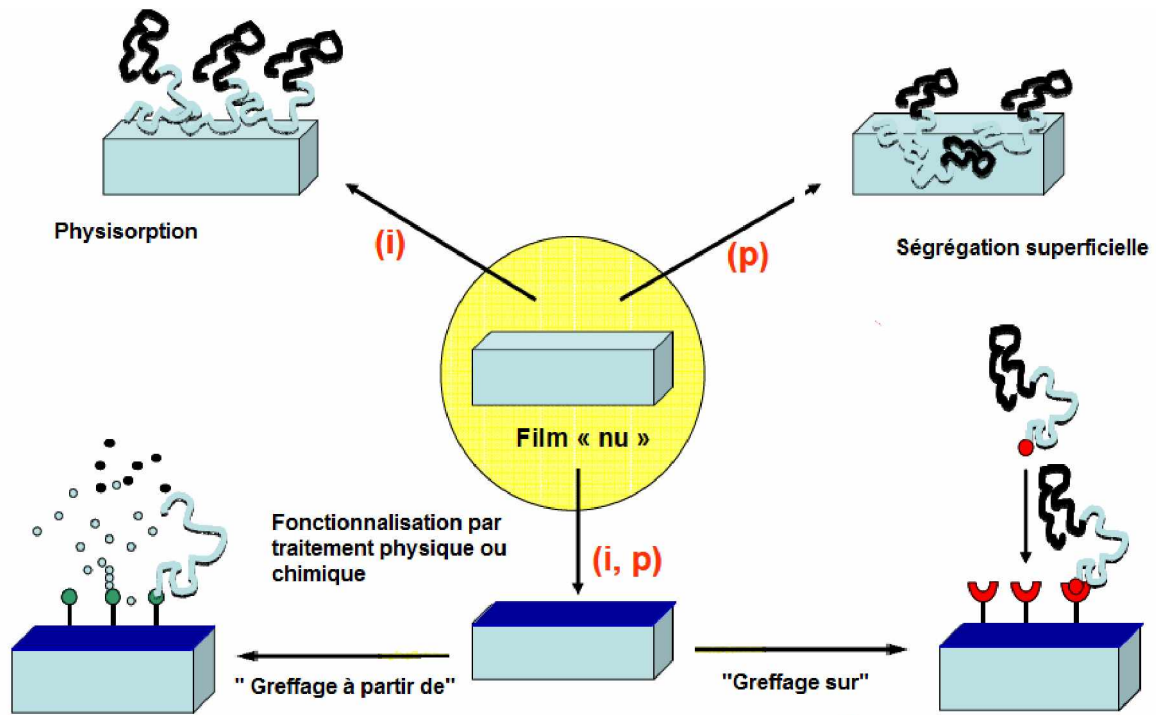


Figure 1.3 : Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères (p).

1.2.1.1. Fonctionnalisation par traitement physique ou chimique

Les techniques de fonctionnalisation de surface sont nombreuses mais ont toutes le même but: contrôler la nature et le nombre de groupements chimiques à la surface du matériau polymère. Si un matériau non adhérent est désiré, alors sa surface sera décorée avec des fonctions chimiques qui ne peuvent développer que de faibles interactions. Les groupements (méthyle, fluor, etc...) contribuent à une diminution de l'énergie de surface. Au contraire, si un matériau hydrophile est souhaité, il sera modifié par l'incorporation de groupements de forte énergie de surface tels que les fonctions amine, alcool, acide, etc...

Il existe des méthodes pour produire des surfaces greffées telles que les réactions directes de couplage à la surface des polymères entre fonctions chimiques antagonistes et les greffages des monomères à la surface du polymère support par une polymérisation amorcée par des centres actifs créés à la surface. La littérature est riche en ces réactions de synthèse. Hoffman [34] a résumé les technologies de modifications de surface des polymères par des procédés physiques, chimiques, mécaniques et biologiques. Bergbreither [35] a revu plusieurs méthodes analytiques associées à la modification chimique de surface des polymères. Kramer [36] a proposé des expressions des cinétiques de greffage des groupements fonctionnels terminaux du polymère avec une interface réactive en assumant

que l'énergie libre de la réaction est négative. Une liste non exhaustive des principales méthodes qui permettent d'obtenir ces fonctions superficielles est présentée dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Méthodes de traitements physiques ou chimiques pour modifier les polymères

Type de traitement	Technique de modification de surface	Nature de traitement	Nature chimique de site créé à l'interface	Polymère traité	Remarque
Traitement Physique	Traitement Plasma	O ₂ [37, 38] CF ₄ [39] CO ₂ [40-42] Air [43], N ₂ [41,44,45], Ar [46-48]	Radicaux, Groupements amines, fluorés ou oxygénés	PCL [37,48], PET[39], PP[40], PTFE [44,46], PS [41], PE [42], PMMA [43], PLA [45], PVDF[47]	Cette méthode peut entraîner la dégradation du matériau et des phénomènes de réticulation [40]
Traitement Chimique	Bain de trempage	H ₂ CrO ₄ /H ₂ SO ₄ [49-51] K ₂ MnO ₄ /H ₂ SO ₄ [52]	Fonctions oxygénées,	PP [49,51], PE [50,52]	Méthode de choix pour la fonctionnalisation des matériaux poreux [53]

Le traitement physique le plus étudié à ce jour est l'irradiation par plasma. Un plasma décrit un état pour lequel la matière est sous forme de gaz, partiellement ionisé en particules chargées, en ions et en molécules neutres [54]. On peut se servir de canons à plasma pour irradier une surface polymère et ainsi la fonctionnaliser. La nature des groupements fonctionnels créés à la surface peut varier en sélectionnant le gaz (argon, azote, oxygène, CF₄...) et certains paramètres techniques tels que le débit, la pression, le temps d'irradiation ou la puissance.

On entend par traitement chimique toute méthode impliquant un contact entre un liquide, plus ou moins réactif et une surface. L'objectif est toujours le même: générer des groupements fonctionnels à la surface du matériau polymère. Le liquide en contact avec la

surface sera capable de créer des greffons, de fonctionnalité plus ou moins contrôlée. Cette approche ne nécessite pas d'équipement particulier et peut être conduite dans n'importe quel laboratoire.

1.2.2. Greffage sur polymères

Les méthodologies de création des groupements fonctionnels en surface, établies à partir des protocoles expérimentaux, sont les suivantes:

- La physisorption [55], procédé réversible dans lequel il y a adsorption d'un polymère sur une surface, grâce à de très fortes interactions. Il est à noter que, dans ce cas, aucune liaison covalente ne se forme. Cette méthode ne sera pas décrite dans ce manuscrit car elle concerne davantage la fonctionnalisation de surfaces inorganiques,
- La méthode appelée "*grafting onto*" que l'on traduit par "*greffage sur*" (dans la suite du document, nous utiliserons le terme anglais). Un polymère fonctionnalisé, préalablement synthétisé, vient se lier par réaction chimique avec la fonction antagoniste de la surface. Les groupements peuvent générer une liaison covalente qui permet de fixer de manière durable la chaîne à la surface (Figure 1.4),
- La méthode "*grafting from*" qui se traduit par "*greffage à partir de*". Une fonction est capable d'amorcer une polymérisation; elle constituera le site d'amorçage de la chaîne, qui se construira selon les étapes classiques de propagation et terminaison,
- La ségrégation superficielle est un phénomène thermodynamique qui permet aux composants d'un mélange (qui constitue un matériau), de se réorganiser par migration pour réduire l'énergie libre de surface,
- La modification post-polymérisation (PPM) est la formation de polymères fonctionnels par la mise en œuvre des réactions à homopolymères de petites molécules de chimie organique.

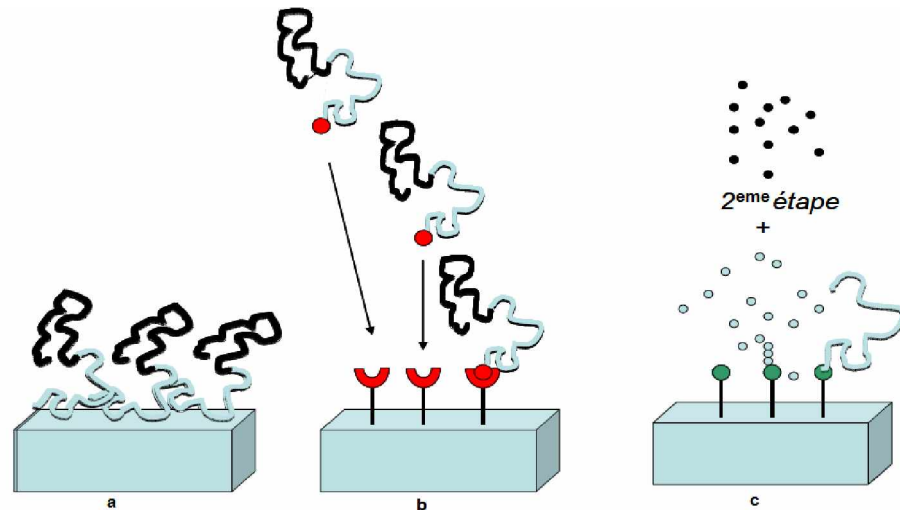


Figure 1.4: Physisorption (a); “Grafting onto” (b) ; “Grafting from” (c).

1.2.2.1. Grafting onto

La méthode de "grafting onto" consiste à attacher sur une surface une chaîne polymère préalablement synthétisée et fonctionnalisée en bout de chaîne. Les chaînes greffées peuvent donc être élaborées par n'importe quelle méthode de polymérisation qui garantit une maîtrise de la fonctionnalité et de la composition chimique dans le cas de copolymères et qui garantit une dispersité proche de 1.

Han et ses collaborateurs [56] ont rapporté, le greffage de chaînes de polyéthylène oxyde (PEO) sur la surface de billes de polyuréthane (PU). Celles-ci ont tout d'abord été fonctionnalisées avec des groupements diisocyanate, en présence de l'octanoate d'étain comme catalyseur de la réaction. Dans une seconde étape, les chaînes PEO-OH sont attachées par formation d'une jonction uréthane. En 2003, D'Agosto et ses collaborateurs [57] ont utilisé la polymérisation radicalaire contrôlée pour créer des particules chevelues. Dans ce cas, des latex de polystyrène porteurs de fonction amine offrent des points d'ancrage à des chaînes de poly (*N*-acryloylmorpholine) préalablement synthétisées et terminées par des fonctions carboxyliques.

Des chaînes de PEO ont été greffées par Kishida et ses collaborateurs [58] sur des membranes de cellulose dans le but d'étudier les interactions avec des protéines. L'attachement se fait par une réaction d'estérification, catalysée par une carbodiimide, entre les chaînes de PEO terminées par une fonction acide et la fonction hydroxyle de la surface de cellulose.

La technique de "*grafting onto*" a pour limitation, le fait qu'à partir d'une certaine densité de greffage, il est difficile pour les chaînes libres d'atteindre les points d'ancrage de la surface. C'est pourquoi les films obtenus présentent généralement une basse densité de greffage et une faible épaisseur. Pour obtenir des films de plus grande épaisseur et de densité plus importante, il est préférable d'utiliser la technique "*grafting from*".

1.2.2.2. Grafting from

La méthode "*grafting from*" consiste à immobiliser un amorceur sur la surface puis à déclencher une polymérisation à partir de celui-ci. Sugawara et Matsuda [59] ont montré qu'il est possible de polymériser le styrène, à partir d'une surface de PVOH, par un processus radicalaire classique. La synthèse se déroule en trois étapes :

1. Des groupements amines sont introduits à la surface du PVOH par fixation photochimique de poly (allylamine),
2. Un amorceur radicalaire carboxylé est accroché à la surface par amidation,
3. La polymérisation du styrène est accomplie dans le benzène à 60 °C pendant 4 heures.

Ce concept a été repris par de nombreux chercheurs dans le but de connaître la masse molaire et la dispersité des chaînes greffées afin d'affiner les conditions expérimentales [60].

Dans le but de mieux maîtriser les paramètres suivants: masse molaire, densité, dispersité, etc..., la polymérisation radicalaire contrôlée a été adaptée aux surfaces [61]. Les trois grandes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée: NMP (nitroxide-mediated polymerization) [62], RAFT (reversible addition-fragmentation transfer) [63] et ATRP (atom transfer radical polymerization) [64, 65] ont été adaptées au concept de croissance des chaînes à partir de surfaces. Ces techniques sont toutes les trois basées sur un équilibre entre chaînes, ce qui permet de maîtriser les étapes élémentaires, notamment de limiter les réactions de transfert et de terminaison irréversible pendant la propagation.

En 2007, Weslund et ses collaborateurs [66] ont publié des travaux sur la polymérisation par ATRP, d'un monomère cristal-liquide à partir de fibres de cellulose.

La synthèse de brosses de polymère, a également pu être réalisée par polymérisation anionique et cationique [67], mais la plupart de ces études traitent de greffage sur support inorganique ou sur monocouche de molécules organiques préalablement déposées sur support inorganique. Ce sont des polymérisations en chaînes, propagées par un ion et stabilisées par un contre-ion. Le contrôle de l'épaisseur des

couches, de la structure, etc... est obtenu lorsque les conditions de polymérisation sont atteintes.

Hult et ses collaborateurs [68] ont proposé de polymériser un éther vinylique, à partir d'une surface de polystyrène recouverte de sels de sulfonium. Dans ce cas, la polymérisation cationique a lieu dans une chambre sous vide remplie de monomère à l'état de gaz, le sel d'onium amorçant la polymérisation à partir de la surface. Il a été rapporté que des membranes poreuses de PP [69] ont été préalablement traitées pour ancrer des fonctions amine en surface capables d'amorcer la polymérisation anionique par ouverture de cycle de *N*-carboxyanhydrides (NCA). Les membranes ainsi modifiées sont stimulables au pH et le changement de structure peut créer une propriété barrière réversible (Figure 1.5).

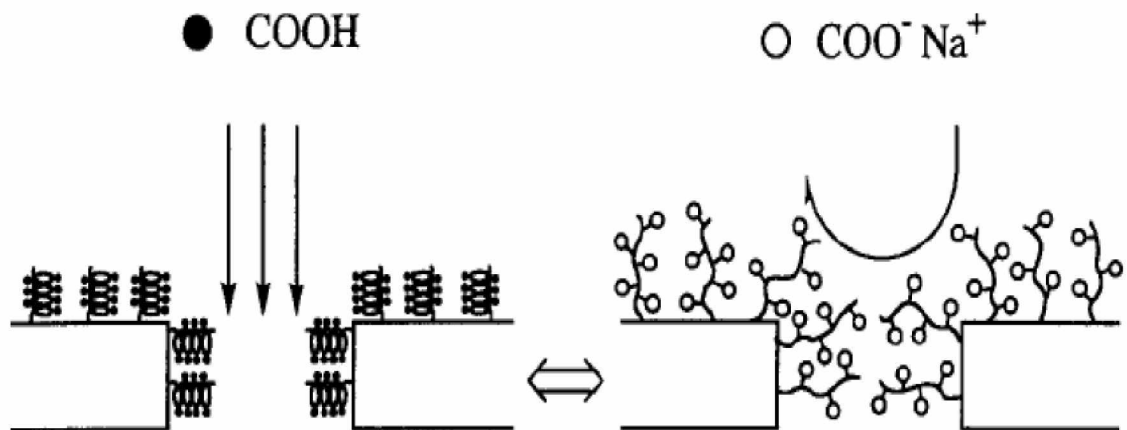


Figure 1.5 : Membrane de poly (acide glutamique) (PGA) [70] sensible au pH; à gauche, une conformation hélicoïdale, où l'eau à pH acide peut passer; à droite, une conformation chaîne libre, où l'eau à pH basique ne traverse pas.

La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) a également été utilisée pour réaliser du "grafting from" [71]. Par exemple, les doubles liaisons pendantes présentes à la surface de particules de polystyrène réticulées par du divinylbenzène, peuvent jouer le rôle de sites amorceurs de la ROMP du norbornène [72] en présence d'un catalyseur au ruthénium (Figure 1.6).

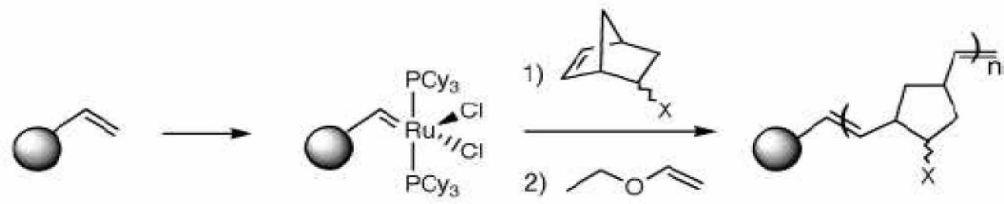


Figure 1.6 : Polymérisation ROMP du norbornène proposé par Barrett et ses collaborateurs [72].

Même si les techniques de polymérisations contrôlées ont été adaptées à la croissance de chaînes macromoléculaires à partir des surfaces, le "*grafting onto*" permet toujours une meilleure maîtrise de la masse molaire et de la dispersité des chaînes greffées. Néanmoins, la technique de "*grafting from*" permet d'atteindre une densité de greffage plus élevée.

1.2.2.3. Ségrégation superficielle

La ségrégation superficielle est un phénomène thermodynamique qui permet aux composants d'un mélange (qui constitue un matériau), de se réorganiser par migration pour réduire l'énergie libre de surface. Ce phénomène peut s'appliquer aux mélanges polymères pour fonctionnaliser une surface par des groupements chimiques ou même pour augmenter la concentration, en surface, de chaînes polymères de natures différentes de celles du masse. Par exemple, il a été montré que le mélange d'un homopolymère et de son homologue fonctionnalisé en bout de chaîne par un groupement fluor peut générer, après ségrégation, un enrichissement de la surface en atome de fluor [73]. De même, différents systèmes associant un copolymère à bloc et un polymère de même nature que l'un des blocs ou un mélange d'homopolymères de natures chimiques différentes, peuvent donner lieu à une migration préférentielle d'un de ces composants aux interfaces (Figure 1.7).

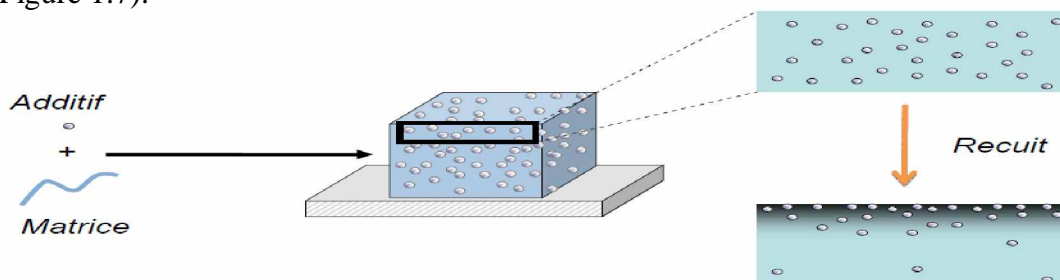


Figure 1.7 : Phénomène de ségrégation superficielle d'un additif dans une matrice polymère.

Bien que ce phénomène soit spontané, sa durée de mise en œuvre peut être importante et la plupart des études spécifient la nécessité d'imposer un recuit à température élevée pour augmenter la vitesse de migration. Lorsqu'il est impossible de traiter thermiquement le matériau, par crainte d'une dégradation de celui-ci, il est alors indispensable de contrôler la ségrégation superficielle au moment de l'étape de formation du matériau, en jouant notamment sur la nature du solvant [74].

1.2.2.4. Modification post-polymérisation (PPM)

La modification post-polymérisation (PPM) est une approche qui contourne un certain nombre de problèmes associés à la synthèse directe de polymère et permet la création des systèmes polymères qui sont difficiles ou impossibles à produire autrement. Cela est particulièrement rencontré dans le domaine de brosses de polymères lorsque les monomères sont volumineux. La modification post-polymérisation (PPM), également appelée réaction de polymères analogues, intègre des fonctionnalités dans les chaînes de polymère par la décoration des polymères déjà synthétisés avec un produit chimique et/ou biologique approprié. Cette approche n'est pas nouvelle, en fait, plusieurs processus industriels ont profité de cette méthodologie pour la production des polymères, telle que la modification de polyoléfines [75]. Sur des échelles plus petites, un certain nombre de polymères sont modifiés ou brossés par des réactions en une seule étape avec un haut rendement, comme il a été souligné dans des études récentes par Klok et ses collaborateurs [76,77].

Quelques exemples particulièrement utiles pour réactions chimiques intervenant dans la PPM, y compris la quaternisation, betainization [78-80] et les réactions entre les groupements hydroxyles et les chlorures d'acides [81,82].

Le concept de la PPM de macromolécules ancrées des surfaces et quelques unes de ses applications sont illustrés [83] dans la Figure 1.8. Dans une PPM type Figure 1.8a, un polymère quelconque est exposé à une solution de l'agent modificateur chimique; pendant ce processus une partie de la surface macromoléculaire est décorée avec des nouvelles unités chimiques (en bleu). Une modification supplémentaire est possible avec un autre agent chimique (rouge). Le degré de modification dépend des conditions de réaction PPM, telles que le temps de réaction, la température, la concentration de l'agent chimique... etc. En outre, la mesure et la distribution spatiale de la modification dépendent de la densité de greffage de la chaîne greffée sur la surface et la qualité de solvant (Figure 1.8b). En général, en diminuant la qualité du solvant et/ou en augmentant la densité des chaînes sur la surface conduit à une diminution du degré de PPM et une distribution non uniforme des

unités chimiques récemment ajoutées le long des chaînes de polymère. Il existe des méthodes qui permettent la formation des assemblages de polymères avec une variation progressive de la densité spatiale et de distribution (le long des chaînes) des agents PPM. (Figure 1.8c).

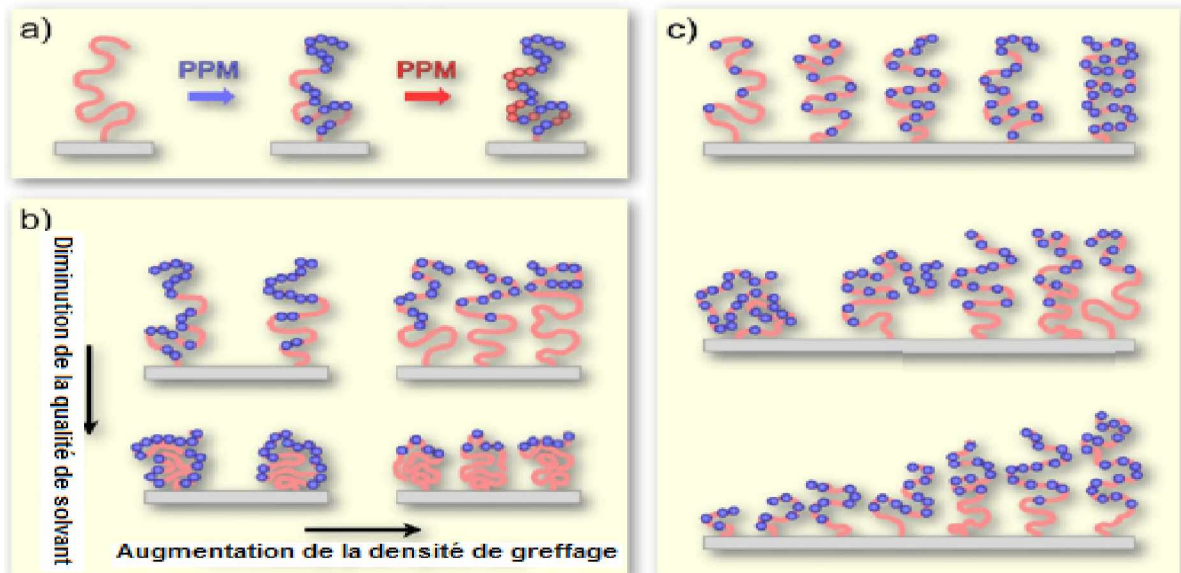


Figure 1.8 : Quelques applications de la PPM [83]. a : agent modificateur, b : densité de greffage, c : formation des assemblages de polymères

La modification chimique est une approche efficace pour l'amélioration des performances des polymères et élargir leur domaines d'applications. Parmi ces derniers, l'utilisation des polymères comme adsorbants des métaux lourds. Bien que le terme "*métaux lourds*" soit abondamment utilisé et ce, même dans la littérature scientifique, il n'a pas une définition réellement scientifique ou juridique unanimement reconnue [84]. Le terme "*métal lourd*" impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non-métal). Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme "*métal lourd*" on retrouve le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le plomb, le cadmium, le mercure, etc. Le terme "*éléments traces*" ou "*éléments traces métalliques*" est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent en très faibles quantités dans les solides (plus de détails sur les métaux lourds sont mentionnés dans l'appendice C). Dans ce document, nous utiliserons le terme "*métaux lourds*" dans son sens usuel.

Il y a de nombreux adsorbants polymères chimiquement modifiés disponibles à cet effet. Dans ce qui suit, nous présenterons quelques adsorbants polymères chélatants.

1.3. Polymères adsorbants chélatants

Les polymères adsorbants chélatants sont sélectivement synthétisés pour adsorber les métaux lourds à partir des effluents industriels ou autres milieux aqueux. Ces derniers ont été largement appliqués dans le contrôle des concentrations ou préconcentration des oligo éléments à partir des solutions [85-91]. Ces adsorbants sont généralement constitués de deux parties: la matrice polymère et les groupements chélateurs. L'intérêt est porté sur différents groupements chélateurs qui sont censés développer des interactions spécifiques avec les ions métalliques grâce à la formation de complexes. Ces interactions spécifiques sont généralement interprétées par le principe de réaction d'acide de Lewis-base de Lewis, où les groupements chélateurs peuvent être considérés comme bases de Lewis et les ions métalliques comme acides de Lewis [92]. Certains polymères adsorbants chélatants utilisés pour l'extraction des métaux lourds sont résumés dans le Tableau 1-3. Bien que les métaux lourds peuvent être sélectivement piégés par des adsorbants chélateurs, il est à noter que la régénération de l'adsorbant chélateur, pour être utilisé un certain nombre de fois, est toujours un défi et une tâche coûteuse en raison de la forte affinité entre les adsorbants et les métaux lourds.

Tableau 1-3: Polymères adsorbants chélateurs utilisés pour l'extraction des métaux lourds.

Polymère adsorbant	Groupement chelateur	Ions métalliques	Ref.
PS-DVB	Benzothiazole	Cd(II), Cu(II) Pb(II)	[93]
PS-DVB	Azophénol carboxylate	Cr(VI), Cr(III)	[94]
PS- DVB	Iminodiacétate	Cd(II), Cr(VI), Ni(II),Pb(II)	[95]
PS	Nitrosonaphtol	Cu(II), Ni(II)	[96]
PS	Dithiooxamide	Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)	[97]
PS	Bis-2[(<i>O</i> -carbométhoxy)- phenoxy] éthylamine	La(III), Nd(III), Sm(III)	[98]
PS	Carboxylate	Pb (II)	[99]
PS -PAN	<i>N</i> -Chlorosulfonamide	Hg (II)	[100]
copolymère (AN- DVB)	Iminodiacétate	Pb(II), Cd(II) Zn(II)	[101]
		Cu(II), Ni(II), Co(II),	[102]
PASP	Sodium aspartate	Cu(II), Cd (II),	[103]
Fibres de chitosane	Isatin	Cu(II), Co(II), Ni(II)	[104]
CMPS	Cyanoguanidine	Hg(II)	[105]
PMM	Acide carboxylique	Cr(III) ,Cr(VI)	[106]
PAMSQ	Amine	Cu(II) , Pb(II)	[107]
PAN	Amidoxime	Pb(II), Cu(II)	[108]
Poly (NIPAM- <i>co</i> -AA)	Amide, Acide carboxylique	Cu(II)	[109]
copolymer (CmgOH- g-NVP)	Acide carboxylique	Ni(II), Zn (II), Pb (II)	[110]
Poly(GMA- <i>co</i> - EGDMA)	Ethylènediamine	Cu(II), Fe(II), Mn(II),Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) , Pt(IV)	[111]
PVAC	Iminodiacétate	Cu(II)	[112]
PA	Acide carboxylique	Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Ti(IV), Zn(II).	[113]
PEI	Amine		
PDMS	Amine	Cu(II)	[114]

L'objet de la présente étude s'articule particulièrement sur la modification chimique de l'acide polyacrylique et le polyacrylamide afin de les appliquer comme chélateurs des métaux lourds à partir des solutions aqueuses. Dans ce qui suit, nous présenterons quelques travaux sur l'application de l'acide polyacrylique et le polyacrylamide modifiés dans l'élimination des ions métalliques.

1.3.1. Matériaux renfermant l'acide polyacrylique et ses dérivés

Les adsorbants polyacryliques ont été appliqués avec succès pour l'élimination des composés hautement solubles dans l'eau et les métaux lourds à partir des eaux usées [115]. En outre, les adsorbants polyacryliques possèdent des caractéristiques de régénération plus faciles par rapport à des adsorbants polystyrène [116], cette caractéristique peut permettre leurs utilisations pour divers ions métalliques.

Une résine poreuse chélatante a été élaborée par Chen et ses collaborateurs [117]. La résine a été synthétisée par la réaction des groupements époxy du poly (méthacrylate de glycidyle) avec la glycine afin d'obtenir le (glycidyle- méthacrylate -glycine) (PGLY) (Figure 1.9). Cette dernière a été appliquée pour l'élimination des ions de Cu (II), Ni (II) et Cd (II) à partir des solutions aqueuses.

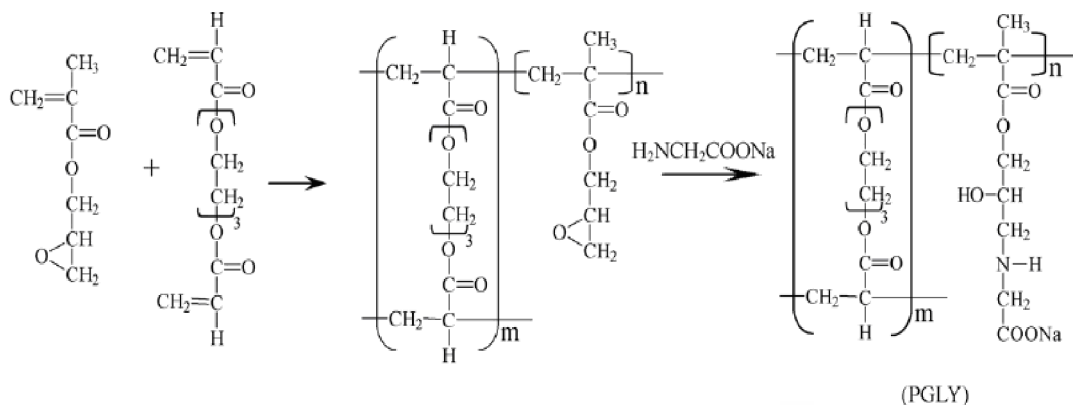


Figure 1.9 : Procédé de synthèse de la résine chélatante PGLY.

L'interaction entre l'ion métallique et les groupements chélatants dans le PGLY a été étudiée par la technique FT-IR. Un mécanisme d'interaction a été proposé entre le PGLY et l'ion métallique, ce dernier est schématisé par la Figure 1.10.

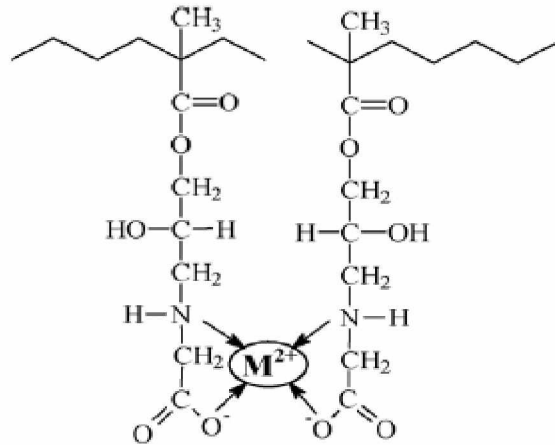


Figure 1.10 : Interactions entre le PGLY et un ion métallique.

Une étude réalisée par An et ses collaborateurs [118] où l'acide 5-aminosalicylique a été greffé sur les chaînes macromoléculaires de poly (méthacrylate de glycidyle) (PGMA) pour obtenir un adsorbant chélateur pour les métaux lourds. Les résultats expérimentaux ont montré que le polymère greffé possède de bonnes capacités d'adsorption de l'ordre 0,42, 0,40, 0,35, et 0,31 mmol.g⁻¹ pour les ions Cu (II), Cd(II), Zn (II) et le Pb(II), respectivement.

Le poly (vinylpyridine-*co*-éthylène glycol diméthacrylate) [poly (VP-*co*-EGDMA)] sous forme de billes de taille moyenne de 30 à 100 µm a été préparé par polymérisation en suspension par l'équipe de Duran [119]. Il a été montré que le poly (VP-*co*-EGDMA) peut être utilisé efficacement pour l'élimination des ions de Pb (II), Cd (II), Cr (III) et Cu (II) à partir des solutions aqueuses avec plusieurs reprises d'adsorption-désorption.

Le poly (éthylèneglycolméthacrylate) (PEGMA) et le vinylimidazole (VI) ont été utilisés par l'équipe d'Uguzdogan [120] afin d'obtenir des microsphères de PEGMA-VI copolymères susceptibles d'être utilisées dans des applications environnementales. Les copolymères obtenus ont été caractérisés et leur utilisation comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds a été étudiée. Les microsphères PEGMA-VI ont été préparées par copolymérisation de PEGMA avec VI dans un rapport molaire de 1:1 en présence de l'amorceur AIBN selon la réaction représentée par la Figure 1.11:

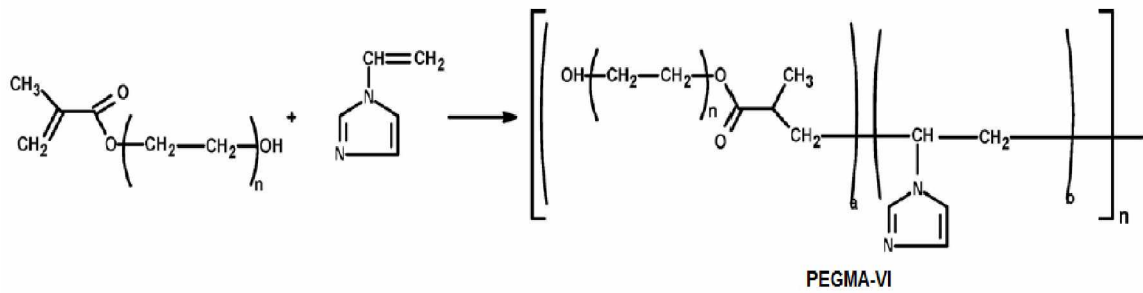


Figure 1.11 : Réaction pour obtenir le PEGMA- VI.

Les microbilles de poly (acide vinylphosphonique-*co*-acide méthacrylique) ont été mises au point par polymérisation en suspension par l'équipe de Noh-Seok Kwak et ses collaborateurs [121], comme schématisé dans la Figure 1.12.

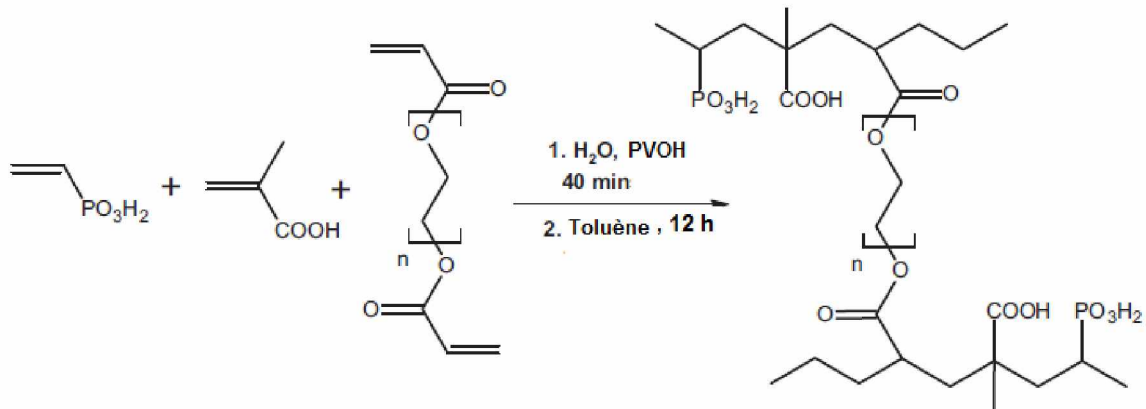


Figure 1.12 : Synthèse de poly (acide vinylphosphonique-*co*-acide méthacrylique).

Le polymère synthétisé a été appliqué pour l'adsorption des ions d'indium comme le montre la Figure 1.13.

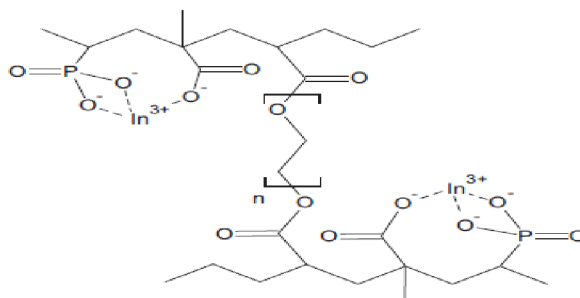


Figure 1.13 : Adsorption de l'indium par les microbilles poly (acide vinylphosphonique-*co*-acide méthacrylique).

Le greffage de glycidyle de méthacrylate (GMA) sur le polyéthylène a été réalisé par irradiation sous pression atmosphérique dans une étude récente faite par Ueki et ses

collaborateurs [122]. Le polymère greffé a été modifié par l'acide phosphorique pour obtenir un adsorbant pour les ions des métaux lourds. Le processus de synthèse de polymère est schématisé par la Figure 1.14. En outre, il a été mentionné que les ions Pb (II) adsorbés sur la résine synthétisée ont été facilement élués par l'acide nitrique, ce qui permet d'utiliser la résine à plusieurs reprises.

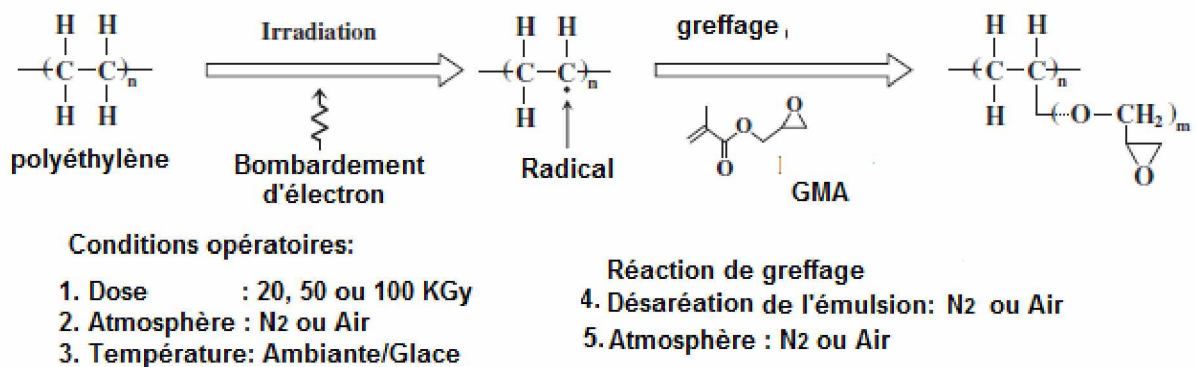


Figure 1.14 : Greffage de GMA sur le polyéthylène par bombardement électronique.

L'acide polyacrylique (PAA) a été greffé à l'air libre et à température ambiante sur des substrats d'or par voie électrochimique [123]. La libération des ions Cu (II) du film PAA greffé a été faite à l'aide de l'électro-acidification induite en appliquant un potentiel anodique à l'électrode qui permet une électrolyse de l'eau localisée. Les auteurs ont suggéré que cette voie électrochimique des films est appliquée pour des faibles concentrations des métaux lourds et que l'utilisation de ce procédé est plus fiable pour les solutions légèrement contaminées.

Une autre étude par voie électrochimique plus récente a été faite par une autre équipe [124]. Dans ce cas, le PAA a été greffé sur un substrat d'or en utilisant un processus d'ancrage à l'aide de diazonium. La libération des ions métalliques à partir du film PAA greffé a été obtenue en appliquant un potentiel anodique à l'électrode qui permet une électrolyse de l'eau localisée. Cette application électrochimique du film PAA a été testée pour les ions Cu (II).

L'adsorption de Ni (II) sur les nanotubes de carbone oxydé à parois multiples, en absence et en présence de l'acide polyacrylique (PAA), a été étudiée par l'équipe de Yang [125]. Il a été relevé que l'adsorption de Ni (II) est liée de manière significative à la présence du PAA et son effet dépend des valeurs de pH. La capacité d'adsorption est plus élevée à des faibles valeurs de pH.

Une autre étude plus récente de Madaeni et ses collaborateurs [126] sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone à parois multiples en utilisant l'acide acrylique comme monomère pour la polymérisation et l'éthylène glycol comme agent de réticulation. L'équipe Madaeni a élaboré une membrane utilisée dans l'ultrafiltration pour l'élimination des ions Ni (II).

Mberck et ses collaborateurs [127] ont préparé des membranes à partir de polysulfone (PSF) et de l'acide polyacrylique (PAA) en utilisant un mélange dans le diméthylformamide par coagulation dans l'eau selon le procédé d'inversion de phase humide. Une membrane de composition PSF/PAA: 89/11 a été appliquée pour l'élimination des ions Pb (II), Cd (II) et Cr (III) à partir des solutions aqueuses. Il a été rapporté qu'une meilleure rétention des ions est à pH égal à 5,7 que pour un pH égal à 3,5.

Une série d'hydrogels d'amidon-g-poly (acide acrylique) /humate de sodium (St-g-PAA/SH) a été préparée [128]. Le (St-g-PAA/SH) a été utilisé pour l'adsorption des ions Cu (II) à partir des solutions aqueuses. Les expériences d'adsorption ont été réalisées en faisant varier plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de cuivre, la force ionique et le pH. Il a été trouvé que le (St-g-PAA/SH) préparé avec 5% d'humate de sodium permet une meilleure capacité d'adsorption des ions Cu (II) de l'ordre de 2,72 mmol/g par rapport d'autres pourcentages d'humate de sodium.

Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer, ont été préparées en utilisant un procédé de coprécipitation, suivi d'une modification par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et du chlorure d'acryloyle [129]. Ensuite, la surface des nanoparticules a été modifiée par polymérisation de l'acide acrylique (Figure 1.15), ainsi les nanoparticules ont montré un potentiel important pour l'élimination des ions des métaux lourds tels que Cd (II), Pb (II), Ni(II) et Cu(II).

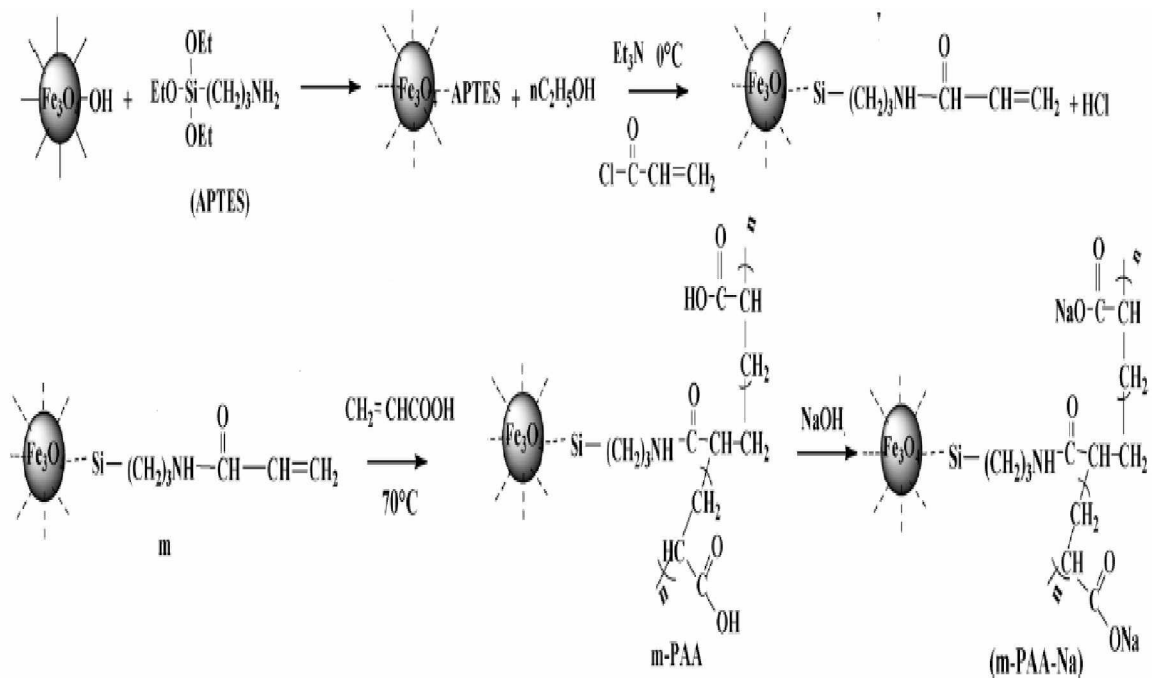


Figure 1.15 : Préparation de nanoparticules greffées par le PAA [107].

Le composite fait de l'alcool polyvinylique, semi-IPN poly (acide acrylique) et de la tourmaline (PVOH/semi-IPN PAA/Tm), a été élaboré par Zheng et ses collaborateurs [130] pour complexer les ions Pb (II) et Cu(II) à partir des eaux. Le processus de préparation d'adsorbant reposait sur la méthodologie de surface de réponse basée sur trois variables, le degré de neutralisation d'acide acrylique, le rapport massique PVOH: AA et le taux d'acide acrylique. La capacité d'adsorption des ions Pb(II) et Cu (II) a été évaluée. Les résultats ont indiqué que le degré de neutralisation et le taux d'acide acrylique ont été les variables les plus importantes, influençant l'élimination des ions Pb (II) et Cu (II).

Dans une étude plus récente, Zheng et son collaborateur [131] ont synthétisé le chitosan-g-acide polyacrylique (CTS-g-PAA) (Figure 1.16) à l'aide d'une dispersion de polymérisation en phase aqueuse. Le (CTS-g-PAA) a été utilisé comme adsorbant et sa capacité d'adsorption pour les ions Ni(II) a été trouvée supérieure à 54 mg/g.

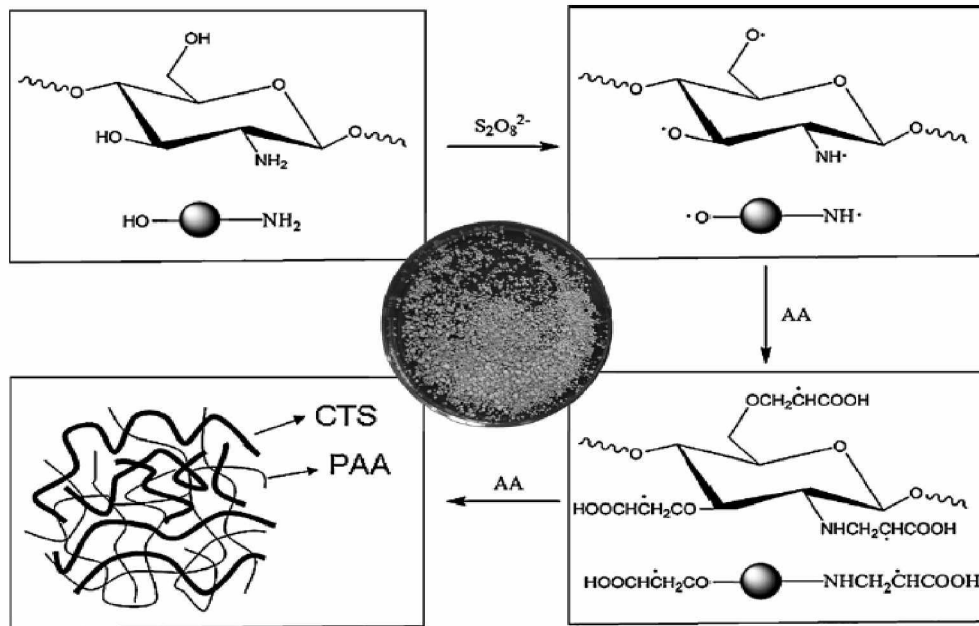


Figure 1.16 : Schéma de préparation de CTS-g-PAA ainsi que la photo digitale pour le produit résultant.

L'acide polyacrylique a été mélangé avec l'hydrogel de chitosane (PAA/CS) par l'équipe de Dai [132]. Le PAA-CS synthétisé a été appliqué pour l'adsorption des ions $Cu(II)$ à partir des solutions aqueuses, il a été constaté que le PAA-CS réticulé à l'aide de glutaraldéhyde avait une meilleure stabilité dans les solutions à faible pH. Les auteurs ont montré que les groupements carboxyliques forment des bidentés carboxylates avec les ions $Cu(II)$ comme le montre la Figure 1.17.

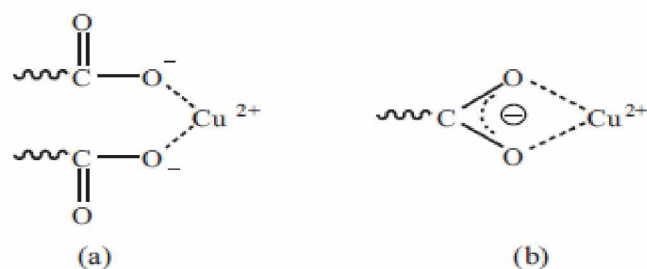


Figure 1.17 : Structures possibles du PAA- $Cu(II)$ complexes mono (a) et bidentés (b).

L'effet des émulsions inverses stabilisées par des tensioactifs non ioniques sur les propriétés de rétention d'acide polyacrylique vis-à-vis des ions métalliques, a été étudié par Rivas et ses collaborateurs [133] à l'aide d'enrichissement en continu de la phase aqueuse extérieure dans le système. Les émulsions inverses ont été préparées par

dispersion goutte-à-goutte de l'acide nitrique dans la phase huileuse (décane). Ce système a été valorisé pour l'élimination des ions Cu(II) et Cd(II).

Une autre étude sur l'effet de l'ajout du PAA en solution aux ions métalliques dans une cellule de l'ultrafiltration équipée d'une membrane de polyéthersulfone a été publiée [134]. L'adsorption du PAA sur le polyéthersulfone en présence d'ions métalliques divalents, a été interprétée par un mécanisme d'adsorption amélioré par l'existence des chaînes polymère-métal entre les molécules de polymère dans la solution ainsi qu'avec les couches sur la surface.

Une méthode simplifiée pour la synthèse d'acide polyacrylique lié avec des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PAA NPS}$) a été rapportée [135]. Les résultats de caractérisation ont indiqué que le PAA a été introduit avec succès sur la surface d'oxyde de fer (Fe_3O_4), sans altérer ses propriétés magnétiques. Le ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PAA NPS}$) a été utilisé pour adsorber la rhodamine 6G (R6G), en tant que colorant polluant à partir d'une solution aqueuse. Le ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PAA NPS}$) a montré de bonnes caractéristiques cinétiques (un temps d'équilibre de 20 minutes pour R6G) ainsi qu'une capacité maximale d'adsorption supérieure à $55,8 \text{ mg.g}^{-1}$.

1.3.2. Matériaux renfermant le polyacrylamide

Plusieurs études ont été élaborées pour résoudre le problème des eaux naturelles et des eaux usées, en utilisant le polyacrylamide et ses dérivés. A la suite de leur application, l'efficacité d'élimination, des métaux lourds a augmenté de 95%, des composés de phosphore plus de 90%, de suspensions - plus de 80%, des substances organiques plus de 75% [136]. Nous essayons dans ce qui suit de présenter quelques travaux sur l'utilisation du polyacrylamide comme agent chélateur pour les métaux lourds.

Les groupements dithiocarbamates ont été incorporés à l'intérieur de différentes matrices réticulées de polyacrylamide à l'aide du tétraéthylène glycol diacrylate par Mathew et son collaborateur [137]. Le polyacrylamide à différents taux de réticulation, a été préparé par polymérisation radicalaire dans l'éthanol à 60°C en utilisant le persulfate de potassium comme amorceur radicalaire. La fonctionnalisation du polyacrylamide par les groupements de thiocarbamate a été faite en deux étapes, la première par *trans*-amidation par diéthylène amine et la deuxième par dithiocarbamylation de l'aminopolyacrylamide avec disulfure de carbone et les alcalins. Le polyacrylamide greffé a été appliqué pour

l'élimination des ions Ni (II), Cu (II), Zn (II), Hg(II) et Co (II) à partir des solutions aqueuses.

Li et ses collaborateurs [138] ont synthétisé une nouvelle résine à partir de nitrinon selon la réaction schématisée dans la Figure 1.18. Le poly (*N*-aminoéthyl) acrylamide a été utilisé comme chélateur des traces des métaux nobles à partir des solutions comme l' Au (III), Pt(IV), Pd(IV), Ir(IV), Ru(III) et Rh(III).

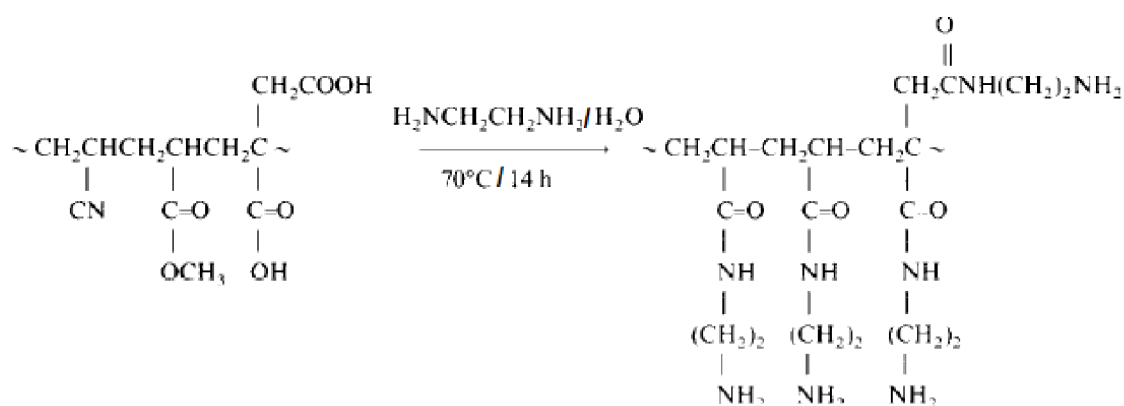


Figure 1.18: Synthèse du poly (*N*-aminoéthyl) acrylamide.

Un nombre de poly (acrylamide-*co*-4-vinylpyridine) hydrogels ayant différents rapports d'acrylamide/4-vinylpyridine ainsi que différents taux de réticulation à l'aide de *N,N*-méthylène-(bis)-acrylamide ont été préparés par polymérisation en solution par l'équipe d'El-Hamshary et ses collaborateurs [139]. Les polymères préparés ont été utilisés comme adsorbants d'ions métalliques: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn (II). Les polymères étudiés possèdent plus d'affinité vers les ions Cu (II) et Ni (II) et l'ordre d'élimination des ions métalliques trouvés était comme suit: Ni (II), Cu (II) > Zn (II) > Co (II) > Mn (II).

Le greffage du polyacrylamide sur le poly (chlorure de vinyle) réticulé (PVC-*g*-PAAm) a été étudié par Liu et son collaborateur [140]. Le PVC-*g*-PAAm a été préparé par polymérisation radicalaire. Le poly (chlorure de vinyle) a été modifié par des groupements diéthylthiocarbamyl sous irradiation UV, suivi d'une réticulation par une réaction à la surface des groupements C- Cl à l'aide du *N,N*-diéthyl dithiocarbamate de sodium (Figure 1.19). Il a été rapporté que le pourcentage de greffage augmentait linéairement avec le temps de polymérisation et atteint 47,6% après 6 h d'irradiation UV. Le PVC-*g*-PAAm a été appliqué pour l'adsorption des ions Hg (II).

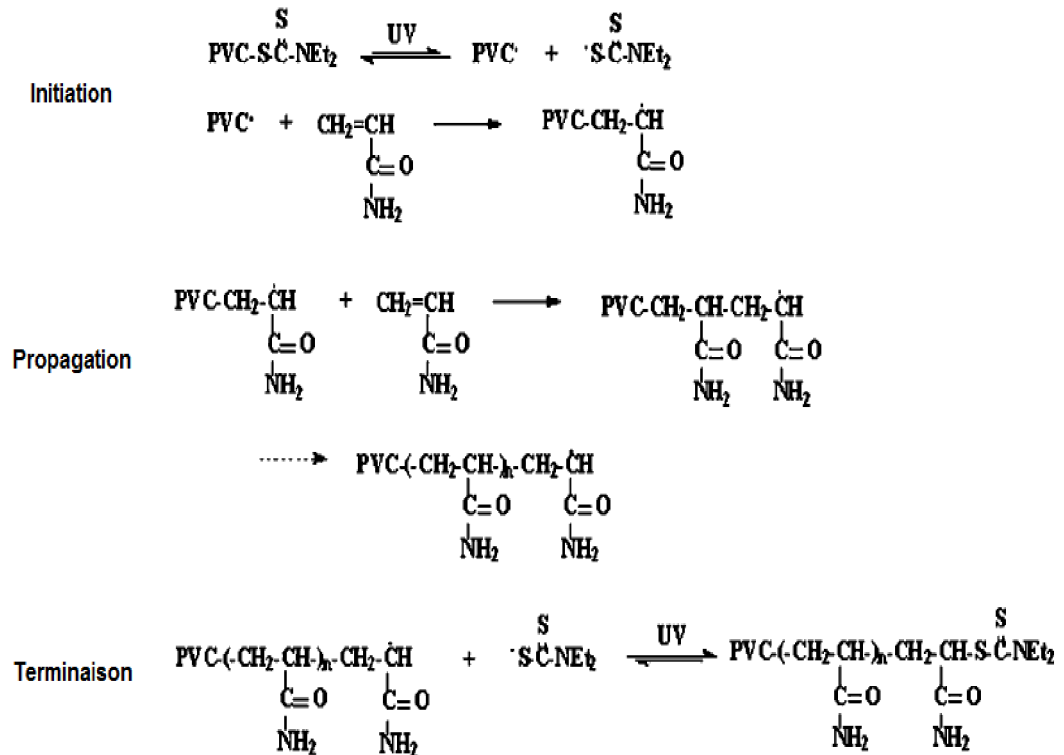


Figure 1.19 : Etapes de polymérisation du PVC-g-PAAm

Un nouveau flocculant synergique a été synthétisé par Haoa et ses collaborateurs [141] par copolymérisation de l'amidon de maïs, l'acrylamide (AAM) et le xanthate de sodium, en utilisant l'épichlorhydrine comme agent de réticulation et le nitrate d'ammonium cérique en tant qu'initiateur de polymérisation dans la solution aqueuse. Le poly (acrylamide)-*co*-sodium xanthate (CSAX), a été synthétisé pour l'élimination des ions Cu(II) et Ni(II).

Une nouvelle résine chélatante a été étudiée par Islam et son collaborateur [142]. Le polyacrylamide thorium (IV) phosphate a été synthétisé par une coprécipitation. Il a été trouvé que l'élimination des ions Pb(II) est de 52,7% en utilisant 0,4g d'adsorbant et une solution de 100 mg/L de concentration initiale du plomb. Le procédé d'adsorption et de régénération de la résine est montré par la Figure 1.20.

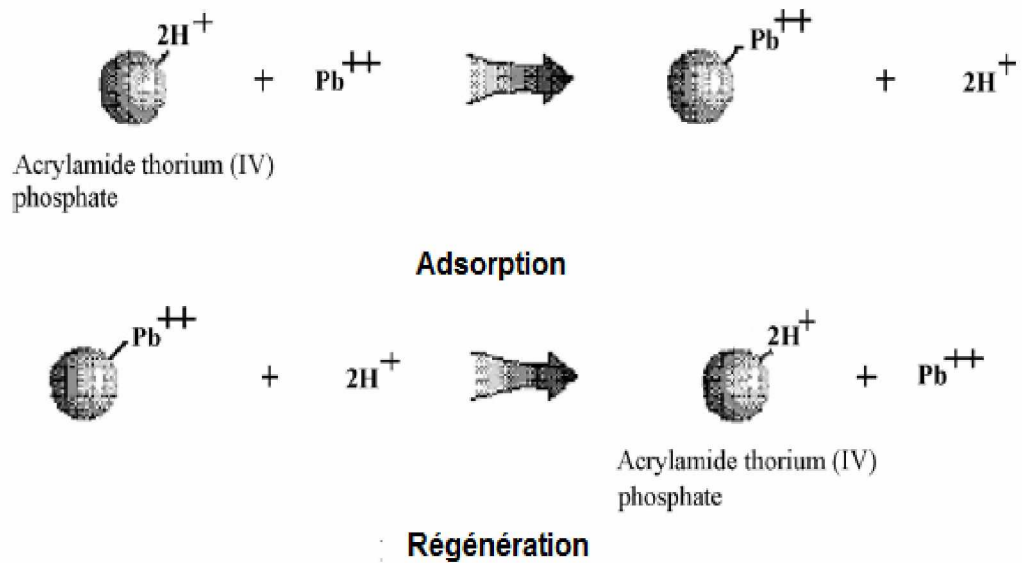


Figure 1.20 : Processus d'adsorption et de régénération d'acrylamide thorium (IV) phosphate.

Akkaya et Ulusoy [143] ont intéressé à la polymérisation directe de l'acrylamide dans une suspension de chitosane, donnant une structure où la chitosane est piégée à l'intérieur du polyacrylamide. Le nouveau polymère synthétisé a été étudié pour son adsorption envers les ions $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{UO}_2(\text{II})$ et $\text{Th}(\text{IV})$. Dans un autre travail plus récent, les mêmes auteurs [144] se sont intéressés au polyacrylamide (PAAm) et à l'apatite (Apt) en utilisant une polymérisation directe afin d'obtenir une nouvelle résine chélatante pour éliminer les mêmes ions.

Dans le même contexte et dans une étude plus récente, Zhou et son collaborateur [145] ont modifié le polyacrylamide (PAAm) par chitosane. Leur étude a été basée sur l'utilisation du PAAm comme une matrice pour l'obtention de nouveaux nanocomposites hydrogels renforcés par des nanofibres naturelles de chitosane (CNFS) via une polymérisation radicalaire. La structure de l'hydrogel nanocomposite PAAm-CNFS est illustrée dans la Figure 1.21. Ce nanomatériau a montré de bonnes propriétés mécaniques par rapport au polyacrylamide original.

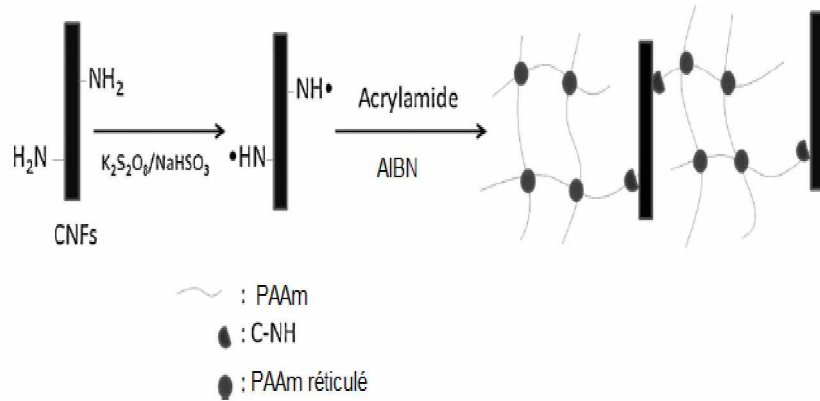


Figure 1.21 : Hydrogels nanocomposites PAAm-CNFs.

La synthèse des hydrogels à base de l'hydroxyapatite/polyacrylamide (HAP/PAAm) avec différent rapport d'hydroxyapatite par polymérisation radicalaire, a été rapportée par l'équipe de Jang [146]. Il a été trouvé que, la capacité d'adsorption du (HAP/PAAm) avec 30, 50 et 70% d'hydroxyapatite est de 123, 178 et de 209 mg/g des ions Pb(II).

L'équipe de Chang [147] a mis au point un matériau réticulé à base d'amidon greffé sur polyacrylamide-*co*-sodium xanthate (CSAX). Ce dernier a été synthétisé par une réaction de greffage et copolymérisation de l'amidon de maïs, l'acrylamide (AAm) et le xanthate de sodium en utilisant l'épichlorhydrine comme agent de réticulation et le nitrate d'ammonium cérique comme initiateur dans un milieu aqueux. Le CSAX a été appliqué pour l'élimination des ions de cuivre à partir des solutions aqueuses. Il a été rapporté selon cette étude qu'il existe une relation stœchiométrique entre les ions Cu(II) et le CSAX comme le montre la réaction schématisée dans la Figure 1.22:

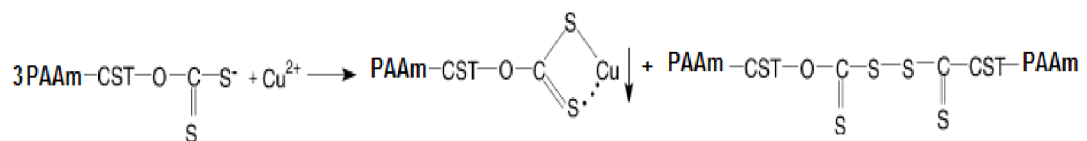


Figure 1.22: Complexation des ions Cu(II) par le CSAX.

L'augmentation de l'utilisation des métaux lourds a entraîné un accroissement du flux des substances métalliques dans le milieu aquatique qui constitue un danger pour la santé humaine. Dans ce contexte, l'élimination des ions de cadmium par le polyacrylamide greffé sur le riz (*Oryza sativa*) brou/ sagan (*Tectona grandis*) sciure a été rapporté [148]. L'adsorbant a été préparé en émergeant le riz dans une solution aqueuse contenant N,N-méthylène- (bis)-acrylamide, le peroxydisulfate de potassium et l'acrylamide.

La polymérisation a été faite à une température de 70 °C. Le polymère séché a été maintenu sous reflux pendant 8 h avec l'éthylène diamine afin de le convertir en résine échangeuse de cations; le matériau synthétisé a été chauffé en reflux en ajoutant l'anhydride succinique à un pH égal à 4 pendant 6 h. Les réactions de synthèse sont schématisées par la Figure 1.23.

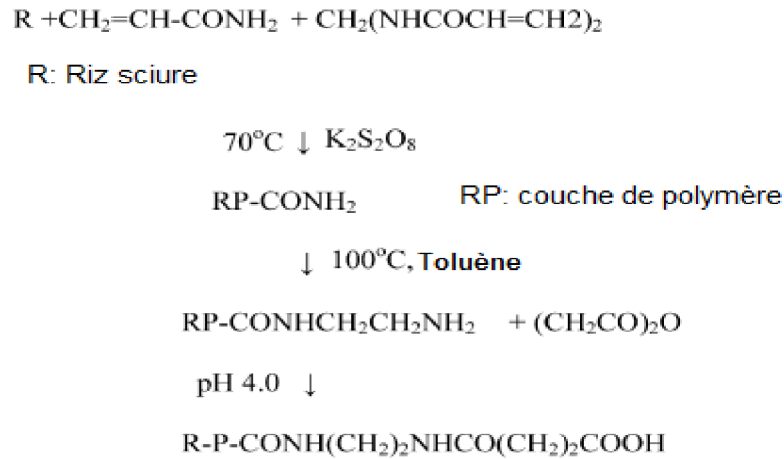


Figure 1.23 : Synthèse de polyacrylamide greffé sur le riz (*Oryza sativa*) brou/saguan (*Tectona grandis*) sciure.

Une étude a été effectuée par Zhao et ses collaborateurs [149] sur le polyacrylamide/attapulgite (PAAm/ATP). Le polymère a été préparé par polymérisation en solution d'acrylamide sur γ -méthacryloxypropyl triméthoxysilane (KH-570) modifié par l'attapulgite (ATP) (Figure 1.24). Les effets du temps de contact, la quantité d'adsorbant et le pH de la solution initiale, sur les capacités d'adsorption des ions Hg(II) ont été étudiés.

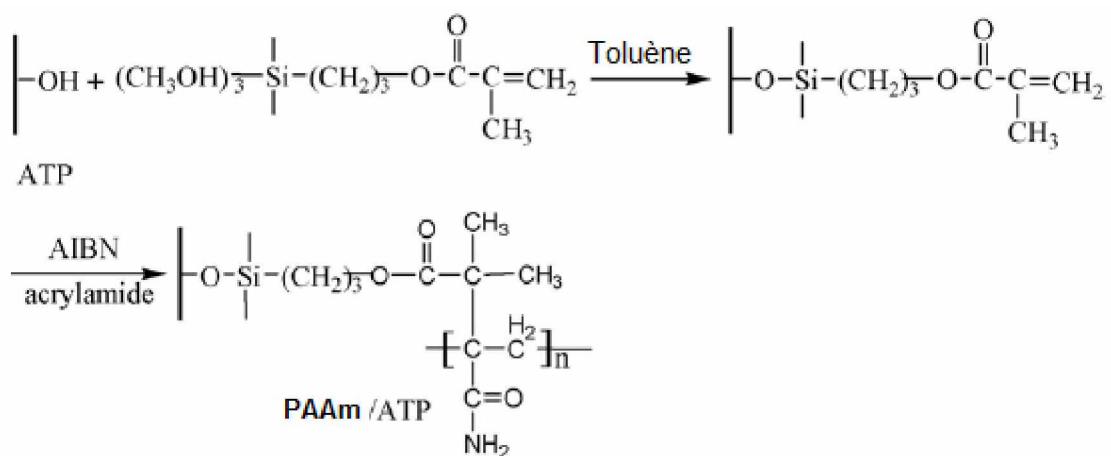


Figure 1.24: Schéma de préparation de PAAm/ATP.

Le même polymère chélateur PAAm/ATP a été le sujet d'une autre étude plus récente réalisée par Zhou et ses collaborateurs [150]. Ces derniers se sont intéressés au comportement d'adsorption de (PAAm/ATP) à pH égal à 4 vis-à-vis des mélanges binaires : Hg (II) / Pb(II) ; Hg (II) / Co (II) et Pb (II) / Co(II) et un mélange ternaire de Hg(II) / Pb(II) / Co(II).

La bentonite (BENT) a été intégrée dans le polyacrylamide (PAAm) dans une étude élaborée par l'équipe de Zhao [151]. Le nouvel adsorbant a été utilisé pour l'élimination des ions Cu (II) à partir des solutions aqueuses. Les gels de polyacrylamide (PAAm) ont été préparés par copolymérisation des radicaux libres de monomères en présence de N, N-méthylène-(bis) -acrylamide dans une suspension aqueuse de bentonite. La sorption de Cu (II) sur BENT-PAAm est schématisée par la Figure 1.25.

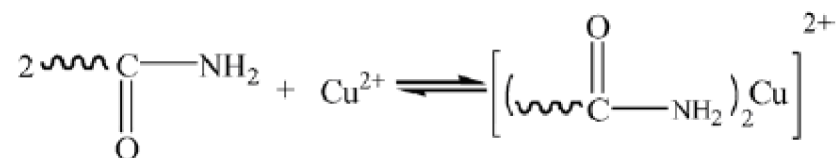


Figure 1.25: Complexation des ions Cu (II) par la BENT-PAAm.

Un nouveau flocculant polymère fonctionnalisé, a été mis au point par l'équipe de Duan [152] à la base de polyacrylamide-co-sodium xanthate greffé sur le konjac. Le polymère a été synthétisé par une réaction de copolymérisation de glucomannane de konjac réticulé, d'acrylamide (AAm) et de xanthate de sodium, en utilisant l'épichlorhydrine comme agent de réticulation et le nitrate d'ammonium cérique comme initiateur dans la solution aqueuse. Il a été rapporté que le polymère synthétisé possède de bonnes propriétés séquestrantes envers les ions de cuivre.

Polyacrylamide et les aérogels à base d'hybrides silice-polyacrylamide, ont été préparés par l'équipe de Ramadan [153]. Les adsorbants ont été testés pour l'élimination des ions Hg (II) à partir des solutions aqueuse dans différentes conditions expérimentales telles que: effet de la température, pH, temps de contact, concentration initiale de mercureetc.

Un nouveau type d'hélice à base de *N*-propargylamide (PA) copolymère, a été préparé par Li et ses collaborateurs [154], par polymérisation catalytique d'un monomère M1, ayant des groupements catéchols et un monomère M2, favorisant l'apparition des structures hélicoïdales (Figure 1.26). Les groupements catéchols ont amélioré le caractère hydrophile des monosubstitués de polyacétylènes hydrophobes et ont favorisé la capacité d'adsorption du copolymère hélicoïdal (PA), envers les ions métalliques étudiés tels que : Fe (III), Cr (III), Ni (II), Zn (II) et Cu (II) à partir des solutions aqueuses.

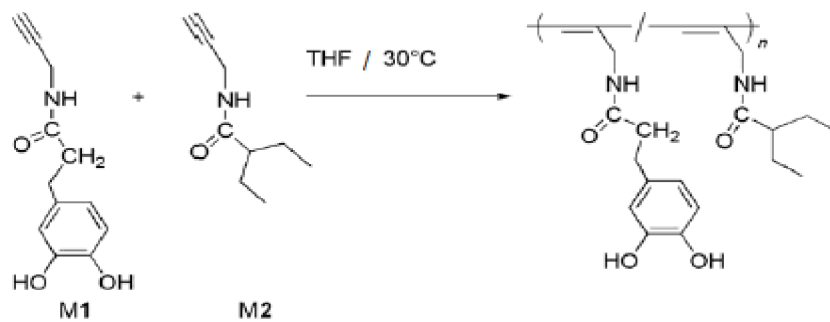


Figure 1.26 : Synthèse d'hélice *N*-propargylamide (PA) copolymère.

Un nouveau matériau adsorbant à base de gomme de guar (GG), a été préparé par une polymérisation de l'acrylamide greffé sur cette gomme, en présence d'un système redox de bromate de potassium/ dioxyde de thiourée, pour initier la réaction de polymérisation (Figure 1.27) [155].

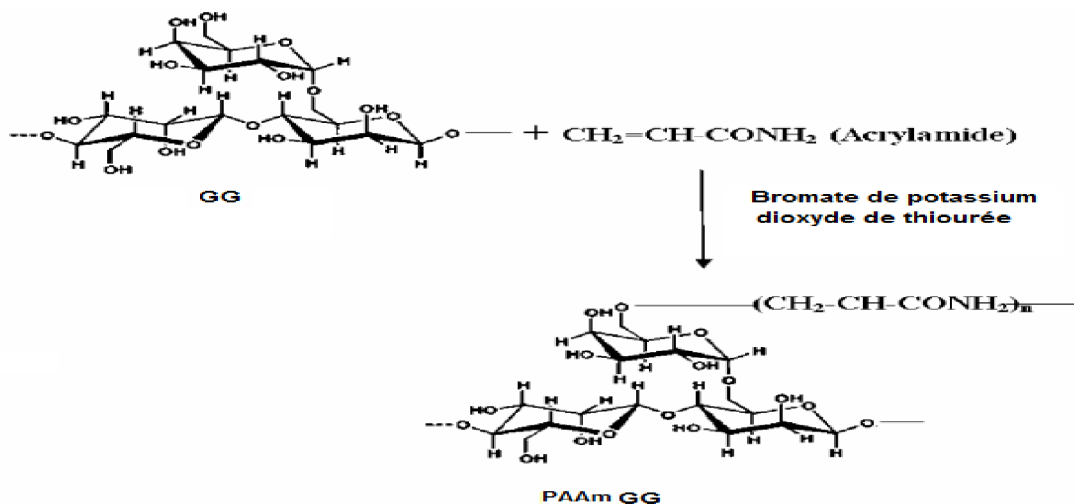


Figure 1.27 : Greffage du polyacrylamide sur GG.

Le polyacrylamide greffé ainsi préparé (PAAmGG) a été réticulé avec du glutaraldéhyde pour obtenir un matériau adsorbant sous la forme d'un hydrogel. Ce dernier ainsi obtenu a été utilisé pour l'élimination des ions de chrome hexavalent Cr (VI) à partir des solutions aqueuses. Le mécanisme de réticulation est illustré dans la Figure 1.28

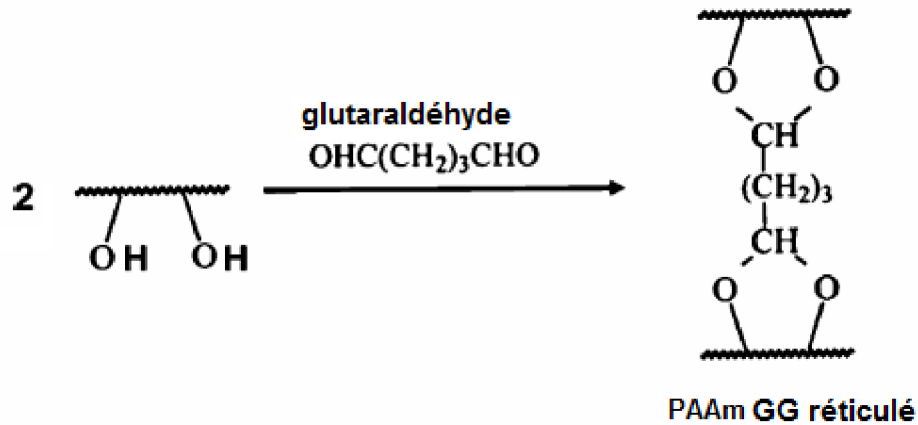


Figure 1.28 : Réticulation de PAAm-GG par glutaraldéhyde.

Une étude d'adsorption des ions Th (IV) à partir des sédiments naturels, a été entreprise sur les composites du polyacrylamide (PAAm), en utilisant la montmorillonite (Mt), la clinoptilolite (Z) et la zéolite Y (ZY) [156]. Le PAAm-Mt, PAAm-Z et PAAm-ZY, ont été préparés par polymérisation de l'acrylamide dans des dispersions des minéraux dans l'eau. L'ammonium peroxydisulfate (APS) et *N,N,N',N'*-tetraméthyléthylènediamine (TEMED) ont été ajoutés comme initiateurs de polymérisation et le *N,N'*-méthylène-(bis)-acrylamide comme agent de réticulation. Les auteurs ont montré que les matériaux synthétisés sont réutilisables et la présence d'autres cations métalliques dans la solution, n'influe pas sur l'adsorption des ions Th (IV), par les matériaux polyacrylamides.

Les composites clinoptilolite et zéolite (Z et YZ) avec du polyacrylamide (PAAm) ont été un sujet d'une autre étude réalisée par la même équipe [157]. Cette fois-ci, le PAAm-Z ou PAAm-YZ a été préparé par polymérisation directe de l'acrylamide dans des suspensions minérales avec un rapport massique de 2/1 du AAm / minéral, respectivement. Il a été rapporté que le PAAm-Z possède plus d'affinité pour l'adsorption des ions Tb (III).

L'équipe d'Hassan [158], s'est intéressée à la modification du PAAm par la technique γ -irradiation. Le polymère modifié a été utilisé dans la séparation de Zr (IV) à partir d'un mélange d'Y (III) et Sr (II) ainsi que pour la purification de ^{89}Zr de ses analogues (Y ou Sr). Le comportement d'adsorption du polymère modifié vis-à-vis du

zirconium, d'yttrium et de strontium dans différents milieux, à savoir, l'acide chlorhydrique, un tampon d'acétate et un tampon de citrate, a été étudié en fonction du pH.

Récemment, Yang et ses collaborateurs se sont intéressés à un flocculant composite (carboxyméthyl chitosane-greffé-polyacrylamide) (CMC-*g*-PAAm) [159]. Les propriétés du CMC-*g*-PAAm synthétisé, ont été étudiées en milieu acide, neutre et en présence des alcalino-terreux, par diffusion de la lumière et par mesure du potentiel zêta. Le CMC-*g*-PAAm a présenté des propriétés intéressantes dans une large gamme de pH ce qui lui permet d'être utilisé dans plusieurs applications dans le domaine du traitement des eaux.

Dans une nouvelle étude, une autre démarche de séparation a été développée par extraction en phase solide par l'équipe de Saçmacı [160]. Le poly-2-(5-méthylisoxazole méthacrylamide-*co*-2-acrylamido-2-méthyl-1 propane acide sulfonique-*co*-divinylbenzène) (MAD) a été testé pour l'adsorption des ions Cr (III) et Cr (VI) à partir de différents matrices. Le monomère 5-méthyl méthacrylamide isoxazole a été synthétisé comme le montre la (Figure 1.29). Il a été rapporté que les ions Cr (III) et Cr (VI) ont été adsorbés par le MAD, à partir des échantillons d'eau, sol, sédiments, thé vert, thé noir, farine, fleur et romarin.

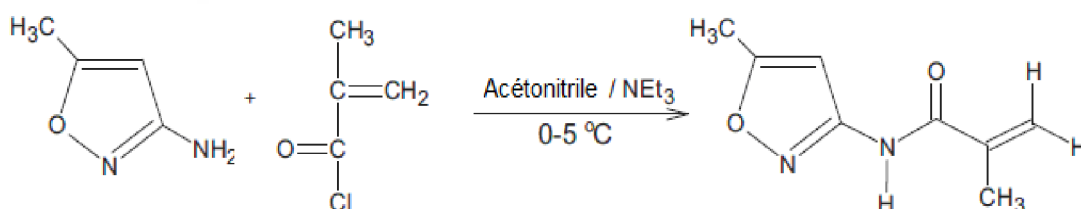


Figure 1.29 : Schéma de synthèse du 5-méthyl méthacrylamide isoxazole.

En récapitulant, l'élimination des métaux lourds dépend essentiellement de la nature des matrices polymères et de la sensibilité des groupements chélatants vis-à-vis des ions métalliques. Parmi ces groupements, nous nous sommes particulièrement intéressés aux groupements hydroxybenzènes tels que : l'hydroquinone et le tétrahydroxybenzène. Afin de bien mener cette étude, nous présenterons dans ce qui suit quelques études faites sur des polymères chélateurs possédant des ligands hydroxybenzènes.

1.3.3. Polymères chélateurs à base d'hydroxybenzènes

Les matériaux polymères greffés avec du catéchol ont été trouvés efficaces dans l'élimination des métaux lourds tel que l'étude d'Iwabuchi et ses collaborateurs [161]. Ils ont étudié des résines redox avec l'hydroquinone et des unités catéchol. La résine a été préparée par la réaction de Friedel-Crafts du styrène/divinylbenzène avec les chlorures de 2,5/3,4-diméthoxybenzyl. L'adsorption des ions métalliques sur les groupements catéchol a montré une sélectivité élevée pour les ions Hg (II).

Gurnani et ses collaborateurs [162] ont réussi à greffer le pyrocatechol sur la cellulose (Figure 1.30). La résine résultante a été testée pour l'élimination des ions Cu(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Cd(II) et Pb(II). L'interférence de chlorure de sodium, bromure de sodium, nitrate de sodium, sulfate de sodium, acide ascorbique, acide citrique, tartrate de sodium, les ions Ca(II) et Mg(II), sur l'adsorption de tous les ions étudiés a été envisagée. Le pourcentage d'adsorption est compris entre 98,0 et 99,4% pour des gammes de pH comprises entre 4,0 à 7,0, 5,0 à 6,0, 3,0 à 4,0, 5,0 à 7,0, 5,0 à 8,0, 7,0 à 8,0 et de 4,0 à 5,0, respectivement. La capacité d'adsorption de la matrice de cellulose fonctionnalisée par le pyrocatechol a été encourageante pour les sept ions métalliques étudiés, elle a été trouvée de l'ordre de 85,3 à 186,2 mmol /g.

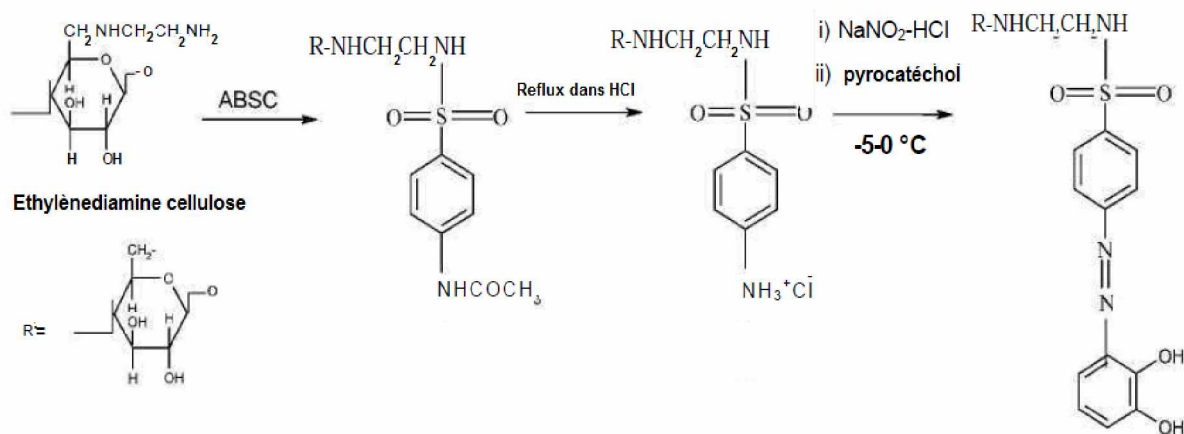


Figure 1.30: Synthèse de l'éthylenediamine greffé par le pyrocatechol selon Gurnani.

Parajuli et ses collaborateurs [163], ont synthétisé le lignocatéchol sous forme de gel réticulé à l'aide de greffage du catéchol sur la lignine du bois selon la réaction schématisée sur la figure 1.31. Le comportement d'adsorption de lignocatéchol réticulé a été étudié en faisant varier différents paramètres comme le pH, la concentration initiale des ions ainsi que le temps d'agitation. Il a été trouvé que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH étudié dans la gamme de 1 à 5. Les résultats montrent que la sélectivité pour les ions métalliques testés, est comme suit : Pb(II), La(III) > Fe(III) > Al(III) > Ni(II), Zn(II), Cd(II), Co(II). Cependant, le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions métalliques et tend à se stabiliser pour des valeurs élevées de concentration.

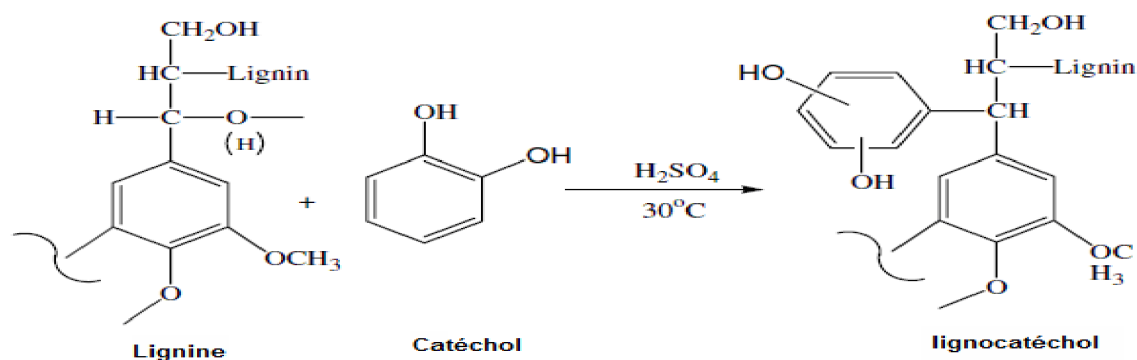


Figure 1.31 : Synthèse du lignocatechol.

Bernard et ses collaborateurs [164,165] ont préparé une résine par copolymérisation en suspension, du 3,4- diméthoxystyrène (DMS) avec du divinylbenzène (DVB) dans le toluène. Le poly (vinylcatéchol-*co*-divinylbenzène) a été utilisé pour l'adsorption des ions Cu (II) et Cd (II). Dans cette étude, il a été montré que le catéchol peut complexer le Cd (II) et le Cu (II) avec des constantes de complexation relativement élevées $\log K = 10,8$ et $14,1$ [166] respectivement. Par conséquent, le poly (vinylcatéchol-*co*-divinylbenzène) possède une meilleure affinité vis-à-vis les ions Cu (II). Cela a été traduit par les valeurs expérimentales qui ont été trouvées de l'ordre de $101,5$ et $81,0 \mu\text{mol/g}$ pour le Cu (II), Cd (II) respectivement.

Shah et ses collaborateurs [167] ont synthétisé une résine à partir de 8-hydroxyquinoline et catéchol, en utilisant le formaldéhyde comme agent réticulant (Figure 1.32). La résine résultante a été utilisée pour l'élimination du Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) et Pb(II). Le pH a été étudié dans la gamme de 3 à 6 et la capacité d'adsorption a été mesurée par titrage des complexes en utilisant l'éthylènediamine

tétraacétique (EDTA). Le maximum d'adsorption de Cd (II) a été trouvé à pH égal à 5, Ni (II) à un pH de 6, Cu (II) et Pb (II) à un pH de 4. Les auteurs ont montré un ordre de sélectivité pour les ions métalliques étudiés de : Pb (II) > Zn (II) > Cu (II) > Cd (II) > Ni (II).

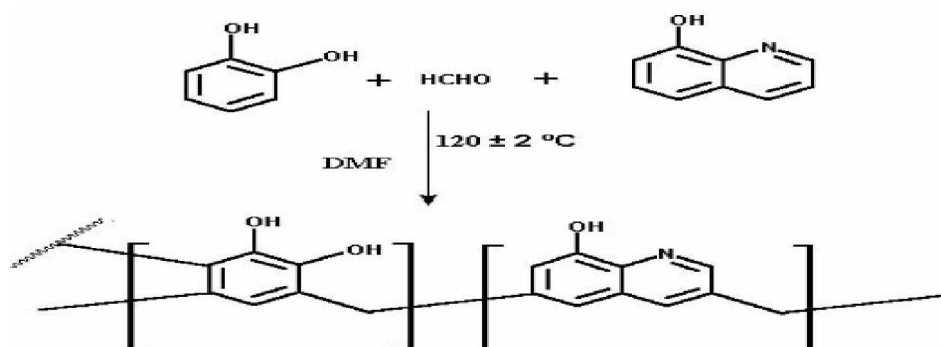


Figure 1.32: Synthèse de résine à base du 8-hydroxyquinoline et catéchol.

Plusieurs résines à base de chitosane ont été synthétisées et réticulées par l'équipe d'Oshita [168]. La résine catéchol-chitosane (Figure 1.33), a été testée pour l'adsorption de 34 éléments à pH de 1 à 7 dans des milieux aquatiques. Cette dernière a montré une tendance à adsorber le Cu (II) à un pH de 3 à 7, In (III) à un pH de 4 à 6, Pb (II) et lanthanoïdes à pH 5 à 7 et U (VI) à un pH de 4 à 7, et ce, plus efficacement par rapport à la résine réticulée chitosane (matériau de base).

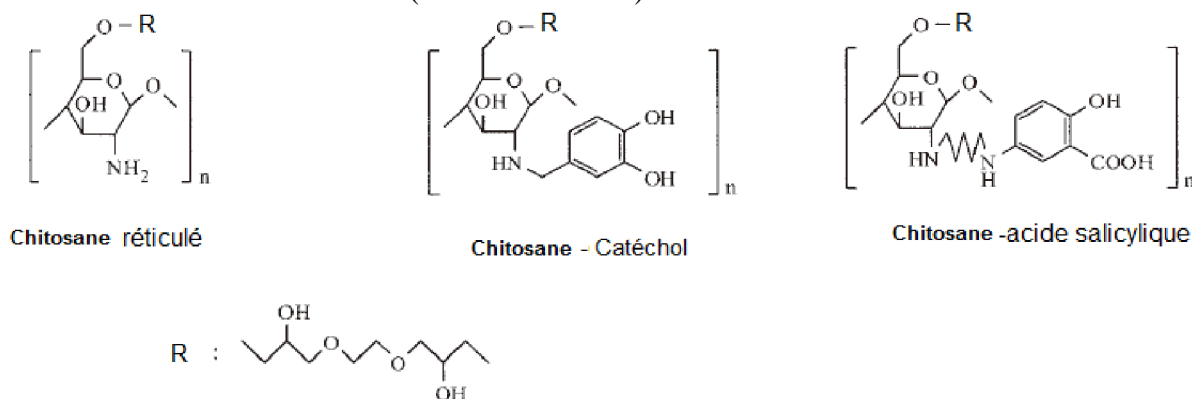


Figure 1.33 : Structures chimiques des résines du chitosane.

Butoliya et ses collaborateurs [169] ont évalué le 2,4-dihydroxybenzophénone-oxamide-formaldéhyde terpolymère en tant que résine échangeuse d'ions pour Cu(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) et Fe(III). La procédure de synthèse est illustrée par la figure 1.34. Il a été estimé que la résine synthétisée est plus sélective pour les ions de fer en variant le pH dans la gamme de 1,5 jusqu'à 6,5, les ions étudiés ont été éliminés dans l'ordre suivant : Fe(III) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cd(II) > Hg(II) > Cu(II).

Il a été trouvé qu'un pH égal à 6 est le pH optimal pour la séparation des ions Hg(II) et Pb(II). Cependant le pH est égal à 2,5 pour l'extraction des ions Cd(II) et Fe (III).

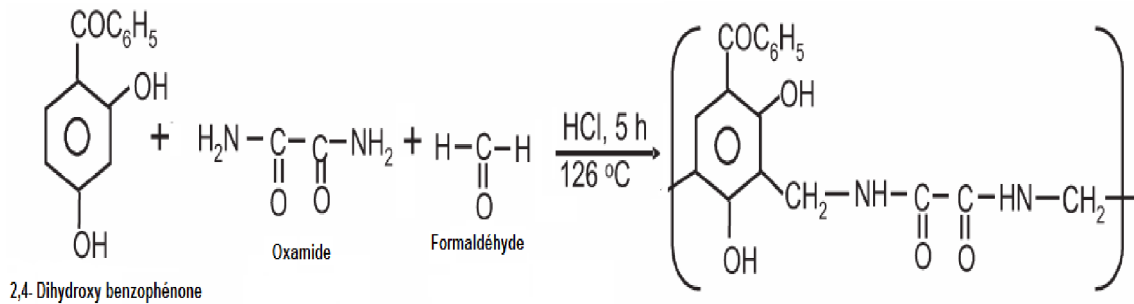


Figure 1.34 : Synthèse du 2,4-dihydroxybenzophénone-oxamide-formaldéhyde terpolymère.

Zheng et ses collaborateurs [170] ont synthétisé une nouvelle résine nanoporeuse contenant l'hydroquinone, le catéchol et le formaldéhyde. La résine possède une bonne affinité vers les ions d'argent et d'or. La capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 2,43 g/g pour l'argent et le coefficient de distribution K_d de 1914090 mL/g pour l'or. La régénération de la résine a été faite par le sodium borohydrure (NaHSO_3) comme ci indiquée sur la figure (1.35) :

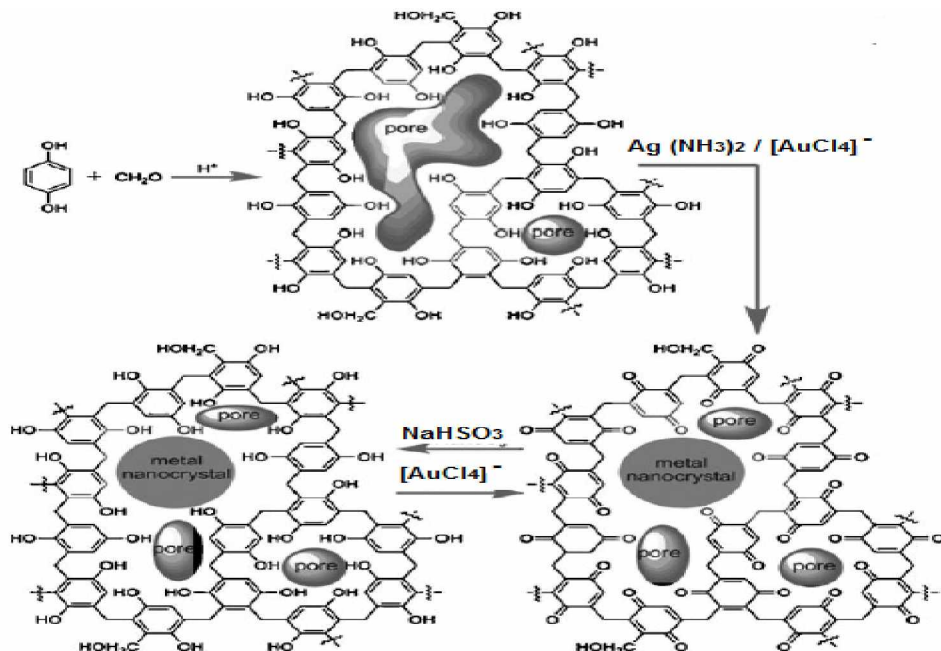


Figure 1.35 : Réaction de condensation de l'hydroquinone et de formaldéhyde pour donner la résine poreuse et les changements chimiques dans les phénomènes d'adsorption des ions argent / or ainsi que le processus de régénération de la résine.

1.4. Substitution radicalaire des composés hétéroaromatiques

Les réactions de substitution radicalaire de Minisci [171-174] ont la propriété de produire des radicaux nucléophiles ou électrophiles plus réactifs que les radicaux dits classiques libérés par le chauffage des peroxydes, des sels de diazonium, du *N*-nitrosoacétanilide ...etc. Les premiers travaux radicalaires majeurs sur les pyridines ont été réalisés dans les années 1960 par les groupes de Minisci [171-174] et de Dou [175,176]. Leurs intenses recherches ont permis de montrer que les substitutions radicalaires sur les pyridines sont réalisées, avec de bons rendements dans des milieux acides. Avant de présenter les réactions de Minisci, on a jugé utile de rappeler les définitions du "*radical nucléophile*" et du "*radical électrophile*".

Un "*radical nucléophile*" est tout radical stabilisé par des groupements donneurs d'électrons. Par exemple, les radicaux alkyles tertiaires, hydroxyméthyle, et acyle. La densité électronique élevée de ce radical nucléophile favorise les réactions avec les hétérocycles déficitaires en électrons π comme la pyridine, la quinoléine, la diazine, l'imidazole et la purine. La formation de leurs sels augmente encore la réactivité de ces radicaux et la régiosélectivité de leurs réactions. C'est pour quoi, elles ont lieu le plus souvent en présence d'acide sulfurique dilué ou un acide organique. Les radicaux très nucléophiles comme les alkyles tertiaires sont plus réactifs dans les réactions de Minisci que les radicaux méthyles, contrairement à ce qui est constaté dans les réactions radicalaires classiques. Inversement au radical nucléophile, un "*radical électrophile*" est tout radical stabilisé par des groupements attracteurs d'électrons comme les radicaux trifluorométhyles ou malonate de diéthyle, leur conférant une faible densité électronique et favorisant les réactions avec des hétérocycles excédentaires en électrons π (ayant plus d'un électron délocalisé par atome constituant le cycle aromatique) comme le furane.

La production des radicaux nucléophiles fait appel à des peroxydes, des sels ferreux, d'argent ou de titane et à une molécule organique susceptible de libérer ce radical par retrait d'un radical $\cdot\text{H}$ (exemple: le benzaldéhyde PhCHO qui libère $\text{PhCO}\cdot$). Différentes méthodes existent en fonction du radical nucléophile qui doit être produit.

L'une de ces méthodes consiste à produire d'abord des radicaux $\text{tBuO}\cdot$ à partir d'hydroperoxyde de *tertiobutyle* en présence de sulfate ferreux. Ces radicaux réagissent sur un aldéhyde pour former une molécule de *tertiobutyle* et un radical nucléophile acyle $\text{RCO}\cdot$. Mis en présence d'un sel d'hétérocycle azoté déficitaire en électrons π comme le

sel de pyridinium, ce radical forme un cation-radical. La présence de groupements attracteurs d'électrons sur le cycle, est un facteur facilitant la réaction. Enfin, l'excès d'oxydant (peroxyde) dans le milieu permet le passage à l'ion pyridinium acylé. La Figure 1.36 illustre la réaction de 4-cyanopyridine avec le propanal. Les rendements dépassaient les 50 %.

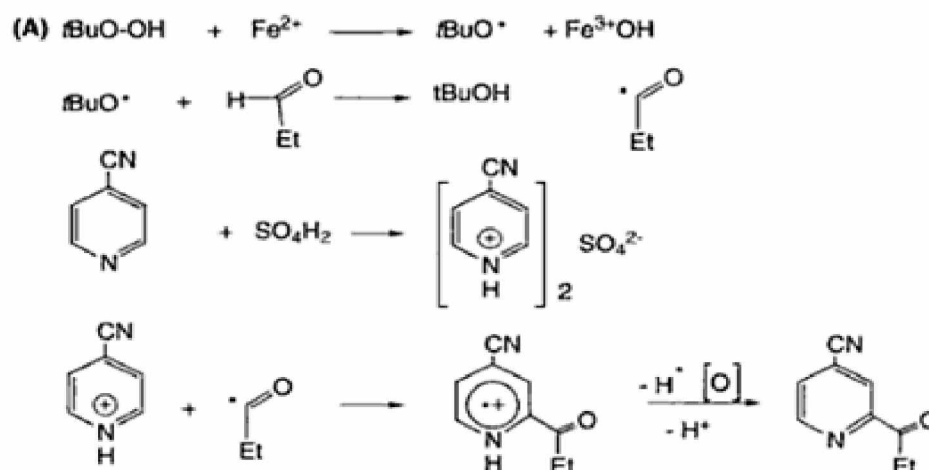


Figure 1.36 : Réaction de la 4-cyanopyridine et le propanal [177].

Lorsque l'ion 2-*tertiobutyl*pyridinium est synthétisé à partir de l'ion pyridinium, la formation du radical *tertiobutyl* résulte de trois réactions successives. Le persulfate d'ammonium a la propriété de produire par rupture homolytique, des radicaux anions $-\text{O}_3\text{SO}^\bullet$ qui oxydent Ag^+ en Ag^{2+} . En présence d' Ag^{2+} , l'acide triméthylacétique produit un radical triméthylacétate qui est immédiatement décarboxylé en radical *tertiobutyle*. Ce dernier réagit avec l'ion pyridinium de manière régiospécifique en position 2. Le schéma ci-dessous représenté par la Figure 1.37 illustre cette réaction.

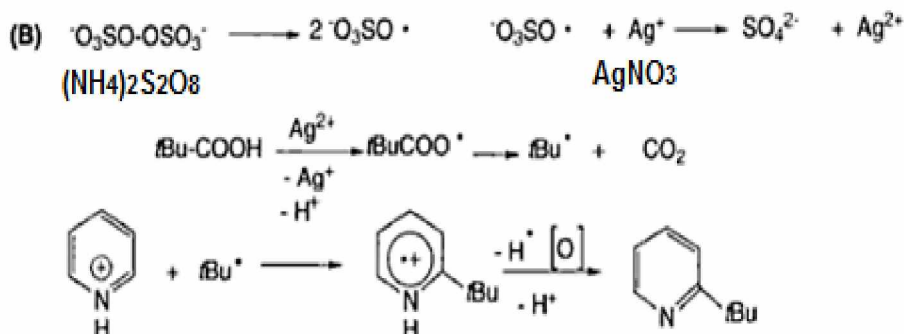


Figure 1.37 : Butylation homolytique de la pyridine [177].

Dans le cas où l'acide RCOOH est remplacé par un α -cétacide RCOCOOH, cette réaction conduit à la formation d'un radical nucléophile acyle RCO \cdot . C'est donc une réaction équivalente à celle présentée à partir d'aldéhyde (Figure 1.36).

L'amidation en position 2 de la pyridine résulte de l'action des radicaux nucléophiles \cdot CONH₂ ou \cdot CON(CH₃)₂. Ces radicaux sont le résultat de trois réactions successives. L'hydroperoxyde de *tertiobutyle* en présence de sulfate ferreux libère des radicaux *t*BuO \cdot qui se décomposent en acétone et radicaux méthyles. Ces derniers réagissent sur le formamide ou le diméthylformamide en formant une molécule de méthane et les radicaux nucléophiles correspondants. Dans ces réactions, le peroxyde d'hydrogène peut remplacer le peroxyde de *tertiobutyle*. Dans ce cas, la réaction de Fenton produit des radicaux hydroxyles HO \cdot qui captent un radical H \cdot de l'amide, libérant le radical nucléophile H₂NCO \cdot ou CH₃NCO \cdot , selon l'amide utilisé. La réaction est illustrée par la Figure 1.38.

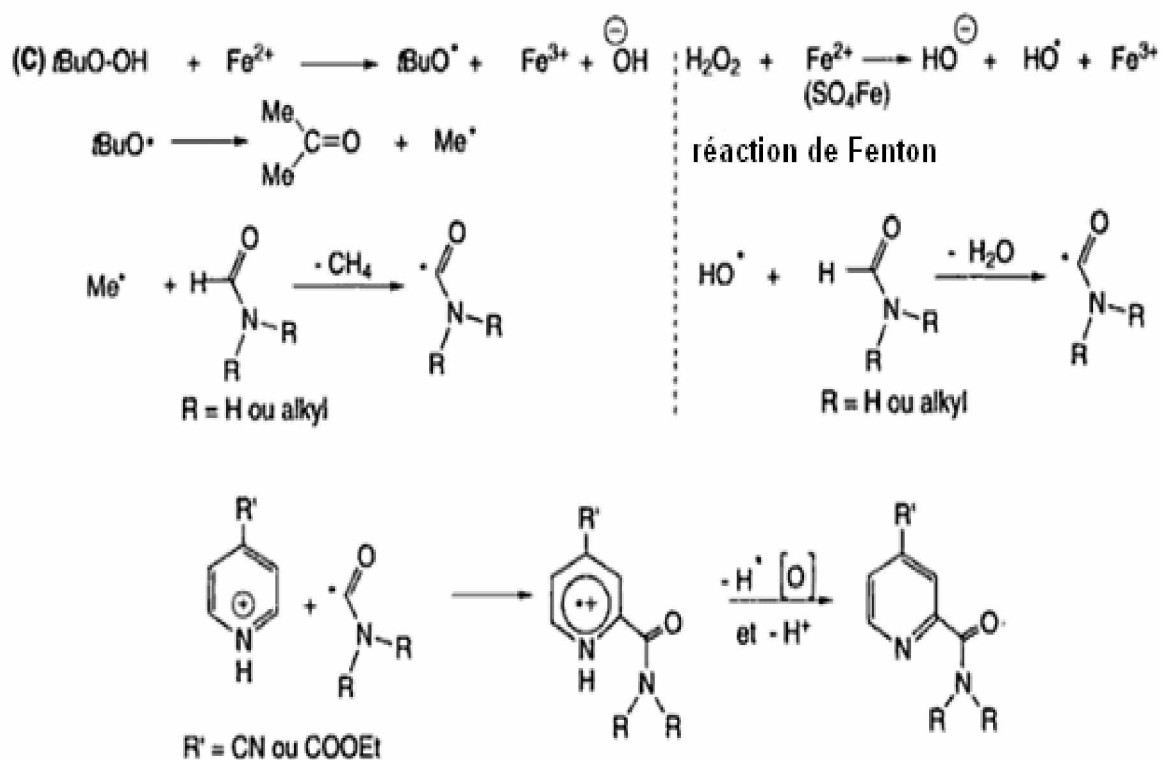


Figure 1.38: Amidation homolytique des dérivés de pyridines [177].

Le radical nucléophile $\cdot\text{COOR}$ peut être produit à partir d'ester d'acide α -cétonique par les réactions suivantes illustrées dans la Figure 1.39.

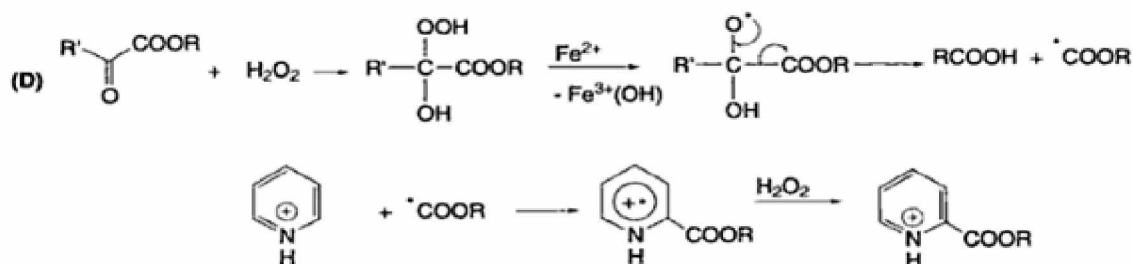


Figure 1.39: Estérification homolytique de la pyridine [177].

1.4.1. Valorisation de la réaction de Minisci

Dans les réactions radicalaires, la réaction de Minisci a prouvé ses performances en utilisant des radicaux générés dans des conditions variées. Plusieurs travaux sont basés sur la réaction de Minisci. Cowden [178] a appliqué la réaction de Minisci avec succès pour amener le dihalopyridazine avec un rendement quantitatif (~88%) (Figure 1.40).

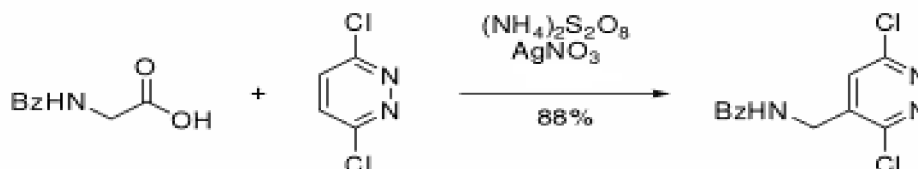


Figure 1.40 : Décarboxylation des acides aminés selon Cowden [178].

Récemment, Sciple et ses collaborateurs [179] ont développé des réactions de Minisci à l'aide des acides en utilisant un catalyseur de nitrate d'argent et un excès de persulfate de potassium. L'arylation a eu lieu en position 2 du 4-trifluoropyridine avec un rendement élevé (~81%) (Figure 1.41).

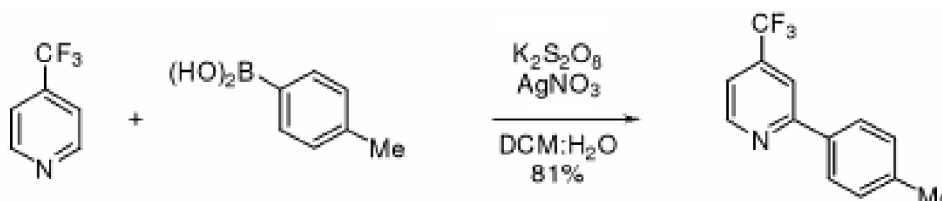


Figure 1.41 : Arylation homolytique d'un dérivé de pyridine utilisant l'acide aryle boronique selon Sciple [179].

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

2. Synthèse des polymères

Les différents produits chimiques utilisés dans notre travail, sont fournis par Aldrich, Fluka, Prolabo, Panreak ou Merck. L'azobisisobutyronitrile (AIBN) et l'acrylamide sont recristallisés dans le méthanol. Le persulfate d'ammonium ou de potassium ((NH₄)₂S₂O₈/K₂S₂O₈) est recristallisé dans l'eau distillée. L'acide acrylique est purifié par distillation sous vide. Le 2,5 dihydroxy-1,4 benzoquinone (DHBQ), nitrate decuivre, nitrate de cadmium et nitrate de plomb sont utilisés sans purification au préalable. Le tétrahydroxybenzène (THB) est préparé par une réaction d'hydrogénation catalytique (voir paragraphe 2.6).

2.1. Synthèse de l'acide polyacrylique (PAA)

Le polymère a été synthétisé selon la procédure donnée par Moulay et son collaboratrice [180] comme suit:

Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 10 g d'acide acrylique (AA), 50 mL de méthanol et 0,22 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) utilisé comme initiateur. L'oxygène dissous dans le milieu réactionnel, est éliminé par barbotage avec de l'azote. Le mélange est porté à une température de 60 °C pendant deux heures. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans le toluène, purifié par dissolution-précipitation dans le système méthanol/ toluène, filtré et séché à l'étuve à 40-45 °C jusqu'à un poids constant pendant deux jours.

2.2. Synthèse du polyacrylamide (PAAm)

Le polymère a été synthétisé selon la procédure donnée par Vincent et son collaboratrice [181] comme suit:

Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 5g d'acrylamide (AAm) solubilisé dans 100 mL d'eau distillée et 0,16 g de persulfate d'ammonium (utilisé comme initiateur). L'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est

éliminé par barbotage avec de l'azote. Le mélange est porté à une température de 60 °C pendant trois heures. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans l'acétone, purifié par dissolution - précipitation dans le système eau- acétone, filtré et séché à l'étuve à 40-45 °C jusqu'à un poids constant pendant deux jours.

2.3. Modification chimique des polymères

Les polymères ont été modifiés selon la procédure donnée par Moulay et son collaboratrice [180].

2.3.1. Réaction du PAA avec 1,4-benzoquinone / 2,5-dihydroxy 1, 4-benzoquinone

Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 0,5 g du PAA ($6,94 \times 10^{-3}$ mole de AA), solubilisé dans 50 mL d'eau distillée, suivi par l'addition de 1,21 g du DHBQ ($8,67 \times 10^{-3}$ mole) solubilisé dans 50 mL d'éthanol ou bien 0,93 g ($8,6 \times 10^{-3}$ mole) du BQ solubilisé dans 50 mL d'éthanol (dans le cas d'un rapport molaire [greffant]/ [AA] égal à 1,25). On ajoute à ce mélange 0,039 g ($2,3 \times 10^{-4}$ mole) de nitrate d'argent, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL. Le mélange est porté à une température de 70-80 °C sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.

Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate de potassium 1,88 g ($6,96 \times 10^{-3}$ mole) goutte à goutte durant la réaction. Une fois la réaction achevée, le contenu du ballon est refroidi à l'air libre pendant une nuit. Le polymère est récupéré comme suit :

- Evaporation de l'éthanol.
- Ajout de 50 mL d'eau distillée au mélange. Après 24 heures, le greffant (BQ ou DHBQ) non réagi, se précipite.
- Elimination du BQ / DHBQ non réagi par filtration.
- Etalement de la solution polymère filtrée et évaporation de l'eau dans l'étuve à 45 °C pendant 4 jours.
- Récupération du polymère.

Les polymères modifiés seront abrégés par le **THB-PAA /HQ-PAA**.

2.3.2. Réaction du polyacrylamide avec 1,4-benzoquinone / 2,5 dihydroxy 1,4-benzoquinone

Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 0,5 g du PAAm ($7,04 \times 10^{-3}$ mole de AAm) solubilisé dans 50 mL d'eau distillée, suivi par l'addition de 2,53 g ($1,80 \times 10^{-2}$ mole) du DHBQ solubilisé dans 50 mL d'éthanol ou bien 3,85 g ($3,56 \times 10^{-2}$ mole) du BQ solubilisé dans 50 mL d'éthanol (dans le cas d'un rapport molaire [greffant]/ [AAm] égal à 5 pour le BQ et 2,5 pour le DHBQ). On ajoute à ce mélange 0,039 g ($2,3 \times 10^{-4}$ mole) de nitrate d'argent, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL. Le mélange est porté à une température de 70-80 °C sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate d'ammonium 1,88g ($8,24 \times 10^{-3}$ mole) goutte à goutte durant la réaction. Une fois la réaction achevée, le contenu du ballon est refroidi à l'air libre pendant une nuit. Les polymères modifiés sont récupérés comme indiqué ci-dessus pour les PAA modifiés.

Les polyacrylamides modifiés seront abrégés par le **THB-PAAm/ HQ-PAAm**.

2.4. Caractérisation

Le **THB-PAA** et le **HQ-PAA** sont des résines de couleur marron foncé, souples et malléables. Le PAAm est un solide blanc et cassant. Cependant le **THB-PAAm** et le **HQ-PAAm** sont des résines de couleur marron foncé, rigides et cassantes.

2. 4.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV des différents films étudiés sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible JASCO, en solution d'eau bidistillée de concentration de (0,3-0,55) g/L dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les concentrations en HQ et THB dans l'acide polyacrylique / polyacrylamide modifié ont été déterminées à partir du maximum d'absorption de ces films à 288 nm, moyennant des courbes d'étalonnage d'hydroquinone et du tétrahydroxybenzène dans l'eau bidistillée, présentées par les figures 2.1 et 2.2, respectivement.

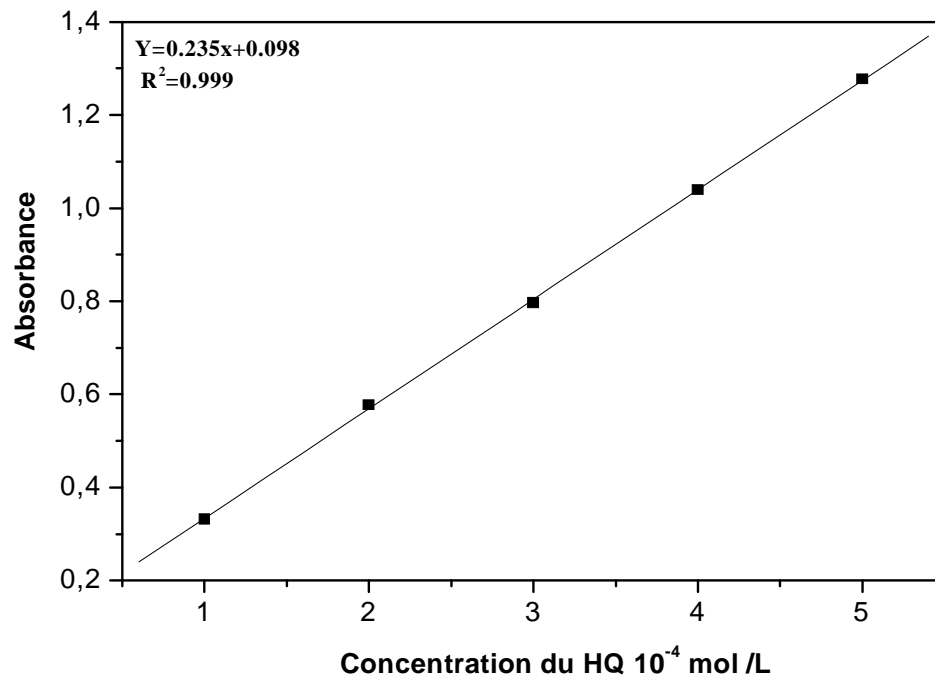


Figure 2.1 : Courbe d'étalonnage de l'hydroquinone.

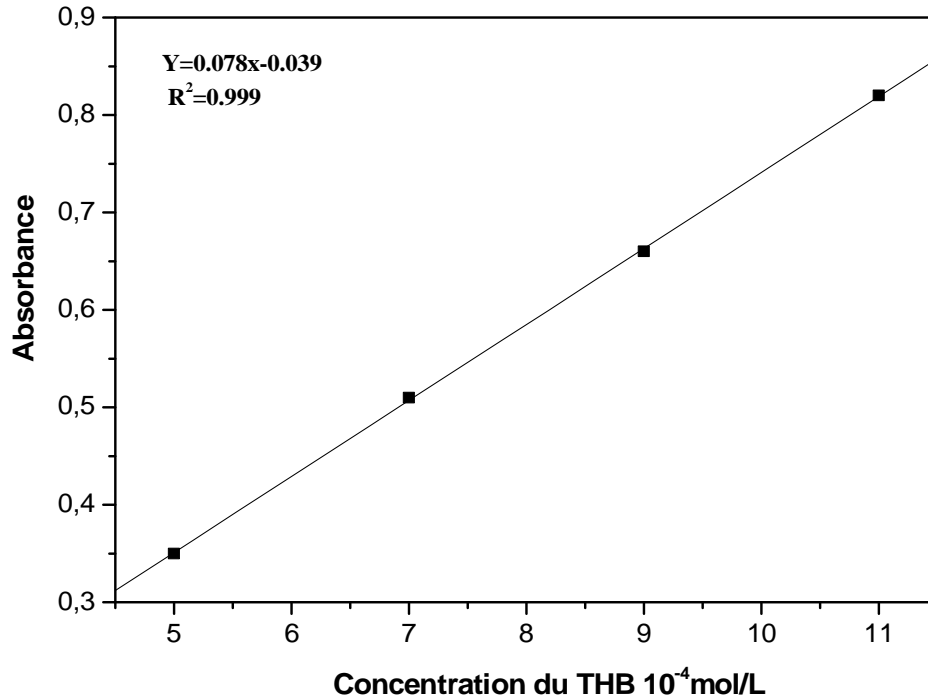


Figure 2.2 : Courbe d'étalonnage du tétrahydroxybenzène.

Calcul du taux de substitution pour le PAA modifié par HQ

Le taux de substitution (Ts) de la fonction acide par l'hydroquinone, a été calculé en utilisant les équations suivantes [180] :

$$Ts = (n_{HQ}) / (n_{HQ} + n_{AA}) \quad (1)$$

$$n_{AA} = (m - n_{HQ} * M_{VHQ}) / M_{AA} \quad (2)$$

Avec:

n_{HQ} : le nombre de moles de l'hydroquinone présents dans le **HQ**-PAA estimé par UV.

n_{AA} : le nombre de moles de l'acide acrylique présents dans le **HQ**-PAA calculé par l'équation (2).

m : la masse d'échantillon de **HQ**-PAA utilisée pour la mesure de l'UV.

M_{AA} et M_{VHQ} : les masses moléculaires de l'acide acrylique et du vinyle hydroquinone, respectivement.

Calcul du taux de substitution pour le PAA modifié par THB

Le Ts de la fonction acide par le tétrahydroquinobenzène, a été calculé en utilisant les équations suivantes :

$$Ts = (n_{THB}) / (n_{THB} + n_{AA}) \quad (3)$$

$$n_{AA} = (m - n_{THB} * M_{VTHB}) / M_{AA} \quad (4)$$

Avec:

n_{THB} : le nombre de moles de THB présents dans le **THB**-PAA estimé par UV.

n_{AA} : le nombre de moles de l'acide acrylique présents dans le **THB**-PAA calculé par l'équation (4).

m : la masse d'échantillon de **THB**-PAA utilisée pour la mesure de l'UV.

M_{AA} et M_{VTHB} : les masses moléculaires de l'acide acrylique et du vinyle tétrahydroxybenzène, respectivement.

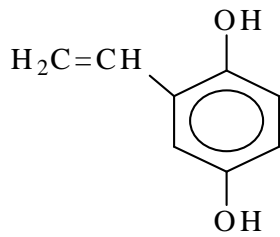


Figure 2.3 : Structure chimique du vinyle hydroquinone

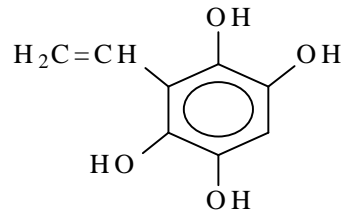


Figure 2.4 : Structure chimique du vinyle tétrahydroxybenzène

Calcul du taux de substitution pour le PAAm modifié par HQ

Le Ts de la fonction amide par l'hydroquinone, a été calculé en utilisant les équations suivantes :

$$Ts = (n_{HQ}) / (n_{HQ} + n_{AAm}) \quad (5)$$

$$n_{AAm} = (m - n_{HQ} * M_{VHQ}) / M_{AAm} \quad (6)$$

Avec :

n_{HQ} : le nombre de moles de l'hydroquinone présents dans le **HQ**-PAAm estimé par UV.

n_{AAm} : le nombre de moles de l'acrylamide présents dans le **HQ**-PAAm calculé par l'équation (6).

m : la masse d'échantillon de **HQ**-PAAm utilisée pour la mesure de l'UV.

M_{AAm} et M_{VHQ} : les masses moléculaires de l'acrylamide et de vinyle hydroquinone, respectivement.

Calcul du taux de substitution pour le PAAm modifié par THB

Le taux de substitution Ts de la fonction amide par le tétrahydroxybenzène, a été calculé par les équations suivantes :

$$Ts = (n_{THB}) / (n_{THB} + n_{AAm}) \quad (7)$$

$$n_{AAm} = (m - n_{THB} * M_{VTHB}) / M_{AAm} \quad (8)$$

Avec:

n_{THB} : le nombre de moles de THB présents dans le **THB**-PAAm estimé par UV.

n_{AAm} : le nombre de moles d'acrylamide présents dans le **THB**-PAAm calculé par l'équation (8).

m : la masse d'échantillon de **THB**-PAAm utilisée pour la mesure de l'UV.

M_{AAm} et M_{VTHB} : les masses moléculaires de l'acrylamide et de vinyle tétrahydroxybenzène, respectivement.

2.4.1.1. Greffage du HQ sur le PAA/PAAm

2.4.1.1.1. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] [BQ]/[AA]

Le nombre de moles d'hydroquinone dans le PAA modifié a été déterminé à partir du maximum d'absorption à 288 nm. Les conditions opératoires de la modification du PAA par le BQ sont données dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1: Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en BQ.

Rapport molaire [BQ]/[AA]	Masse du PAA (g)	Masse du BQ (g)	Masse d'AgNO ₃ (g)	Masse du K ₂ S ₂ O ₈ (g)
1	0,5	0,75	0,039	1,88
1,25	0,5	0,93	0,039	1,88
1,5	0,5	1,11	0,039	1,88

La variation de Ts du PAA par HQ en fonction du rapport molaire est résumée dans les tableaux 2.2 a et 2.2 b.

Tableau 2.2 a : Ts du PAA modifié par HQ en fonction du rapport molaire à t = 3h.

Rapport molaire [BQ]/[AA]	1	1,25	1,5
Absorbance	2,828	2,898	2,882
Concentration en HQ (× 10 ⁻⁴) (mol/L)	10,78	11,05	10,99
Ts (%)	29,62	30,57	30,36

Tableau 2.2b : Ts du PAA modifié par HQ en fonction du rapport molaire à t = 6h.

Rapport molaire [BQ]/[AA]	1	1,25	1,5
Absorbance	2,81	2,97	2,87
Concentration en HQ ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	10,73	11,33	10,95
Ts (%)	29,46	31,54	30,59

2.4.1.1.2. Effet du temps de réaction sur le Ts du PAA modifié par HQ pour un rapport molaire ([BQ]/[AA]=1,25)

Le tableau 2.3 englobe les absorbances UV, les différentes concentrations et les Ts du PAA modifié par HQ au cours du temps.

Tableau 2.3: Evolution de Ts du PAA modifié par HQ au cours du temps
[BQ]/[AA]=1,25.

Temps (h)	0,5	1	2	3	4	5	6
Absorbance	2,058	2,39	2,67	2,89	2,93	2,94	2,97
Concentration en HQ ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	7,85	9,11	10,20	11,05	11,20	11,32	11,33
Ts (%)	20,14	24,08	27,64	30,57	31,08	31,54	31,54

2.4.1.1.3. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] [BQ]/[AAm]

Le nombre de moles de l'hydroquinone dans le polyacrylamide modifié a été déterminé à partir du maximum d'absorption à 288 nm. Les conditions opératoires de la modification du PAAm par le BQ sont données dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4: Conditions de modification du PAAm à différents rapports molaires en BQ.

Rapport molaire [BQ]/[AAm]	Masse du PAAm (g)	Masse du BQ (g)	Masse d'AgNO ₃ (g)	Masse du (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g)
1	0,5	0,77	0,039	1,88
2	0,5	1,54	0,039	1,88
3	0,5	2,31	0,039	1,88
4	0,5	3,08	0,039	1,88
5	0,5	3,85	0,039	1,88
6	0,5	4,62	0,039	1,88

La variation de Ts du PAAm modifié en fonction du rapport molaire est résumée dans les tableaux 2.5a et 2.5b.

Tableau 2.5a : Ts du PAAm modifié par HQ en fonction du rapport molaire à t = 3h

Rapport molaire [BQ]/[AAm]	1	2	3	4	5	6
Absorbance	1,5	2,54	2,60	3,71	3,87	3,47
Concentration en HQ (× 10 ⁻⁴) (mol/L)	5,96	10,41	10,65	15,40	16,08	14,35
Ts (%)	10,29	22,25	22,87	36,47	38,65	33,23

Tableau 2.5 b : Ts du PAAm modifié par HQ en fonction du rapport molaire à t = 6 h.

Rapport molaire [BQ]/[AAM]	1	2	3	4	5	6
Absorbance	1,87	2,59	4,10	5,16	5,86	4,70
Concentration en HQ ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	7,56	10,62	17,04	21,54	24,55	19,59
Ts (%)	13,40	22,78	41,85	58,82	60,02	51,01

2.4.1.1.4. Effet du temps de réaction sur le Ts de PAAm pour un rapport molaire ([BQ]/[AAM]=5)

Le tableau 2.6 englobe les absorbances UV, les différentes concentrations et les Ts du PAAm modifié par HQ au cours du temps avec un rapport molaire [BQ]/[AAM]=5.

Tableau 2.6 : Evolution de Ts du PAAm modifié par HQ au cours du temps [BQ]/[AAM]=5.

Temps (h)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6
Absorbance	2,50	2,94	3,31	3,50	3,70	3,87	4,55	5,52	5,86
Concentration en HQ ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	10,22	12,09	13,69	14,48	15,33	16,08	18,97	23,07	24,55
Ts (%)	21,75	26,71	31,26	33,62	36,25	38,65	48,70	58,49	60,02

2.4.1.2. Greffage du THB sur le PAA / PAAm

Comme le tétrahydroxybenzène est un produit non commercialisé, nous avons synthétisé ce dernier par une réaction d'hydrogénation catalytique. La réaction d'hydrogénation et la caractérisation du THB, sont mentionnées dans le paragraphe (2.6). Pour le calcul des différents taux de substitution du THB dans le PAA/PAAm, nous avons eu recours à la courbe d'étalonnage du THB (Figure 2.2).

2.4.1.2.1. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère]
[DHBQ]/[AA]

Le nombre de moles du THB dans le polymère modifié a été déterminé à partir du maximum d'absorption à 288 nm. Les conditions opératoires de la modification du PAA par le DHBQ sont données par le tableau 2.7.

Tableau 2.7: Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en DHBQ.

Rapport molaire [DHBQ]/[AA]	Masse du PAA (g)	Masse du DHBQ (g)	Masse d'AgNO₃ (g)	Masse du K₂S₂O₈ (g)
0,25	0,5	0,24	0,039	1,88
0,5	0,5	0,48	0,039	1,88
0,75	0,5	0,72	0,039	1,88
1	0,5	0,97	0,039	1,88
1,25	0,5	1,21	0,039	1,88
1,5	0,5	1,45	0,039	1,88

La variation de Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire est résumée dans les tableaux 2.8 a et 2.8 b.

Tableau 2.8 a : Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire à 3h.

Rapport molaire [DHBQ]/[AA]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
Absorbance	0,22	0,34	2,12	4,45	5,58	5,38
Concentration en THB (×10⁻⁴) (mol/L)	3,10	4,67	29,11	60,95	76,44	73,59
Ts (%)	4,75	7,40	33,77	47,97	50,67	50,30

Tableau 2.8 b : Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire à 6h.

Rapport molaire [DHBQ]/[AA]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
Absorbance	0,155	0,361	2,60	4,84	6,05	5,38
Concentration en THB ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	2,12	4,93	35,59	66,21	82,87	73,67
Ts (%)	3,18	7,85	38,93	49,43	55,58	50,87

2.4.1.2.2. Effet de temps de réaction sur le Ts du PAA modifié par THB pour un rapport molaire [DHBQ]/[AA]=1,25

Le tableau 2.9 englobe les absorbances UV, les différentes concentrations et les Ts du PAA modifié par THB au cours du temps.

Tableau 2.9: Evolution de Ts du PAA modifié par THB au cours du temps ([DHBQ]/[AA]=1,25).

Temps (h)	0,5	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	6
Absorbance	5,27	5,31	5,39	5,51	5,58	5,71	5,87	6,03	6,04	6,05
Concentration en THB ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	72,09	72,64	73,78	75,48	76,44	78,16	80,35	82,51	82,62	82,87
Ts (%)	46,02	46,58	47,79	49,61	50,67	52,61	55,17	55,27	55,35	55,58

2.4.1.2.3. Effet du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère][DHBQ] / [AAm]

Les conditions opératoires de la modification du PAAm par le DHBQ sont données dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10: Conditions de modification du PAAm à différents rapports molaires [DHBQ]/[AAm].

Rapport molaire [DHBQ]/ [AAm]	Masse du PAAm (g)	Masse du DHBQ (g)	Masse d'AgNO ₃ (g)	Masse du (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g)
1	0,5	1,013	0,039	1,88
1,5	0,5	1,520	0,039	1,88
2	0,5	2,027	0,039	1,88
2,5	0,5	2,534	0,039	1,88
3	0,5	3,041	0,039	1,88

La variation de Ts du PAAm modifié par le THB en fonction du rapport molaire est résumée dans les tableaux 2.11a et 2.11b.

Tableau 2.11a : Ts du PAAm modifié par THB en fonction du rapport molaire à t = 3h.

Rapport molaire [DHBQ]/ [AAm]	1	1,50	2	2,5	3
Absorbance	1,60	2,42	5,88	7,90	7,03
Concentration en THB ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	21,11	31,62	75,98	101,78	90,65
Ts (%)	15,06	28,31	36,87	39,86	38,99

Tableau 2.11b : Ts du PAAm modifié par THB en fonction du rapport molaire à t= 6h.

Rapport molaire [DHBQ]/ [AAm]	1	1,50	2	2,5	3
Absorbance	1,82	3,05	8,012	9,12	7,24
Concentration en THB ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	23,91	39,22	103,21	117,47	93,37
Ts (%)	17,53	33,98	40,74	42,54	42,37

2.4.1.2.4. Effet du temps de la réaction sur le Ts de PAAm modifié par THB pour un rapport molaire $[DHBQ]/[AAM]=2,5$

Le tableau 2.12 englobe les absorbances UV, les différentes concentrations et les Ts du PAAm modifié au cours du temps.

Tableau 2.12 : Evolution de Ts du PAAm modifié par THB au cours du temps ($[DHBQ]/[AAM]= 2,5$).

Temps (h)	0,5	1	1,5	3	4	6
Absorbance	6,55	7,08	7,38	7,9	9,06	9,12
Concentration en THB ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	84,55	91,32	95,21	101,78	116,75	117,47
Ts (%)	30,32	33,87	36,02	39,86	42,13	42,54

2.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR du PAA, **HQ-PAA**, **THB-PAA**, PAAm, **HQ-PAAm** et du **THB-PAAm**, ont été enregistrés sur un appareil JASCO 4200. Des films minces ont été étalés sur des plaques en téflon ou en utilisant des pastilles en KBr. Les spectres des échantillons ont été obtenus à une résolution de 1 cm^{-1} et moyennant un balayage dans le domaine $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Tous les spectres sont de qualité acceptable.

2.4.3. Mesure de viscosité

Les viscosités du PAA et ses résines modifiées, ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre capillaire à niveau suspendu de type Ubbelohde, de marque SCHOTT GERATE (CT1650). La mesure de viscosité a été étudiée pour le PAA et ses résines modifiées, dans le dioxanne à une température de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ des polymères étudiés, a été déterminée à partir du tracé de la variation de la viscosité en fonction de la concentration.

2.4.4. Chromatographie à exclusion stérique (CES)

Les poids moléculaires moyens en masse (M_w) et en nombres (M_n) du PAAm et de ses résines modifiées ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique sur un ensemble DIONEX, série Ultimate 3000 (dégazeur, pompe, passeur d'échantillon), 4 colonnes Shodex OH-pack 30cm en série (803HQ, 804HQ, 806HQ, 807HQ), un réfractomètre différentiel OPTILABREX (Wyatt Tech) et un détecteur de diffusion de lumière multi angles DAWN HELEOSII (Wyatt Tech). L'éluant est une solution aqueuse constituée d'eau et d'une solution 0,1 M de nitrate de sodium (NaNO_3) avec un débit de 0,5 mL/ min. Le volume injecté est de 0,1 mL à partir d'une concentration de 2 à 3 g/mL de chaque solution de polymère.

2.4.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'analyse des échantillons a été effectuée par un spectromètre Bruker 400MHz. Une quantité de 60 mg du polymère, a été solubilisée dans du méthanol deutéré pour le PAA, **THB**-PAA et **HQ**-PAA. La même quantité a été solubilisée dans l'eau deutérée pour le PAAm, **THB**-PAAm et **HQ**-PAAm.

2.4.6. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

L'analyse thermique des échantillons par DSC, a été effectuée sur un appareil NETZSCH DSC 204 F1, muni d'un module électronique de refroidissement à l'azote liquide. Le double calibrage (température et enthalpie) a été effectué avec l'indium et une capsule d'aluminium vide a été utilisée comme référence.

Les échantillons des différents polymères de masses comprises entre 5 et 10 mg ont été chauffés sous un débit d'azote de 2 mL /min jusqu'à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min puis refroidi à l'aide de l'azote liquide jusqu'à 25 °C. Les valeurs des températures de transition vitreuse (T_g) ont été estimées au cours du deuxième chauffage avec une vitesse de chauffe de 5° C/min jusqu'à 250 °C et déterminées selon la méthode des tangentes.

2.4.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été enregistrée sur un appareil NETZSCH TG 209 F3, pour le PAA et ses polymères modifiés. Les masses de ces derniers étaient comprises entre 5,5 et 7 mg. La mesure a été effectuée, dans la gamme de 20 à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min à un débit d'azote de 2 mL/min.

L'analyse thermogravimétrique a été enregistrée sur un appareil TGAQ500 couplée avec FTIR, pour le PAAm et ses résines modifiées. Les masses des échantillons étaient comprises entre 2,5 et 10 mg. La mesure a été effectuée dans la gamme de 20 à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min à un débit d'azote de 25 mL/min.

2.4.8. Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des polymères étudiés a été investie par un microscope électronique à balayage (MEB) JOEL JSM-6700F. Ce dernier est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) fonctionnant à une accélération de tension de 200 kV.

2.4.9. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des polymères étudiés, ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 (rayonnement $K\alpha$, $2\theta = 0,154$ nm, 40 k, 100 mA). Les expériences ont été effectuées directement sur les échantillons polymères finement découpés, dans la gamme de 2θ de 5° à 90° à la vitesse de balayage de 0,02°/s.

2.5. Protocole de réticulation des polymères

Les conditions de la décarboxylation oxydative décrite par Minisci [22] ont été appliquées pour le PAA, le **HQ**-PAA le **THB**-PAA, le PAAm, le **HQ**-PAAm et le **THB**-PAA, pour obtenir des polymères réticulés.

2.5.1. PAA et ses résines modifiées

2.5.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 5 g du PAA/**HQ**-PAA/**THB**-PAA, solubilisé dans 100 mL d'eau distillée, on ajoute à ce mélange 0,39 g ($2,3 \times 10^{-3}$ mole) de nitrate d'argent, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL. Le mélange est porté à une température de 70-80 °C, sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate de potassium 1,88 g ($6,96 \times 10^{-3}$ mole) goutte à goutte durant la réaction. Au bout d'une heure de réaction, le polymère se précipite au fond du ballon et il est récupéré par une simple filtration, ensuite lavé à l'eau distillée plusieurs fois et séché à 45 °C pendant 4 jours.

2.5.1.2. Test de solubilité

Une quantité de 0,1g a été prise de chaque polymère et mise dans un tube à essai, ensuite une quantité de 5 mL d'eau distillée a été versée dans chaque tube à essai pour suivre le comportement de ces polymères vis-à-vis de l'eau après la réaction de réticulation. En parallèle, la même procédure a été effectuée pour les échantillons polymères en variant la température de l'ambiante jusqu'à 60 °C. Le test de solubilité a montré que les polymères sont insolubles vis-à-vis de l'eau à chaud qu'à froid.

2.5.2. PAAM et ses résines modifiées

Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 5g du PAAM/**HQ**-PAAM/**THB**-PAAM, solubilisé dans 100 mL d'eau distillée, on ajoute à ce mélange 0,39 g ($2,3 \times 10^{-3}$ mole) de nitrate d'argent, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL. Le mélange est porté à une température de 70-80 °C sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate d'ammonium 1,88 g ($8,24 \times 10^{-3}$ mole) goutte à goutte durant la réaction. Au cours de la réaction le polymère se précipite au fond du ballon et il est récupéré par une simple filtration ensuite lavé à l'eau et séché à 45 °C pendant 4 jours.

Le test de solubilité a montré que les polymères sont insolubles.

2.6. Synthèse et caractérisation du tétrahydroxybenzène

Le 2,5 dihydroxy 1,4-benzoquinone est fourni par Aldrich, ce dernier a été utilisé sans purification au préalable. Le tétrahydroxybenzène a été préparé par hydrogénation catalytique du DHBQ, en utilisant le palladium charbon (Pd-c) comme catalyseur [182,183], comme suit :

2.6.1. Synthèse du tétrahydroxybenzène

3 g de 2,5 dihydroxy 1,4-benzoquinone ont été solubilisées dans 40 mL d'éthanol, en ajoutant, 1 g de palladium charbon (Pd-c) comme catalyseur, le mélange est transféré dans un erlenmeyer en pyrex, ce dernier est placé dans le montage d'hydrogénation catalytique. A ce moment, on déclenche l'agitation magnétique et on ouvre le robinet de la bouteille de l'hydrogène. Au cours du premier temps de la réaction, nous avons remarqué un changement de la couleur du mélange réactionnel du jaune-brun vers le brun foncé-noir. Le montage réactionnel est soumis à la pression atmosphérique pendant 24 h. Le catalyseur est récupéré par filtration et le produit par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif

BUCHI 480. Après recristallisation du produit dans le méthanol, des cristaux brillants de couleur marron (masse = 1,06 g) sont obtenus.

2.6.2. Caractérisation du tétrahydroxybenzène

La température de fusion du THB a été mesurée, par un appareil de mesure de point de fusion de marque Buchi B-545. Le spectre UV du THB a été enregistré sur un UV-visible de marque JASCO. Cependant, celui du FTIR a été enregistré sur un appareil JASCO 4200. Le spectre $^1\text{H-RMN}$ a été obtenu à l'aide d'un spectromètre Bruker 300 MHz, en solubilisant 60 mg du THB dans du méthanol deutéré.

2.7. Oxydation des polymères modifiés

Dans le but de confirmer le greffage des entités hydroxybenzènes dans le PAA/PAAm, le protocole d'oxydation décrit dans la littérature [184] a été suivi pour l'oxydation des groupements hydroxyles greffés dans les résines synthétisées. Les différents produits chimiques utilisés dans cette partie du travail sont fournis par Fluka, Prolabo et Panreac. Les produits sont utilisés sans purification au préalable.

2.7.1. Modes opératoires

2.7.1.1. Préparation du chrome (VI)/ SiO_2

Une quantité de 4 g d'ammonium dichromate a été solubilisée dans une solution méthanol/ eau (50/1), à la température de 50°C , une quantité de 20 g de dioxyde de silice (gel de silice) est ajoutée doucement tout en maintenant le chauffage et l'agitation durant 15 min. Le solvant a été évaporé afin d'obtenir le précipité, ce dernier a été séché à l'étuve sous vide à la température de 55°C pendant 10 h. Le produit final est une poudre de couleur orange et de masse de 24 g.

2.7.1.2. Mode opératoire d'oxydation de l'hydroquinone/ tétrahydroxybenzène par le chrome (VI)/ SiO₂

Dans un bêcher, on introduit 0,11 g d'hydroquinone/tétrahydroxybenzène dans 10 mL de dichlorométhane et 2,07g du chrome (VI)/SiO₂. Le mélange est soumis à une agitation pendant 10 min. Après filtration, le solvant est évaporé et le produit est obtenu sous forme d'une poudre de couleur vert d'olive.

2.7.1.3. Mode opératoire d'oxydation des polymères modifiés par le chrome (VI)/ SiO₂

Dans un Erlenmeyer, on introduit 0,11g du polymère modifié (**HQ**-PAA, **THB**-PAA, **HQ**-PAAm ou le **THB**-PAAm) dans 10 mL de dichlorométhane et 2,07g du chrome (VI)/SiO₂. Le mélange est soumis à une agitation pendant 48 h. Après filtration, le solvant est évaporé et le résidu obtenu est une résine de couleur marron.

2.7.2. Caractérisation des produits d'oxydation

Les produits d'oxydations ont été caractérisés par leur solubilité dans le dichlorométhane et par la technique UV- visible en utilisant un appareil de marque JASCO.

2.8. Propriétés acido-basiques des polymères étudiés

2.8.1. Conditions opératoires

Les titrages pH-métriques ont été réalisés dans une cellule thermostatée à 25 °C, en milieu du NaNO₃ avec NaOH de titre connu (0,1N). Le volume total à titrer est de 50 mL et contient:

- 20 mL d'une solution de polymère (1g/L),
- 5 mL d'une solution du NaNO₃ d'un titre choisi pour avoir une concentration finale dans la cellule de l'ordre de 10⁻² M,
- 20 mL d'une solution de cuivre de concentration 50 mg/L,
- 5 mL d'eau distillée.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Jenway avec une électrode de type VWRI 662-1759, initialement calibré à l'aide de deux solutions tampons (pH = 4; pH = 7) avant chaque titrage.

2.8.1.1. Mode opératoire

D'abord les solutions polymères sont titrées par une solution du NaOH (0,1N). Le titrage est amorcé lorsque la température est stabilisée à $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. La solution polymère est placée à l'intérieur de la cellule thermostatique menue par une agitation de 300 t/min et la valeur de pH est prise à l'équilibre qui se réalise dans notre cas pendant quelques secondes. En deuxième lieu, les solutions polymères sont titrées en ajoutant 20 mL d'une solution de cuivre de concentration 50 mg/L. L'influence de la force ionique du milieu a été prise en considération, en ajoutant 5 mL de solution du NaNO_3 (0,1 M). Pour les polymères modifiés, nous avons travaillé avec les rapports $[\text{BQ}]/[\text{AA}]=1,25$, $[\text{DHBQ}]/[\text{AA}]=1,25$, $[\text{BQ}]/[\text{AAm}]=5$ et $[\text{DHBQ}]/[\text{AAm}]=2,5$ pour le **HQ-PAA**, **THB-PAA**, **HQ-PAAm** et **THB-PAAm** respectivement.

2.9. Adsorption des métaux lourds par les polymères

2.9.1. Préparation des échantillons des polymères

Les polymères sont coupés de façon à avoir des morceaux qui pèsent 0,1g en évitant la forme granulaire pour ne pas avoir des difficultés lors des prélèvements durant les opérations d'adsorption. Des expériences d'adsorption pour le PAAm ont été effectuées, pour voir l'effet de la granulométrie sur l'adsorption et il a été constaté que la granulométrie n'influe pratiquement pas sur la quantité adsorbée.

2.9.2. Adsorption des métaux lourds

La première partie du travail a été effectuée dans le laboratoire analytique du centre de recherche et de développement de Blida, en étudiant l'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique. La deuxième partie concernant le PAAm et ses polymères modifiés a été effectuée dans le laboratoire de reconnaissance et procédés de séparation moléculaire à Strasbourg en utilisant une torche à plasma.

2.9.2.1. Cas de PAA et ses polymères modifiés

Les différents produits chimiques utilisés dans cette partie du travail sont de qualité analytique et qui sont fournis par Aldrich, Fluka, Prolabo ou Panreac. Les solutions de cuivre, plomb et cadmium sont préparées par dilution de la solution mère, qui est de 3,83, 1,60 et 2,77 g du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et de nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans 1 L d'eau distillée, respectivement. Toutes les solutions sont

conservées à l'abri de la lumière. Le pH de chacune des solutions est ajusté par une solution de 0,1 N de HCl ou bien 0,1 N de NaOH à l'aide d'un pH mètre de marque Jenway muni d'une électrode de type VWRI 662-1759, initialement calibré à l'aide de deux solutions tampons (pH = 4; pH =7). Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 5,4. Toutes les expériences d'adsorption/désorption sont effectuées à 30°C et sous agitation de 300 (tours /min).

Le cuivre, le plomb et le cadmium en solution sont dosés par un spectromètre d'absorption atomique de flamme de marque Buck Scientifique modèle 210 VGP, équipé par une lampe de deutérium et un brûleur de 10 cm de longueur. Le spectromètre est alimenté par une installation air-acétylène. Le dosage des éléments est effectués à l'aide des lampes à cathode creuse, de marque Buck Scientifique. Les conditions instrumentales sont prises à partir des manuels instrumentaux.

2.9.2.2. Cas du PAAm et ses polymères modifiés

Les différents produits chimiques utilisés dans cette partie du travail sont fournis par Fluka, Prolabo ou Merck. Ils sont tous de qualité analytique. Les solutions de cuivre, plomb et cadmium sont préparées par dilution de la solution mère par solubilisation de 3,83, 1,60 et 2,77 g du nitrate de cuivre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, nitrate de plomb $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ et de nitrate de cadmium $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans 1 L d'eau ultra pure, respectivement. Toutes les solutions sont conservées à l'abri de la lumière. Le pH de chacune des solutions est ajusté par une solution 0,2 N de NaOH ou bien de 0,1 N de HCl à l'aide d'un pH mètre de marque JENCO initialement calibré à l'aide de deux solutions tampons (pH = 4; pH = 7). Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 5,4. Toutes les expériences d'adsorption /désorption sont effectuées à 25°C et sous agitation de 600 (tours /min). Le cuivre, le plomb et le cadmium en solution sont dosés par une torche à plasma de marque Varian 720-ES. Le plasma est alimenté par un débit d'argon de 15L/min et une puissance du générateur de 1,2 kW. Les conditions instrumentales sont prises à partir des manuels instrumentaux.

La quantité des ions adsorbés par unité de polymère est calculée à l'aide de la relation suivante [185] :

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / m \quad (9)$$

Avec

Q : la quantité de cuivre adsorbée par unité de polymère en mg/g ; C_0 : la concentration initiale de cuivre dans la phase aqueuse en mg/L ; C_e : la concentration à l'équilibre de cuivre dans la phase aqueuse en mg/L ; V : volume de la phase aqueuse en L ; m : la quantité du polymère en g.

2.9.3. Désorption des polymères

La désorption des polymères a été effectuée dans un milieu d'acide nitrique de (50 mL ; 0,1 N) à 30 °C pour le PAA et ses polymères modifiés et à 25 °C pour le PAAM et ses polymères modifiés. Une masse de polymère égale à 0,2 g a été utilisée pour la désorption pendant 180 min pour le PAA et ses polymères modifiés et à 120 min pour le PAAM et ses polymères modifiés. Le processus de régénération a été répété pour trois cycles successifs. Le rapport de désorption (R) a été calculé par la relation suivante [186]:

$$R\% = \frac{\text{La quantité des ions de cuivre désorbée dans la solution (mg)}}{\text{La quantité des ions de cuivre adsorbée par le polymère (mg)}} \times 100 \quad (10)$$

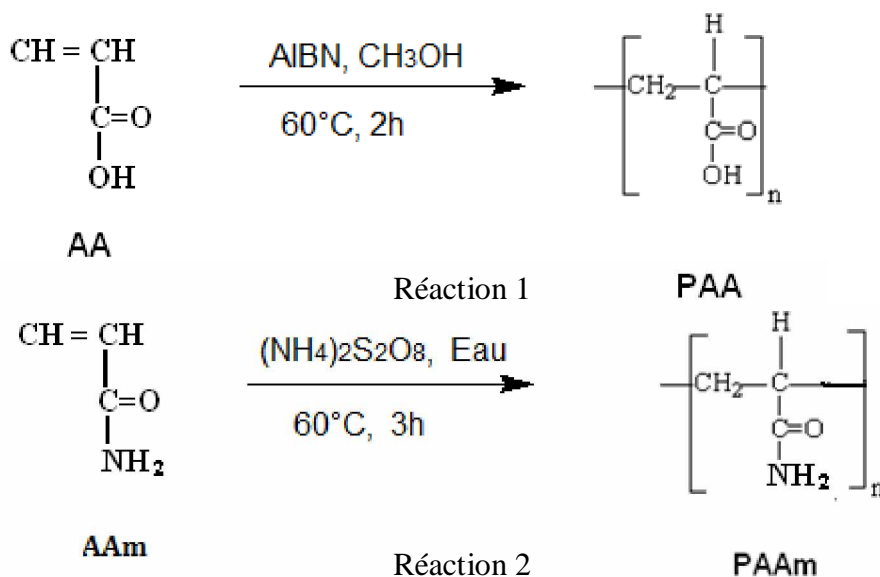
CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

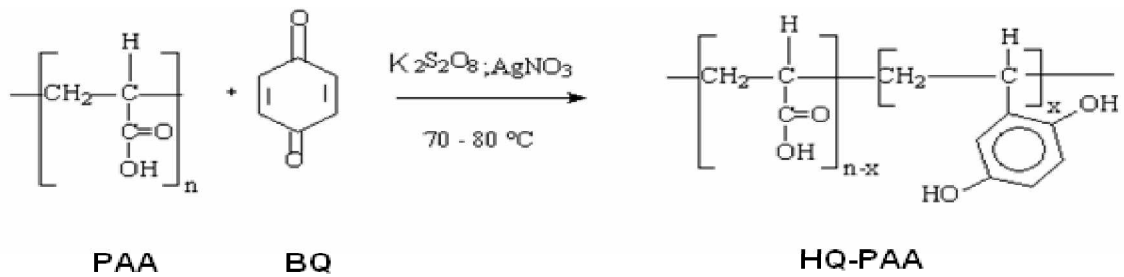
3.1. Modification chimique de l'acide polyacrylique et du polyacrylamide

Cette partie du travail a été consacrée à la modification chimique de l'acide polyacrylique (PAA) et du polyacrylamide (PAAm) en étudiant la faisabilité de l'alkylation homolytique de Minisci [22]. La réaction d'alkylation a été appliquée afin de greffer l'hydroquinone (**HQ**) ou le tétrahydroxybenzène (**THB**) sur la matrice du polymère à partir des produits de base à savoir le 1,4-benzoquinone (**BQ**) ou bien le 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (**DHBQ**).

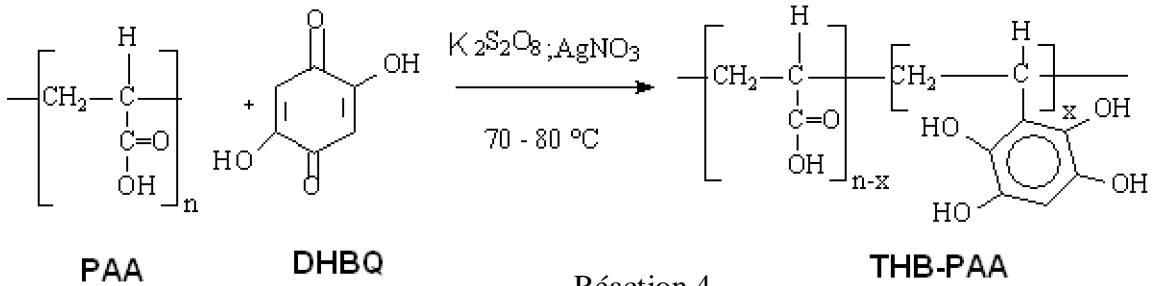
Le PAA et le PAAm ont été synthétisés par une polymérisation radicalaire conventionnelle de l'acide acrylique (AA) et de l'acrylamide (AAm), respectivement, comme illustrée par les réactions 1 et 2.



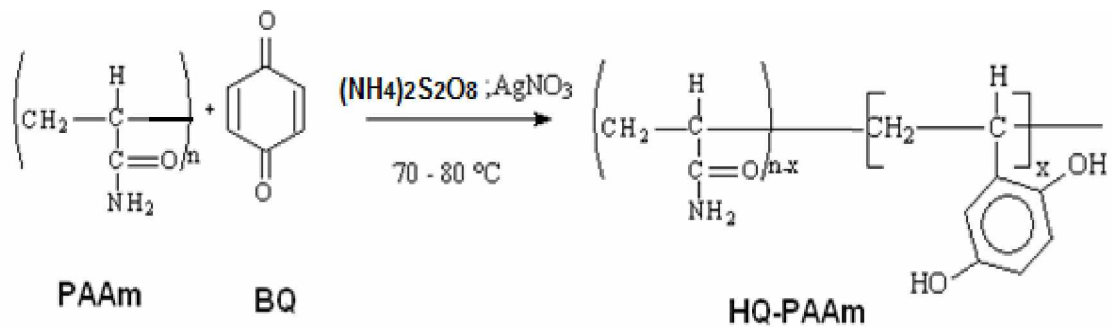
Quatre modifications chimiques ont été étudiées (Réactions 3-6): deux modifications par le 1,4-benzoquinone pour obtenir le **HQ**-PAA et le **HQ**-PAAm et deux autres modifications par le 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone pour obtenir le **THB**-PAA et le **THB**-PAAm. Les réactions ci-dessous décrivent le processus de modification chimique.



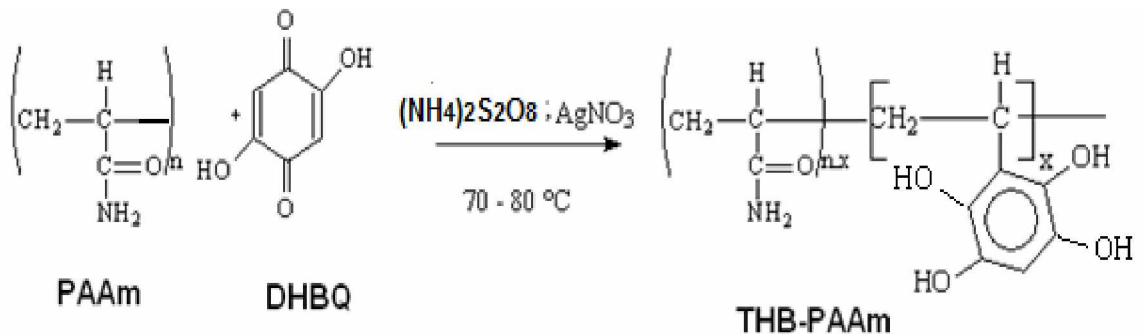
Réaction 3



Réaction 4



Réaction 5



Réaction 6

Le PAA modifié a montré la même tendance de solubilité que le polymère original ; le **HQ-PAA** et **THB-PAA** ont été solubles dans les solvants polaires tels que l'eau, le méthanol, le dioxane, le tétrahydrofurane et le diméthylformamide et insoluble dans les solvants organiques non polaires comme le chloroforme, le dichlorométhane, le cyclohexane et le benzène. Cependant le **HQ-PAAm** et le **THB-PAAm** ont été solubles uniquement dans l'eau comme le PAAm.

Le mécanisme proposé de telles modifications chimiques est illustré par le schéma 1. Le système $K_2S_2O_8 / AgNO_3$, induit la formation d'un radical polymère PAA^\bullet . Ayant un emplacement électron-riche et se comportant comme un alkyl nucléophile. Le dernier radical pourrait facilement attaquer le BQ ou le DHBQ, considéré comme étant une espèce déficitaire en électrons. Par le biais de ce mécanisme, Minisci a pu alkyler homolytiquement la pyridine, la benzoquinone et leurs dérivés, en mettant en évidence l'attaque préférentielle de l'atome de carbone du composé de benzoquinone par le radical alkyl nucléophile [171,187-189].

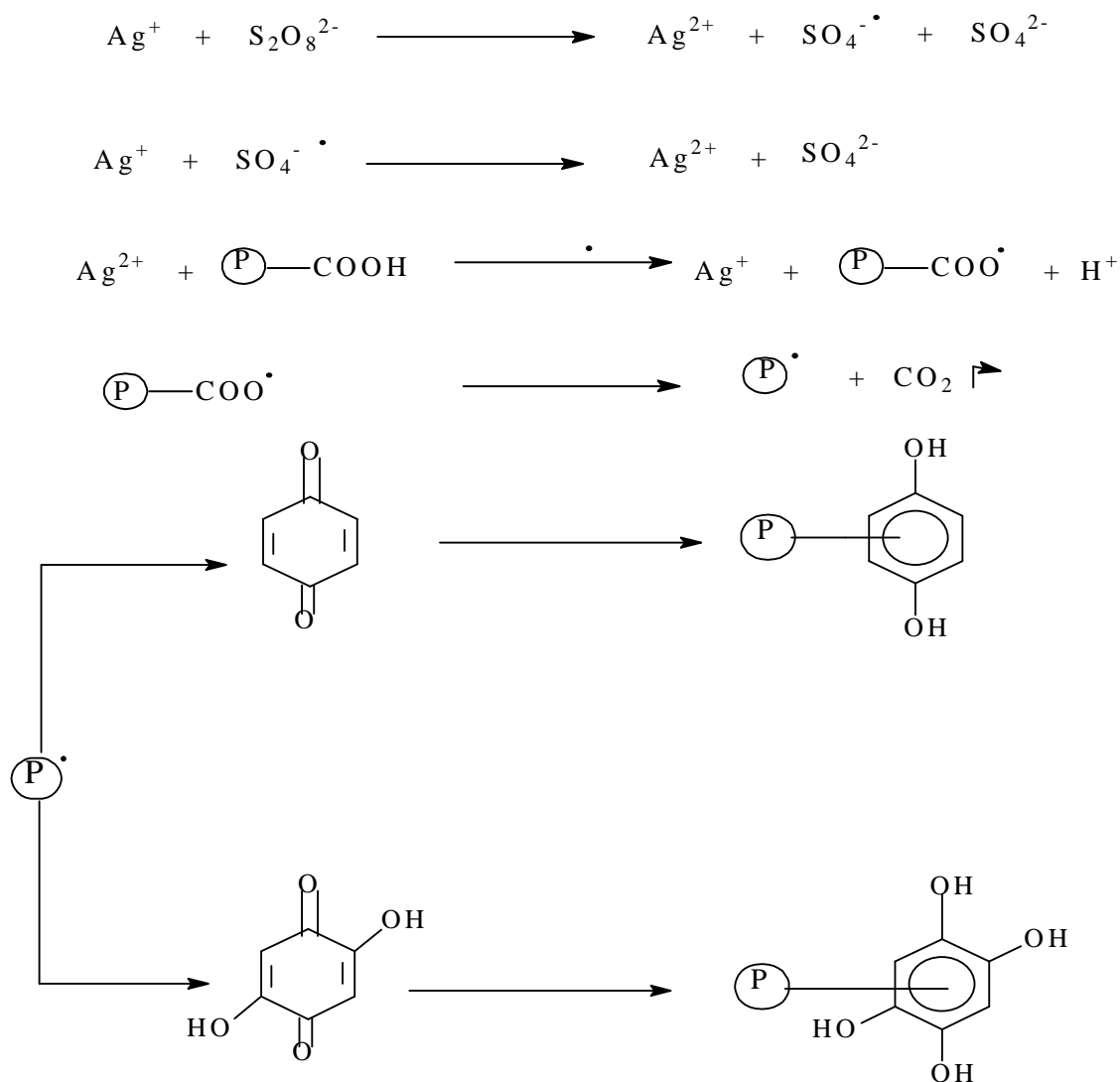


Schéma1 : Greffage du HQ/THB sur le PAA [188].

Le mécanisme proposé pour la modification chimique du PAAm par le BQ/DHBQ est représenté par le schéma 2. Dans ce mécanisme, il est proposé que le PAAm ait subi l'hydrolyse des groupements amides en appliquant les conditions de décarbxylation de

Minisci, pour donner naissance à des groupements carboxyliques. Il convient de rappeler que l'acétamide, le benzamide et le butyramide peuvent être convertis en leurs acides carboxyliques correspondants par une hydrolyse enzymatique [190]. Cependant, le système $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$ induit la formation d'un radical polymère PAAm par décarboxylation oxydative. Étant un site riche en électrons et se comportant comme un groupement alkyl nucléophile, le radical réagit facilement avec le composé benzoquinone, considéré comme étant une espèce déficitaire en électrons, et ce, selon le mécanisme avancé ci-dessus par Minisci.

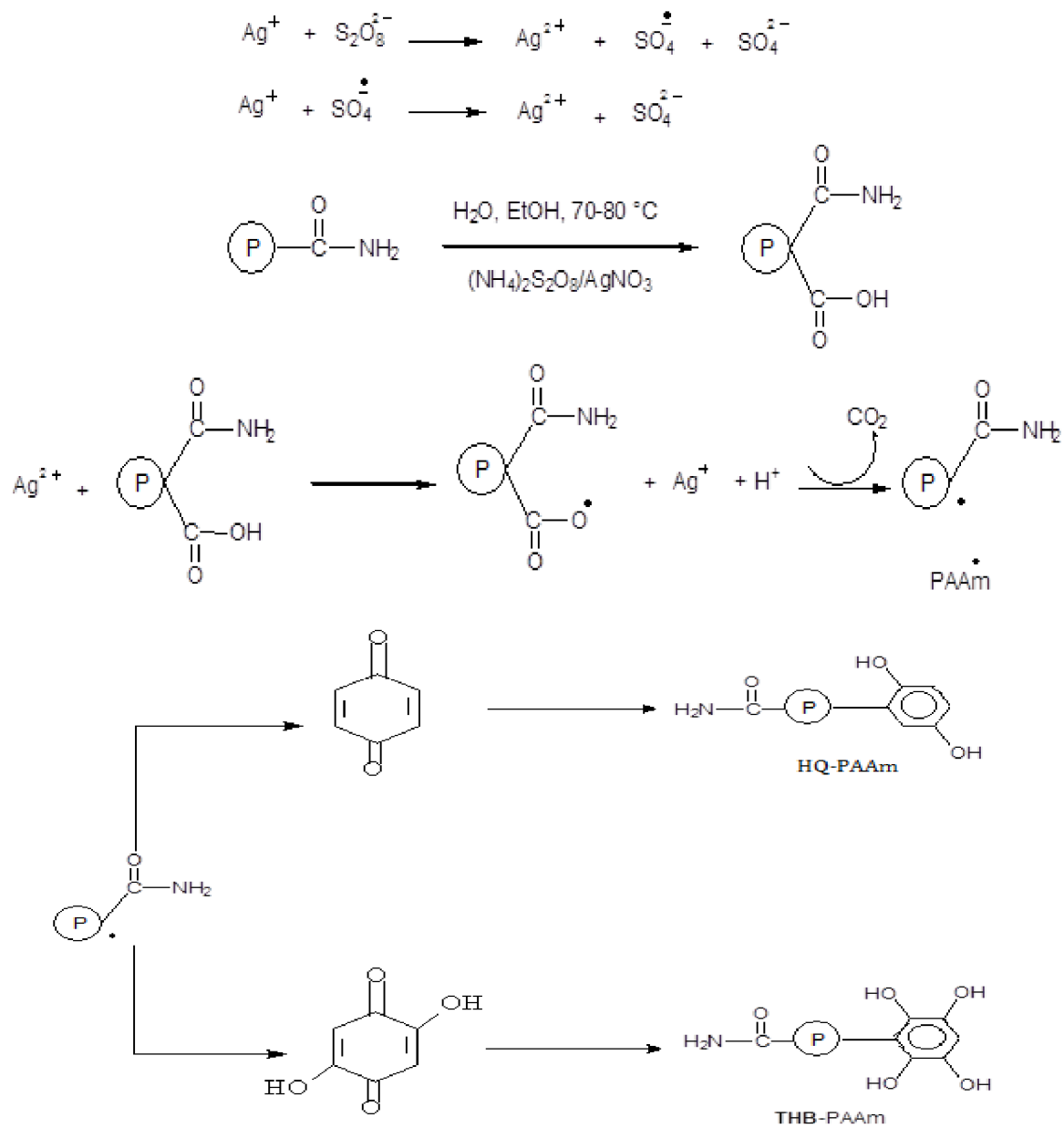


Schéma 2 : Greffage du HQ/THB sur le PAAm.

3.2. Caractérisation des polymères modifiés

3.2.1. Etude par la spectroscopie UV-visible

3.2.1.1. Polymères modifiés par le 1,4-benzoquinone

Les spectres UV obtenus et mesurés dans l'eau bidistillée du **HQ-PAA/HQ-PAAm** sont représentés par les (Figure 3.1/ 3.2). Ces dernières montrent deux bandes à $\lambda_{\max} = 200$ nm et $\lambda_{\max} = 288$ nm correspondant respectivement à l'absorption du PAA/PAAm et la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'HQ. La présence de cette dernière bande prouve que la réaction a eu lieu, la réaction de Minisci, nous a permis de changer la structure chimique initiale du polymère ainsi que la réduction des fonctions cétones de la molécule benzoquinone en groupements hydroxyles, donnant ainsi de l'hydroquinone.

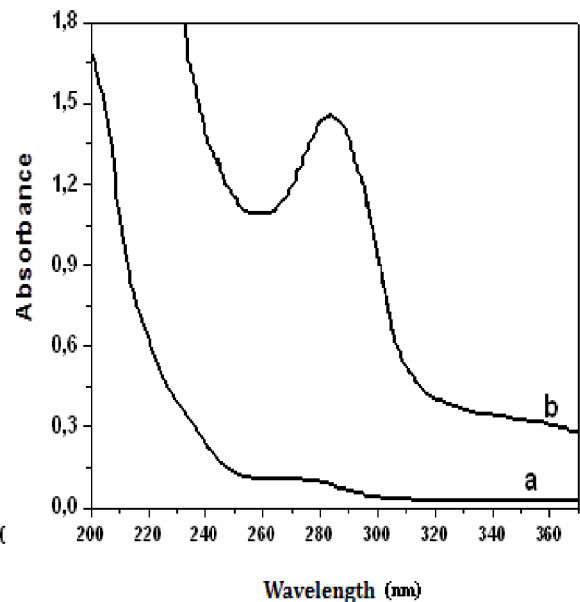
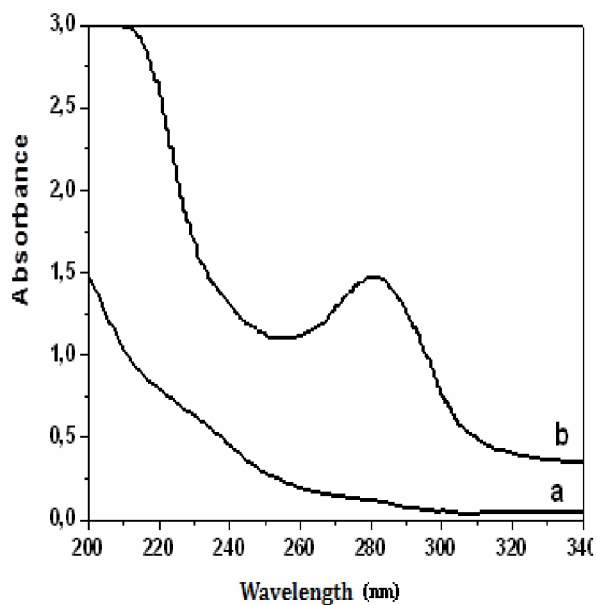


Figure 3.1 : Spectres UV, a : PAA ; b : **HQ-PAA** ([BQ]/[AA]=1,25 ; 3h). **Figure 3.2 :** Spectres UV, a : PAAm ; b : **HQ-PAAm** ([BQ]/[AAm]=5; 3h).

3.2.1.1.1. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] [BQ]/[AA]

L'effet du rapport molaire [BQ]/[AA] sur le taux de substitution (Ts) pour la modification du PAA a été envisagé à 70-80 °C en étudiant deux temps de réaction, 3 et à 6 h. Le Ts a été estimé par l'absorbance UV en utilisant la courbe d'étalonnage présentée par la (Figure 2.1).

Pour optimiser le Ts, nous avons effectué des réactions de modification à différents rapports molaires $[BQ]/[AA]$ (les conditions opératoires sont données dans le tableau 2.1). Le rapport molaire $[BQ]/[AA]$ varie de 1 à 1,5. Les tableaux (2.2a ; 2.2b) et la figure 3.3 montrent qu'un taux maximum en HQ est obtenu pour un rapport molaire de 1,25 ; un Ts de 30,57 % pour un temps de réaction de 3 h et de 31,54% pour un temps de 6 h. On remarque que la prolongation du temps de réaction de 3 à 6 h n'a pas amélioré le taux de substitution de manière significative.

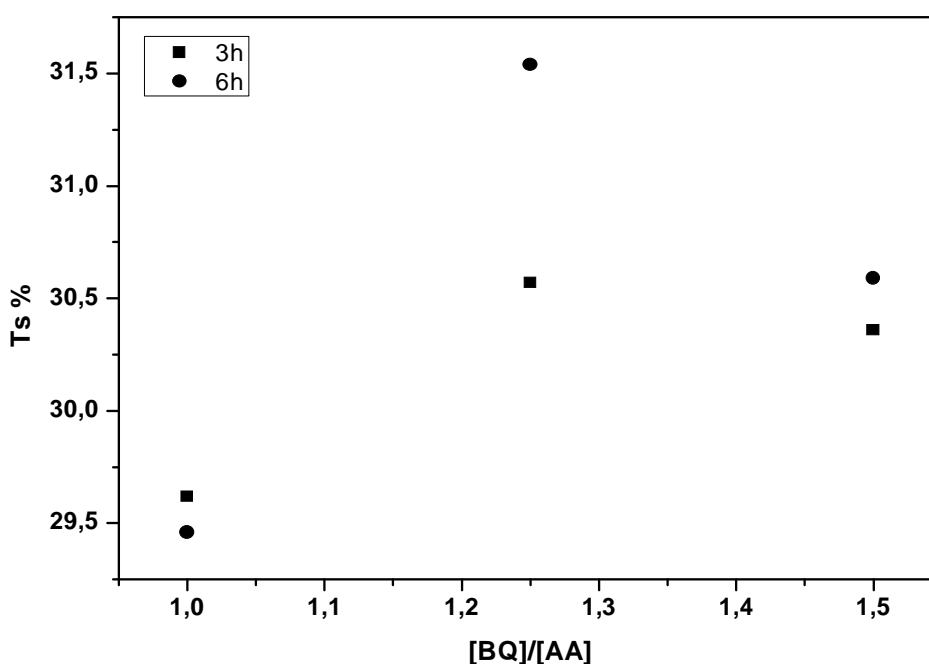


Figure 3.3 : Ts du **HQ**-PAA en fonction du rapport molaire.

3.2.1.1.2. Effet du temps de la réaction sur le taux de substitution d' HQ sur la matrice PAA

L'effet du temps de la réaction sur le Ts du PAA pour un rapport $[BQ]/[AA] = 1,25$, est représenté par la figure 3.4. La figure 3.5 représente les spectres UV du **HQ**-PAA en fonction du temps. Le suivi de la réaction de modification en fonction du temps a montré que l'allure de la courbe est constituée de deux zones, le Ts croît jusqu' aux temps de 3 h au-delà duquel, il reste pratiquement constant. Un maximum de substitution est observé aux alentours de 5h.

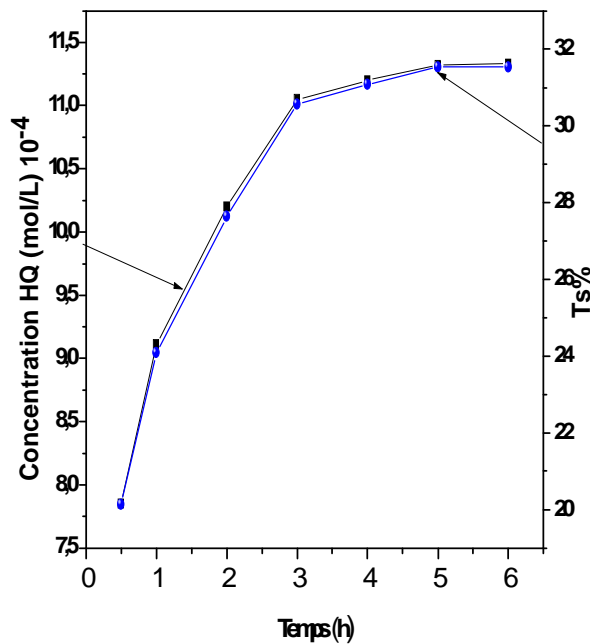


Figure 3.4: Variation de Ts du HQ-PAA en fonction du temps $[BQ]/[AA]=1,25$

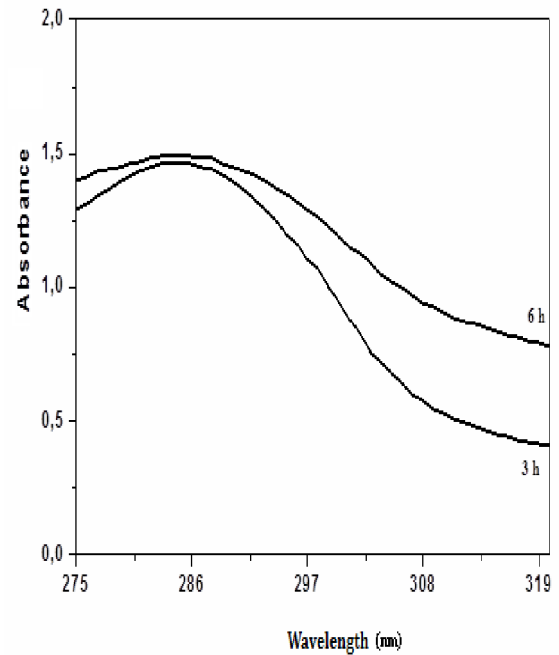


Figure 3.5: Spectres UV du HQ-PAA $[BQ]/[AA]=1,25$ à différents temps.

3.2.1.1.3. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] $[BQ]/[AAm]$

Pour optimiser le Ts, nous avons effectué plusieurs réactions de modification à différents rapport molaire en BQ (les conditions opératoires sont données dans le tableau 2.4). Le rapport molaire $[BQ]/[AAm]$ varie de 1 à 6. Les tableaux (2.5a ; 2.5b) et la figure 3.6 montrent qu'un taux maximum en HQ est obtenu avec un rapport molaire $[BQ]/[AAm]=5$, un Ts de 38,65 % est obtenu pour un temps de réaction de 3h, de 60,02% pour un temps de 6h. En outre, la prolongation du temps de réaction de 3 à 6 h a amélioré considérablement le taux de substitution (38-60 %).

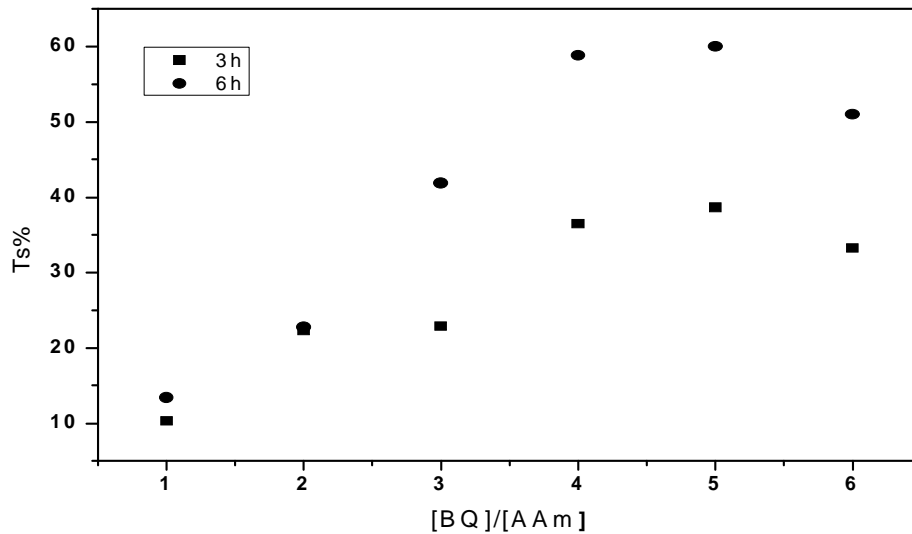


Figure 3.6 : Ts du HQ-PAAm en fonction du rapport molaire.

3.2.1.1.4. Effet du temps de la réaction sur le taux de substitution de HQ sur la matrice PAAm

L'effet du temps de réaction sur le Ts du PAAm pour un rapport de $[BQ]/[AAM]=5$, est représenté par la figure 3.7. La figure 3.8 représente les spectres UV du HQ-PAAm en fonction du temps. Le suivi de la réaction en fonction du temps a montré que le Ts augmente considérablement surtout pour le palier 4 à 5h. Un maximum de substitution est observé aux alentours de 5h.

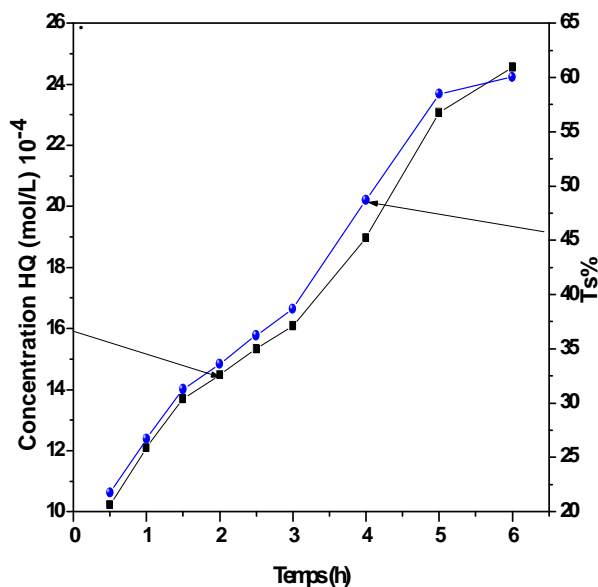


Figure 3.7: Variation de Ts du HQ-PAAm en fonction du temps ($[BQ]/[AAM]=5$)

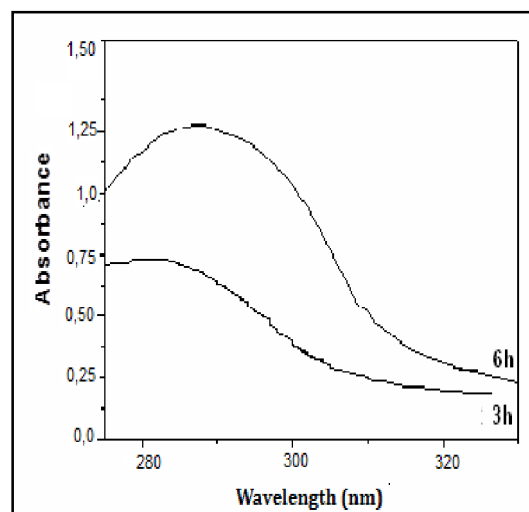


Figure 3.8 : Spectres UV du HQ-PAA à différents temps ($[BQ]/[AAM]=5$).

3.2.1.2. Polymères modifiés par le 2,5-dihydroxy 1,4-benzoquinone

Les spectres UV obtenus et mesurés dans l'eau bidistillée du **THB-PAA/THB-PAAm** sont représentés par les (Figure 3.9/ 3.10). Ces dernières montrent deux bandes à $\lambda_{\max} = 200$ nm et $\lambda_{\max} = 288$ nm correspondant respectivement à l'absorption du PAA/PAAm et à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du THB.

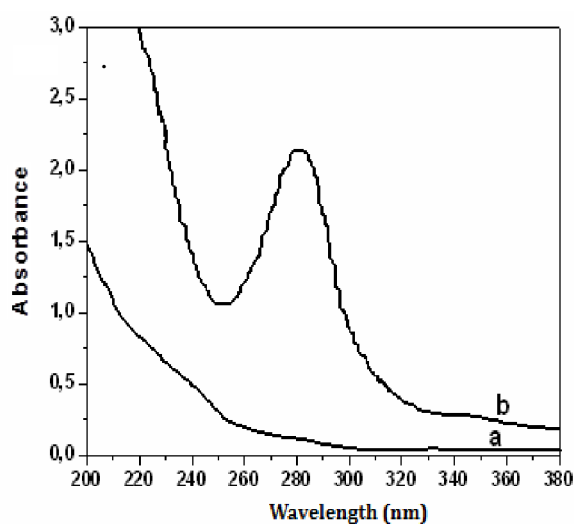


Figure 3.9: Spectres UV, a : PAA ;

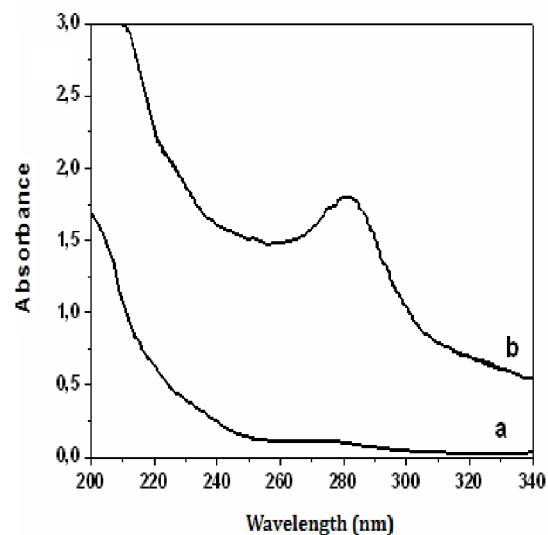


Figure 3.10: Spectres UV, a : PAAm ;

b : **THB-PAA** ([DHBQ]/[AA]=1,25 ;3h). b : **THB-PAAm** ([DHBQ]/[AAm]= 2,5; 3h).

3.2.1.2.1. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] [DHBQ]/[AA]

L'effet du rapport molaire [DHBQ]/[AA] sur le taux de substitution (Ts) pour la modification du PAA a été envisagé à 70-80 °C en étudiant deux temps de réaction, 3 et à 6 h. Le Ts a été estimé par l'absorbance UV en utilisant la courbe d'étalonnage présentée par la (Figure 2.2).

Pour optimiser le Ts, nous avons effectué des réactions de modification à différents rapports molaires [DHBQ]/[AA] (les conditions opératoires sont données dans le tableau 2.7). Le rapport molaire [BQ]/[AA] varie de 0,25 à 1,5. Les tableaux (2.8a ; 2.8b) et la figure 3.11 montrent qu'un taux maximum en THB est obtenu pour un rapport molaire de 1,25 ; un Ts de 50,67 % pour un temps de réaction de 3 h et de 55,58% pour un temps de 6 h. Le Ts augmente avec l'augmentation du rapport [DHBQ]/ [AA] et des taux élevés de substitution (48-50%) ont été trouvés avec un rapport supérieur à 1.

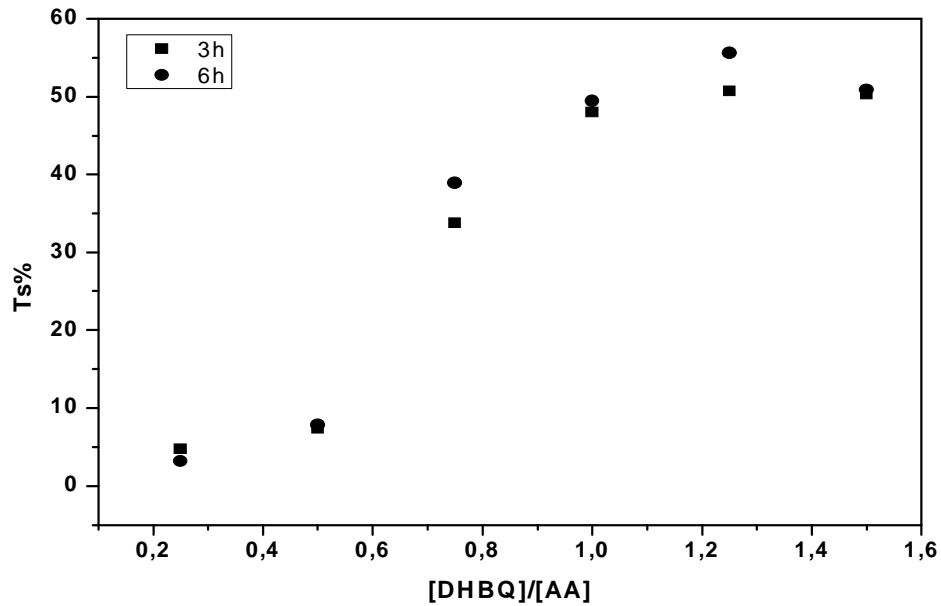


Figure 3.11 : Ts du **THB**-PAA en fonction du rapport molaire.

3.2.1.2.2. Effet du temps de réaction pour le taux de substitution de THB sur la matrice PAA

L'effet du temps de réaction sur le Ts du PAA pour le rapport de $[DHBQ]/[AA]=1,25$, est représenté par la figure 3.12. La figure 3.13 représente les spectres UV du **THB**-PAA en fonction du temps. Le suivi de la réaction nous a permis de remarquer que le Ts du greffant augmente au cours du temps, cette augmentation se stabilise au tour de la valeur 4,5 h. Un maximum de substitution est observé aux alentours de 4,5 h.

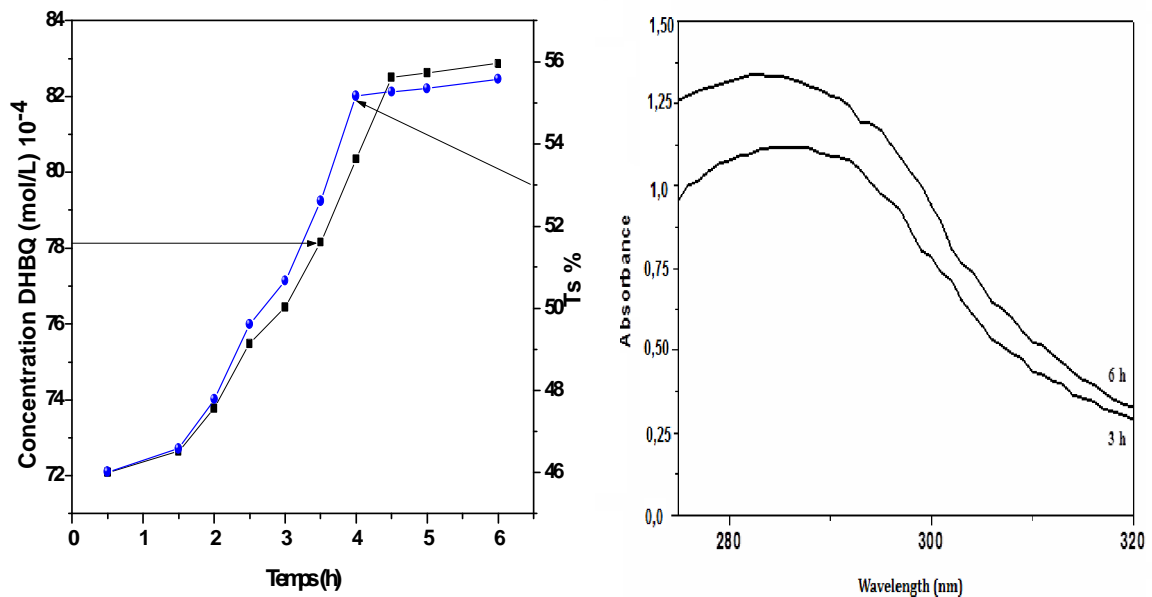


Figure 3.12 : Evolution de Ts du **THB**-PAA en fonction du temps ($[DHBQ]/[AA]= 1,25$) **Figure 3.13** : Spectres UV du **THB**-PAA ($[DHBQ]/[AA]= 1,25$) à différents temps.

3.2.1.2.3. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] [DHBQ]/[AAm]

Pour optimiser le Ts, nous avons effectué des réactions de modification à différents rapports molaires [DHBQ]/[AAm] (les conditions opératoires sont données dans le tableau 2.10). Le rapport molaire [DHBQ]/[AAm] varie de 1 à 3. Les tableaux (2.11a ; 2.11b) et la figure 3.14 montrent qu'un taux maximum en THB est obtenu pour un rapport molaire de 2,5 ; un Ts de 39,86 % pour un temps de réaction de 3 h, de 42,54 % pour un temps de 6 h. Le Ts augmente avec l'augmentation de [DHBQ]/ [AAm] et des taux élevés de substitution (15-39%) ont été trouvés avec un rapport supérieur à 1.

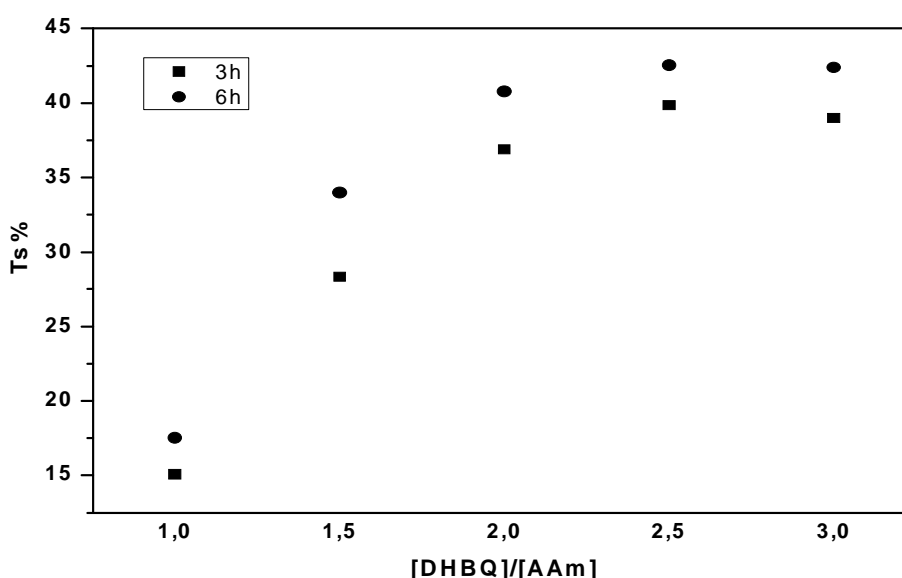


Figure 3.14 : Ts du **THB-PAAm** en fonction du rapport molaire.

3.2.1.2.4. Effet du temps de la réaction pour le taux de substitution en THB sur la matrice PAAm

L'effet du temps de la réaction sur le Ts du PAAm pour le rapport de [DHBQ]/ [AAm]=2,5, est représenté par la figure 3,15. La figure 3,16 représente les spectres UV du **THB-PAAm** en fonction du temps. Le suivi de la réaction, nous a permis de remarquer l'importante augmentation du Ts en fonction du temps. Cette augmentation commence à se stabiliser aux alentours de 4h. Un maximum de substitution est observé aux alentours de 4 h.

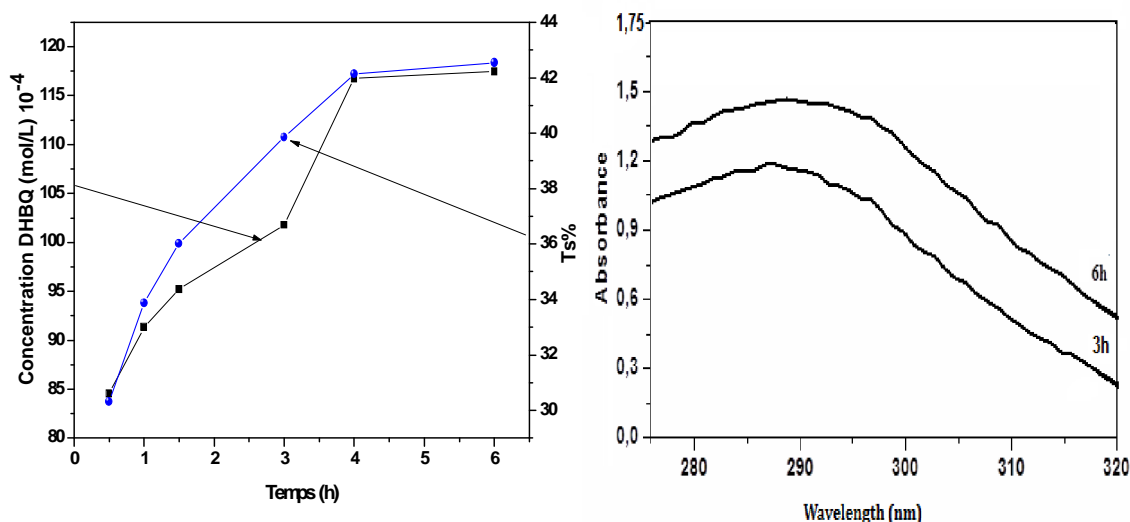


Figure 3.15: Evolution de Ts du **THB-PAAm** en fonction du temps ([DHBQ]/[AAM]= 2,5). **Figure 3.16 :** Spectres UV du **THB-PAAm** à différents temps. ([DHBQ]/[AAM]= 2,5)

3.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

3.2.2.1. Interprétation des spectres FTIR du PAA, HQ-PAA et THB-PAA

Lorsqu'on compare le spectre du PAA (Figure 3.17 a) par rapport à ceux du **HQ-PAA** (Figure 3.17 b) et du **THB-PAA** (Figure 3.17 c), on remarque :

- L'élargissement de la bande O-H centrée à 3400 cm^{-1} , est expliqué par l'incorporation du dihydroxybenzène, deux groupements hydroxyles de ce dernier ont remplacé un groupement hydroxyle de l'acide carboxylique dans le cas du **HQ-PAA**. Cependant, cette bande devient plus large pour le **THB-PAA** à raison de la substitution de quatre groupements hydroxyles du tétrahydroxybenzène par un groupement hydroxyle de l'acide carboxylique dans le PAA, ces résultats sont en parfait accord avec [180],
- L'apparition de nouvelles bandes sur la figure 3.17 c, telle que celle à $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ assignée à la bande C=C, les bandes à $860\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ et à $1200\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, sont attribuables à la déformation angulaire de C=C et aux vibrations d'élongation C-O, respectivement. Une bande à $1400\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ est assignée à la bande planaire du C-H du noyau de benzène,
- L'apparition d'une nouvelle bande à $1517,99\text{ cm}^{-1}$ (figure 3.17 b) assignée à la bande C=C, une bande à $1211,81\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux vibrations d'élongation C-O, les vibrations d'élongation C=C telle qu'à $762,28\text{ cm}^{-1}$ mettant en évidence la présence du noyau aromatique,

- La bande à 1700 cm^{-1} (figure 3.17 c) peut être due à l'existence de traces du groupement carbonyle. Cependant le spectre du THB (Appendice D) [191] montre l'existence de la même bande.

Le succès de la modification chimique du PAA avec THB/HQ, nous ramène à dire que la réaction de Minisci est parfaitement réussie et que le greffage du DHBQ/ BQ par une transformation en THB/ HQ respectivement, a été réalisé avec succès. Les bandes caractéristiques des molécules du THB/ HQ sont apparues clairement dans les deux spectres du **THB-PAA** et du **HQ-PAA**.

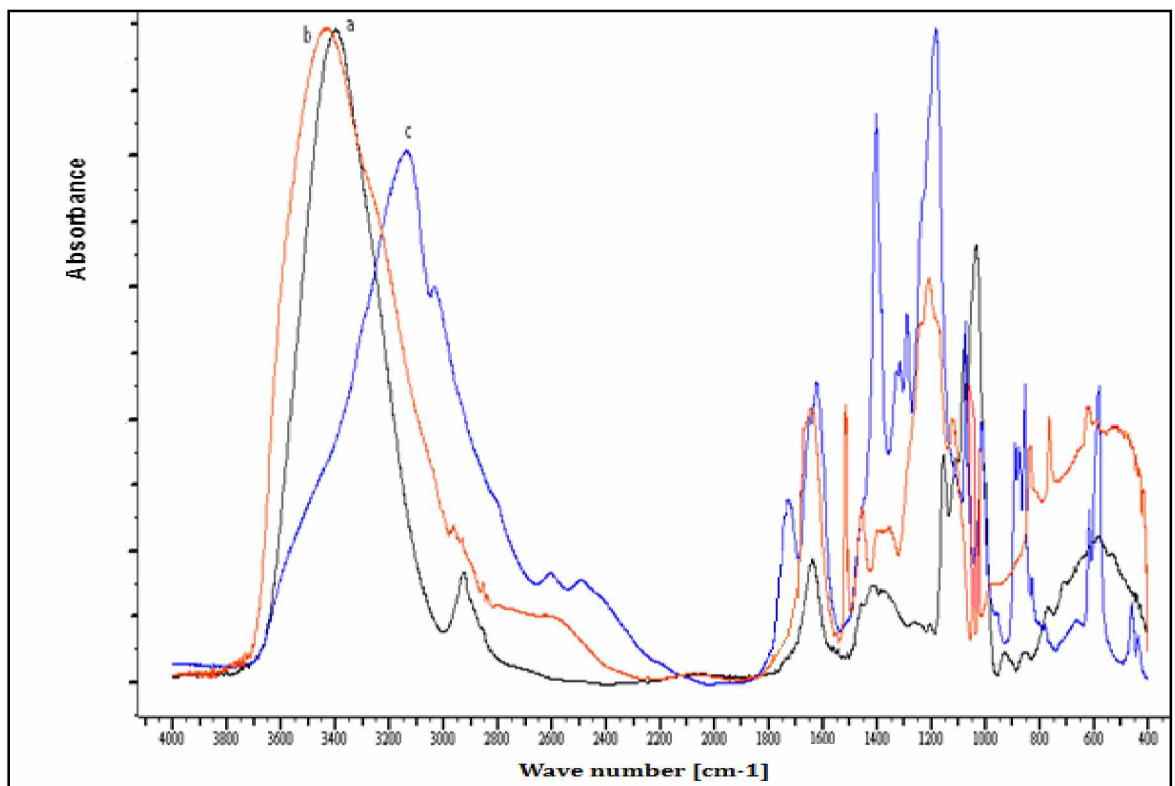


Figure 3.17 : Spectres FTIR de : a : PAA ; b : **HQ-PAA** [BQ]/[AA]=1,25 ; c : **THB-PAA** [DHBQ]/[AA]=1,25.

3.2.1.1. Formation des anhydrides dans le PAA

La formation des anhydrides est confirmée par le spectre FTIR du PAA chauffé à 160°C (Figure 3.18). Les groupements anhydres formés par déshydratation des groupements acides ont été justifiés à 1803 cm⁻¹ par les travaux de Lampe et ses collaborateurs [192], ce résultat est en parfait accord avec l'apparition des pics dans le spectre à 1807 et 1734 cm⁻¹, qui correspondent aux bandes d'absorption d'anhydride intramoléculaires et intermoléculaires respectivement.

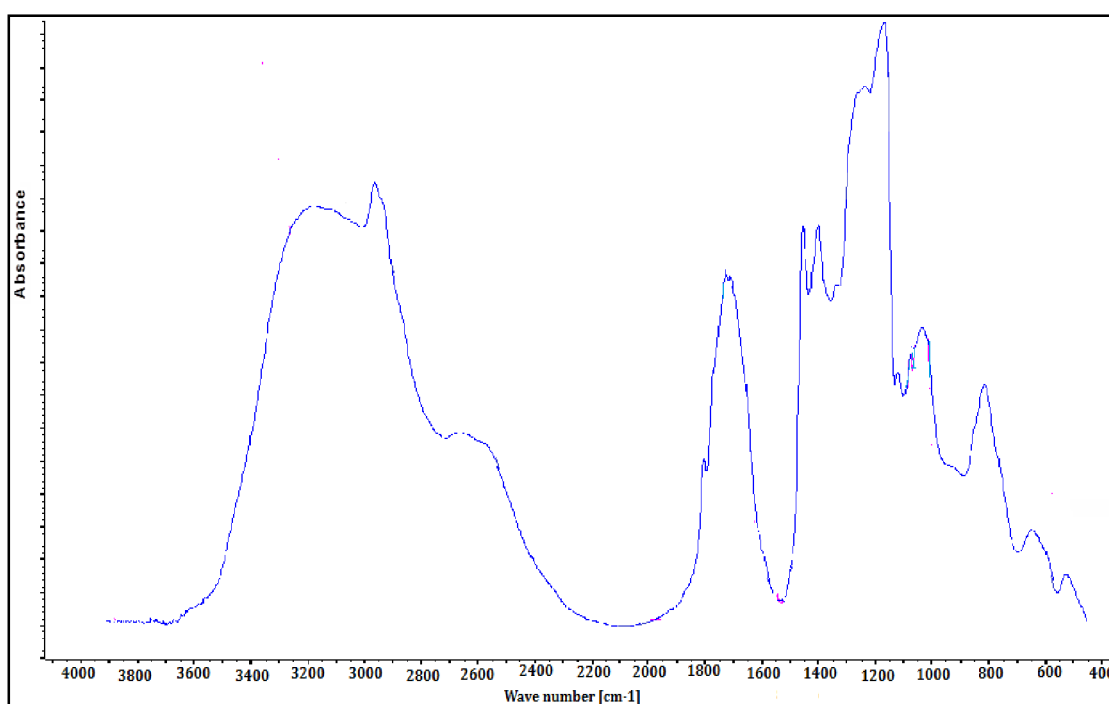


Figure 3.18 : Spectre FTIR : PAA à 160°C.

3.2.2.2. Interprétation des spectres FTIR du PAAm, **HQ**-PAAm et **THB**-PAAm

Lorsqu'on compare le spectre du PAAm (Figure 3.19 a) avec ceux du **THB**-PAAm (Figure 3.19 b) et du **HQ**-PAAm (Figure 3.19 c), on remarque:

- Une diminution de la bande d'absorption carbonyle dans les deux spectres des polymères modifiés par rapport à celle du PAAm qui a été expliquée par une désamidation du PAAm lors de la réaction de modification par le THB/HQ et qui est montrée par le schéma du mécanisme de modification ci-dessus,
- L'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des molécules hydroxybenzènes (Figures 3.19 b et 3.19 c), telles que à 860-870 et 1200-1250 cm^{-1} attribuables à la déformation angulaire de C = C et aux vibrations d'élongation C-O, respectivement. Une bande à 1400-1425 cm^{-1} est assignée à la bande planaire du C-H du noyau de benzène,
- L'élargissement de la bande O-H centrée à 3400 cm^{-1} pour les deux spectres de polymères modifiés, est expliqué par l'incorporation des groupements hydroxyles.

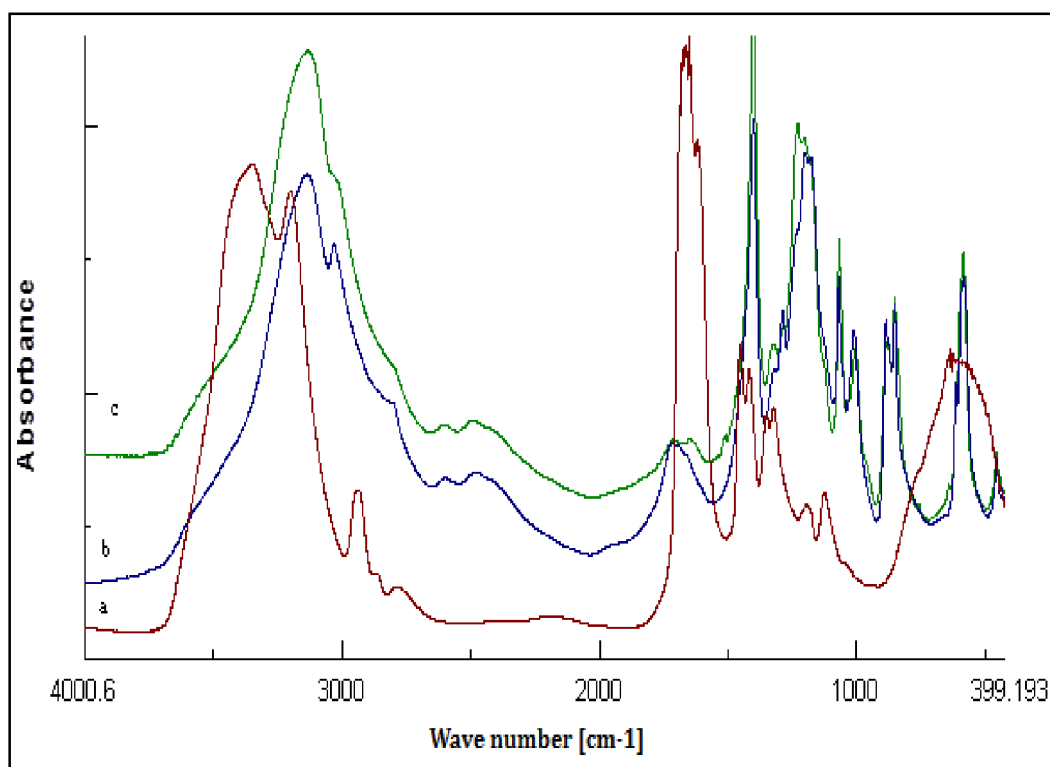


Figure 3.19 : Spectres FTIR de : a : PAAm ; b : **THB**-PAAm [DHBQ]/[AAm]=2,5;
c : **HQ**-PAAm [BQ]/[AAm]=5.

3.2.3. Etude de la viscosité

Dans le but de déterminer les poids moléculaires du PAA et ses résines modifiées, une étude de viscosimétrie a été réalisée. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ du PAA et ses résines modifiées a été déterminée à partir du tracé de la variation de la viscosité en fonction de la concentration. La viscosité réduite est définie par l'équation 1 :

$$\eta_{red} = (t - t_0)/t_0 \quad (1)$$

t_0 et t : représentent le temps d'écoulement du solvant et de la solution polymère respectivement.

L'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration a permis de déterminer par extrapolation à dilution infinie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du PAA et ses résines modifiées (Figure 3.20) à partir des solutions de polymère dans le dioxanne à 30°C. Les valeurs de la viscosité intrinsèque et celles des masses moléculaires moyennes sont représentées dans le tableau 3.1. La détermination de la masse moléculaire de l'acide polyacrylique a été calculée à l'aide de la relation de Mark- Houwink -Sakurada :

$$[\eta] = k \times M^a \quad (2)$$

Les valeurs des paramètres K et a [193] de l'acide polyacrylique sont de $76 \cdot 10^{-5}$ dL/g et 0,5 respectivement.

Tableau 3.1 : Masses moléculaires du PAA et de ses polymères modifiés.

Polymère	Viscosité intrinsèque (dL/g)	Masse moléculaire 10^5
PAA	0,334	1,930
HQ-PAA	0,211	0,770
THB-PAA	0,088	0,134

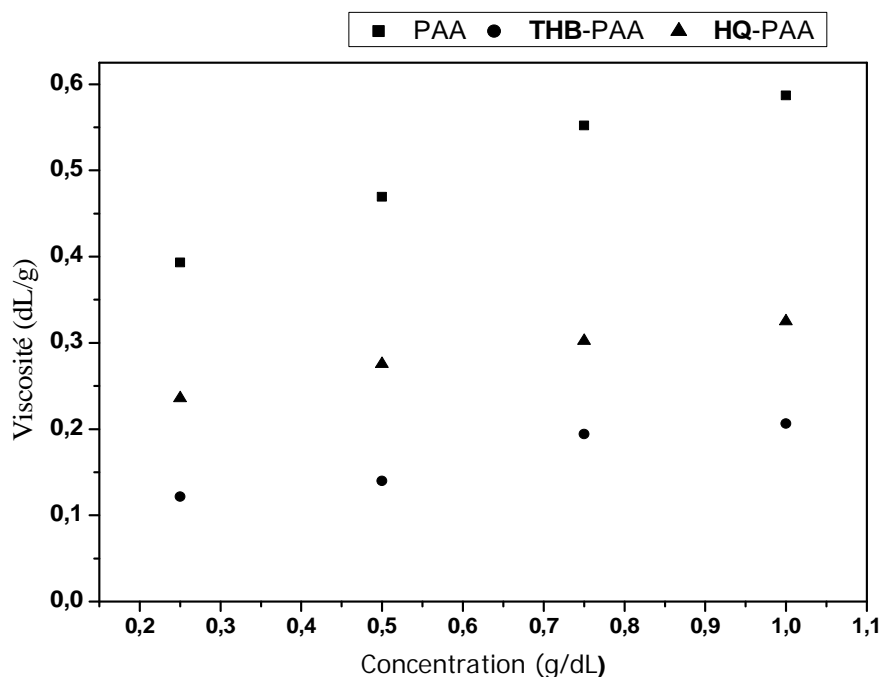


Figure 3.20 : Variation de la viscosité du PAA, **HQ-PAA** [BQ]/[AA]=1,25 et **THB-PAA** [DHBQ]/[AA]=1,25 en fonction de la concentration.

Discussion

On remarque que les viscosités intrinsèques du **THB-PAA** et **HQ-PAA** sont faibles par rapport à celle du PAA, ce résultat inattendu d'une telle modification est surprenant. En effet, la viscosité intrinsèque du **THB-PAA** avec un Ts de 55% a été estimée à 0,088 dL/g. C'est-à-dire que la masse du polymère modifié était environ 15 fois plus basse que la masse moléculaire du PAA. Cependant celle du **HQ-PAA** avec un Ts de 30,57% a été trouvée 3 fois plus basse que la masse moléculaire du PAA. Ce phénomène est peut être expliqué par une grave diminution de masse au cours de la réaction de modification.

Ce phénomène a été aussi observé pour la réaction de PAA et de l'acide polyméthacrylique (PMA) avec du benzoquinone dans des conditions identiques [180,194]; Le poids moléculaire du PAA/PMA modifié par l'HQ était sept à huit fois inférieur à celui du PAA/ PMA original. Neira et ses collaborateurs [195] ont rapporté la diminution du PAA par le réactif de Fenton's (O_2 Fe(II)/ H_2) dans des conditions de greffage sur la cellulose.

Nous avons jugé nécessaire de chercher une autre méthode pour mesurer les masses moléculaires moyennes des polymères modifiés. En effet, l'utilisation des constantes intrinsèques K et a du PAA dans l'équation de Mark- Houwink -Sakurada pour le calcul des masses moléculaires moyennes du **THB-PAA** et du **HQ-PAA**, avec un taux de substitution plus ou moins élevé n'est pas justifiée, si on considère qu'un polymère modifié ne garde pas les mêmes caractéristiques du polymère de base. Pour ces raisons et en bénéficiant d'un stage en France, nous avons eu recours à la chromatographie à exclusion stérique pour le PAAm et ses résines modifiées.

3.2.4. Etude par chromatographie à exclusion stérique

Le PAAm et ses polymères modifiés ont été caractérisés par CES à l'institut Charles Sadron à Strasbourg. Les figures 3.21 et 3.22 représentent l'indice de réfraction en fonction du temps, pour le **THB-PAAm** avec un T_s de 42,13% et le **HQ-PAAm** avec un T_s de 58,49 %. Les masses moléculaires des différents polymères obtenues par CES ainsi que les indices de polydispersité associés sont présentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Masses moléculaires moyennes du PAAm et ses polymères modifiés

Polymère	Mw 10^6 (g/mol)	Mn 10^6 (g/mol)	Indice de polydispersité
PAAm	8,30	3,03	2,73
THB-PAAm	3,68	1,73	2,12
HQ-PAAm	5,06	2,14	2,37

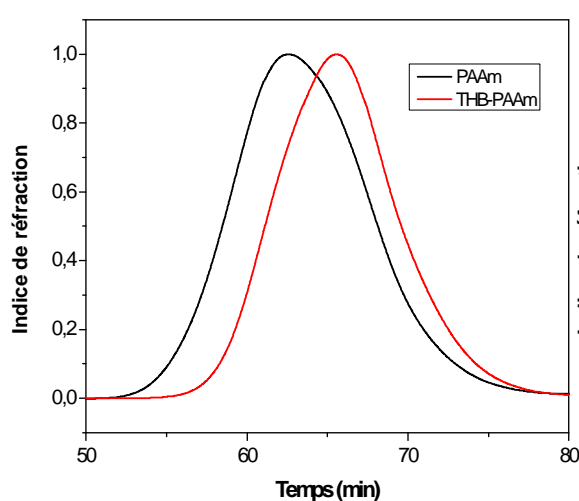


Figure 3.21: Chromatogramme du **THB-PAAm**.

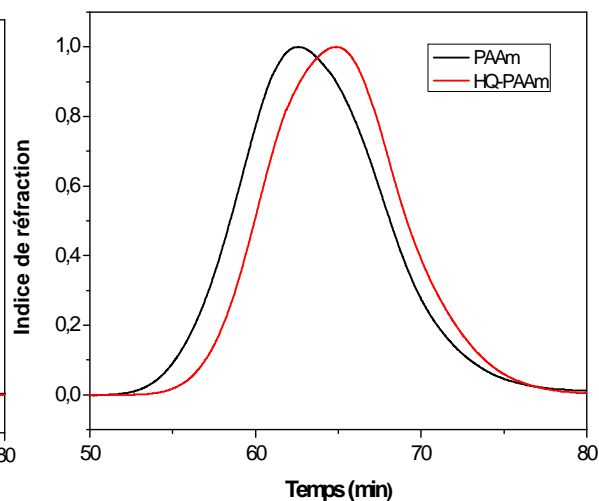


Figure 3.22: Chromatogramme du **HQ-PAAm**.

Discussion

Nous avons constaté une diminution de la masse moléculaire moyenne des polymères étudiés. La masse du **THB**-PAAm modifié à 42 % est 2,25 fois plus petite par rapport à celle du PAAm. Cependant, celle du **HQ**-PAAm modifié à 58 % est de 1,64 fois moins que celle du PAAm. En effet les polymères modifiés ont subi une diminution de la masse au cours de la réaction de modification comme il a été remarqué pour le PAA et ses dérivés [180,194].

3.2.5. Etude par spectroscopie ^{13}C - RMN

Les analyses par spectroscopie ^{13}C -RMN ont été effectuées à l'université d'Henri Poincaré (UHP) France. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Bruker 400MHz.

3.2.5.1. Interprétation des spectres PAA, **HQ**-PAA et **THB**-PAA

L'analyse par spectroscopie ^{13}C -RMN est illustrée par les figures 3.24 et 3.25 qui montrent le succès de la modification chimique du PAA. Les différents carbones de PAA apparaissent à environ de 36-42, 44-54 et à 178-180 ppm, ceux des unités HQ sont à 112-116, 130 et à 150 ppm. Cependant, ceux des unités THB sont 104, 120 et à 141-142 ppm.

3.2.5.2. Interprétation des spectres PAAm, **HQ**-PAAm et **THB**-PAAm

L'analyse par spectroscopie ^{13}C -RMN est illustrée par les figures 3.27 et 3.28 qui montrent le succès de la modification chimique du PAAm. Les différents carbones de PAAm apparaissent à environ de 34-38, 42-43 et à 180 ppm, ceux des unités HQ sont à 113-118, 130 et à 150 ppm. Cependant ceux des unités THB sont 102-105, 118-120 et à 140-142 ppm.

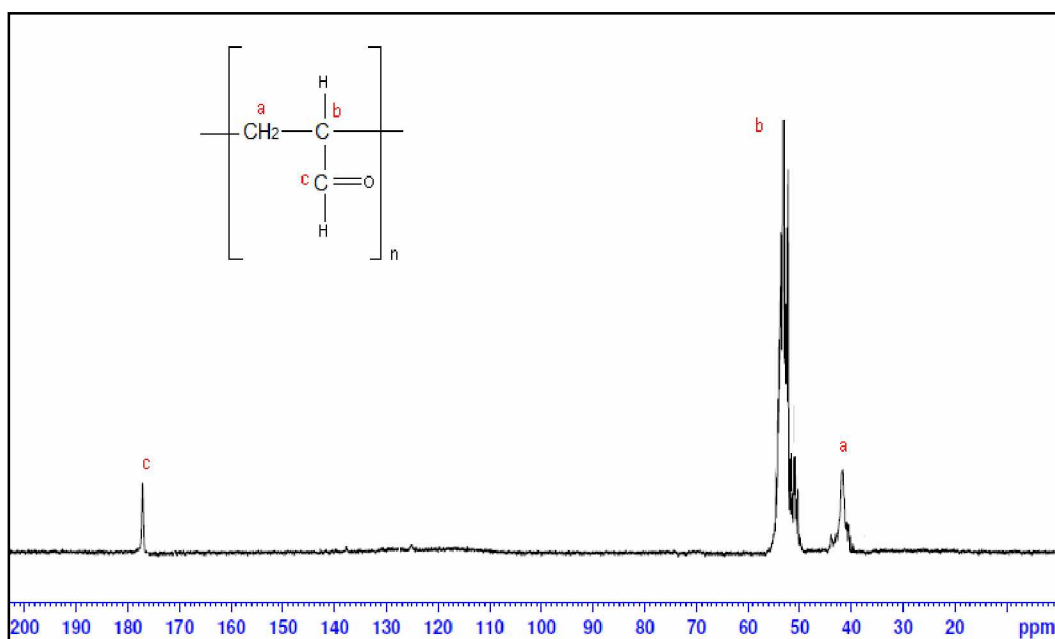


Figure 3.23 : Spectre ^{13}C -RMN du PAA.

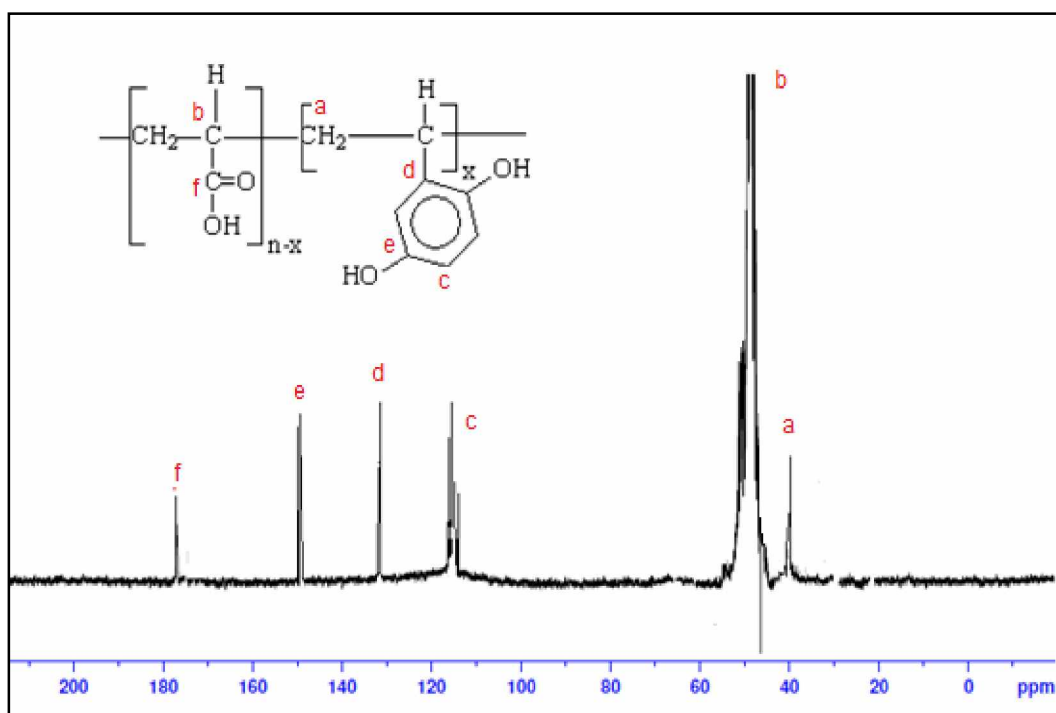


Figure 3.24: Spectre ^{13}C -RMN du HQ-PAA [BQ]/[AA]= 1,25.

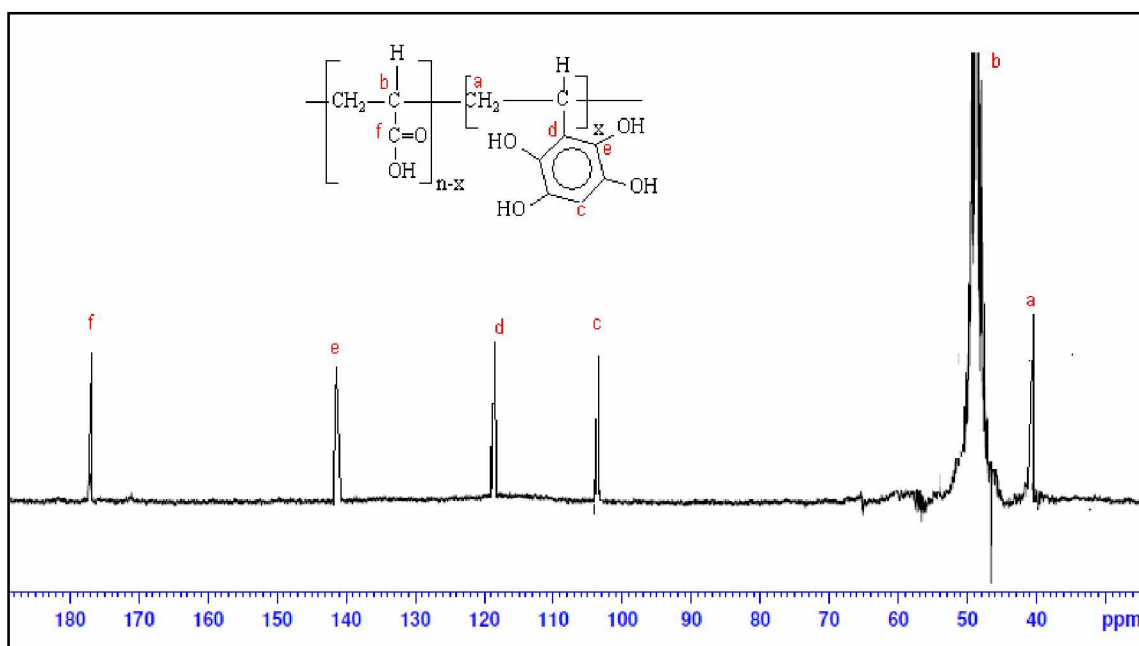


Figure 3.26 : Spectre ^{13}C - RMN du THB-PAA [DHBQ]/[AA]= 1,25.

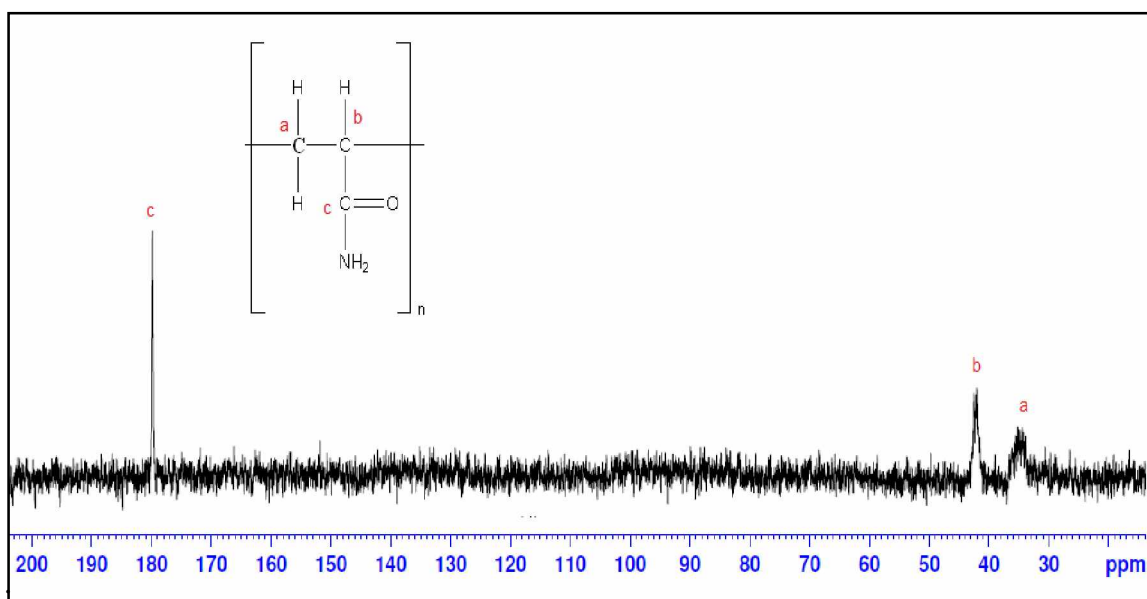


Figure 3.25 : Spectre ^{13}C - RMN du PAAm.

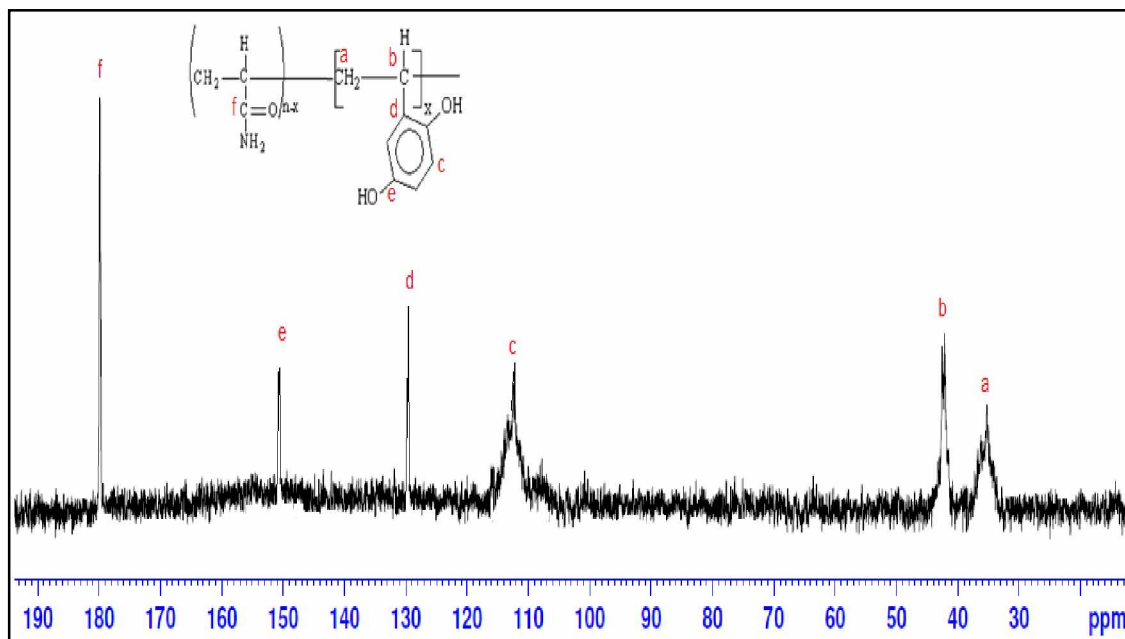


Figure 3.27 : Spectre ^{13}C - RMN du HQ-PAAm [BQ]/[AAm]=5.

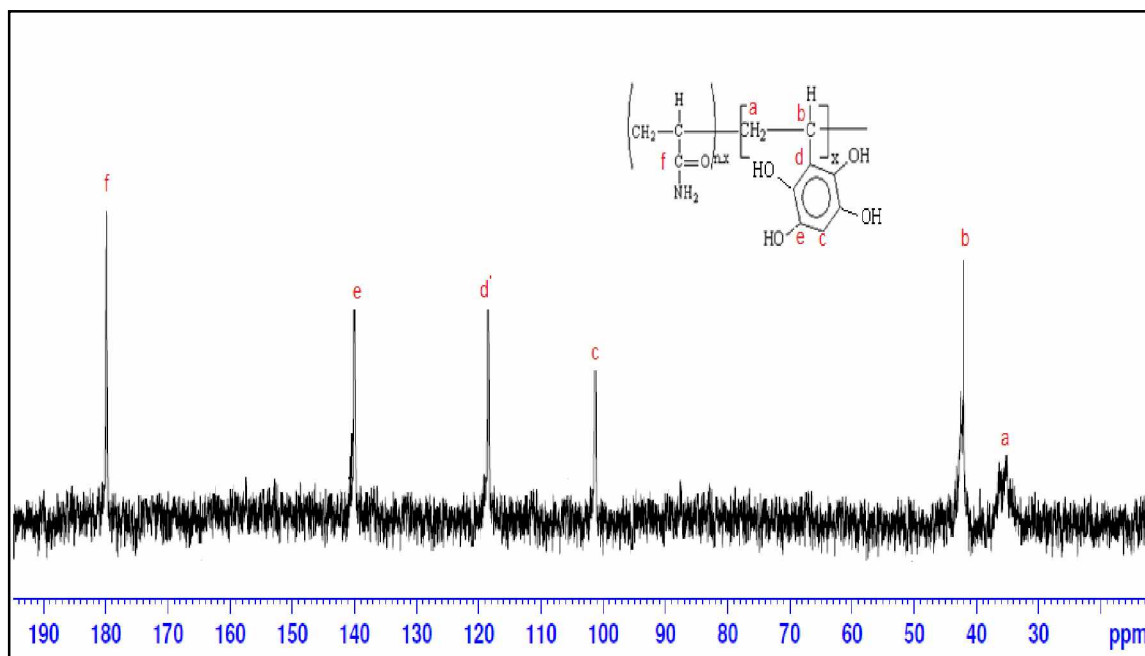


Figure 3.28 : Spectre ^{13}C - RMN du THB-PAAm [DHBQ]/[AAm]= 2,5.

3.2.6. Etude par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

3.2.6.1. Interprétation des diagrammes thermiques du PAA, THB-PAA et HQ-PAA

Les figures 3.29 et 3.30 représentent le comportement thermique par DSC du PAA/THB-PAA et du PAA/ HQ-PAA. La température de transition vitreuse pour le PAA a été estimée à 151,26 °C. Le diagramme thermique pour le THB-PAA a donné deux différentes transitions, la première à 123,5°C considérée comme la température de transition vitreuse du polymère, la seconde à l'air d'un pic endothermique à 230°C. Le même comportement a été enregistré pour le HQ-PAA, la figure 3.26 illustre deux transitions, l'une à 135,8 °C considérée comme température de transition vitreuse du polymère, l'autre à l'air d'un pic endothermique à 212,8°C. L'abaissement de Tg mesurée pour le THB-PAA ainsi que pour le HQ-PAA est peut-être dû, relativement à la diminution de la masse moléculaire moyenne lors de la modification chimique [180,194]. Les deux pics endothermiques correspondent probablement à la température de fusion des polymères.

3.2.6.2. Interprétation des diagrammes thermiques du PAAM, THB-PAAM et HQ-PAAM

Les figures 3.31 et 3.32 représentent le comportement thermique par DSC du PAAM/THB-PAAM et du PAAM/ HQ-PAAM. La température de transition vitreuse pour le PAAM a été estimée à 161,19°C. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [196]. Le diagramme thermique pour le THB-PAAM a donné deux différentes transitions, la première à 63,1°C considérée comme température de transition vitreuse du polymère, la seconde à l'air d'un pic endothermique à 231,58°C. Le même comportement a été enregistré pour le HQ-PAAM, la figure 3.36 illustre deux transitions, l'une à 78,82°C considérée comme température de transition vitreuse du polymère, l'autre à l'air d'un pic endothermique à 240,07°C. Les deux pics endothermiques correspondent probablement à la température de fusion des polymères. L'abaissement de Tg mesurée pour le THB-PAAM et le HQ-PAAM est peut-être dû relativement à la diminution de la masse moléculaire moyenne lors de la réaction de modification chimique.

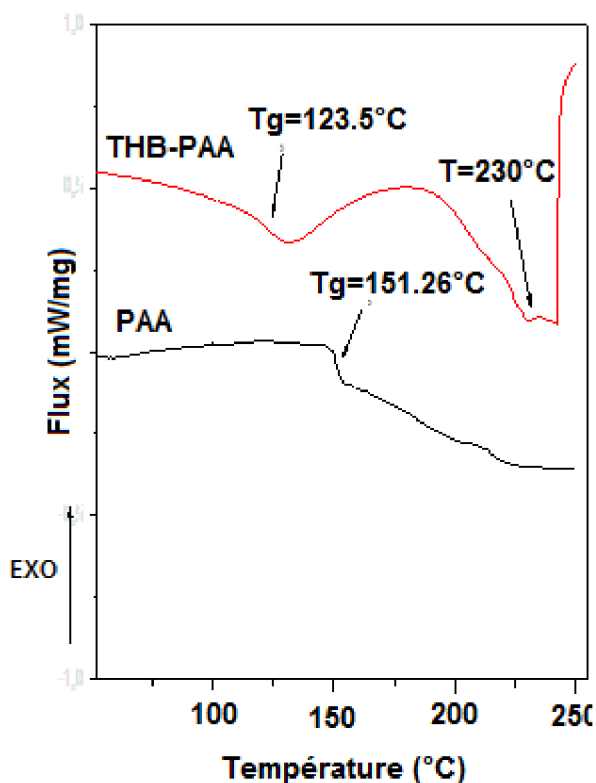


Figure 3.29 : Diagramme thermique DSC

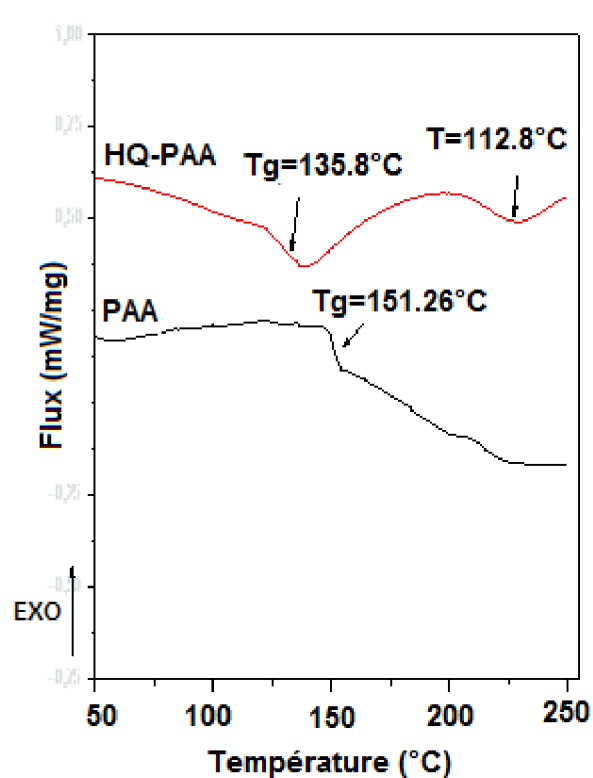


Figure 3.30 : Diagramme thermique DSC

du PAA et du **THB**- PAA [DHBQ]/[AA]=1,25. du PAA et du **HQ**-PAA [BQ]/[AA]=1,25.

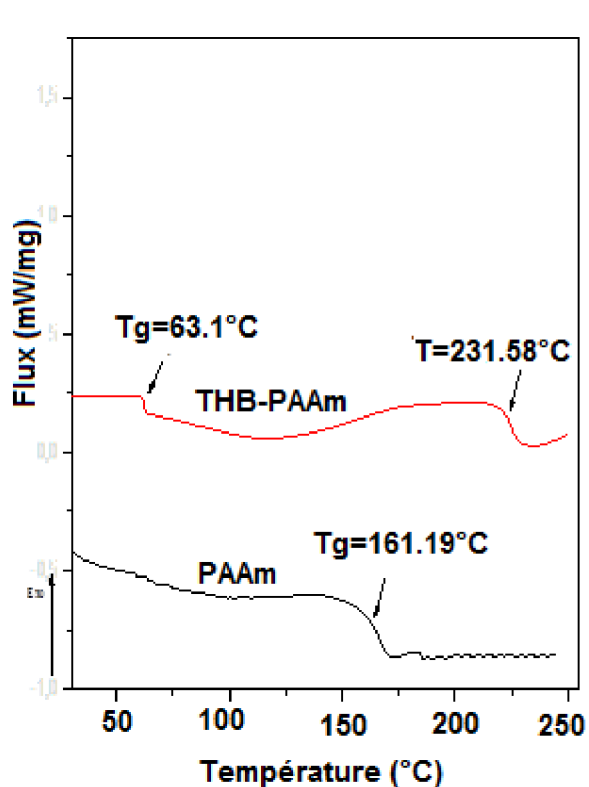


Figure 3.31: Diagramme thermique DSC du PAAm et du **THB**-PAAm [DHBQ]/[AAm]= 2,5.

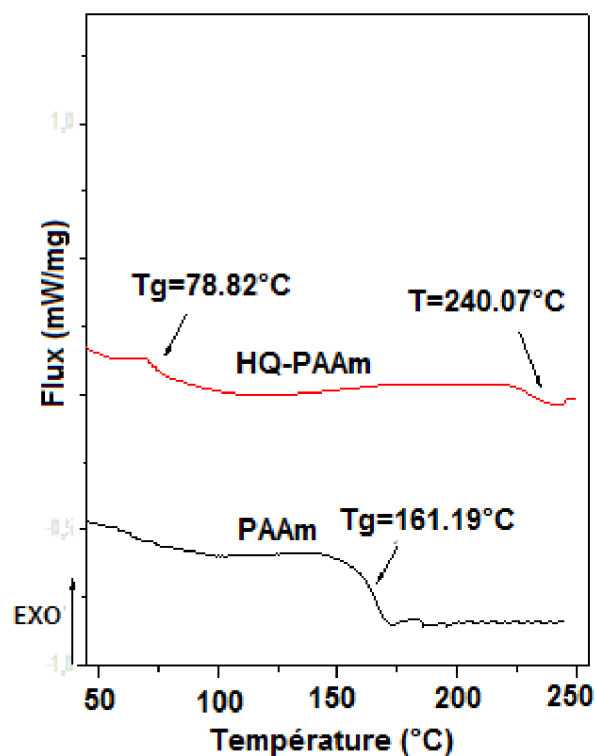


Figure 3.32: Diagramme thermique DSC du PAAm et **HQ**-PAAm [BQ]/[AAm]=5.

3.2.7. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

3.2.7.1. Interprétation des diagrammes thermiques du PAA, THB-PAA et HQ-PAA

Les figures (3.33-3.36) ci-dessous représentent la variation de la masse en fonction de la température des polymères étudiés.

L'analyse du thermogramme du PAA (Figure 3.33) indique deux étapes de dégradation, la première est une intense dégradation qui est produite entre 180 et 265 °C (perte de poids environ de 71%) suivie par une deuxième plus faible entre 360 et 460 °C (perte de poids environ de 25%). Le taux maximum de perte s'est produit aux environs de 240 °C. Cette dégradation est peut être due à la décarboxylation et/ou à la formation des anhydrides. Cependant, la figure 3.33 révèle trois-étapes de dégradation pour le **THB-PAA**; la première étape (perte de poids de 11%) commence à 100 °C jusqu' à 170 °C, la seconde (perte de poids de 26,60%) entre 190 et 280 °C et la troisième (perte de poids de 17,50%) entre de 330 °C à 465 °C. Trois taux maximum de perte existent à 247, 131 et à 372 °C; le premier taux de perte est peut être attribué à la décarboxylation et/ou à la formation des anhydrides et les deux autres taux de pertes peuvent être assignés à la dégradation des molécules du THB.

La figure 3.34 révèle trois étapes de dégradation pour le **HQ-PAA**; la première étape (perte de poids de 10%) commence à 100 °C jusqu' à 160 °C, la seconde (perte de poids de 35%) se situe entre 200 et 280 °C tandis que la troisième (perte de poids de 31%) a lieu entre à 360 °C et 440 °C. Trois taux maximum de perte existent à 230, 403 et à 131°C; le premier taux de perte est peut être attribué à la décarboxylation et/ou à la formation des anhydrides et les deux autres taux de pertes peuvent être assignés à la dégradation des molécules d'HQ. Les résultats obtenus par ATG pour le **THB-PAA** et le **HQ-PAA** concordent avec ceux conclus par DSC.

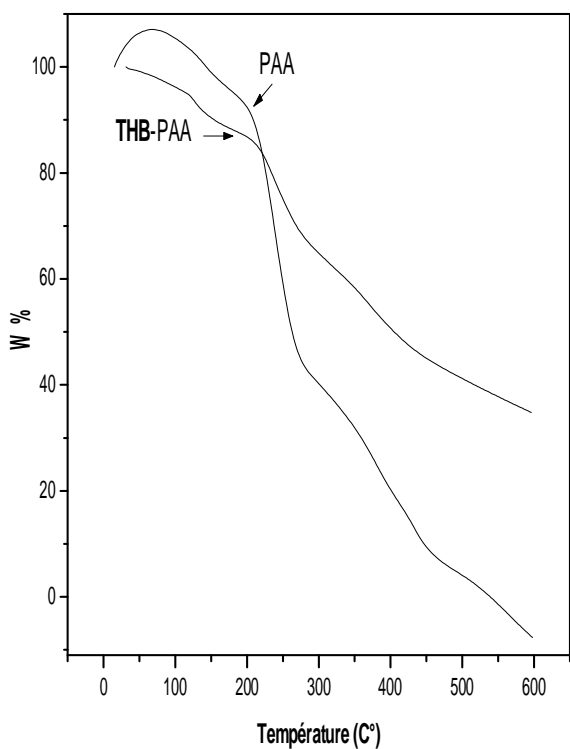


Figure 3.33 : Thermogramme ATG du PAA et du **THB**- PAA [DHBQ]/[AA]= 1,25.

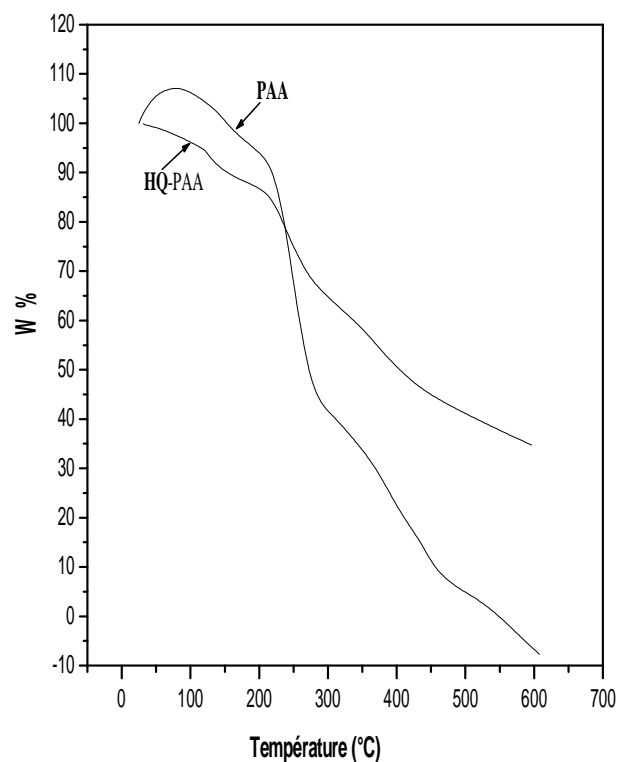


Figure 3.34: Thermogramme ATG du PAA et du **HQ**-PAA [DHBQ]/[AA]= 1,25

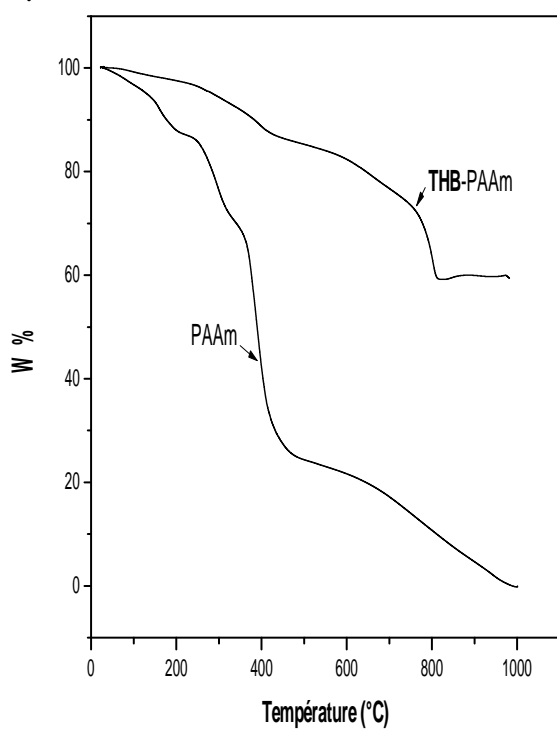


Figure 3.35: Thermogramme ATG du PAAm et du **THB**-PAAm [DHBQ]/[AAm]=2,5.

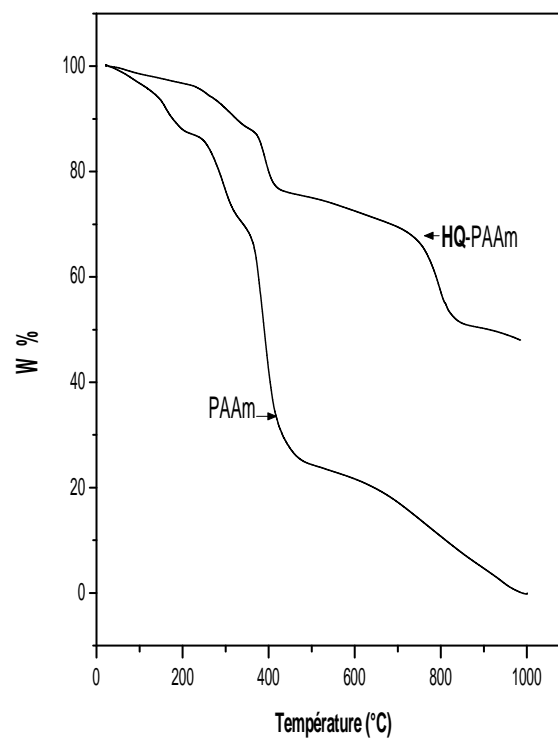


Figure 3.36 : Thermogramme ATG du PAAm et du **HQ**-PAAm [DHBQ]/[AAm]= 5.

3.2.7.2. Interprétation des diagrammes thermiques du PAAm, THB-PAAm et HQ-PAAm

L'analyse du thermogramme du PAAm représenté par la figure 3.35 indique trois étapes de dégradation, la première est une faible dégradation entre 100 et 220 °C (perte de masse environ de 10%) suivie par une deuxième entre 240 et 340°C (perte de masse environ de 17%). La troisième est la plus intense (perte de masse de 46%) entre 340 et 510 °C. Trois taux maximum de perte de masse existent à 420, 292 et à 205°C. Cependant, le thermogramme du **THB**-PAAm révèle deux étapes de dégradation, la première entre 90 °C et 440°C (perte en poids de 4 %), la deuxième est plus importante de 720 à 820 °C (perte en poids de 17%). Les taux maximum de perte existent à 795 et à 393 °C. La figure 3.36 montre trois étapes de dégradation pour le **HQ**-PAAm; la première entre 220 et 330 °C (perte en poids de 7%). La seconde est de 340 à 420°C (perte en poids de 12 %) et la troisième est plus intense a lieu entre 720 et 830°C (perte en poids de 16%). Les taux maximum de perte existent à 795, 400 et 305 °C.

3.2.8. Etude par Microscope électronique à balayage (MEB)

3.2.8.1. PAA, THB-PAA et HQ-PAA

La technique de MEB étant largement la plus utilisée pour étudier la forme, la taille et la porosité des hydrogels [197,198]. Dans la présente étude, nous avons utilisé cette technique pour identifier les différentes morphologies du PAA, **THB**-PAA et **HQ**-PAA. La surface du PAA (Figure 3.37a) est plane et rugueuse par contre celle du **THB**-PAA est lisse et fissurée (Figure 3.37 b), l'agrandissement de la zone qui entoure le trou (Figure 3.37 c) montre la formation des boules. Ce changement, prouve le greffage du THB au sein des chaînes du PAA. La surface du **THB**-PAA après une opération d'adsorption de cuivre à pH égal à 5.4, présentée par la figure (3.38 a) devient plus poreuse, l'agrandissement (Figure 3.38 b) montre plusieurs pores qui sont dus probablement à l'effet de l'adsorption. Un changement de morphologie a été remarqué aussi pour le passage du PAA (Figure 3.39 a) au **HQ**-PAA (Figure 3.39 b). La surface du **HQ**-PAA est une surface rugueuse remplie avec des aiguilles. L'agrandissement représenté par la figure 3.39c montre le grand ordre des aiguilles.

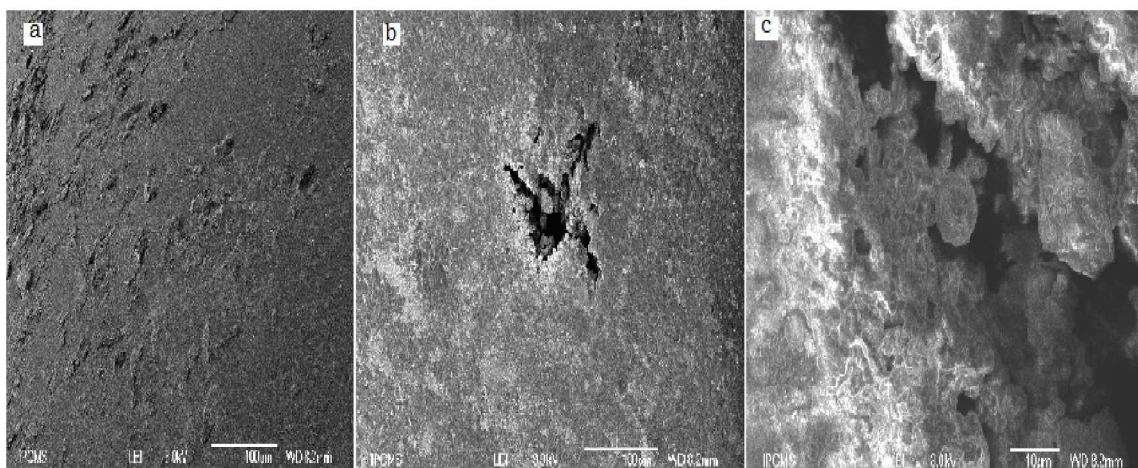


Figure 3.37: a: PAA (x 230), b: **THB-PAA** (x 230), c: **THB-PAA** (x 1500)
(Avant adsorption)

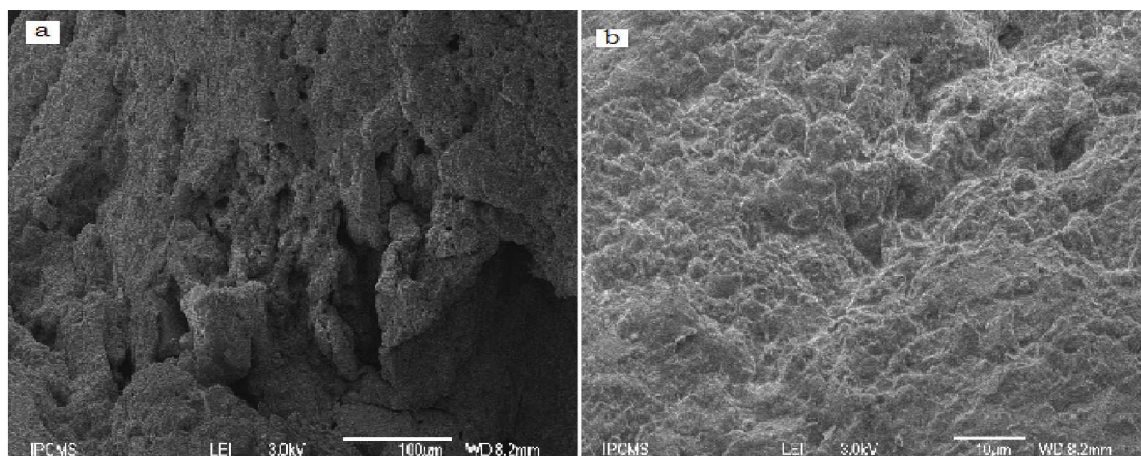


Figure 3.38: a: **THB-PAA** (x 230), b: **THB-PAA** (x1500)
(Après adsorption)

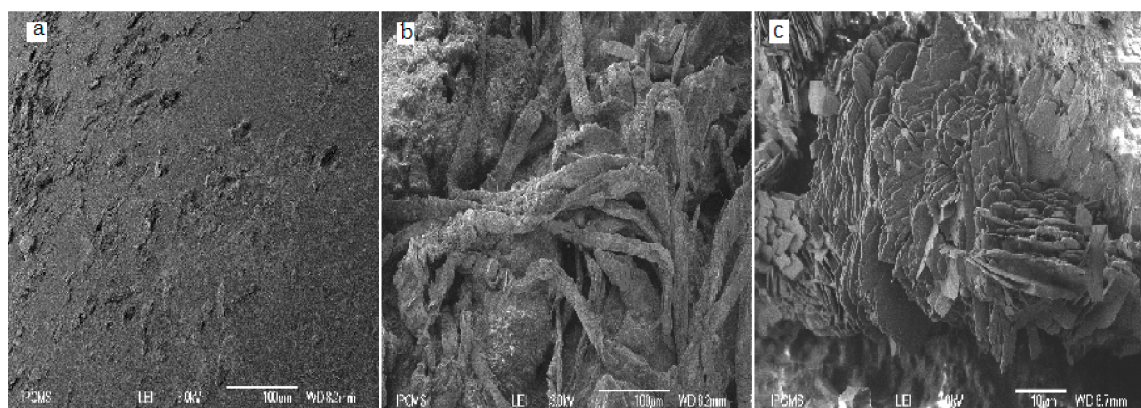


Figure 3.39 : a: PAA (x 230), b: **HQ-PAA** (x 230), c: **HQ-PAA** (x 1500).

3.2.8.2. *PAAm, THB-PAAm et HQ-PAAm*

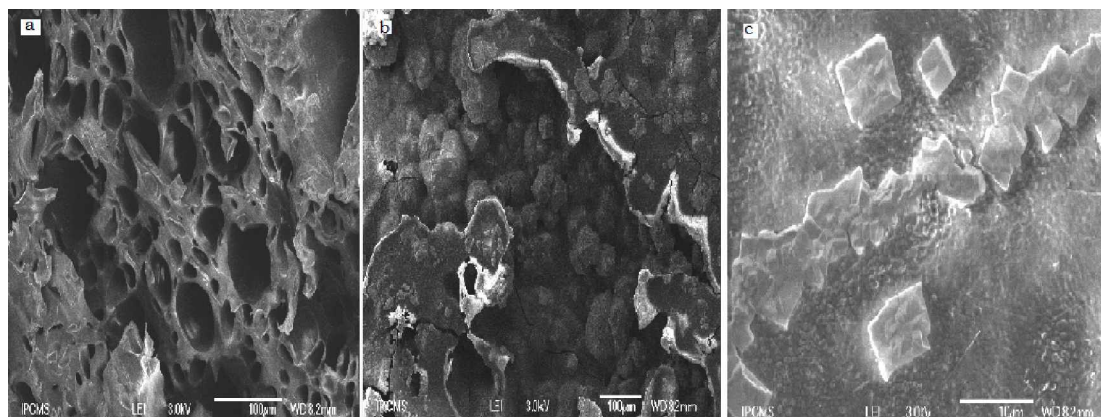


Figure 3.40: a: PAAm (x 230), b: **THB-PAAm** (x 230), c: **THB-PAAm** (x25000)
(Avant adsorption).

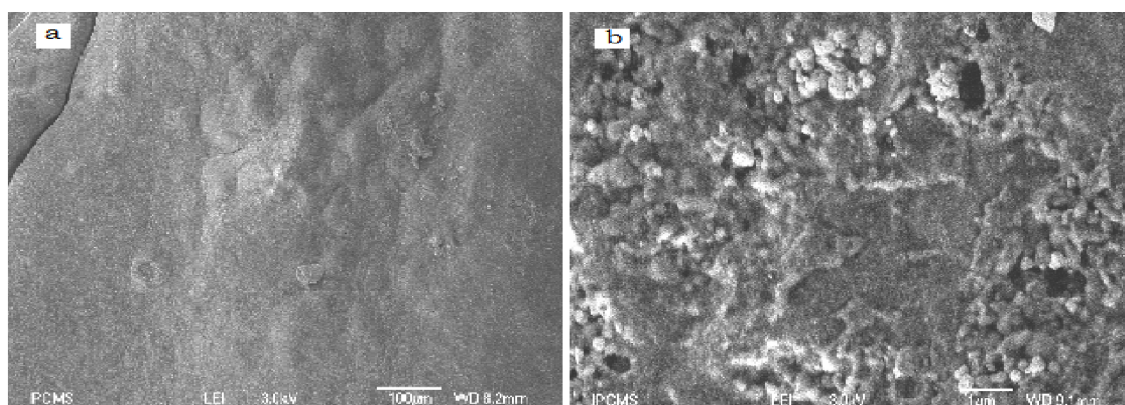


Figure 3.41: a: **THB-PAAm** (x 230), b: **THB-PAAm** (x 25000)
(Après adsorption).

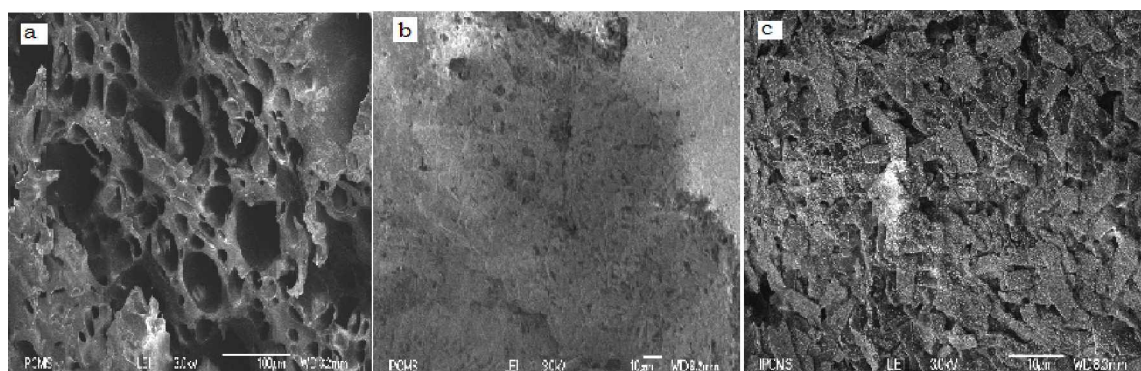


Figure 3.42: a: PAAm (x 230), b: **HQ-PAAm**(x 230), c: **HQ-PAAm** (x 1600).

Le changement de morphologie du PAAm (Figure 3.40 a) qui passe d'une surface poreuse [146] à une surface remplie avec des formes de boules pour le **THB**-PAAm (Figure 3.40b) met en évidence le greffage du THB au sein des chaînes du PAAm. L'agrandissement de l'image du **THB**-PAAm (Figure 3.40 c) montre une surface plane et remplie. La surface du **THB**-PAAm après une opération d'adsorption de cuivre à pH égal à 5.4 représentée par la figure (3.41a) et l'agrandissement (Figure 3.41b), montre l'apparition de trous qui sont dus probablement à l'opération d'adsorption du cuivre. Un changement de morphologie a été remarqué aussi pour le passage du PAAm (Figure 3.41 a) au **HQ**-PAAm (Figure 3.41 b). La surface du **HQ**-PAAm est une surface remplie avec des aiguilles. Cette forme devient plus apparente après l'agrandissement de l'image présentée par la figure (3.42 c).

3.2.9. Etude par diffraction des rayons X (DRX)

3.2.9.1. PAA, **THB**-PAA et **HQ**-PAA

Les expériences ont été effectuées directement sur les échantillons de polymères finement découpés dans la gamme de 2θ de 5° à 90° . Les figures 3.43 et 3.44 représentent les diffractogrammes du **THB**-PAA et **HQ**-PAA respectivement.

Une comparaison entre le PAA et ses polymères modifiés a été faite. Nous avons remarqué une structure amorphe pour la totalité des polymères étudiés comme il a été remarqué par d'autres auteurs [199]. Le diffractogramme montre l'apparition de nouveaux pics sur le **THB**-PAA à 2θ égal à 27° , 32° et 45° qui sont attribués au greffage de THB à l'intérieur des chaînes macromoléculaires de PAA. Le diffractogramme de **HQ**-PAA montre l'apparition de nouveaux pics à 2θ égal à 27° , 32° , 45° . Lee et ses collaborateurs [200] ont montré que le diffractogramme de l'hydroquinone pur englobe plusieurs pics dans la gamme de 2θ de 8° à 50° , les plus intenses sont à 2θ égal à 20° , 22° et 27° . Les résultats trouvés au cours de ce travail concordent avec ceux d'Antaya et ses collaborateurs [201], ce qui confirme l'existence des molécules du THB et d' HQ dans la structure de **THB**-PAA et **HQ**-PAA respectivement.

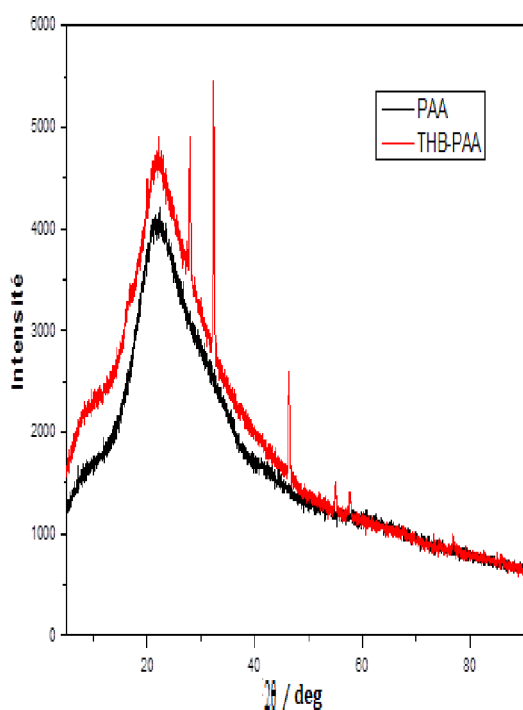


Figure 3.43: Diffractogramme DRX :
PAA- THB-PAA

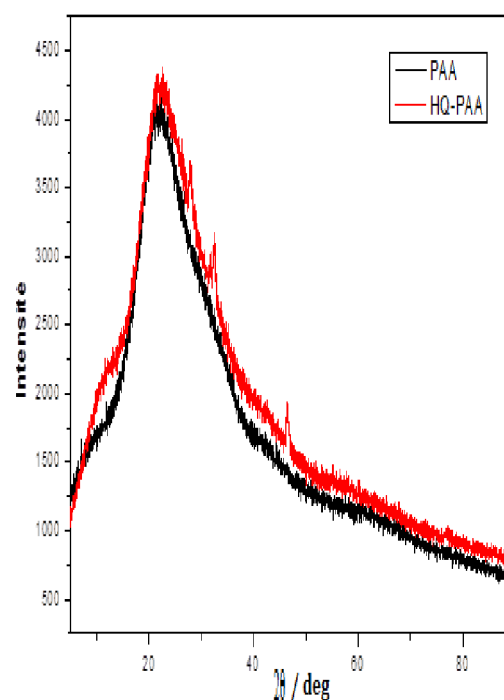


Figure 3.44: Diffractogramme DRX :
PAA- HQ-PAA.

3.2.9.2. PAAm , THB-PAAm et HQ-PAAm

Les figures 3.45 et 3.46 ci-dessous, représentent les diffractogrammes de **THB-PAAm** et **HQ-PAAm** respectivement.

Nous avons remarqué une structure amorphe pour la totalité des polymères étudiés comme il a été remarqué par d'autres travaux [202, 203, 144]. Le diffractogramme du **THB-PAAm** montre l'apparition de plusieurs nouveaux pics à 2θ égal à 30° , 31° et 43° . Le diffractogramme du **HQ-PAAm** montre l'apparition de nouveaux pics à 2θ égal à 20° , 22° , 27° , 30° , 39° et 43° . Ces pics sont attribués au greffage de THB ou du HQ à l'intérieur des chaînes macromoléculaires de PAAm. Il a été montré que les deux polymères modifiés possèdent une faible tendance de cristallinité par rapport au PAAm.

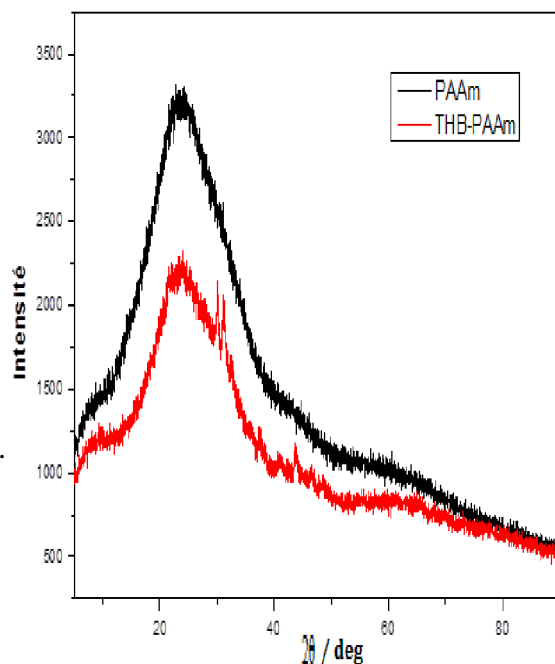


Figure 3.45: Diffractogramme DRX: PAAm -**THB**-PAAm

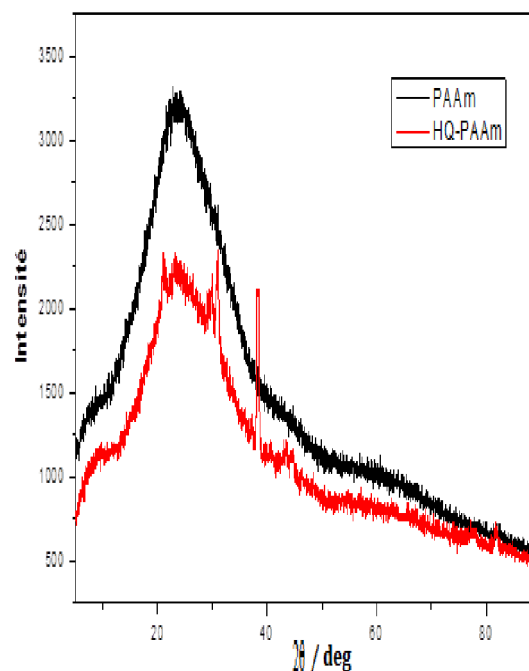


Figure 3.46: Diffractogramme DRX: PAAm -**HQ**-PAAm

3.3. Réticulation des polymères

Les polymères modifiés ont été réticulés en appliquant les conditions de décarboxylation oxydative décrite par Minisci [22]. Ces derniers ont été modifiés avec les rapports molaires suivants:

$[BQ]/[AA]=1,25$ pour le **HQ**-PAA ($T_s=31,54\%$), $[DHBQ]/[AA]=1,25$ pour le **THB**-PAA ($T_s = 55,27\%$), $[BQ]/[AAm]= 5$ pour le **HQ**-PAAm ($T_s = 58,49\%$) et $[DHBQ]/[AAm] = 2,5$ pour le **THB**-PAAm ($T_s = 42,13 \%$).

L'avantage de cette nouvelle voie de réticulation est la récupération facile du polymère par une simple filtration. Le but de la réticulation est d'obtenir des résines insolubles dans l'eau afin de les utiliser dans l'adsorption des ions métalliques à partir des eaux contaminées. La réticulation est schématisée par les six figures (3.47-3.52) ci-dessous :

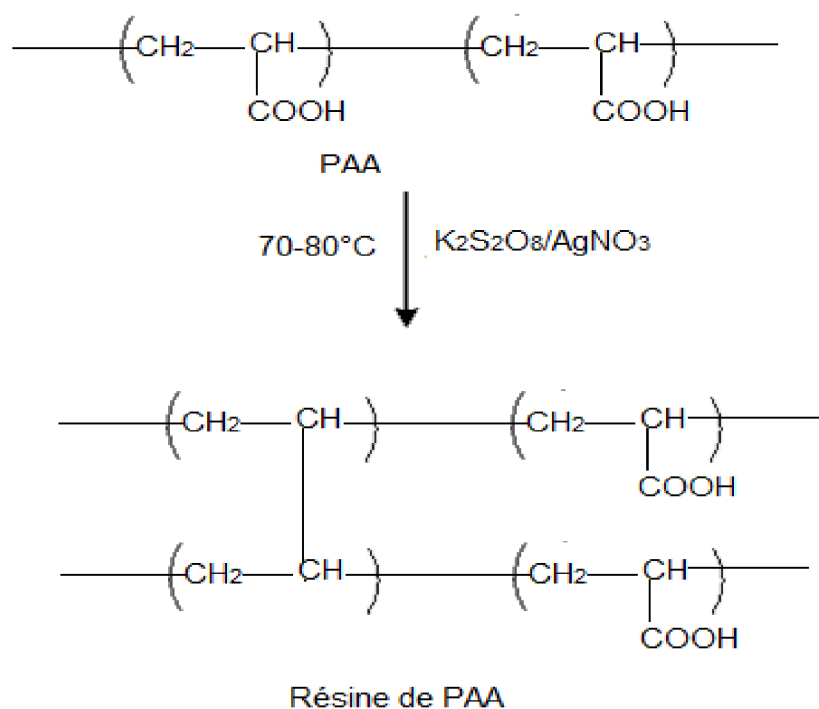


Figure 3.47 : Schématisation de la réaction de réticulation du PAA.

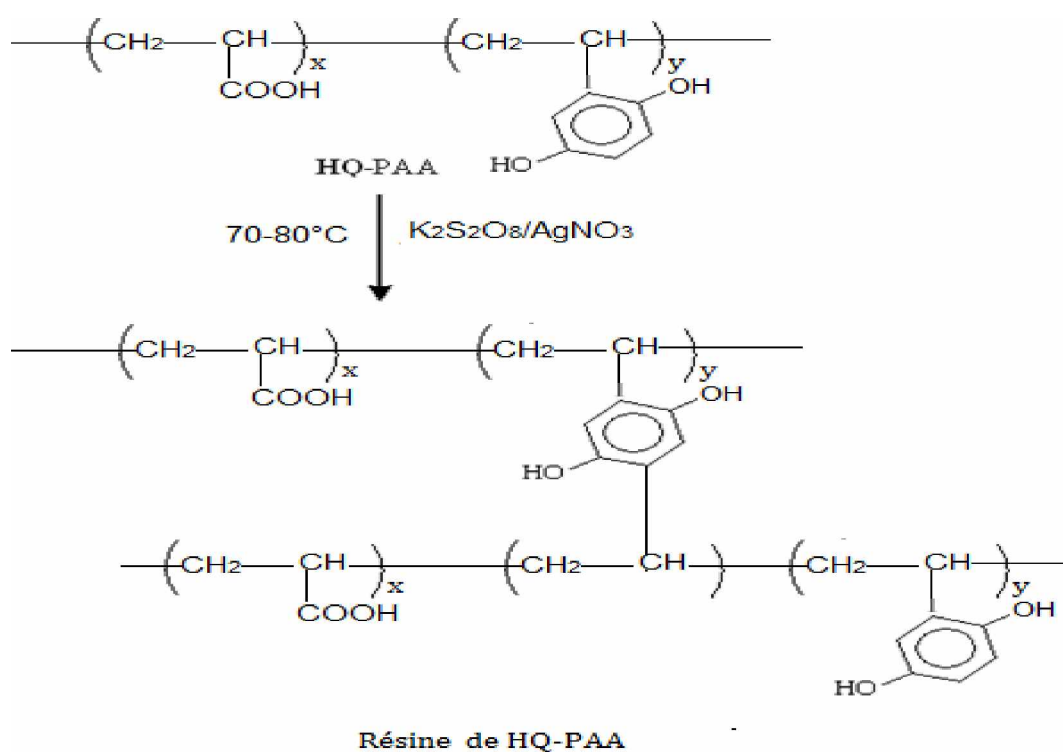


Figure 3.48 : Schématisation de la réaction de réticulation du HQ-PAA.

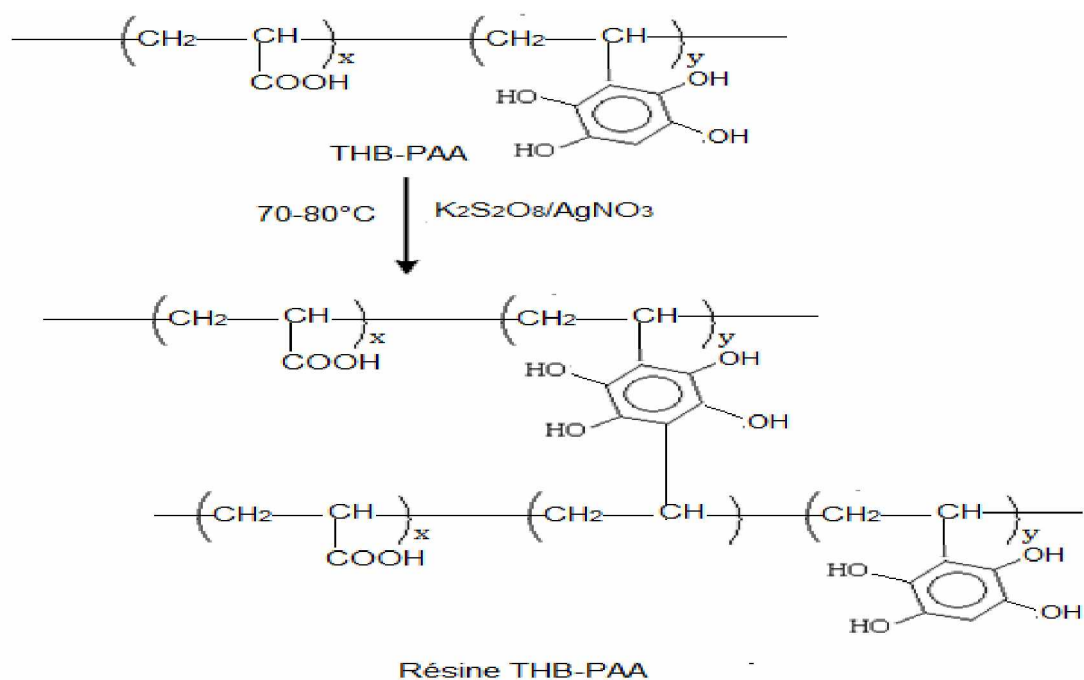


Figure 3.49 : Schématisation de la réaction de réticulation du **THB-PAA**.

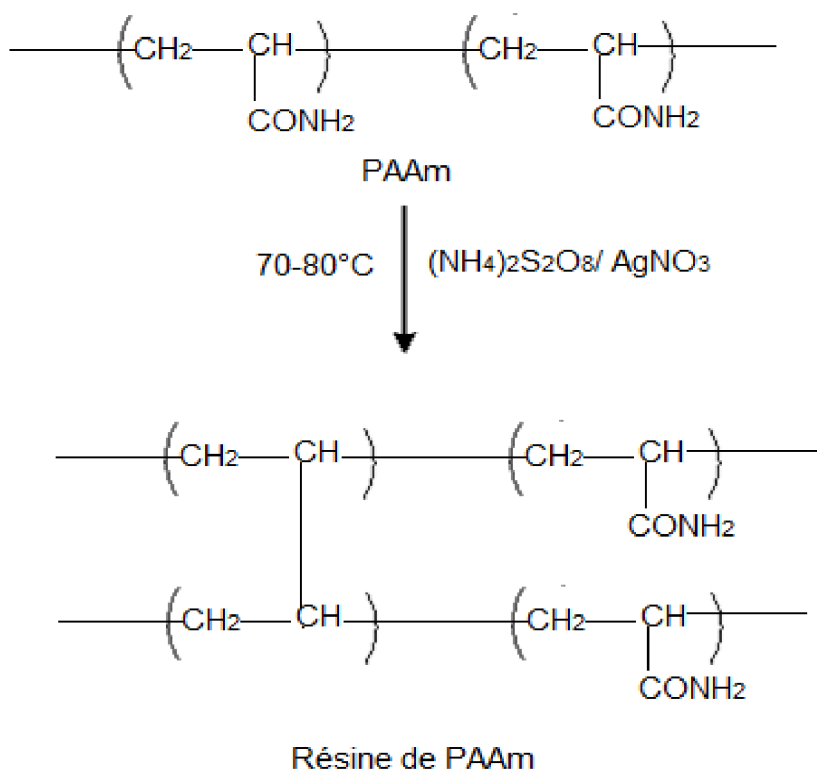


Figure 3.50: Schématisation de la réaction de réticulation du PAAm

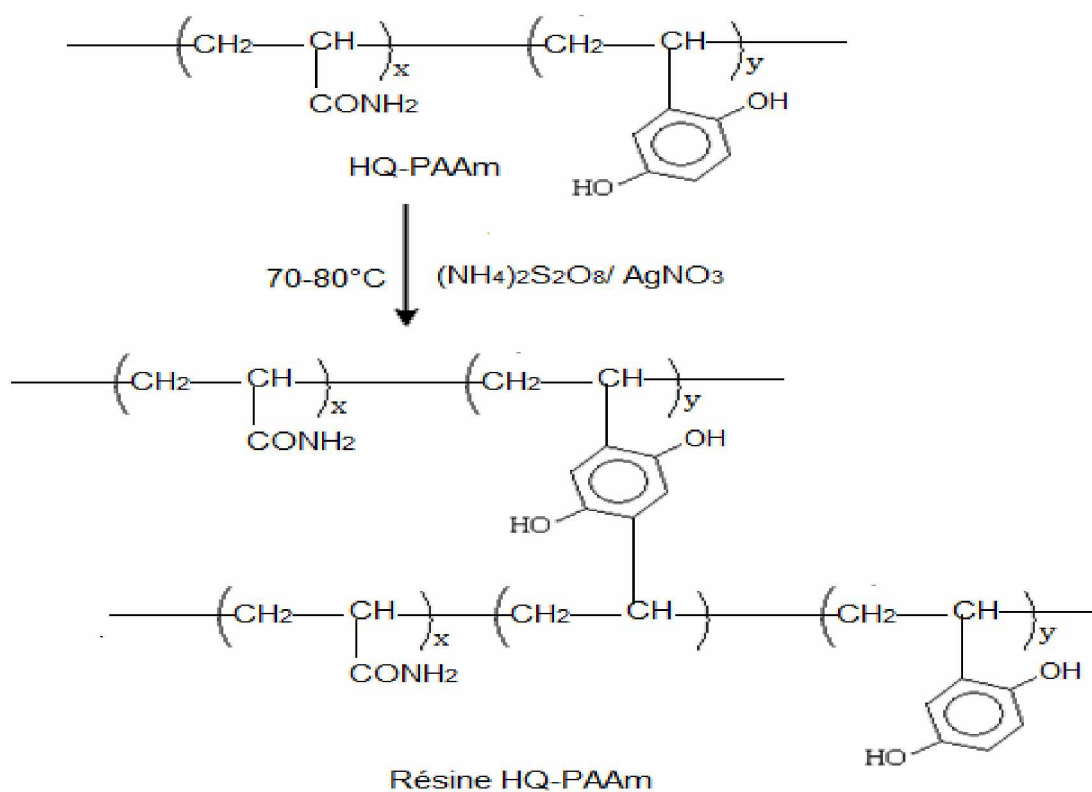


Figure 3.51 : Schématisation de la réaction de réticulation du **HQ-PAAm**.

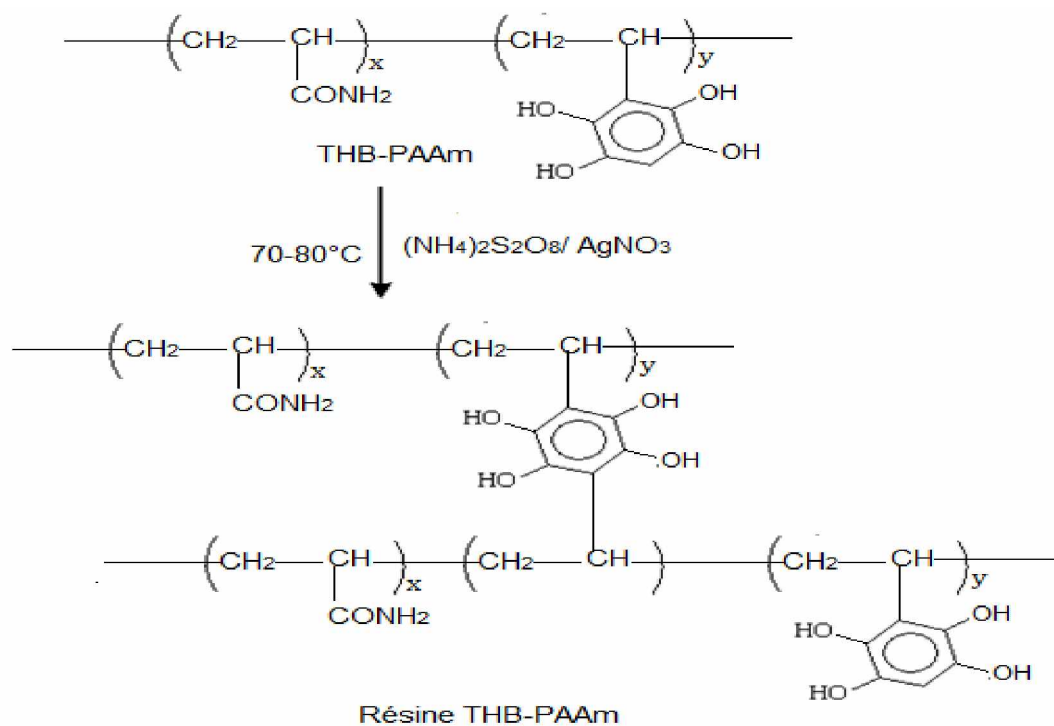


Figure 3.52: Schématisation de la réaction de réticulation du **THB-PAAm**.

3.4. Caractérisation du tétrahydroxybenzène

La synthèse du tétrahydroxybenzène a été faite selon une réaction d'hydrogénation catalytique en utilisant le Pd-c comme catalyseur. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été effectuées telles que :

- Point de fusion : le point de fusion du THB a été trouvé à la température de 167°C. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux de Baxer et ses collaborateurs [182] qui ont estimé ce dernier dans la gamme de 167 à 170 °C,
- Solubilité : le THB était soluble dans le tétrahydrofurane, le diméthylformamide, le dioxane, les alcools et l'eau et insoluble dans le chloroforme, le dichlorométhane et le cyclohexane,
- Spectroscopie UV-visible : le spectre représenté par la figure 3.53 révèle deux bandes d'absorption l'une à 199,5 nm et l'autre à 288,0 nm. La longueur d'onde égale à 288 nm a été prise comme étant une longueur d'onde caractéristique du THB.

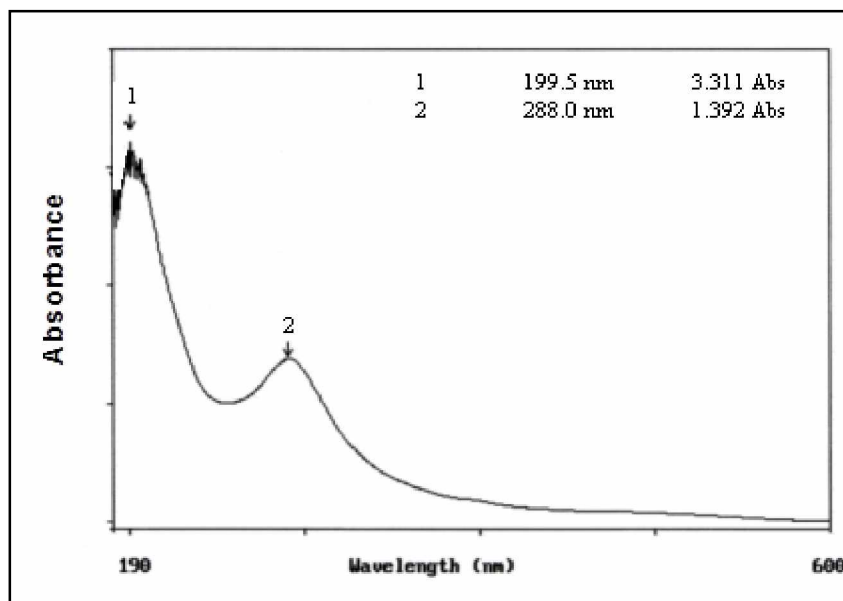


Figure 3.53 : Spectre UV du tétrahydroxybenzène dans l'eau bidistillée.

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre du THB est représenté par la figure 3.54, ce dernier révèle :

- Une très large bande située entre 2000 et 3600 cm^{-1} , qui indique la présence des groupements OH,
- Des pics situés à 1606, 1584,4, 1519,6, 1454,8, 1289,2, 1224,4, 857,2 et 799,6 cm^{-1} , qui caractérisent les bandes de CH liées au noyau aromatique [191]. L'existence du pic à 1624 cm^{-1} dans le spectre du THB n'interprète pas la présence du groupement cétone du DHBQ, mais il confirme l'apparition du noyau aromatique comme il a été indiqué dans le spectre de référence du THB [191] présenté dans l'appendice D.

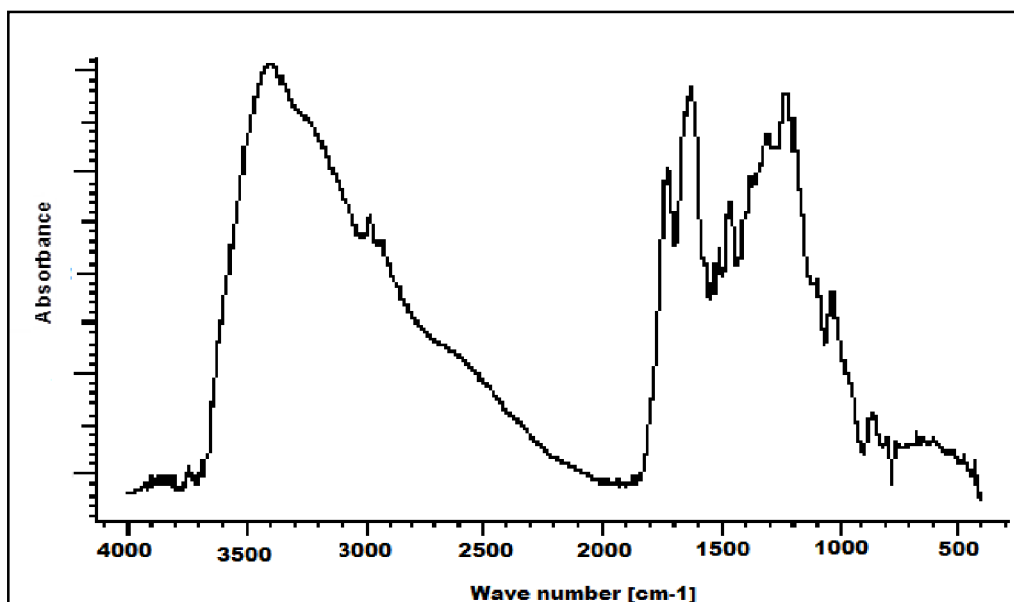


Figure 3.54 : Spectre FTIR du tétrahydroxybenzène synthétisé.

- Spectroscopie H-RMN

La caractérisation par H-RMN du THB a été effectuée dans le laboratoire de chimie des polymères à l'université d'Oran Es-Senia. Le solvant utilisé étant le méthanol deutéré.

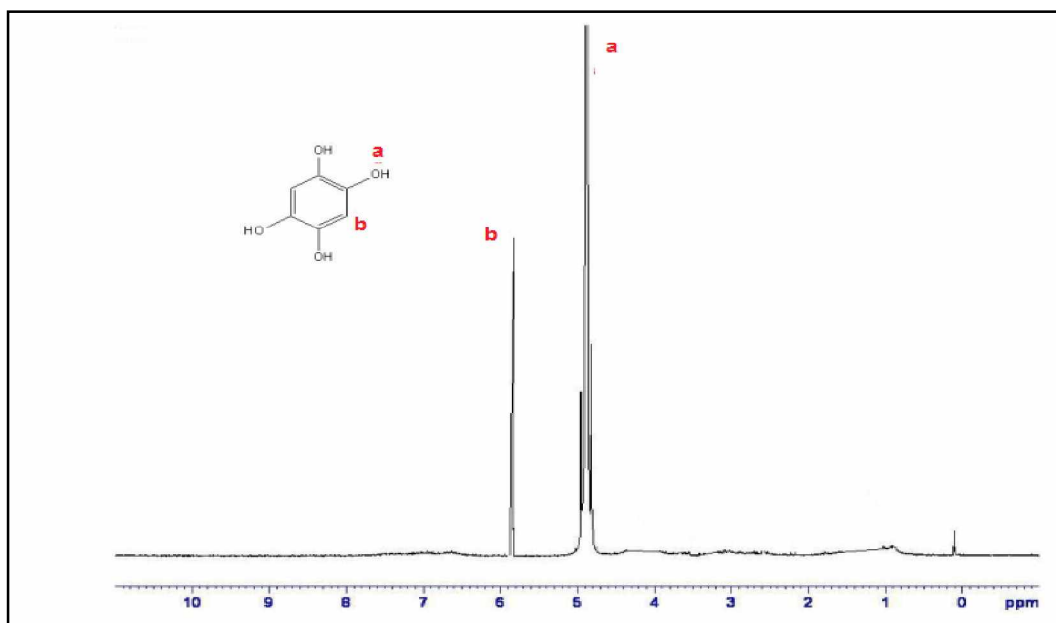


Figure 3.55: Spectre H-RMN du tétrahydroxybenzène.

L'analyse par ¹H-RMN du THB illustrée par la figure 3.55 montre le succès de la réaction d'hydrogénation catalytique et la transformation du DHBQ en THB. Les groupements hydrogènes (H) du groupement OH du THB, apparaissent à environ 4.8-5 ppm. Cependant ceux des groupements CH du noyau aromatique apparaissent à 5,8-6 ppm.

3.5. Oxydation des groupements hydroxyles dans les polymères modifiés

Les essais de solubilité des produits d'oxydation sont réalisés dans le dichlorométhane qui est le milieu réactionnel pour les réactions d'oxydation et les résultats sont illustrés dans le tableau 3.13.

Tableau 3.3: Test de solubilité

Produit d'oxydation	Solubilité dans le dichlorométhane
Hydroquinone oxydé	soluble
Tétrahydroxybenzène oxydé	Trouble (solubilité partielle)
HQ -PAAm oxydé	Non soluble
THB -PAAm oxydé	Non soluble
HQ -PAA oxydé	Non soluble
THB -PAA oxydé	Non soluble

Les spectres UV qui ont été enregistrés après la réaction d'oxydation en utilisant du chrome (VI)/SiO₂ indiquent l'oxydation des groupements hydroxyles de l'hydroquinone en utilisant le protocole d'oxydation décrit par la littérature [184]. Le spectre illustré par la figure (3.56 a) présentant une seule bande d'absorption située à 245,9 nm, qui confirme le changement de l'hydroquinone en une substance quinone (1,4-benzoquinone). La transformation a été faite dans un délai très court (10 minutes).

Le résultat donné par l'UV après la réaction d'oxydation du THB et montré par la figure (3.56 b), indique la présence de deux bandes d'absorption la première à 203,8 nm et la deuxième à 297,4 nm. Le décalage de la deuxième bande dans la figure (3.56 b) par rapport à celle dans la figure 3.53 ($\lambda = 288$ nm), prouve la réaction d'oxydation du THB vers le DHBQ. Cette oxydation est confirmée par la deuxième bande dans la figure (3.56 c) à $\lambda = 292,6$ nm qui représente l'absorbance du standard DHBQ dans l'eau bidistillée.

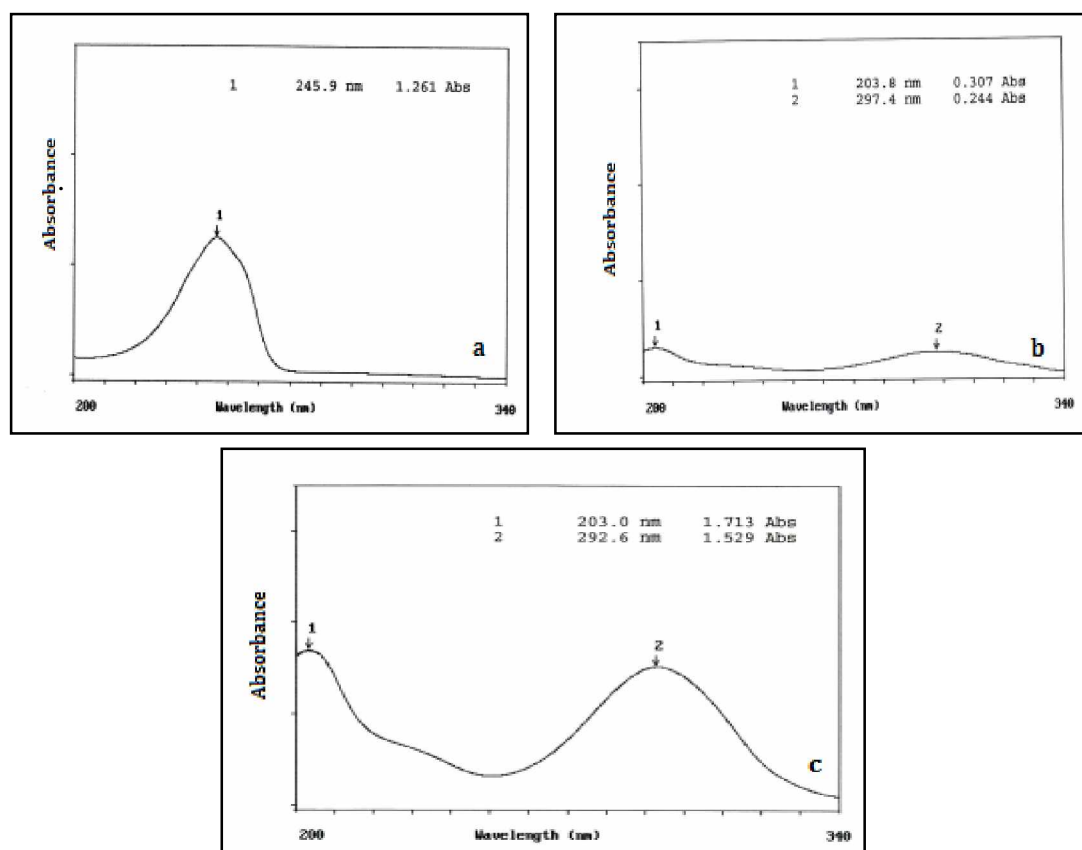


Figure 3.56: Spectres UV : oxydation par le chrome (VI)/SiO₂; Solvant : eau bidistillée
a : HQ (10 min), b : THB (48h), c : DHBQ.

Le résultat illustré par les figures (3.56 a) et (3.56 b) où la réaction d'oxydation a révélé l'existence du BQ et du DHBQ respectivement, nous a encouragé pour continuer le travail avec les résines des polymères modifiés dans le but d'oxyder les groupements hydroxyles dans HQ et le THB greffés dans les polymères en obtenant des substances quinones.

La figure (3.57 a) représente le spectre UV d'oxydation du **HQ-PAA** où le BQ absorbe à 247 nm. La même allure est observée dans la figure (3.57c) qui représente le spectre UV d'oxydation du **HQ-PAAm**.

La figure (3.57 b) représente le spectre UV d'oxydation du **THB-PAA**, où le DHBQ absorbe à 294.5 nm. Le spectre UV d'oxydation du **THB-PAAm** représenté par la figure (3.57 d) révèle la bande d'absorption du DHBQ à 295,3 nm.

Ces résultats montrent la possibilité de transférer les groupements hydroxyles des entités hydroxybenzènes greffés dans les polymères étudiés moyennant la réaction de Minisci par ce protocole d'oxydation tout en changeant la structure des polymères étudiés.

L'objectif de cette partie du travail, en étudiant l'oxydation des groupements hydroxyles des molécules greffés au sein des chaînes macromoléculaires des polymères étudiés est de confirmer par une autre méthode le greffage de l'HQ/THB sur le PAA ou le PAAm.

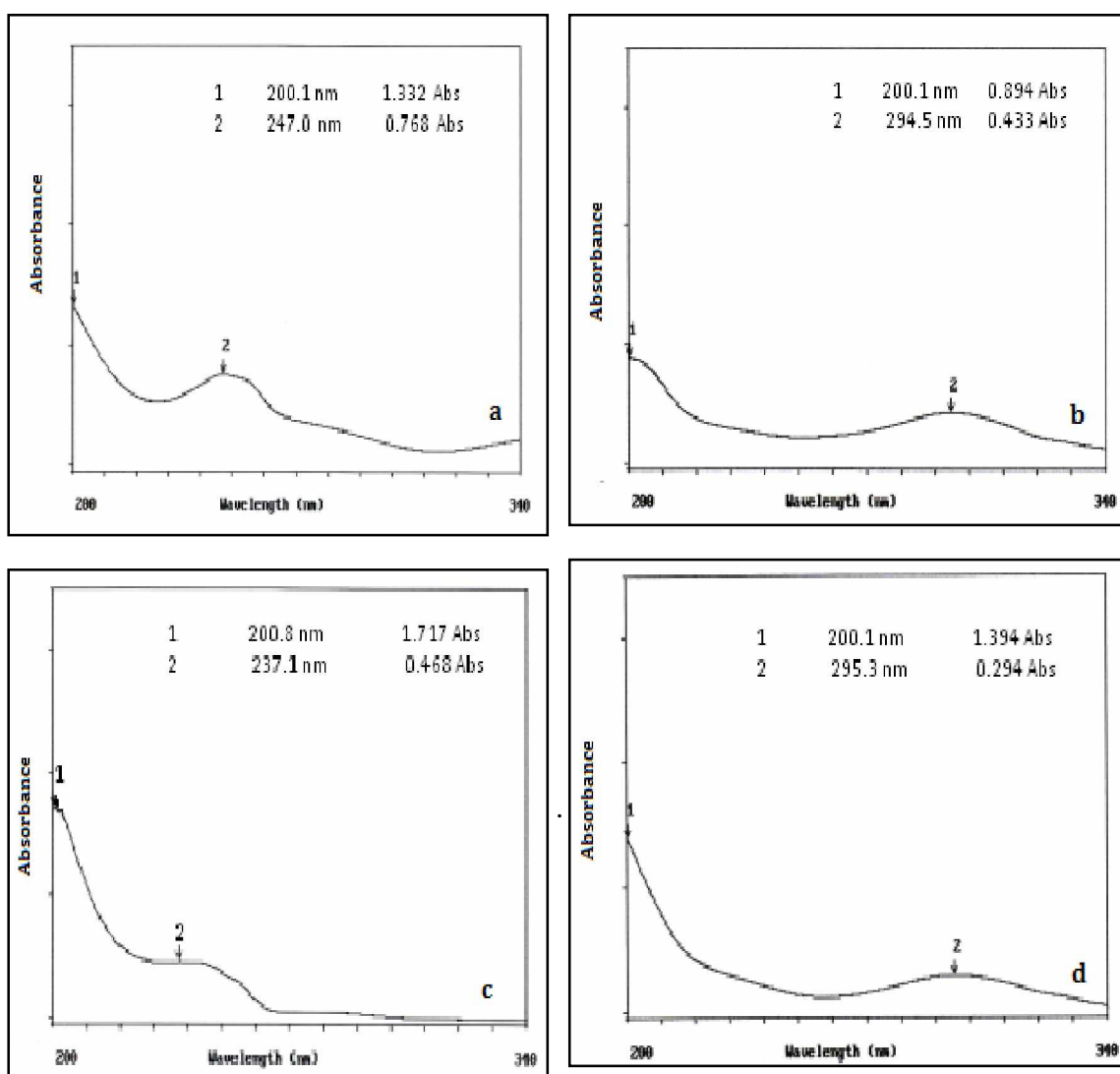


Figure 3.57 : Spectres UV : Oxydation par le chrome (VI)/SiO₂ ; t= 48h.

Solvant : eau bidistillée

a : **HQ**-PAA [BQ]/[AA]=1,25, b : **THB**- PAA [DHBQ]/[AA]=1,25,
 c : **HQ**-PAAm [BQ]/[AAm]= 5, d : **THB**-PAAm [DHBQ]/[AAm]=2,5.

3.6. Étude des propriétés acido- basiques des polymères étudiés

3.6.1. Introduction

L'étude des propriétés acido-basiques des polymères telle que nous l'avons menée va permettre de faire des hypothèses sur la stabilité des complexes formés. Par ailleurs, l'obtention des données quantitatives des propriétés acido-basiques est nécessaire pour modéliser les réactions de complexation des métaux par les polymères en prenant en compte les réactions avec les protons. L'évaluation par titrage des propriétés des polymères utilisés dans la chélation des métaux, constitue un axe important de recherche auxquels plusieurs auteurs se sont intéressés. Prasun et ses collaborateurs ont estimé le taux des groupements amines dans le polystyrène par un titrage non aqueux [204]. Kasgöz et ses collaborateurs [205] ont étudié la réaction de Mannich sur le polyacrylamide et estimé les groupements basiques après la sulfonation par dosage à l'aide de l'acide chlorhydrique. Morlay et ses collaborateurs [206] ont déterminé la constante de stabilité des complexes de cuivre et de nickel formés avec l'acide polyacrylique par des titrages. Nanjundan [207] et ses collaborateurs ont évalué la quantité des ions métalliques complexés par le poly 3-acetyl-4-hydroxyphenyl acrylate, en étudiant les complexes de cuivre et de nickel par des titrages. Li et ses collaborateurs [208] ont synthétisé un copolymère de l'acide acrylique - polyacrylamide pour l'élimination des ions de cadmium. Les propriétés acido-basiques de ce dernier ont été déterminées à l'aide de l'équation de Henderson-Hasselbalch, ils ont trouvé un pKa égal à 4.5 qui a attribué un caractère acide au copolymère étudié. Une étude par titrage potentiométrique pour l'acide polyacrylique par des solutions alcalines a été faite par Sadeghpour et ses collaborateurs [209], ils ont montré que la constante intrinsèque d'ionisation pour le polymère est décroissante avec la force ionique comme si c'était un faible acide avec un bas poids moléculaire. Lee et son collaborateur [210] ont développé un modèle électrostatique à l'aide des titrages acido-basiques pour le polyacrylamide -co-acrylate.

3.6.2. Concentration de polymère

Pour les matériaux polymères, le premier problème qui se pose, est la définition de la concentration du matériau. En effet, la nature des matériaux polymériques attribue un acte difficile pour la valorisation des poids moléculaires et par conséquent la détermination de la concentration molaire est délicate. Dans le cas du PAA, les groupements carboxyliques, sont les seuls groupements fonctionnels présents dans la structure du polymère et donc ils sont des sites réactifs du polymère. Cependant, ces derniers sont attendus pour exposer différents taux d'acidité [211, 212]. Pour le PAAm, les groupements amides sont les seuls groupements fonctionnels présents dans la structure du polymère et donc ils sont les sites réactifs du polymère. En revanche pour les polymères modifiés, il y a un mélange complexe entre les groupements carboxyliques /amides et les groupements hydroxyles, sachant que les polymères modifiés possèdent un taux de substitution qui varie d'un polymère à l'autre. La concentration des polymères C_A est exprimée en Eq/L. C_A correspond à la concentration totale des sites réactifs du polymère utilisé dans la complexation.

Pour les polymères modifiés, nous avons pris en considération le taux de substitution de chaque polymère en calculant la masse molaire totale comme suit :

$$M_{t \text{ HQ-PAA}} = (Ts/100) \times M_{\text{HQ-PAA}^+} + (1 - Ts/100) \times M_{\text{PAA}} \quad (3)$$

$$M_{t \text{ THB-PAA}} = (Ts/100) \times M_{\text{THB-PAA}^+} + (1 - Ts/100) \times M_{\text{PAA}} \quad (4)$$

$$M_{t \text{ HQ-PAAm}} = (Ts/100) \times M_{\text{HQ-PAAm}^+} + (1 - Ts/100) \times M_{\text{PAAm}} \quad (5)$$

$$M_{t \text{ THB-PAAm}} = (Ts/100) \times M_{\text{THB-PAAm}^+} + (1 - Ts/100) \times M_{\text{PAAm}} \quad (6)$$

Avec

$M_{\text{HQ-PAA}}$: masse moléculaire pour le motif répétitif du **HQ-PAA**.

$M_{\text{THB-PAA}}$: masse moléculaire pour le motif répétitif du **THB-PAA**.

$M_{\text{HQ-PAAm}}$: masse moléculaire pour le motif répétitif du **HQ-PAAm**.

$M_{\text{THB-PAAm}}$: masse moléculaire pour le motif répétitif du **THB-PAAm**.

M_{PAA} : masse moléculaire pour le motif répétitif du **PAA**.

M_{PAAm} : masse moléculaire pour le motif répétitif du **PAAm**.

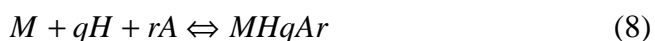
Ts : taux de substitution (en %).

3.6.3. Complexation du cuivre

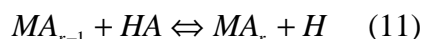
Pour un système binaire impliquant un seul ion métallique M et un seul type de site de complexation qui peut être protoné (HA) ou non (A), la complexation générale d'équilibre peut être écrite comme suit (les charges électriques sont omises pour simplifier)



Dans cette étude, seulement la formation des complexes (système binaire simple) a été considérée et l'équation (7) peut être simplifiée comme suit:



L'équilibre dans les équations (7) et (8) souligne l'existence d'une concurrence possible entre les protons et les ions métalliques pour les sites de chélation du polymère. Lorsque les ions métalliques sont introduits dans une solution contenant le polymère protoné (HA), le phénomène de complexation peut survenir:



Par conséquent une libération de protons du polymère est attendue (valeur q autre que nulle n'est pas significative). La capacité d'un polymère protoné aux complexes des ions métalliques ne dépend pas seulement de la constante de stabilité du polymère- métal résultant mais dépend aussi du coefficient de dissociation.

3.6.4. Propriétés acido-basiques des polymères: Détermination du coefficient de dissociation

La caractérisation du comportement acido-basique d'un polyélectrolyte est délicate, car le taux d'acidité de ses groupements fonctionnels et donc sa constante de dissociation apparente K_A^H varie avec le coefficient de dissociation qui dépend du pH du milieu [211, 212]. Pendant le titrage alcalin du polyélectrolyte protoné (HA), sa dissociation est caractérisée par un coefficient α_A calculé à partir du tracé de titrage (volume de titrant; pH) selon une procédure dérivée à partir de la méthode d'Irving [213]:

$$\alpha_A = a / C_A = ([NaOH]_a + [H] - [OH]) / C_A \quad (12)$$

Avec

C_A : concentration initiale.

$[NaOH]_a$: concentration en soude ajoutée dans la cellule .

H : concentration en ions H^+ libres = 10^{-pH}

OH : concentration en ions OH^- libres = $10^{(pH - pK_e)}$

K_e = produit ionique de l'eau.

La constante de dissociation apparente (K_A^H) est obtenue pour chaque valeur de pH par l'équation (13):

$$K_A^H = a \times h / [HA] \quad (13)$$

Avec

$$[HA] = C_A \times (1 - \alpha_A) \quad (14)$$

La faible acidité du polymère est alors habituellement caractérisée par l'équation de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_m^H + n \times \log(\alpha_A / (1 - \alpha_A)) \quad (15)$$

Avec :

Le pK_m^H est la constante de dissociation apparente à demi-dissociation ($\alpha_A = 0,5$) et n est une constante empirique représentative de la force intramoléculaire électrostatique caractéristique d'un polyélectrolyte et qui influence sa dissociation protonique.

Lorsque plusieurs fonctions acides sont proches, leurs propriétés acides se trouvent modifiées par la présence de leurs voisins immédiats. Le potentiel électrostatique subi par un proton au voisinage du groupement chargé, n'est plus le résultat de l'action d'un seul site négatif mais il résulte de la coopération des sites entre eux. Le proton se trouve dans un champ électrostatique d'autant plus intense que le nombre de sites chargés négativement est grand, à pH fixé. La représentation du tracé de l'équation Henderson-Hasselbach conduit à la détermination du pK_m^H et n .

3.6.5. Complexation des métaux par les polymères : Détermination des constantes des complexes métal - polymère

Pendant le titrage alcalin du polyélectrolyte (HA) en présence d'ion métallique (M), sa dissociation est caractérisée par un coefficient α_M calculé à partir du titrage.

$$\alpha_m = (a + \sum (r \times [MA_r])) / C_A = ([NaOH]_a + [H] - [OH]) / C_A \quad (16)$$

Où

M_{Ar} : représente le complexe métal- polymère.

L'approche Bjerrum [214], modifié par Gregor et ses collaborateurs [215], a été utilisée pour l'analyse des complexes formés avec les macromolécules; une réaction est censée avoir lieu entre les ions métalliques et les protons pour les sites réactifs du polymère. L'expression de la constante de complexation successive b_r est la suivante:

$$b_r = ([MA_r] \times h) / ([MA_{r-1}] \times [HA]) \quad (17)$$

Le nombre moyen des sites de complexation (nombre de coordination moyen), est exprimé comme suit:

$$\bar{r} = (\sum (r \times [MA_r])) / C_M = (C_A - [HA] - a) / C_M \quad (18)$$

Où

C_M : représente la concentration totale des ions métalliques.

$$[HA] = C_A \times (1 - \alpha_M) \quad (20)$$

$$a = K_A^H \times [HA] / h \quad (21)$$

K_A^H est la constante de dissociation apparente du polymère au pH considéré. Elle est déterminée à partir des valeurs expérimentales, de pH et du volume alcalin.

Il est supposé qu'à un pH fixe, la dissociation du polyélectrolyte est la même en présence ou en absence des ions métalliques (c'est à dire K_A^H ne change pas; équations (13) et (14)). Pendant le titrage alcalin du polymère en présence des ions métalliques, peut être calculé pour chaque point de titrage.

La courbe de la formation en fonction de $(-\log ([HA]/ h))$ (ou $p ([HA]/ h)$) permet d'estimer des constantes de complexation successive b_r . La constante classique successive de complexation K_r est calculée en utilisant la relation générale:

$$K_r = b_r / K_A^H \quad (21)$$

Où

K_A^H : est considérée au pH de la détermination de $\log b_r$.

Dans le présent travail, nous avons limité nos investigations aux MA_1 et MA_2 [215] complexes. Nous pouvons définir une constante de stabilité globale β_{12} pour la formation des espèces MA_2 comme suit:

$$\beta_{12} = K_1 \times K_2 \quad (22)$$

K_1 et K_2 sont calculées à partir de l'équation (21).

3.6.6. Le PAA et ses résines modifiées

La variation du pH en fonction du volume de NaOH pour la solution du PAA et ses résines modifiées est illustrée par la figure 3.58. Cette dernière montre le comportement des polymères étudiés vis-à-vis de l'augmentation du pH. La détermination des points d'équivalence de ces polymères est faite selon la méthode de Gran [216,217], par le tracé du pH en fonction du volume de NaOH. En effet les points d'équivalence sont extraits à partir de la figure 3.59 qui représente la variation de $\Delta pH/\Delta V_{NaOH}$ en fonction du volume de NaOH pour le PAA, **THB**-PAA et le **HQ**-PAA.

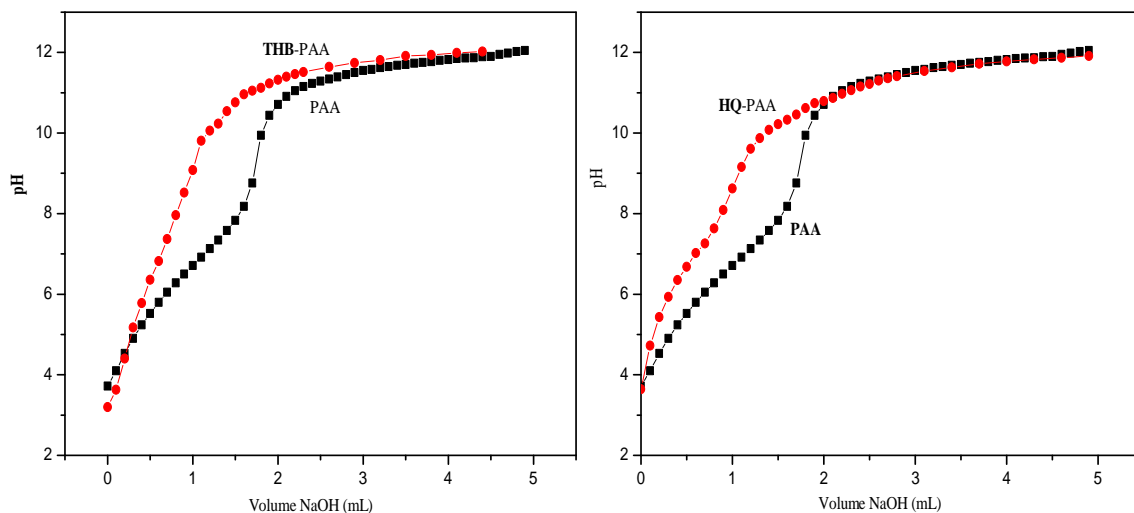


Figure 3.58: Variation de pH en fonction du volume de NaOH (0,1 M).

Vt (50mL= 20 mL solution de polymère +30 mL eau distillée).

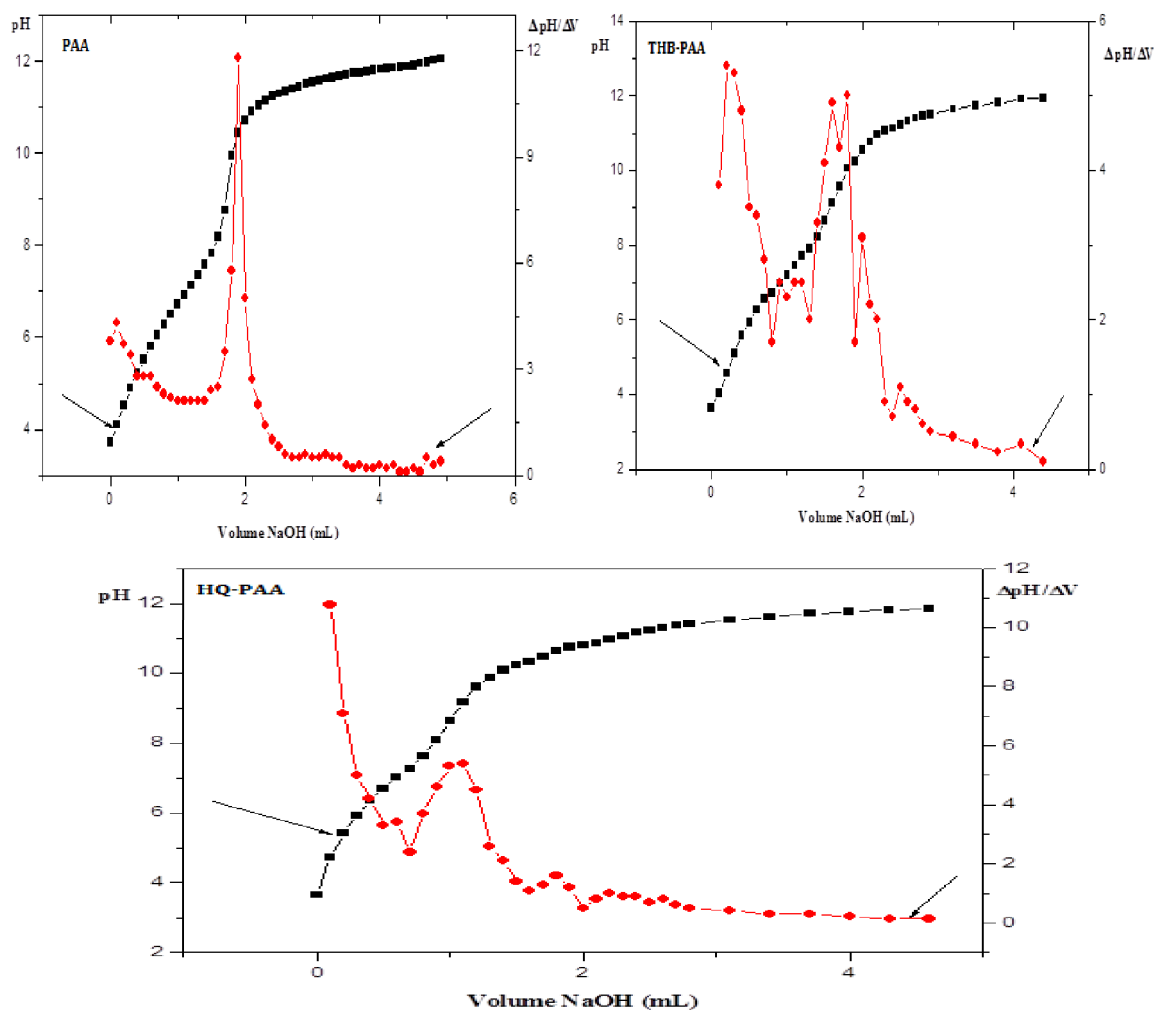


Figure 3.59 : Variation de $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}$ en fonction du volume de NaOH. Vt (50mL = 20 mL solution de polymère + 30 mL eau distillée).

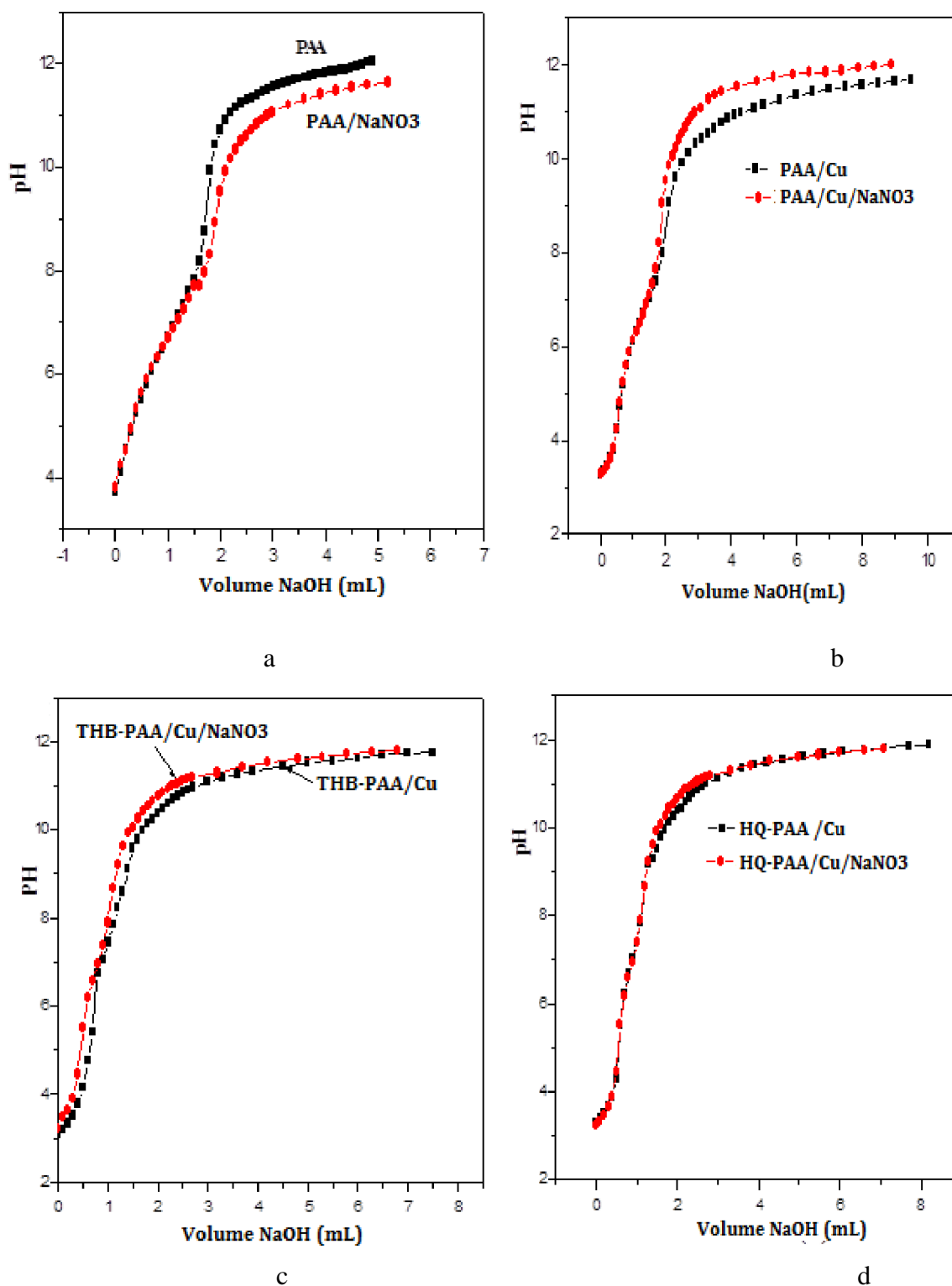


Figure 3.60: Variation de pH en fonction du volume de NaOH. Vt (a) (50 mL= 20 mL solution de polymère +5 mL NaNO₃+25 mL eau distillée), Vt (b,c,d) (50mL= 20 mL solution de polymère +20 mL de solution Cu²⁺ +5 mL NaNO₃+ 5 mL eau distillée).

La figure 3.59 a révélé un point d'équivalence pour le PAA à $V_{\text{NaOH}} = 1,875 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 10,5$, ce résultat est en parfait accord avec les résultats [218]. Cependant deux points d'équivalence pour le **THB**-PAA (Figure 3.59), le premier à $V_{\text{NaOH}} = 0,9 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 6,63$ et le deuxième à $V_{\text{NaOH}} = 1,85 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 9,19$. Les points d'équivalence du **HQ**-PAA (Figure 3.59) ont été trouvés à $V_{\text{NaOH}} = 0,4 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 5,78$ ainsi que à $V_{\text{NaOH}} = 1,2 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 8,78$.

La figure (3.60 a) représente la variation de pH en fonction du volume de NaOH pour le PAA avec et sans ajout de la solution de NaNO_3 (0,1 M). L'allure de la courbe de PAA est légèrement supérieure à celle du PAA/ NaNO_3 . Les travaux de Luciw [219] et ses collaborateurs indiquent que la formation des complexes conduit à la modification du pH qui dépend des interactions entre le polymère et le métal. L'ajout du cuivre en présence du NaNO_3 fait augmenter légèrement le pH pour le PAA présenté par la figure (3.60 b). Cependant l'allure des courbes présentées par la figure (3.60 c) montre le même comportement pour le **THB**-PAA/Cu et le **THB**-PAA/Cu/ NaNO_3 . La même remarque a été observée pour la figure (3.60 d) qui présente le comportement du **HQ**-PAA/Cu et de **HQ**-PAA/Cu/ NaNO_3 .

3.6.6.1. Coefficient de dissociation

La représentation du pH en fonction de $\log (\alpha_M / (1-\alpha_M))$ pour le PAA et ses polymères modifiés avec et sans ajout du NaNO_3 est montrée par les figures de 3.61 à 3.63. Le tracé de l'équation de Henderson- Hasselbalch est raisonnablement applicable pour des valeurs de $\log (\alpha_M / (1-\alpha_M))$ entre -0,48 et + 0,48 qui correspondent à une gamme de pH de 3 à 7. Le tableau 3.4 englobe les valeurs de pK^{H} (pK^{H} pour α_M égal à 0,5) et n (pente de la partie linéaire de la courbe)

Tableau 3.4: Valeurs des pK^H et n pour le PAA et ses polymères modifiés à $\alpha_M=0,5$.

	Masse moléculaire moyenne	C_A (Eq/L) 10^{-3}	$NaNO_3$ (mol/L)	pK^H	n
PAA	$1,93 \times 10^5$	13,8	0	5,49	1,77
			0,01	5,41	1,75
THB-PAA	$0,13 \times 10^5$	10,9	0	5,53	1,85
			0,01	5,54	1,80
HQ-PAA	$0,77 \times 10^5$	8	0	5,53	1,80
			0,01	5,48	1,79
[218]	$2,5 \times 10^4$	3,7	0,1	4,5	1,8
[206]	3×10^6	5,1	0,1	5,50	2,05

Le pK^H et n sont souvent constants au long d'une gamme de neutralisation relativement importante [220], dans la plupart des cas, ils devraient être considérés comme des paramètres empiriques [215]. En effet, il a été observé que pour le même polymère, pK^H et n varient légèrement par ajout du $NaNO_3$. Le pK^H et n sont des constantes que pour un ensemble donné de conditions; telles que : la composition ionique de la solution (nature et la concentration des sels présents dans la solution) et ils diminuent avec l'augmentation de la force ionique de la solution [215, 221]. Le tableau 3.3 présente nos résultats ainsi que les valeurs de pK^H et n de la littérature. Nous avons pris en compte la concentration de $NaNO_3$, le poids moléculaire moyen et la concentration du PAA, en gardant à l'esprit les facteurs de variation mentionnés ci-dessus, il apparaît que nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs pour le PAA. Les valeurs de pK^H et n , pour les polymères modifiés, ont la même grandeur que le PAA. La valeur de n est égale à 1 pour un simple acide faible (acide acétique par exemple) [215]. Pour les polyélectrolytes, la valeur de n dépend du champ électrique présent autour de la macromolécule qui est toujours supérieur à 1; il varie d'une valeur légèrement au-dessus de 1 à environ 2 et n est souvent proche de 2 [211,215].

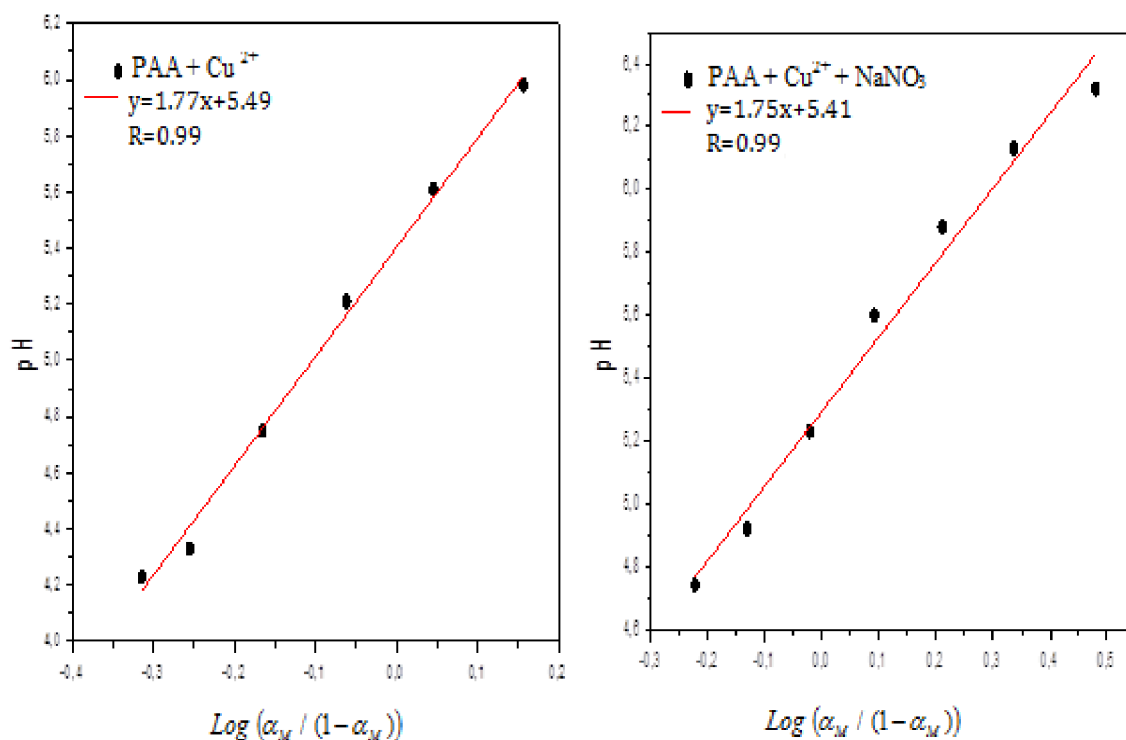


Figure 3.61 : Le tracé Henderson- Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido-basiques du PAA. I=0 et I=0,01.

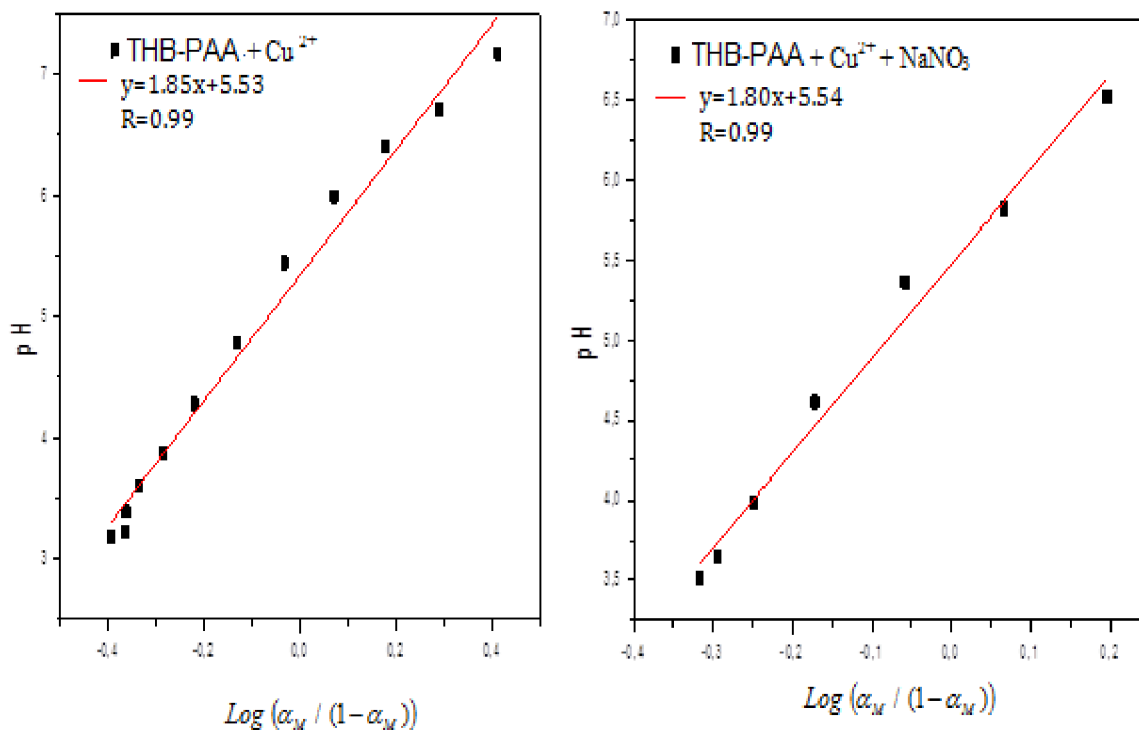


Figure 3.62: Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido-basiques du THB-PAA. I=0 et I=0,01.

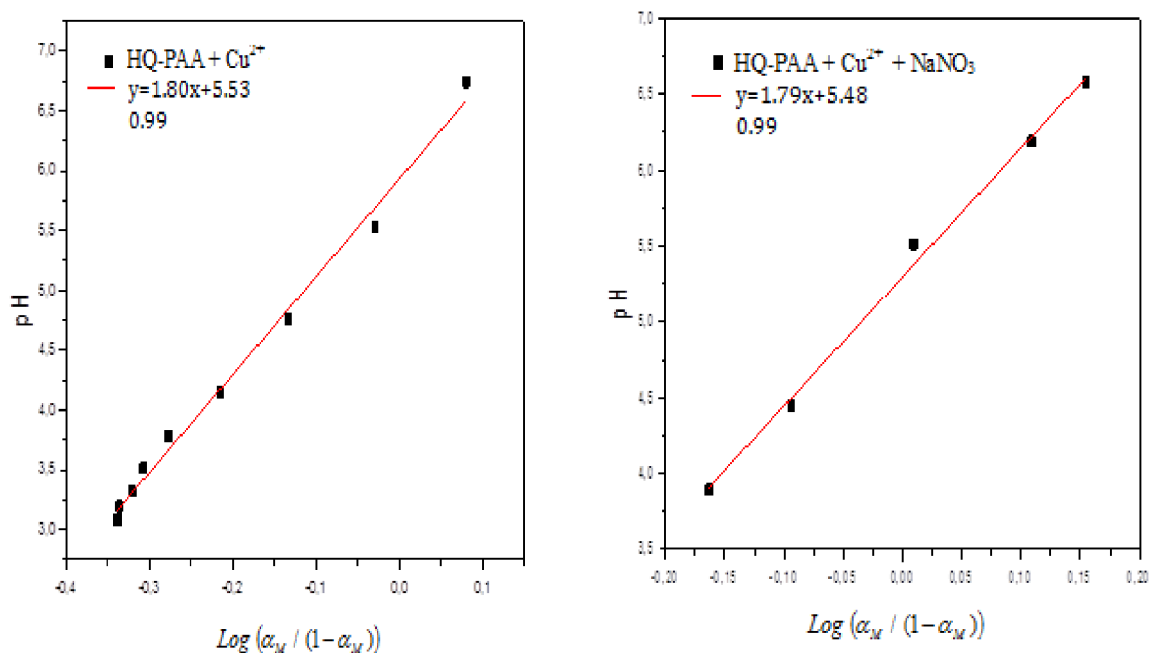


Figure 3.63 : Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido-basiques du **HQ-PAA**. $I=0$ et $I=0,01$.

La figure 3.64 ci-dessous, représente la variation du pH en fonction du coefficient de dissociation α_M pour le PAA, **HQ-PAA** et **THB-PAA**. La figure 3.65 illustre la variation de la constante de dissociation apparente pK^H en fonction du coefficient de dissociation α_M pour le PAA, **HQ-PAA** et **THB-PAA** respectivement (pK^H a été calculé pour chaque point de titrage en utilisant la relation de Henderson -Haselbalch), en mentionnant l'influence de la force ionique.

Comme attendu pour un polyélectrolyte, la force d'acidité des groupements carboxyliques du PAA, varie avec le pH. Le problème principal d'une interprétation théorique des courbes de titrages potentiométriques de polyélectrolytes, est la description quantitative de la dépendance de pK^H du coefficient de dissociation α_M .

Aucune variation linéaire de pK^H avec α_M ne peut être observée. L'allure de la courbe du **THB-PAA** est proche de celle du PAA en revanche l'allure de la courbe **HQ-PAA** est différente. Selon Breuer [222], pendant la dissociation du PAA, les groupements carboxyliques ionisés du polyacide, incitent des forces d'attraction électrostatiques vers les protons. En conséquence, la déprotonation d'un groupement fonctionnel dépend du degré de dissociation de tous les autres groupements fonctionnels de la macromolécule et le pK^H varie avec α_M ainsi qu'avec le pH. Comme α_M augmente, les protons restants sur le polyacide deviennent de moins en moins mobiles, qui mènent à une diminution continue de la force acide du polymère. En outre, le pK^H est affecté par des interactions intramoléculaires [223].

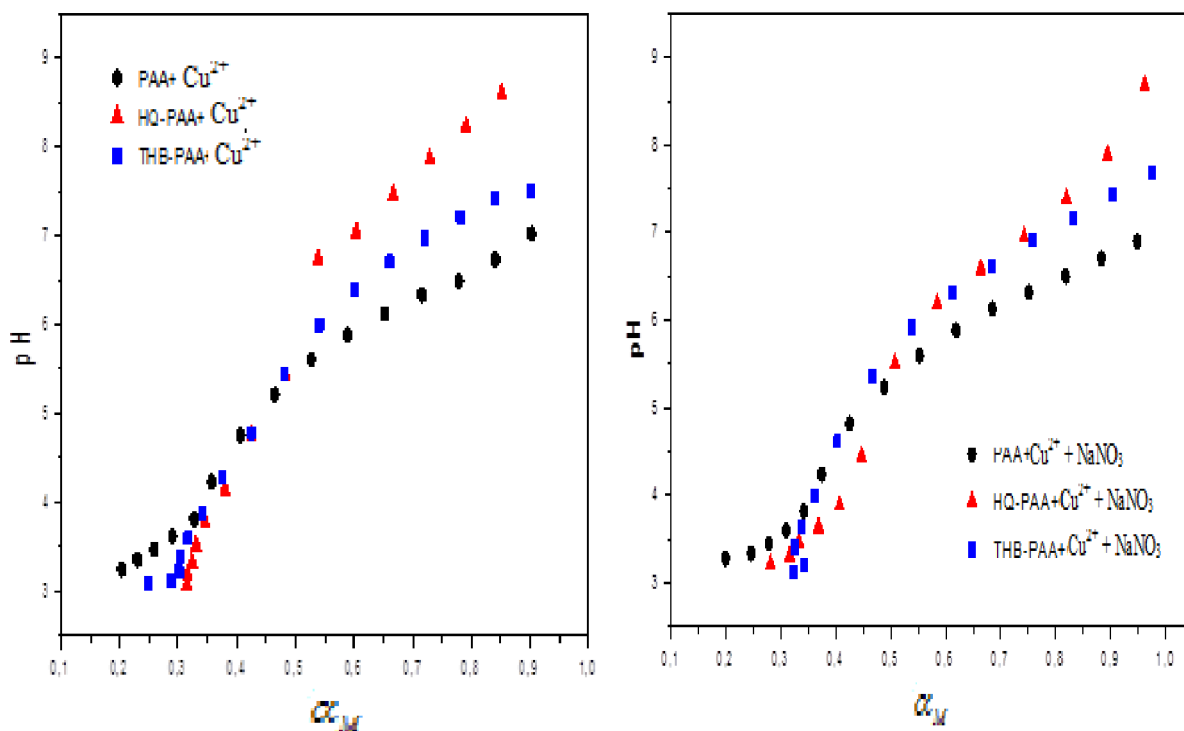


Figure 3.64: Variation du pH en fonction du α_M pour le PAA, HQ-PAA et THB-PAA. $I=0$ et $I=0.01$.

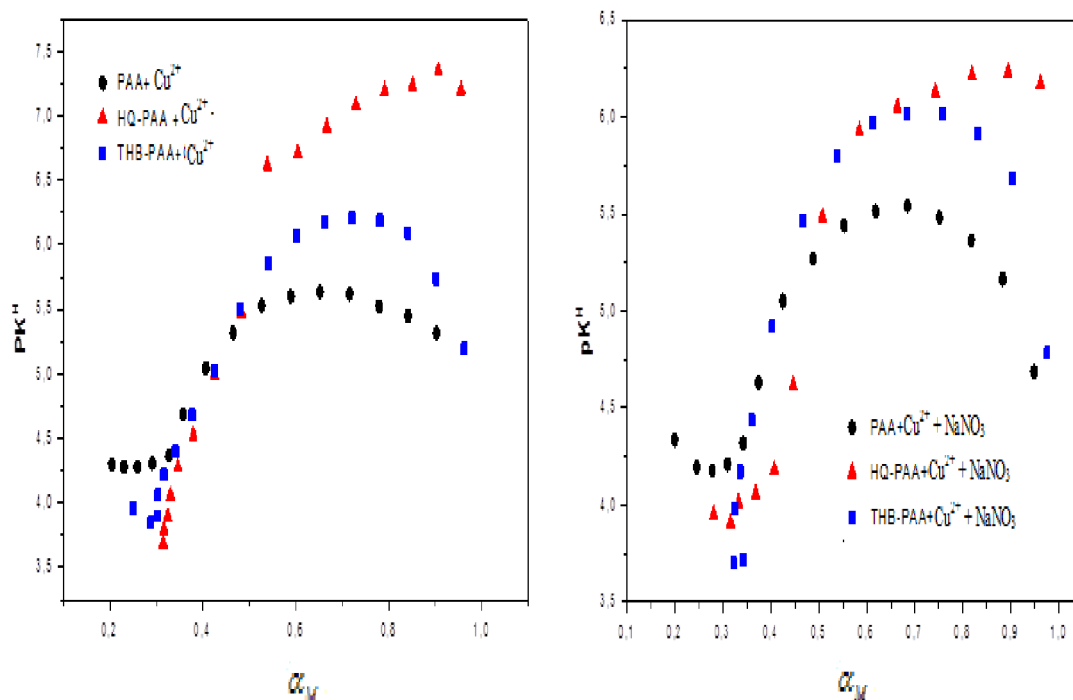


Figure 3.65: Variation du pK^H en fonction du α_M pour le PAA, HQ-PAA et THB-PAA. $I=0$ et $I=0.01$.

3.6.6.2. Complexation de cuivre

Les courbes correspondant à la variation de α en fonction de p ($[HA]/h$) (Figure 3.66), ont été calculées à partir des données expérimentales en utilisant la formule fournie par Baes et Mesmer [224]. En effet, comme il est impossible de noter un changement dans l'acidité du polymère dû à la complexation du cuivre au cours du titrage alcalin, nous allons retenir l'hypothèse fondamentale qui indique que les propriétés acido-basiques des polymères ne changent pas en absence ou en présence des ions métalliques.

On prend en considération qu'aucun précipité, d'une manière significative, n'a été formé pendant le titrage alcalin, même à des valeurs élevées du pH. En comparant l'allure des courbes, on remarque que le PAA et le **HQ**-PAA sont les plus influencés par l'ajout du NaNO_3 par rapport au **THB**-PAA. La complexation se produit de manière significative dans l'intervalle de pH de 3 à 7 pour le PAA et le **THB**-PAA. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de Morlay et ses collaborateurs [206]. Par contre la gamme du pH est plus large pour le **HQ**-PAA où elle est située entre 3,7 et 9,5 sans l'ajout du NaNO_3 . Cependant elle varie de 3,4 jusqu'à 7,6 en ajoutant du NaNO_3 .

Les valeurs de $-\log \beta_r$ correspondent aux valeurs de p ($[HA]/h$) pour un α égal à 0,5 ou 1,5, les valeurs des constantes de complexation K_1 , K_2 et β_{12} qui ont été déterminées à partir des équations (3.21) et (3.22), ainsi que celle du pH et du pK^H correspondants respectivement sont présentées dans les tableaux 3.5 et 3.6 sans et avec l'ajout du NaNO_3 .

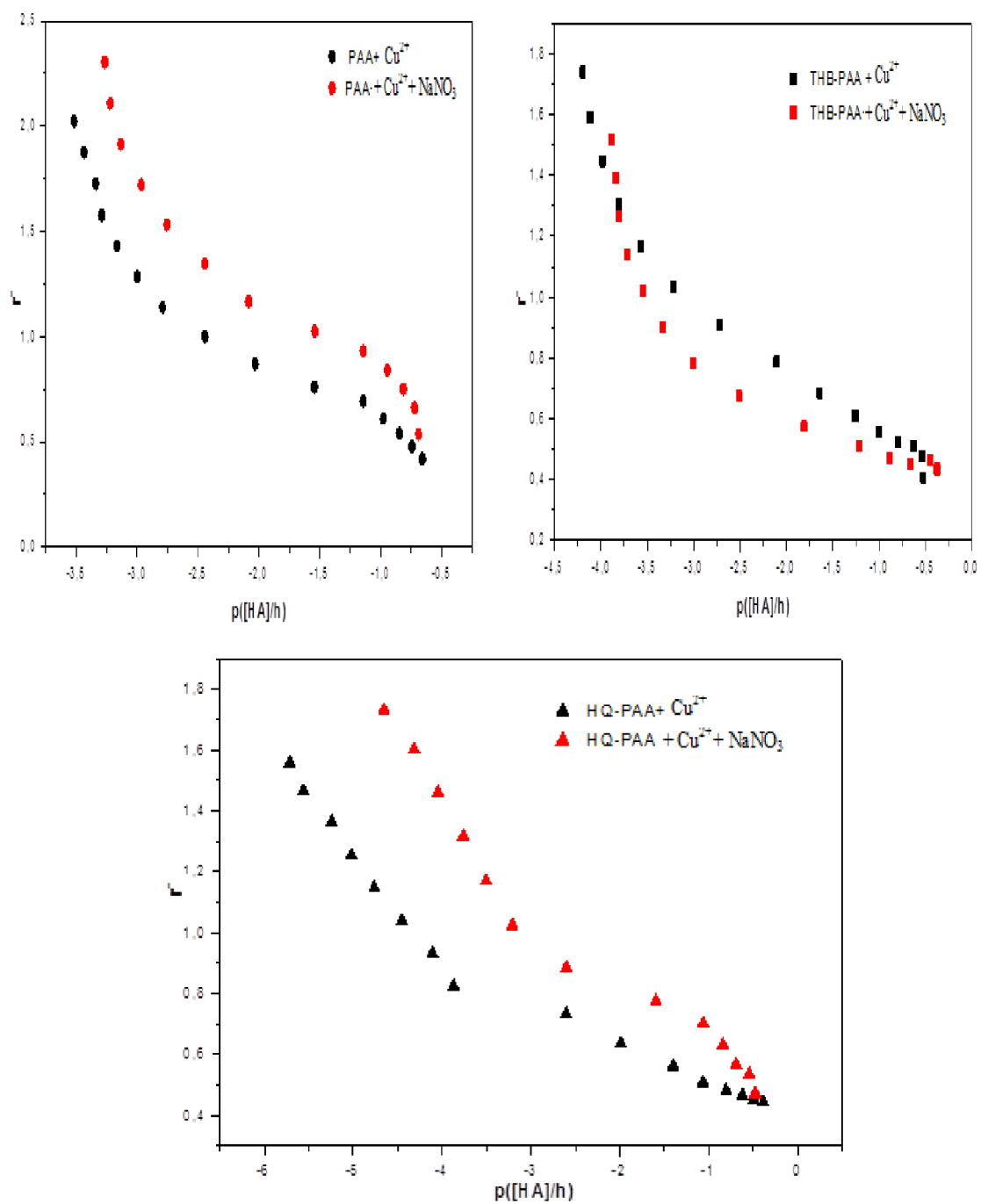


Figure 3.66: Variation de ζ en fonction de p ($[HA]/h$) pour le PAA et ses polymères modifiés.

Tableau 3.5: Valeurs des constantes de stabilité pour le PAA et ses polymères modifiés.

I=0

	PAA	HQ-PAA	THB-PAA
LogK ₁ (=0,5)	3,91	4,13	3,42
pH	3,47	3,78	3,22
pK ^H	4,27	4,27	3,89
LogK ₂ (=1,5)	6,51	9,07	7,21
pH	6,33	9,59	6,97
pK ^H	5,52	7,20	6,20
Logβ ₁₂	10,43	13,20	10,64

Tableau 3.6: Valeurs des constantes de stabilité pour le PAA et ses polymères modifiés.

I=0,01

	PAA	HQ-PAA	THB-PAA
LogK ₁ (=0,5)	3,80	3,44	4,37
pH	3,28	3,31	3,99
pK ^H	4,33	3,91	4,43
LogK ₂ (=1,5)	6,03	7,41	6,30
pH	5,6	7,39	7,68
pK ^H	5,43	6,21	4,74
Logβ ₁₂	9,84	10,86	10,67

Les courbes de la variation du nombre de coordination moyen en fonction de p ($[HA]/h$) pour les polymères étudiés présentent une pente importante pour une valeur d'autour de 1 et cela dans les deux cas étudiés ($I=0$ et $I=0,01$). Ce phénomène a également été observé par d'autres auteurs [215].

On peut conclure pour les polymères étudiés que :

- Les complexes formés présentent une très grande stabilité,
- Les complexes formés avec le PAAm, **THB-PAAm** et **HQ-PAAm** possèdent une stabilité similaire.

3.6.7. Le PAAm et ses résines modifiées

La variation du pH en fonction du volume de NaOH pour le PAAm et ses résines modifiées est illustrée par la figure 3.67 qui montre le comportement de ces polymères vis-à-vis de l'augmentation du pH.

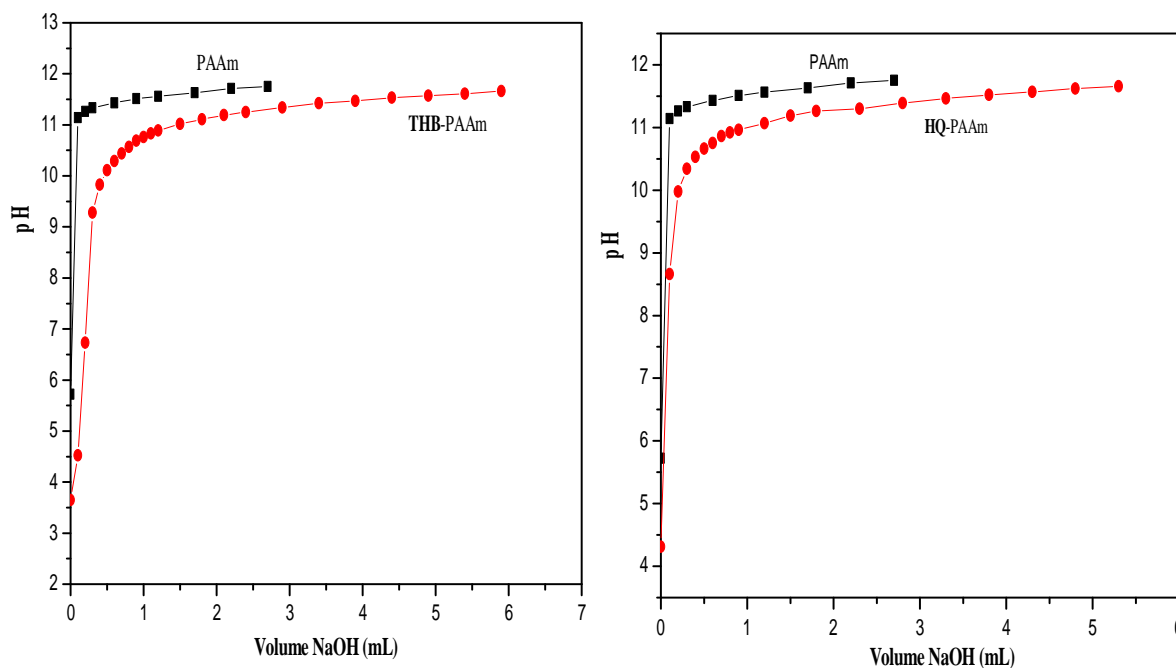


Figure 3.67 : Variation de pH en fonction du volume de NaOH (0,1 M).

Vt (50mL= 20 mL solution de polymère + 30 mL eau distillée).

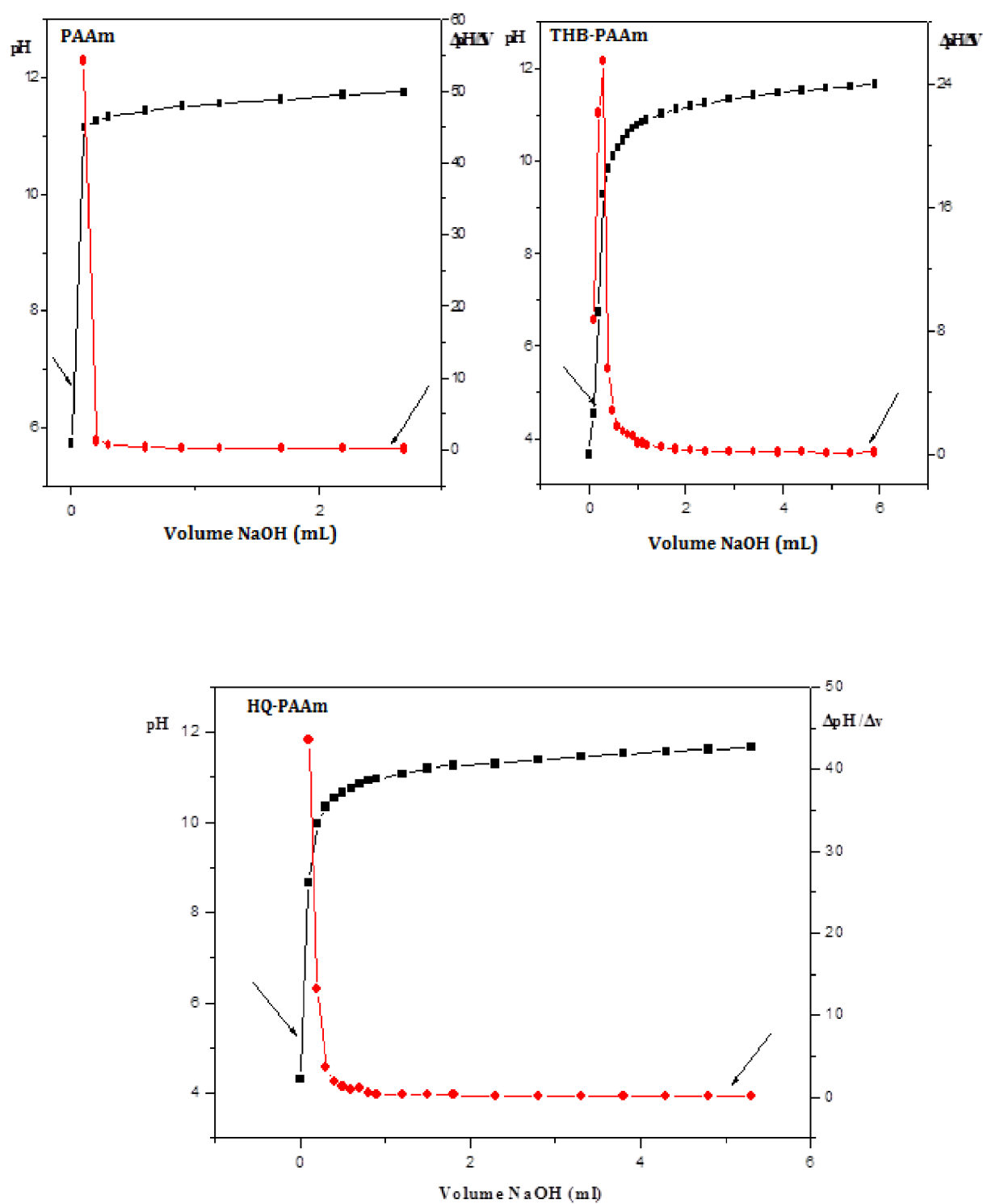


Figure 3.68 : Variation de $\Delta pH / \Delta V_{NaOH}$ en fonction du volume de NaOH.

V_t (50mL= 20 mL solution de polymère +30 mL eau distillée).

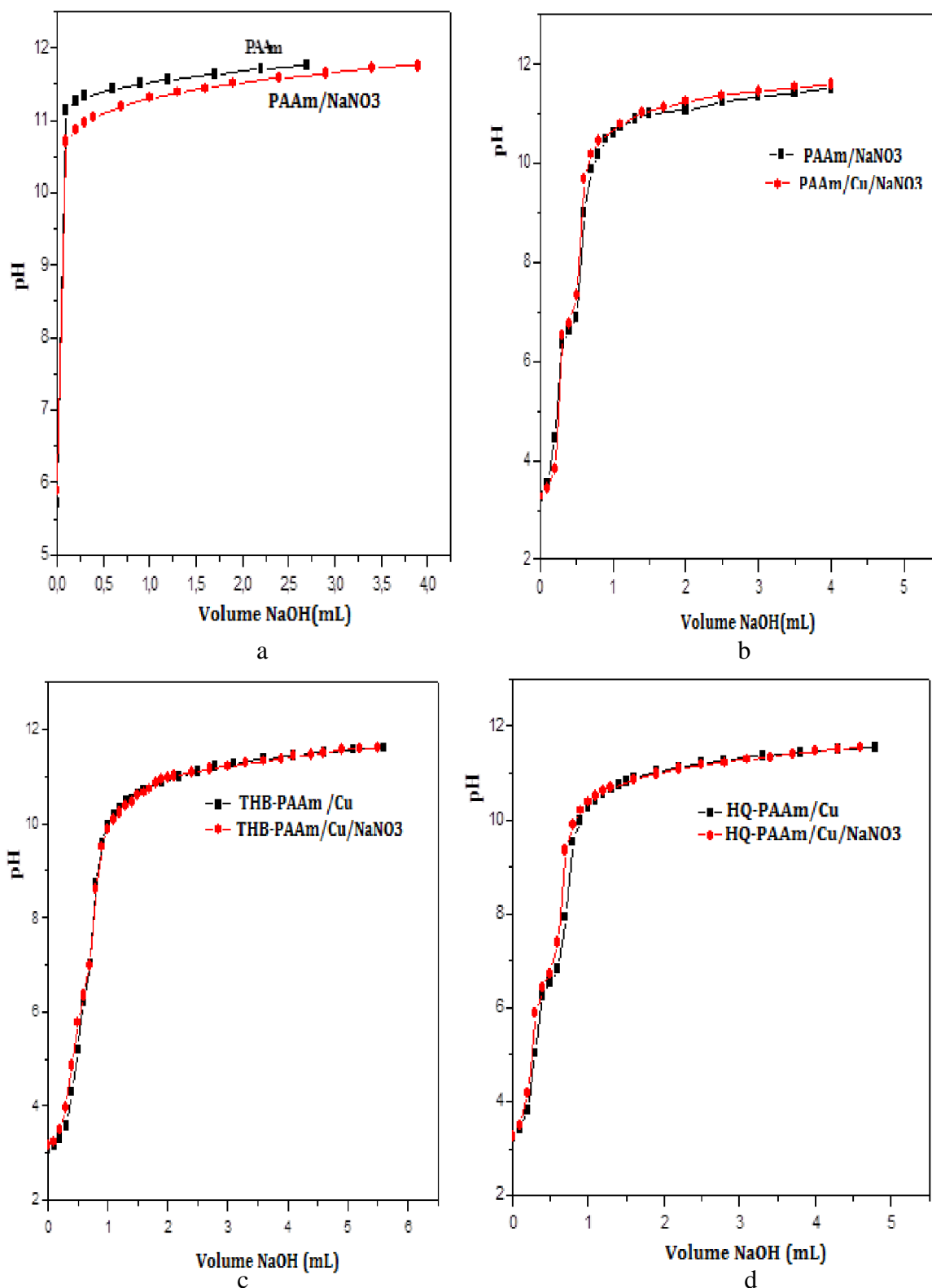


Figure 3.69 : Influence de la force ionique sur le pH. Vt(a) (50mL= 20 mL solution de polymère +5 mL NaNO₃+ 5 mL eau distillée). Vt (b,c,d) (50mL= 20 mL solution de polymère +20 mL de solution Cu²⁺ + 5 mL NaNO₃ + 5 mL eau distillée).

Les points d'équivalence sont extraits à partir de la figure 3.68 qui représente la variation $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}$ en fonction du volume de NaOH. La figure 3.68 a révélé un point d'équivalence pour le PAAm ($V_{\text{NaOH}}= 0,2 \text{ mL}$, $\text{pH}=11,26$). Le point d'équivalence du **THB**-PAAm a été trouvé à ($V_{\text{NaOH}}= 0,4\text{mL}$, $\text{pH}=9,83$). Cependant celui du **HQ**-PAAm a été trouvé à ($V_{\text{NaOH}}= 0,2\text{mL}$, $\text{pH}=9,98$).

La figure (3.69 a) représente la variation de pH en fonction du volume de NaOH pour le PAAm avec et sans ajout de la solution du NaNO_3 . L'allure de la courbe de pH de PAAm est légèrement supérieure à celle de PAAm/ NaNO_3 . L'ajout du cuivre en présence du NaNO_3 n'influe pas sur le pH de la solution de PAAm/ NaNO_3 présenté par la figure (3,69 b). Cependant l'allure des courbes présentées par la figure (3,69 c), montre le même comportement pour le **THB**-PAAm/ Cu et de **THB**-PAAm/ Cu/ NaNO_3 . La même remarque a été observée pour la figure (3.69 d) qui présente le comportement du **HQ**-PAAm/ Cu et le **HQ**-PAAm/ Cu/NaNO_3 .

3.6.7.1. Coefficient de dissociation

La représentation du pH en fonction de $\log (\alpha_M / (1 - \alpha_M))$ pour le PAAm et ses polymères modifiés avec et sans ajout du NaNO_3 est montrée par les figures (3.70 - 3.72). Le tracé de l'équation de Henderson- Hasselbalch est raisonnablement applicable pour des valeurs de $\log (\alpha_M / (1 - \alpha_M))$ entre -0,48 et +0,48, qui correspondent à une gamme de pH de 3,15 à 10,32 pour le **THB**-PAAm, 6,42 à 10,62 pour le **HQ**-PAAm et de 10,18 à 11,46 pour le PAAm. Le tableau 3.7 englobe les valeurs de pK^{H} (α_M égal à 0,5) et n (pente de la partie linéaire de la courbe).

Tableau 3.7: Valeurs des pK^{H} et n pour le PAAm et ses polymères modifiés à $\alpha_M = 0,5$

	Masse moléculaire $10^6(\text{g/mol})$	C_A (Eq/L) 10^{-3}	NaNO_3 (mol/L)	pK^{H}	n
PAAm	8,30	14,08	0	11,47	1,11
			0,01	11,50	1,05
THB -PAAm	3,68	8,90	0	6,45	1,90
			0,01	6,40	1,85
HQ -PAAm	5,06	9,08	0	9,30	1,47
			0,01	9,12	1,37

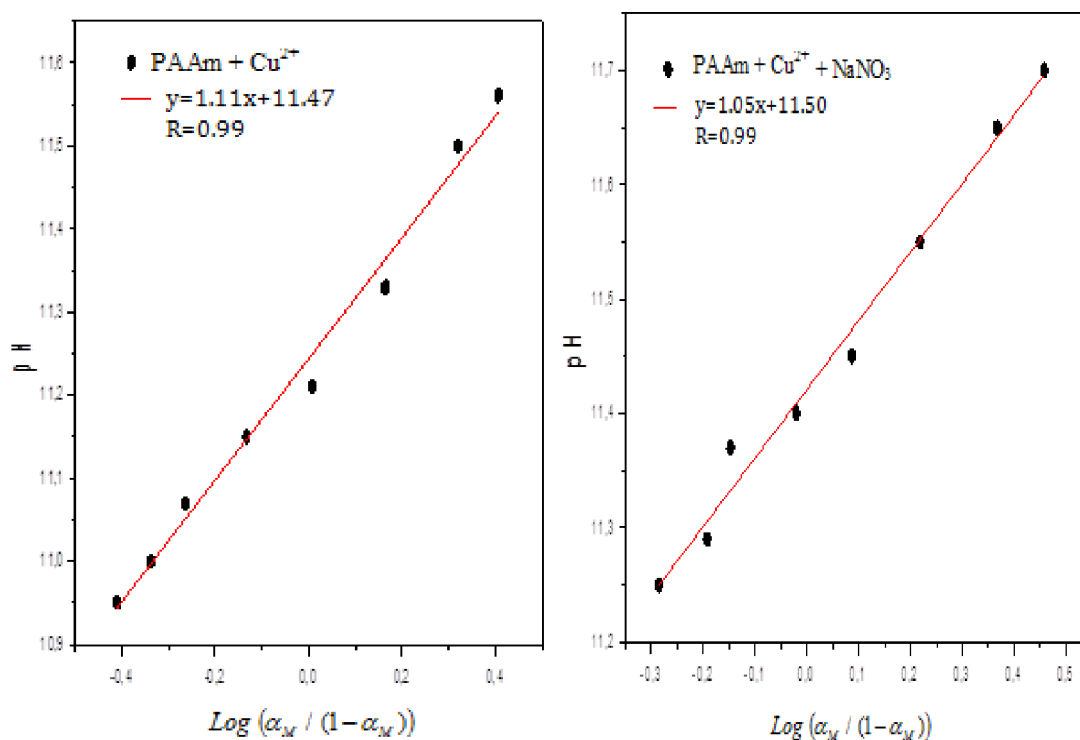


Figure 3.70 : Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido-basiques du PAAm. I=0 et I=0,01.

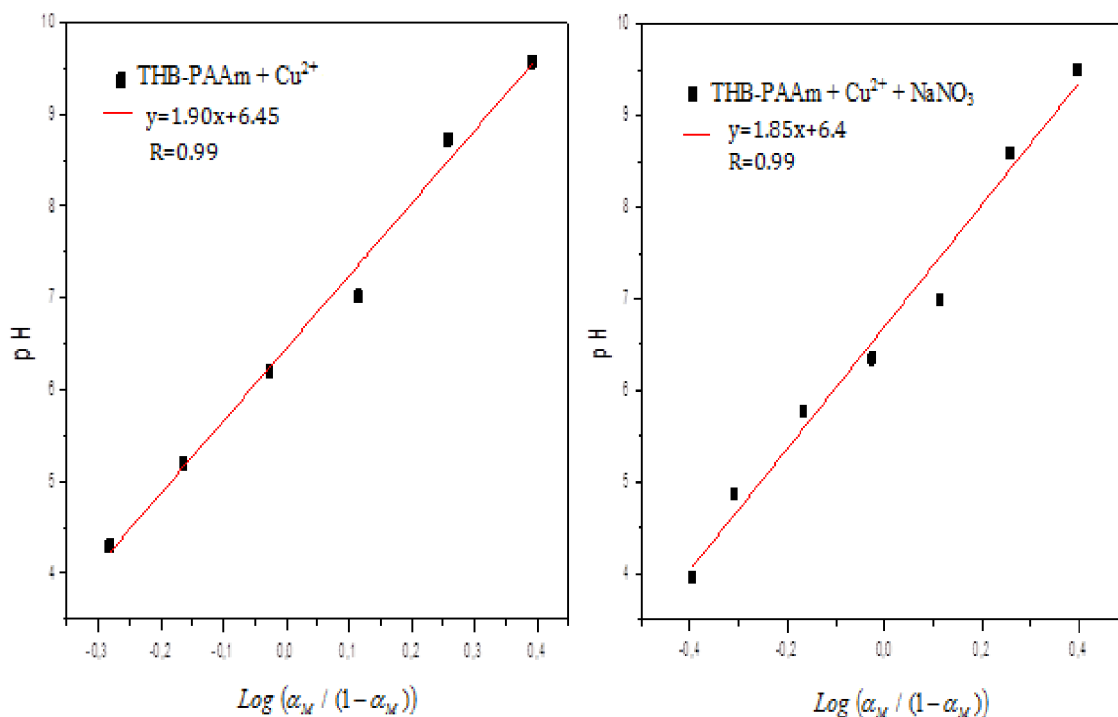


Figure 3.71: Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido-basiques du THB-PAAm. I=0 et I=0,01.

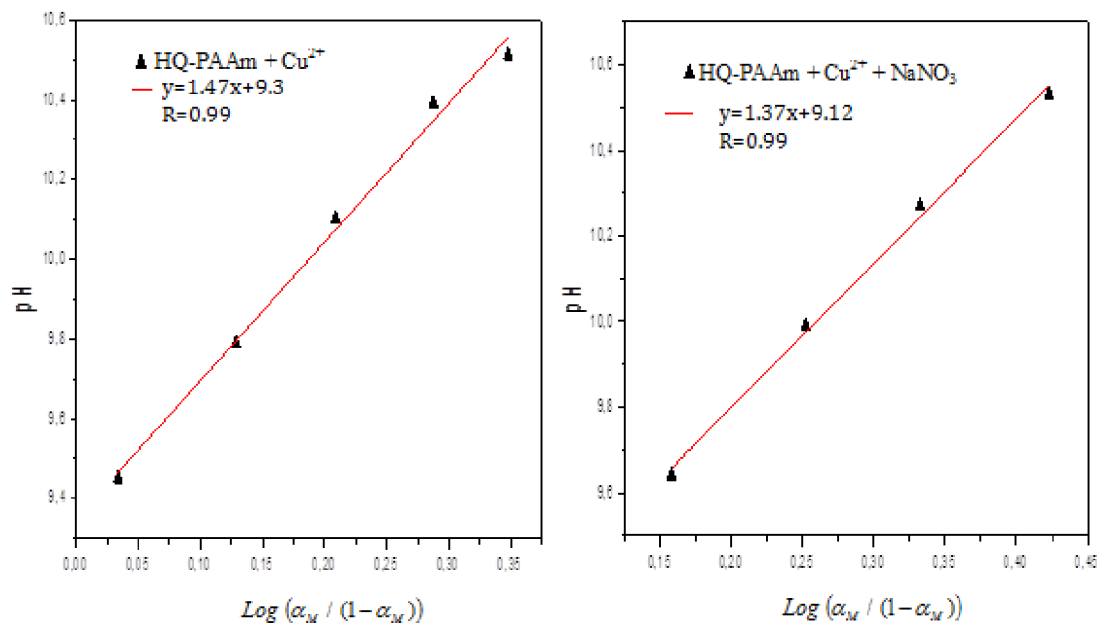


Figure 3.72: Le tracé Henderson-Hasselbalch pour la détermination des propriétés acido-basiques du **HQ-PAAm**. $I=0$ et $I=0,01$.

Pour les valeurs de n , elles sont environ de 1 à 2 pour les trois polymères. Ces résultats concordent avec ceux de la littérature [211, 215]. Les valeurs de n ont été trouvées de l'ordre de 1, 1,4, et 1,95 pour le PAAm, **HQ-PAAm** et **THB-PAAm** respectivement.

Cependant, un résultat surprenant a été trouvé pour la valeur de pK^{H} du **THB-PAAm** qui est de l'ordre de 6,45 (pK^{H} acide) par rapport à celui du PAAm ($\text{pK}^{\text{H}}=11$) et ($\text{pK}^{\text{H}}=9$) pour le **HQ-PAAm**. Ce résultat est peut être dû à la formation des interactions intermoléculaires entre les atomes d'hydrogènes des groupements hydroxyles du tétrahydroxybenzène et les groupements amides [225]. Le pK_a du **HQ-PAAm** a diminué par rapport à celui du PAAm en raison de l'existence de deux groupements hydroxyles d'hydroquinone.

La figure 3.73 représente la variation du pH en fonction du coefficient de dissociation α_M pour le PAAm, **HQ-PAAm** et **THB-PAAm**. La figure 3.74 illustre la variation de la constante de dissociation apparente pK^{H} en fonction du coefficient de dissociation α_M pour le PAAm, **HQ-PAAm** et **THB-PAAm** respectivement. (pK^{H} a été calculé pour chaque point de titrage en utilisant la relation de Henderson - Haselbalch). Tout en précisant l'influence de la force ionique sur les figures.

On remarque que pour l'allure des courbes de la variation du pH en fonction du coefficient de dissociation qu'il y a un premier changement de la pente aux alentours du $\text{pH}=4$ puis un deuxième changement au-delà de $\text{pH} > 7$. En revanche le changement de la pente pour la courbe de **THB-PAAm** est moins remarquable dans le cas d'absence de la force ionique. Cependant aucune variation linéaire de pK^{H} avec α_{M} ne peut être observée. Les allures des trois courbes sont similaires dans les deux cas, que ce soit en absence ou en présence de la force ionique. Si on reprend l'explication de Breuer [222], pendant la dissociation du polymère, les groupements fonctionnels ionisés incitent des forces d'attraction électrostatiques vers les protons. En conséquence, la déprotonation d'un groupement fonctionnel dépend du degré de dissociation de tous les autres groupements fonctionnels de la macromolécule et le pK^{H} varie avec α_{M} ainsi qu'avec le pH. Comme α_{M} augmente, les protons restant sur le polymère deviennent de moins en moins mobiles, qui mènent à une diminution continue de la force acide du polymère.

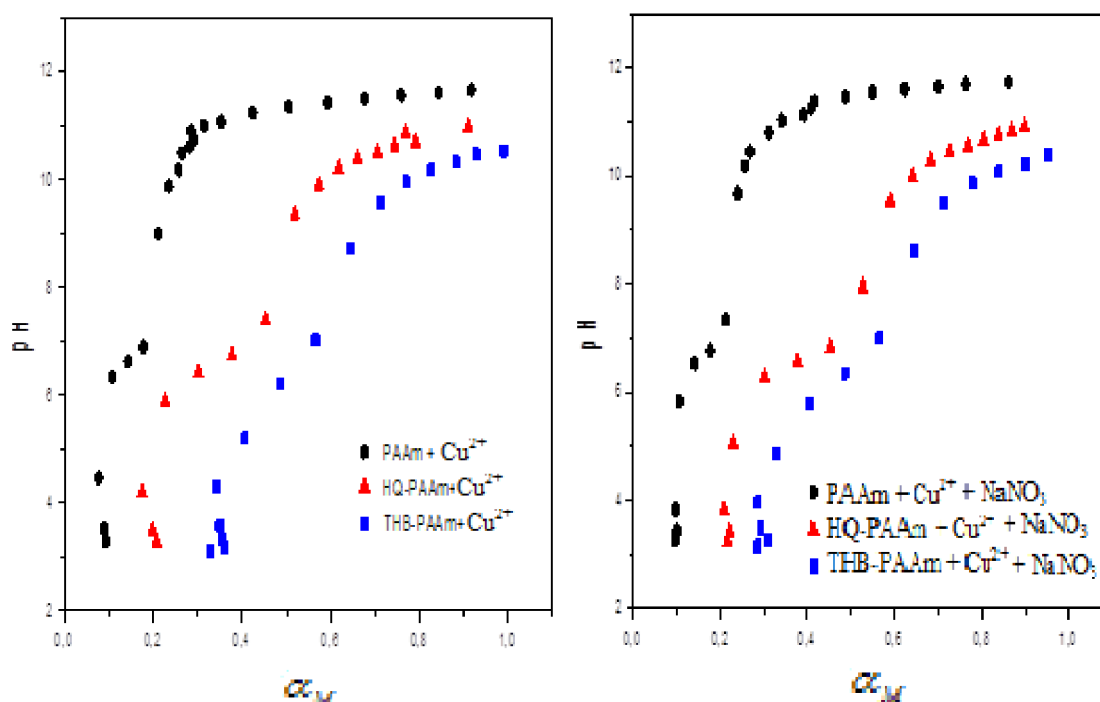


Figure 3.73: Variation du pH en fonction du α_{M} pour le PAAm, HQ-PAAm et THB-PAAm. $I=0$ et $I=0,01$.

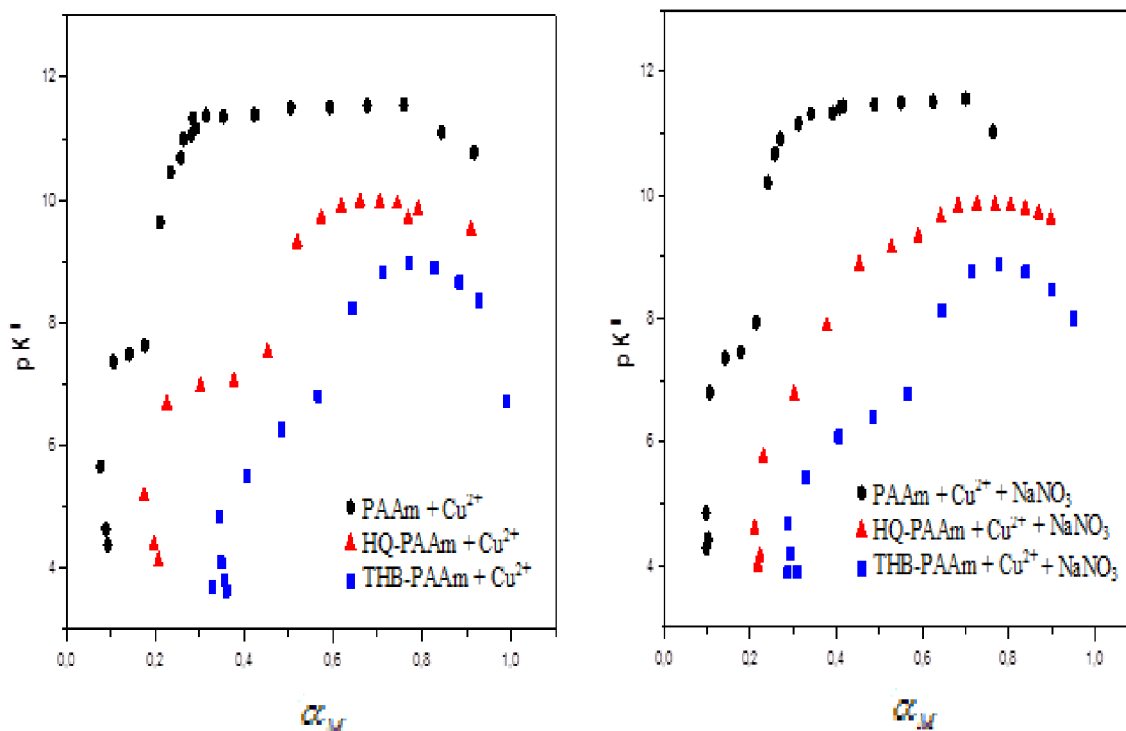


Figure 3.74: Variation du pK^H en fonction du α_M pour le PAAm, **HQ-PAAm** et **THB-PAAm**. $I=0$ et $I=0,01$.

3.6.7.2. Complexation de cuivre

La figure 3.75 ci-dessous représente la variation de \bar{n} en fonction du $p([HA]/h)$ pour le PAAm, **THB-PAAm** et **HQ-PAAm** respectivement.

On prend en considération que pendant les titrages alcalins aucun précipité n'a été formé même à des valeurs élevées du pH. Lorsqu'on compare l'allure des courbes, on remarque que l'allure de la courbe de la variation du nombre de coordination moyen en fonction de $p([HA]/h)$ pour le PAAm est pratiquement similaire à celle à $I=0,01$. Le **THB-PAAm** est plus influencé par l'ajout du $NaNO_3$ par rapport au **HQ-PAAm**. La complexation se produit de manière significative dans l'intervalle de pH de 11,24 à 11,65 pour le PAAm; de 3,16 à 10,32 pour le **THB-PAAm** et de 6,26 à 10,62 pour le **HQ-PAAm**.

Les valeurs de $(-\log br)$ correspondent aux valeurs de $p([HA]/h)$ pour un \bar{n} égal à 0,5 ou 1,5, les valeurs des constantes de complexation K_1 , K_2 et β_{12} ont été déterminées à partir des équations (3.21) et (3.22) ainsi que celle du pH et du pK^H correspondants sont présentées dans les tableaux 8 et 9 sans et avec ajout du $NaNO_3$ respectivement.

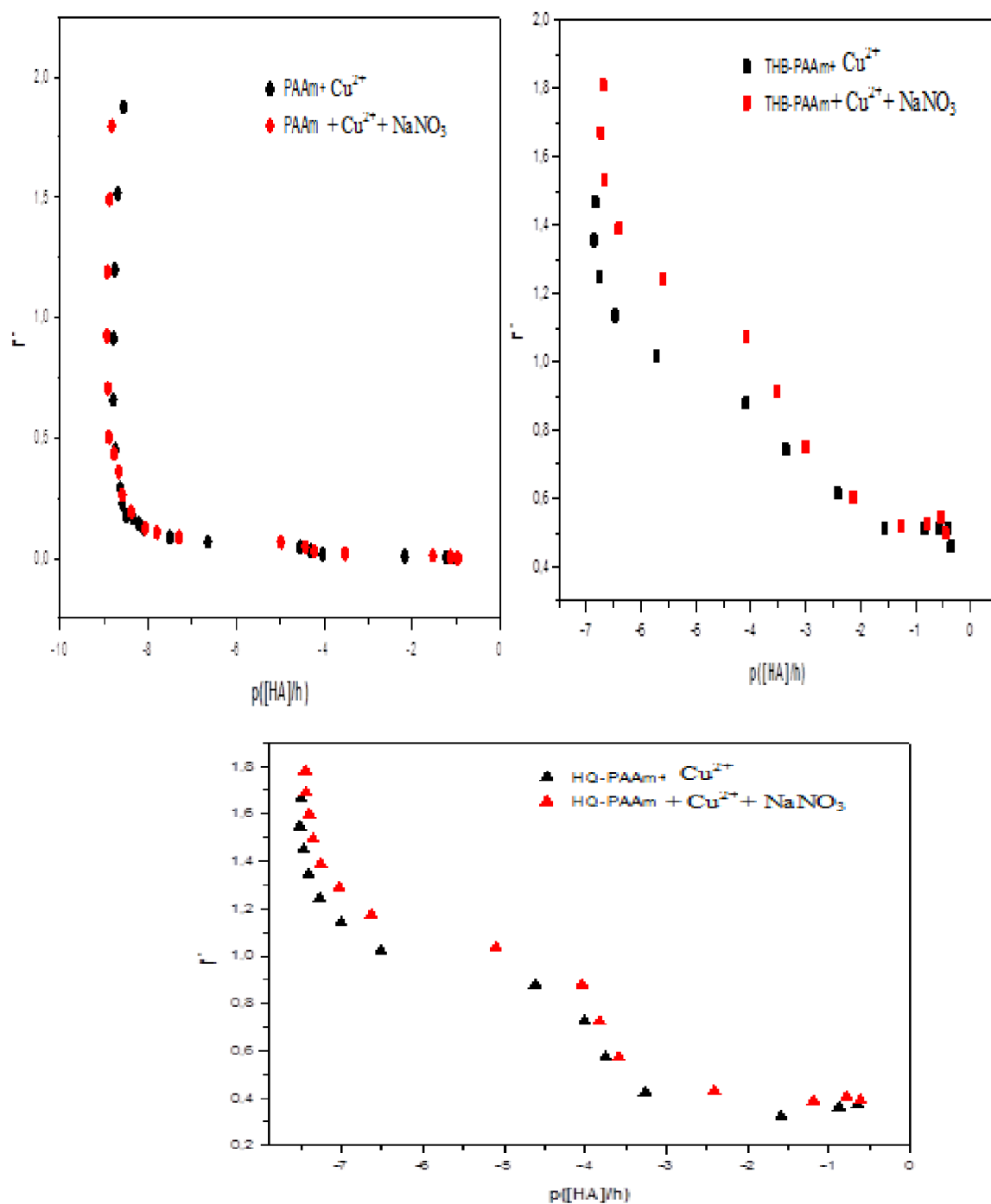


Figure 3.75: Variation de L en fonction de p ($[HA]/h$) pour le PAAm et ses polymères modifiés.

Tableau 3.8: Valeurs des constantes de stabilité pour le PAAm et ses polymères modifiés.
I=0.

	PAAm	HQ-PAAm	THB-PAAm
LogK ₁ (=0,5)	12,33	7,42	3,07
pH	11,24	6,42	3,16
pK ^H	11,38	6,95	3,63
LogK ₂ (=1,5)	12,03	11,10	10,33
pH	11,56	10,62	10,32
pK ^H	11,55	9,93	8,65
Logβ ₁₂	24,36	18,52	13,41

Tableau 3.9: Valeurs des constantes de stabilité pour le PAAm et ses polymères modifiés.
I=0,01

	PAAm	HQ-PAAm	THB-PAAm
LogK ₁ (=0,5)	12,48	7,24	3,26
pH	11,37	6,26	3,15
pK ^H	11,44	6,75	3,88
LogK ₂ (=1,5)	12,26	10,94	10,22
pH	11,65	10,43	9,87
pK ^H	11,55	9,85	8,86
Logβ ₁₂	24,75	18,18	13,49

Les courbes de la variation du nombre de coordination moyen en fonction de $p([HA]/h)$ pour les polymères étudiés présentent deux pentes importantes pour deux valeurs de α à savoir $\alpha=0,1$ et $0,5$. Ce phénomène a été observé aussi ci-dessus avec les polyacryliques étudiés.

On peut conclure pour les polymères étudiés que:

- Les complexes formés présentent une très grande stabilité,
- Le **THB-PAAm** possède un pK^H acide.

3.7. Étude d'adsorption des métaux lourds par les polymères

3.7.1. Influence de pH sur la capacité d'adsorption

Les expériences d'adsorption sont effectuées dans une cellule thermostatique. La cellule est munie d'un thermomètre de contrôle et d'un agitateur magnétique pour assurer une agitation de l'ordre de 300 tour/min pour le PAA et ses polymères modifiés et 600 tour /min pour le PAAM et ses polymères modifiés. En premier lieu la solution aqueuse de cuivre (50 mL, 50 mg/L) est ajustée au pH désiré à l'aide de (0,1 N) de HCl / (0,1 N) de NaOH puis elle est versée dans la cellule, une fois la température fixée à 30°C pour le PAA et ses polymères modifiés ou à 25°C pour le PAAM et ses polymères modifiés, une quantité de 0,1g de polymère est ajoutée en déclenchant l'agitation à l'aide d'un barreau magnétique et à ce moment l'opération est débutée. Des prélèvements du surnageant de la solution métallique ont été effectués durant des intervalles de temps bien déterminés.

3.7.1.1 PAA, THB-PAA, HQ-PAA

La variation de la capacité d'adsorption du PAA, **THB-PAA** et **HQ-PAA** pour les ions Cu^{2+} est représentée par la figure 3.76. Nous avons constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps et pH.

La capacité d'adsorption maximale du **THB-PAA** pour le cuivre a été trouvée de l'ordre de 19,74 mg/g, celle du **HQ-PAA** est de 17,37mg/g et celle du PAA est de 3,68 mg/g. En terme de chiffre le **THB-PAA** et le **HQ-PAA** adsorbent 5,36 et 4,72 fois plus que le PAA, cela est peut être expliquée par :

Le PAA admet uniquement des groupements carboxyliques comme sites réactifs pour la chélation des ions du cuivre tandis que le **THB-PAA** renforcé par des groupements THB avec un Ts de 55,27 % adsorbe pratiquement 5 fois plus que le PAA et 1,13 fois plus que **HQ-PAA**. Cependant le **HQ-PAA** adsorbe 4 fois plus que le PAA, ce résultat indique que le but de la modification chimique a été réalisé avec succès.

Lorsque le pH augmente la surface d'adsorption devient moins positive ainsi l'attraction électrostatique entre les ions de cuivre et la surface de polymère augmente [226]. L'augmentation de la capacité d'adsorption en fonction de l'élévation du pH est peut être expliquée en terme de groupements fonctionnels carboxyliques et hydroxyles dans le polymère. Les groupements fonctionnels participent probablement au processus d'adsorption des ions de cuivre par des phénomènes de complexation qui dépendent du pH et de la nature des sites réactifs [227].

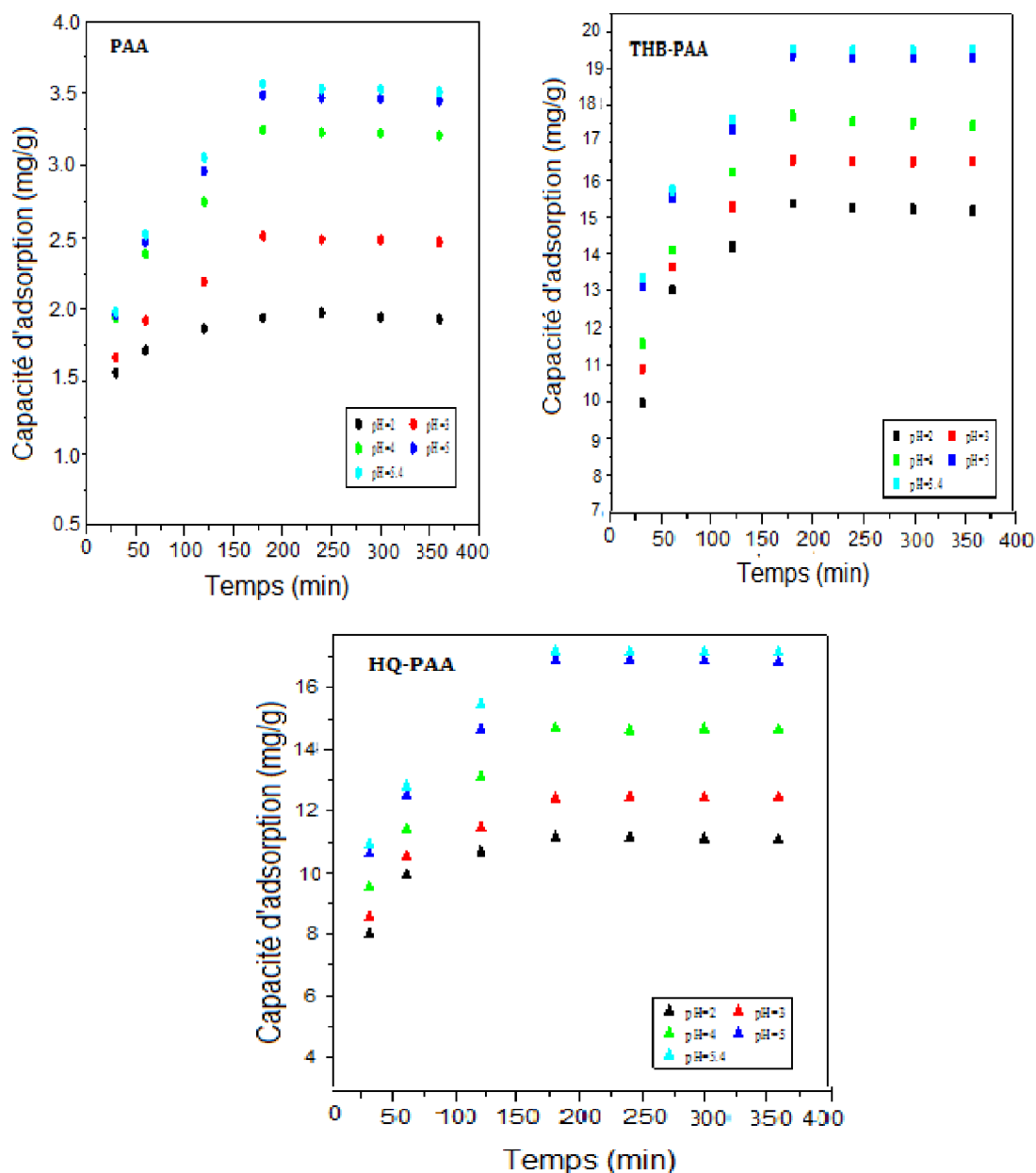


Figure 3.76 : Capacité d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés en fonction du temps et pH pour les ions Cu^{2+} . $T=30^{\circ}\text{C}$. $C_0=50\text{ mg/L}$, $V=50\text{mL}$, $m=0,1\text{g}$, $I=0$.

Les groupements COOH dans les résines adsorbantes sont sous forme d'ions carboxylates parce que le pH étant égal à 5,4 et est supérieur au pKa du PAA qui est de l'ordre de 4,7 [228]. Cependant les groupements OH phénoliques dans les résines **THB-PAA** et **HQ-PAA** ne sont pas ionisés en raison de leur pKa (~ 9,4) élevé, les ions carboxylates seraient impliqués dans le phénomène de chélation des ions métalliques plus favorablement que les groupements hydroxyles des hydroxybenzènes.

3.7.1.2. PAAM, **THB-PAAM**, **HQ-PAAM**

La variation de la capacité d'adsorption du PAAM, **THB-PAAM** et **HQ-PAAM** pour les ions Cu^{2+} en fonction du pH est représentée par la figure 3.77.

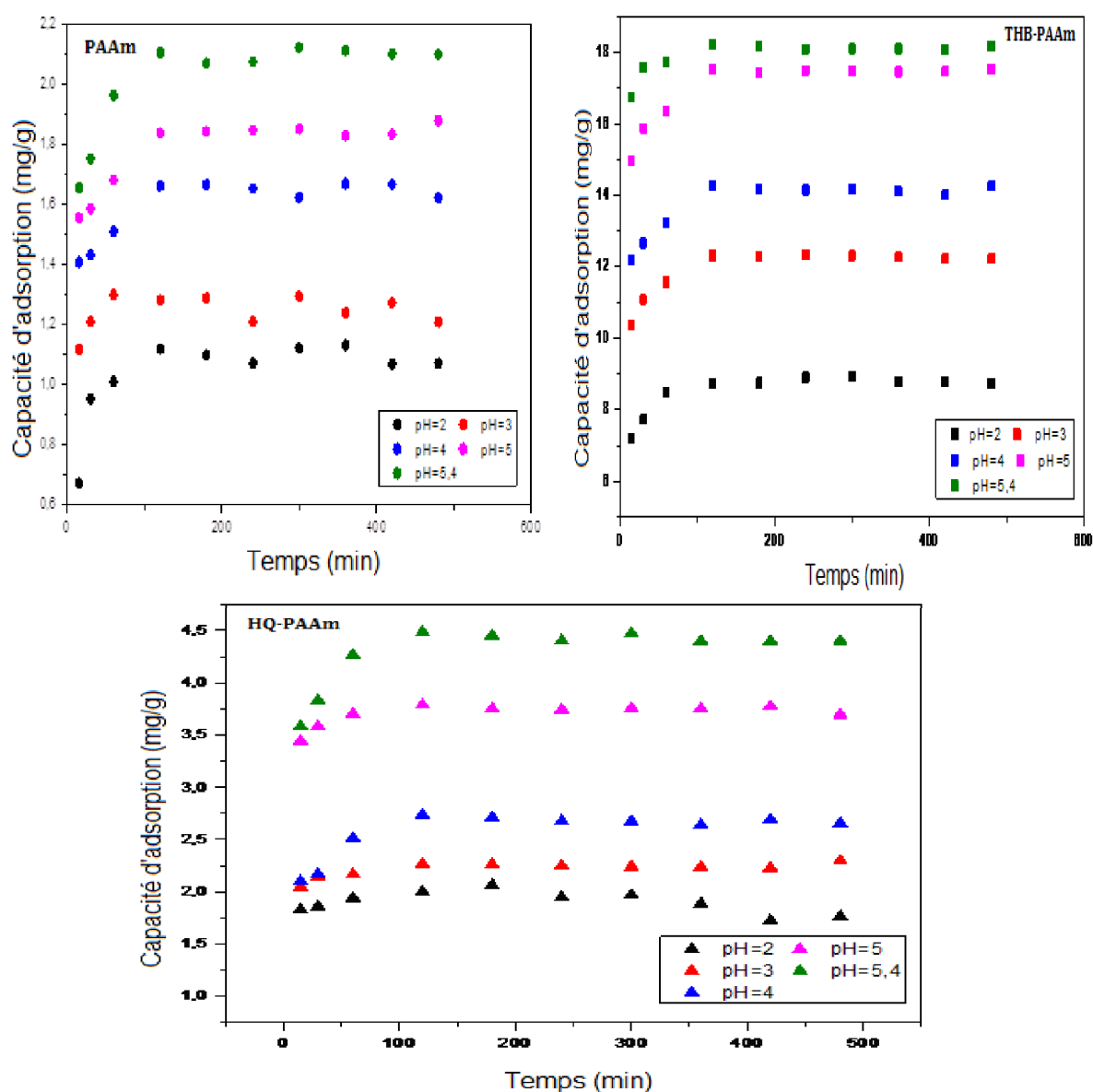


Figure 3.77: Capacité d'adsorption du PAAM et ses polymères modifiés en fonction du temps et pH pour les ions Cu^{2+} . $I=0,01$; $C_0=50 \text{ mg/L}$; $V=50 \text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Il est remarqué que les capacités d'adsorption des résines du PAAm, **HQ**-PAAm et du **THB**-PAAm pour les ions Cu^{2+} ont augmenté avec l'augmentation du pH et du temps. Il est à noter que le profil d'adsorption du PAAm subit une légère adsorption-désorption au-delà de deux heures d'adsorption, tandis que pour les profils de **THB**-PAAm et le **HQ**-PAAm sont plus au moins stables. L'impact de ce paramètre sur l'élimination des ions métalliques à partir de la solution est clair, car il affecte la charge de la surface de l'adsorbant. Un pH plus élevé serait favorable à la tendance de la formation de charge négative sur l'adsorbant, conduisant à une augmentation dans l'attraction électrostatique entre les ions métalliques chargés positivement et l'adsorbant chargé négativement, donc une plus grande adsorption métallique.

La capacité d'adsorption du **THB**-PAAm maximale pour le cuivre a été trouvée de l'ordre de 18,21 mg/g, celle du **HQ**-PAAm est de 4,47 mg/g et celle du PAAm est de 2,10 mg/g. En terme de chiffre le **THB**-PAAm adsorbe 9 fois plus que le PAAm par contre la capacité d'adsorption du **HQ**-PAA est 2 fois plus que le PAAm. Cette constatation peut être attribuée aux groupements THB/HQ greffés sur la matrice du PAAm.

Jang et ses collaborateurs [146] lors de leur étude d'adsorption des ions de plomb par hydroxyapatite/polyacrylamide ont trouvé que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH dans un intervalle de pH de 2 à 4. Ulusoy et ses collaborateurs [144] dans leur étude d'adsorption des ions Pb^{2+} , UO_2^{2+} et Th^{4+} par le polyacrylamide-apatite dans une gamme de pH de 1 à 5 ont montré que l'élévation du pH favorise l'adsorption jusqu'à un pH égal à 4.

Les expériences d'adsorption, ont été limitées aux pH indiqués en raison de la précipitation d'hydroxyde de cuivre, à un pH supérieur à 5,4 et qui va interférer sur les résultats réels.

3.7.2. Étude de la cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui régissent la cinétique d'adsorption tels que : l'agitation de la phase aqueuse, les propriétés de la structure de l'adsorbant, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale de l'ion à doser et l'existence d'un autre ion qui peut concurrencer l'ion d'intérêt dans les emplacements actifs d'adsorbant. La cinétique d'extraction du cuivre par les polymères étudiés a été mise en évidence en effectuant des prélèvements en fonction des intervalles de temps précis sur le surnageant. Les prélèvements ont été faits durant chaque opération d'adsorption sauf pour les expériences d'adsorption -désorption où on a fait un seul prélèvement à la fin de l'opération.

3.7.2.1. PAA, THB-PAA, HQ-PAA

Nous avons constaté pour le PAA et ses résines modifiées, d'après les résultats expérimentaux que l'équilibre d'extraction est plus rapide dans les trois premières heures de l'opération d'adsorption après les résines commencent à se saturer. Par conséquent le temps d'équilibre est fixé à 180 min pour les trois polymères.

3.7.2.2. PAAM, THB-PAAM, HQ-PAAM

Pour le PAAM et ses polymères modifiés, nous avons remarqué que l'équilibre d'extraction est plus rapide dans les deux premières heures de l'opération d'adsorption. Par conséquent le temps d'équilibre est fixé à 120 min pour les trois polymères.

Plusieurs études expérimentales ont été faites sur la cinétique d'adsorption des métaux lourds par plusieurs adsorbants qui ont montré une vaste gamme de temps d'équilibre par exemple : Bulut et ses collaborateurs [229] ont estimé un temps de 90 à 180 min pour une capacité maximale d'adsorption du superabsorbant (SAC) composé du PAA/bentonite pour les ions Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Apohan et ses collaborateurs [186] ont considéré 3h comme temps d'équilibre dans leur étude de cinétique d'adsorption des hydrogels utilisés pour les ions Cd^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} . Essawy et Ibrahim [230] ont étudié l'adsorption de Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} par le poly pyrrolidone -co- méthylacrylate en rapportant un temps d'équilibre de 1-2 h. Pan et ses collaborateurs [230] ont trouvé un temps d'équilibre de 150 min pour l'adsorption des ions Pb^{2+} sur un polymère à base de

phosphate de zirconium. Kasgöz [205] et ses collaborateurs, ont estimé un temps de 20 min comme temps d'équilibre pour l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur les gels de polyacrylamide modifiés selon la réaction de Mannich.

Toutes les études d'adsorptions trouvées dans la littérature ont été investiguées dans différentes conditions donc il est impossible de faire une comparaison raisonnable pour les cinétiques d'adsorption apportées. Cependant, on peut considérer que le temps d'équilibre estimé ci-dessus que ce soit pour le PAA et ses polymères modifiés ou bien pour le PAAM et ses résines modifiées est en parfait accord avec la littérature. Par conséquent, un temps de 3h pour le PAA et ses polymères modifiés et 2 h pour le PAAM et ses résines modifiées ont été choisis comme un optimum pour les expériences d'adsorption -désorption.

3.7.3. Influence de la force ionique sur la capacité d'adsorption

Généralement, certains additifs tels que les sels dans la solution peuvent accélérer ou retarder le processus d'adsorption [230, 231]. Les sels peuvent avoir deux fonctions : la première; ils peuvent diminuer l'interaction électrostatique des charges opposées entre les adsorbants et les molécules adsorbées. La deuxième; ils peuvent augmenter le degré de dissociation des molécules adsorbées [205]. La force ionique est un facteur important dans le processus d'adsorption. L'attachement des cations avec le polyacide ne peut pas ressembler à un pur échange d'ion comme indiqué dans plusieurs études, cette interaction avérée être spécifique du contre ion et non pas seulement de la nature électrostatique [232-233]. La complexation est plus forte lorsque la densité de charge polyionique est plus élevée [234, 206].

3.7.3.1. PAA, THB-PAA, HQ-PAA

La variation de la capacité d'adsorption du PAA, THB-PAA et HQ-PAA pour les ions Cu^{2+} en fonction de l'augmentation de la force ionique est représentée par la figure 3.78. La capacité d'adsorption à l'équilibre est montrée par le tableau 3.10.

Tableau 3.10: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de force ionique pour les ions de cuivre.

Force ionique I	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
0	3,58	19,54	17,17
0,001	3,46	19,27	16,81
0,01	3,11	18,82	16,01

Il semble que la présence des quantités appréciables du Na^+ diminue l'adsorption des ions de cuivre. La complexation du Na^+ pourrait diminuer la densité de la charge négative sur la surface de polymère, ceci soutient la théorie des interactions électrostatiques existant entre les ions métalliques et la surface du polymère [151]. Les résultats trouvés sont en parfait accord avec [151,235].

3.7.3.2. PAAM, THB-PAAM, HQ-PAAM:

La variation de la capacité du PAAM, THB-PAAM et HQ-PAAM pour les ions de cuivre en fonction de l'augmentation de la force ionique est représentée par la figure 3.79. La capacité d'adsorption à l'équilibre est illustrée par le tableau 3.11.

Tableau 3.11: Capacités d'adsorption du PAAM et ses polymères modifiés à différentes valeurs de force ionique pour les ions de cuivre.

Force ionique I	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAAM	THB-PAAM	HQ-PAAM
0,01	2,78	18,87	5,01
0,1	2,1	18,21	4,47
0,5	1,91	14,05	3,36

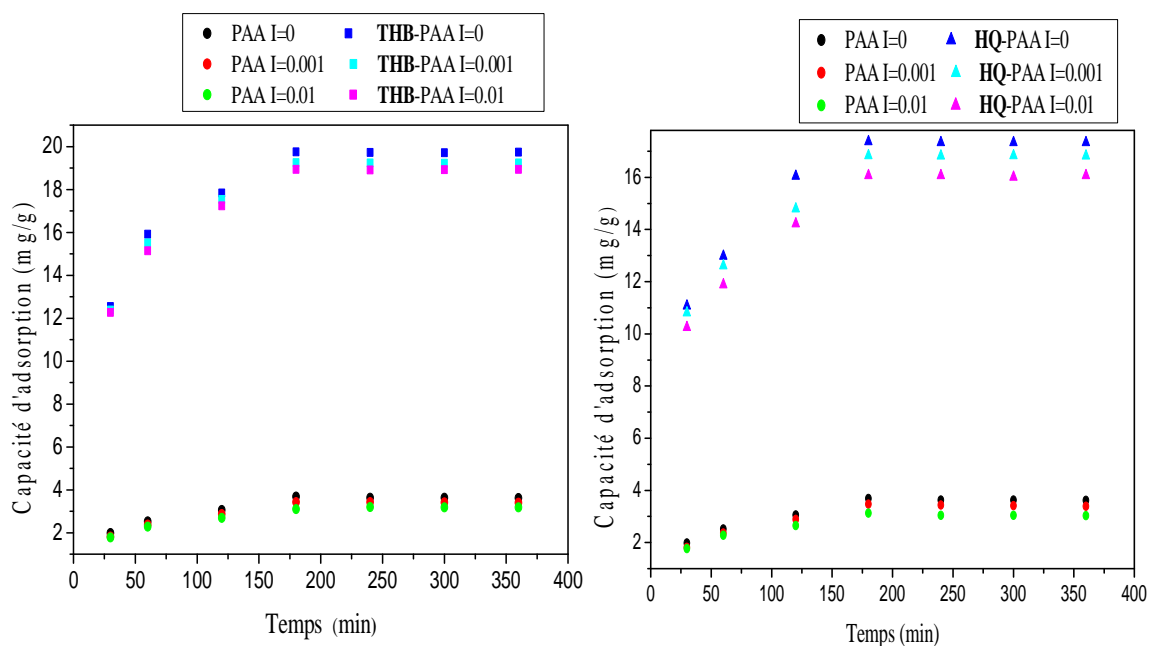


Figure 3.78 : Capacité d'adsorption du PAA, THB-PAA, HQ-PAA en fonction du temps et force ionique pour les ions Cu^{2+} . $\text{pH}=5,4$; $T=30^{\circ}\text{C}$; $C_0=50 \text{ mg/L}$; $V=50\text{mL}$.

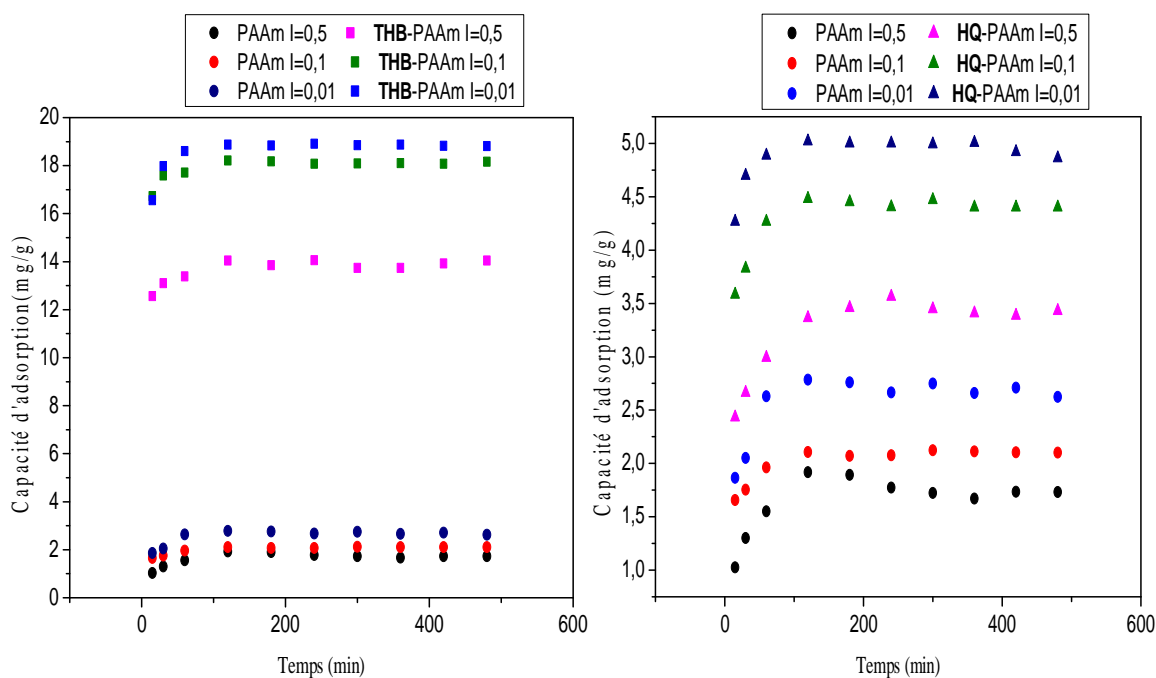


Figure 3.79: Capacité d'adsorption du PAAm, THB-PAAm et le HQ-PAAm en fonction du temps et force ionique pour les ions Cu^{2+} . $\text{pH}=5.4$; $C_0=50 \text{ mg/L}$; $V=50\text{mL}$, $T=25^{\circ}\text{C}$.

En effet, l'augmentation de la concentration du NaNO_3 dans la solution a défavorisé la capacité d'adsorption du PAAm et ses résines modifiées pour les ions Cu^{2+} . Les résultats trouvés sont en parfait accord avec [236,151]

3.7.4. Influence de la température sur la capacité d'adsorption

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} a été étudié par la variation de la température de la solution de 20 à 45°C pour un pH égal à 5,4.

3.7.4.1. PAA, THB-PAA, HQ-PAA

Les résultats de la figure 3.80 montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre le temps d'équilibre. La capacité d'adsorption à l'équilibre (180 min) du PAA, THB-PAA et HQ-PAA pour les ions Cu^{2+} est présentée par le tableau 3.12.

Tableau 3.12: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de température pour les ions de cuivre.

Température (°C)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
20	3,17	17,69	15,76
30	3,58	19,54	17,17
45	5,54	23,25	20,25

En effet l'élévation de la température peut modifier la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère, ce qui favorise la chélation des ions Cu^{2+} à l'intérieur du polymère. Ces résultats sont en parfait accord avec [227].

3.7.4.2. PAAm, THB-PAAm, HQ-PAAm

L'effet de la température sur les capacités d'adsorption des résines est montré par la figure 3.81. La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.13.

Tableau 3.13: Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de température pour les ions de cuivre.

Température (°C)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAAm	THB-PAAm	HQ-PAAm
25	2,78	18,87	5,01
35	4,51	20,62	6,89
45	5,95	21,27	7,20

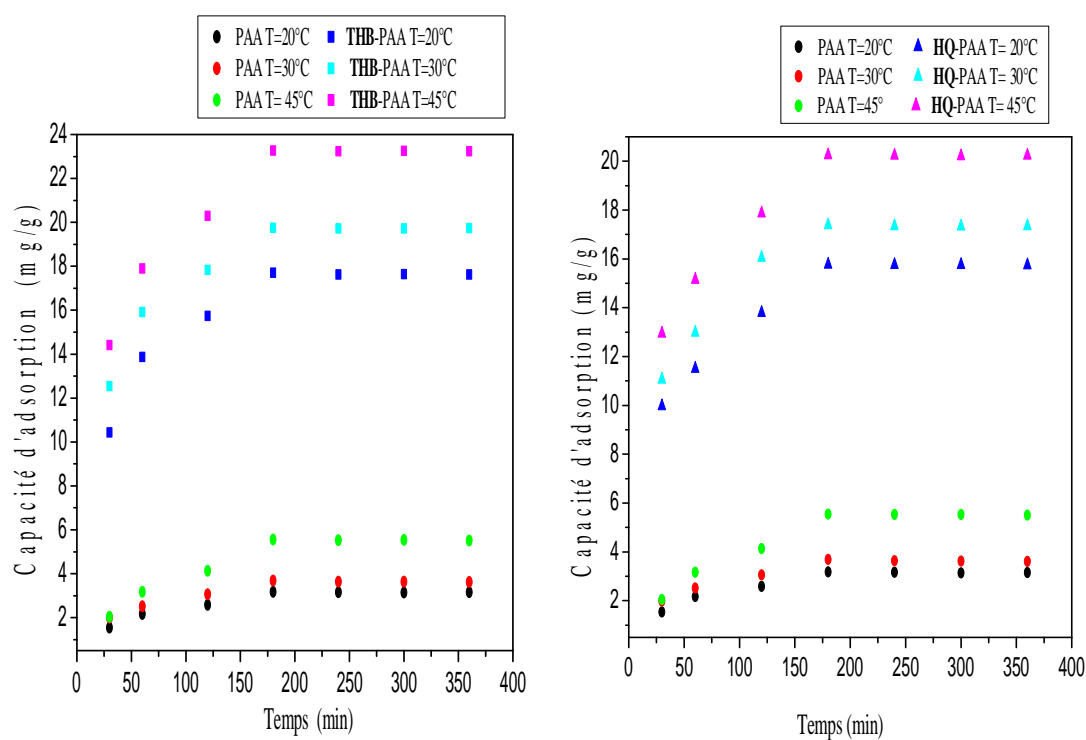


Figure 3.80: Capacité d'adsorption du PAA, THB-PAA et le HQ-PAA en fonction du temps et température pour les ions Cu^{2+} . $I=0$; $C_0=50$ mg/L; $V=50$ mL; $m=0,1$ g.

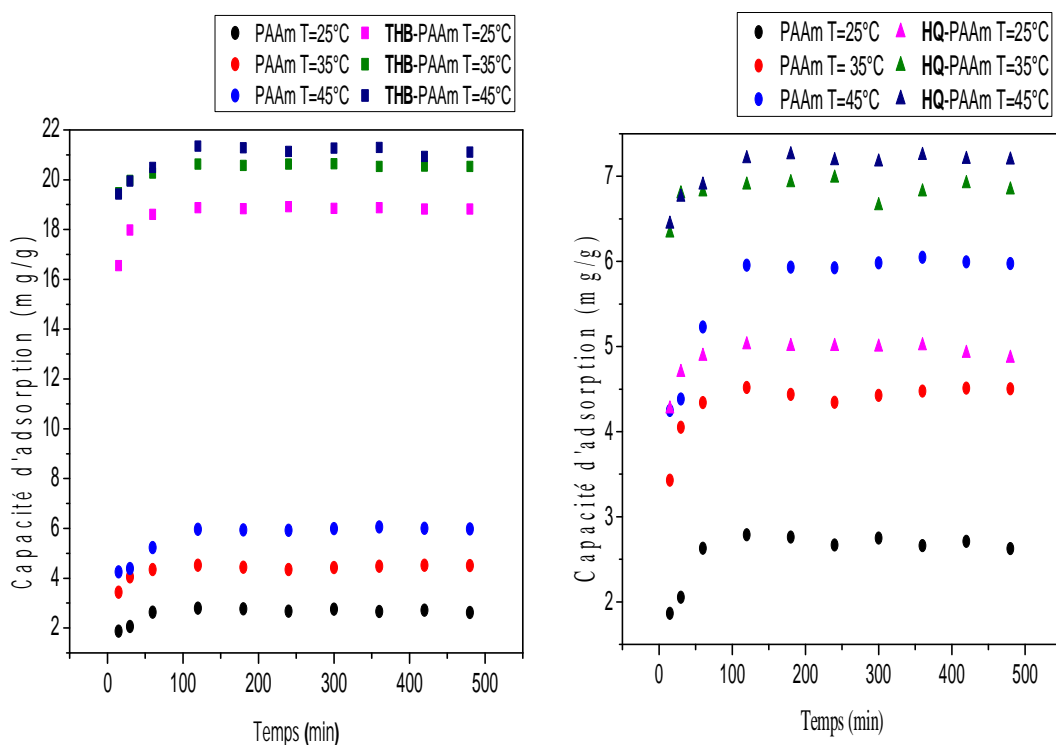


Figure 3.81 : Capacité d'adsorption du PAAm, **THB**-PAAm et le **HQ**-PAAm en fonction du temps et température pour les ions Cu^{2+} . $I=0,01$; $C_0=50$ mg/L ; $V=50$ mL ; $m=0,1$ g.

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption est due au renforcement des forces d'adsorption entre le nombre des sites actifs d'adsorbant et les espèces adsorbées [144,237]. Les températures élevées favorisent l'adsorption des ions métalliques. Ces résultats concordent avec les travaux de Cao et ses collaborateurs [238] ainsi que les travaux de Zhao et ses collaborateurs [151].

3.7.5. Influence de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption

L'effet de l'augmentation de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption a été étudié par l'accroissement de la masse du polymère de 0,05 g à 0,2 g et une solution de cuivre de 50 mg/L à un pH égal à 5,4.

3.7.5.1. PAA, THB-PAA et HQ-PAA

L'effet de l'augmentation de la masse d'adsorbant sur les capacités d'adsorption des résines est montré par la figure 3.82. La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.14.

Tableau 3.14: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de masse d'adsorbant pour les ions de cuivre.

Masse d'adsorbant (g)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
0,05	3,32	17,14	15,06
0,1	3,58	19,54	17,17
0,2	6,94	24,02	21,03

On constate que l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,05 à 0,2g permet d'augmenter la capacité d'adsorption des polymères étudiés. Ces résultats sont conformes avec les travaux [239]. L'élévation de la masse d'adsorbant de 0,1 g à 0,2 g a permis un accroissement de 93,85 %, 22,92 % et 22,48 % pour le PAA, THB-PAA et HQ-PAA respectivement. Le doublement de la masse a permis une augmentation de la capacité d'adsorption de 94% pour le PAA cependant celle des polymères modifiés reste modérée.

3.7.5.2. PAAM, THB-PAAM et HQ-PAAM

L'effet de l'augmentation de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} est illustré par la figure 3.83. La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.15.

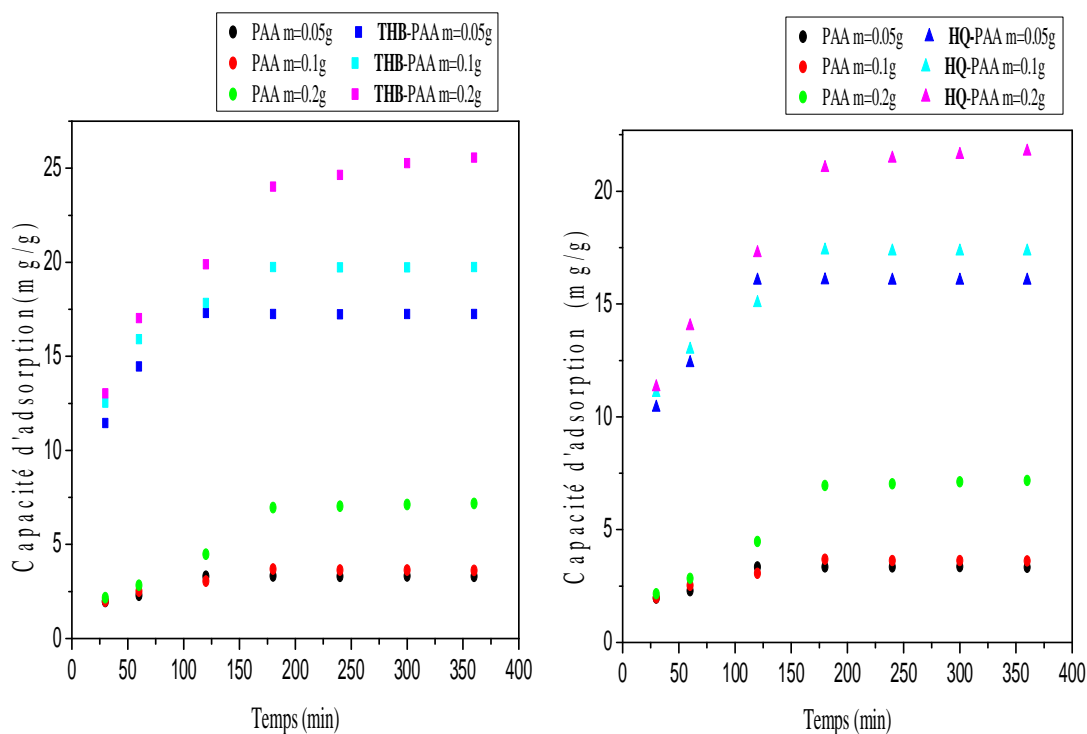


Figure 3.82: Capacité d'adsorption du PAA, **THB-PAA** et le **HQ-PAA** en fonction du temps et masse d'adsorbant pour les ions Cu^{2+} . $I=0$; $C_0=50$ mg/L ; $V=50$ mL. $T=30^\circ\text{C}$.

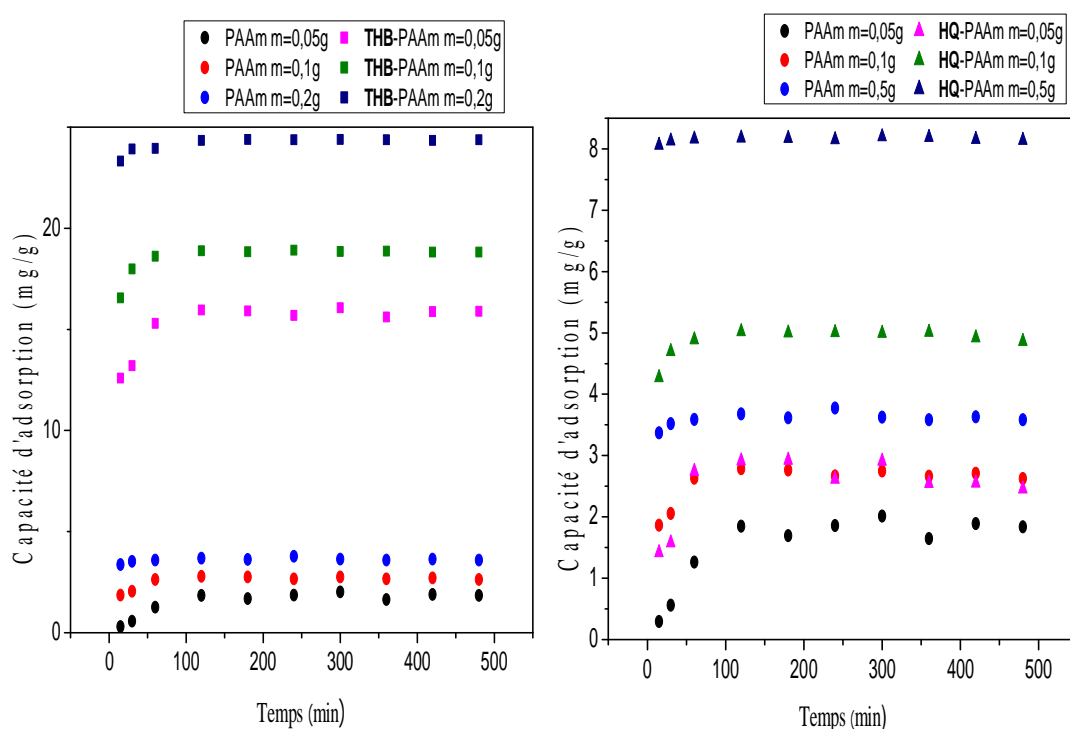


Figure 3.83 : Capacité d'adsorption du PAAm, **THB-PAAm** et le **HQ-PAAm** en fonction du temps et masse d'adsorbant pour les ions Cu^{2+} . $I=0,01$, $C_0=50$ mg/L ; $V=50$ mL. $T=25^\circ\text{C}$.

Tableau 3.15 : Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de masse d'adsorbant pour les ions de cuivre.

Masse d'adsorbant (g)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAAm	THB-PAAm	HQ-PAAm
0,05	1,84	15,96	2,90
0,1	2,78	18,87	5,01
0,2	3,67	24,34	8,17

On remarque que l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,05 à 0,2 g a permis d'augmenter la capacité d'adsorption des polymères étudiés. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux [151,239]. L'élévation de la masse d'adsorbant de 0,1g à 0,2g permet un accroissement de 32,01%, 28,98% et 63,07% pour le PAAm, **THB-PAAm** et **HQ-PAAm** respectivement.

3.7.6. Influence de la concentration initiale du cuivre sur la capacité d'adsorption

L'effet de l'augmentation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des polymères a été étudié par l'élévation de la concentration initiale de cuivre de 10 mg/L jusqu'à 100 mg/L à un pH égal à 5,4.

3.7.6.1. PAA, **THB-PAA** et **HQ-PAA**

La figure 3.84 montre que la capacité d'adsorption des polymères augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions Cu^{2+} . La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.16.

Tableau 3.16: Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de concentration initiale de cuivre

Concentration initiale (mg/L)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
10	3,23	16,89	15,89
50	3,58	19,54	17,17
100	6,77	23,80	20,84

On remarque que l'augmentation de la concentration initiale de cuivre de 10 à 100 mg/L a permis d'augmenter la capacité d'adsorption des polymères étudiés. Ces résultats concordent avec les travaux [240]. L'élévation de la concentration initiale du cuivre de 50 à 100 mg/L permet un accroissement de 89,10 %, 21,80 % et 21,37 % pour le PAA, **THB**-PAA et **HQ**-PAA respectivement. Le doublement de la concentration initiale de cuivre a permis une augmentation de la capacité d'adsorption de 89 % pour le PAA cependant celle des polymères modifiés reste modérée.

3.7.6.2. PAAm, **THB**-PAAm et **HQ**-PAAm

L'effet de l'augmentation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des polymères a été étudié par l'élévation de la concentration initiale du cuivre de 10 mg/L jusqu'à 100 mg/L. La figure 3.85 illustre la variation de la capacité d'adsorption des polymères en fonction de l'élévation de la concentration initiale du cuivre. La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.17.

Tableau 3.17 : Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés à différentes valeurs de concentration initiale de cuivre

Concentration initiale (mg/L)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAAm	THB -PAAm	HQ -PAAm
10	1,69	16,78	4,16
50	2,78	18,87	5,01
100	3,31	20,34	5,67

Avec l'augmentation de la concentration initiale du cuivre dans la solution, les ions métalliques ne sont pas adsorbés de plus en plus par l'adsorbant en raison de la saturation des sites réactifs. Cela indique que des sites énergétiquement moins favorables s'impliquent avec l'augmentation de la concentration des ions en solution aqueuse.

Nous avons remarqué que l'augmentation de la concentration initiale du cuivre de 10 à 100 mg/L a permis d'augmenter la capacité d'adsorption des polymères étudiés. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux [128]. L'élévation de la concentration initiale du cuivre de 50 à 100 mg/L a permis un accroissement de 19,06%, 7,79% et 13,17% pour le PAAm, **THB**-PAAm et **HQ**-PAAm respectivement.

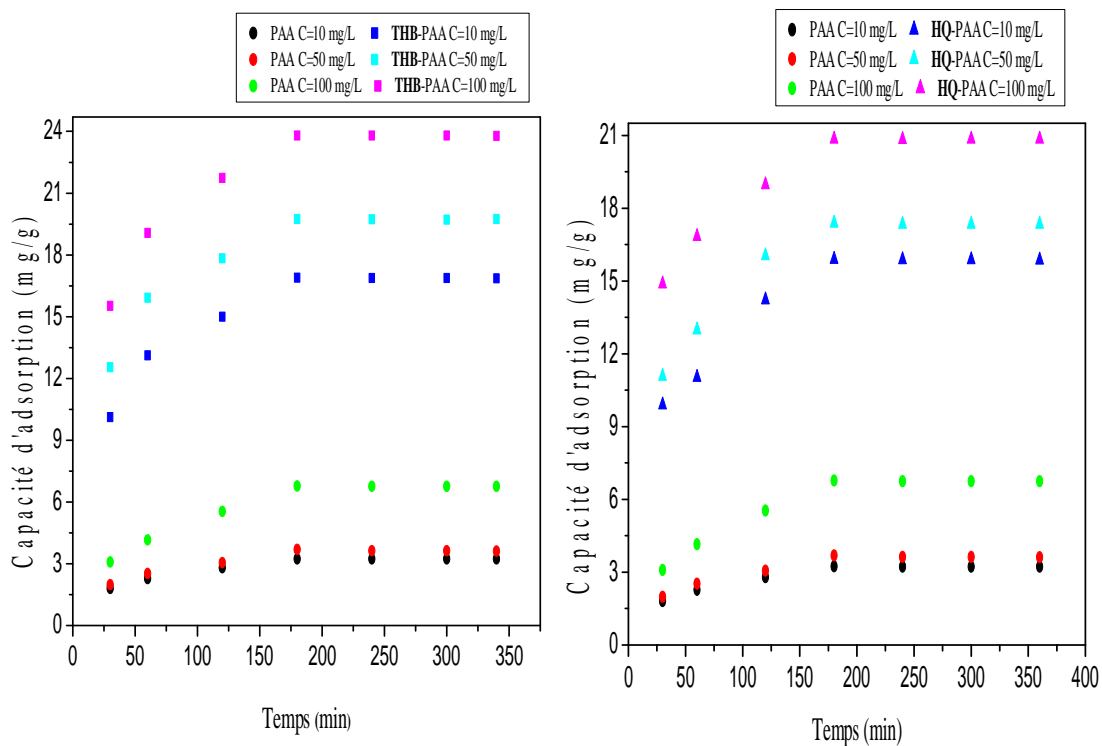


Figure 3.84 : Capacité d'adsorption du PAA, **THB-PAA** et le **HQ-PAA** en fonction du temps et concentration initiale des ions Cu^{2+} . $I=0$; $m=0,1\text{g}$; $V=50\text{mL}$. $T=30^\circ\text{C}$.

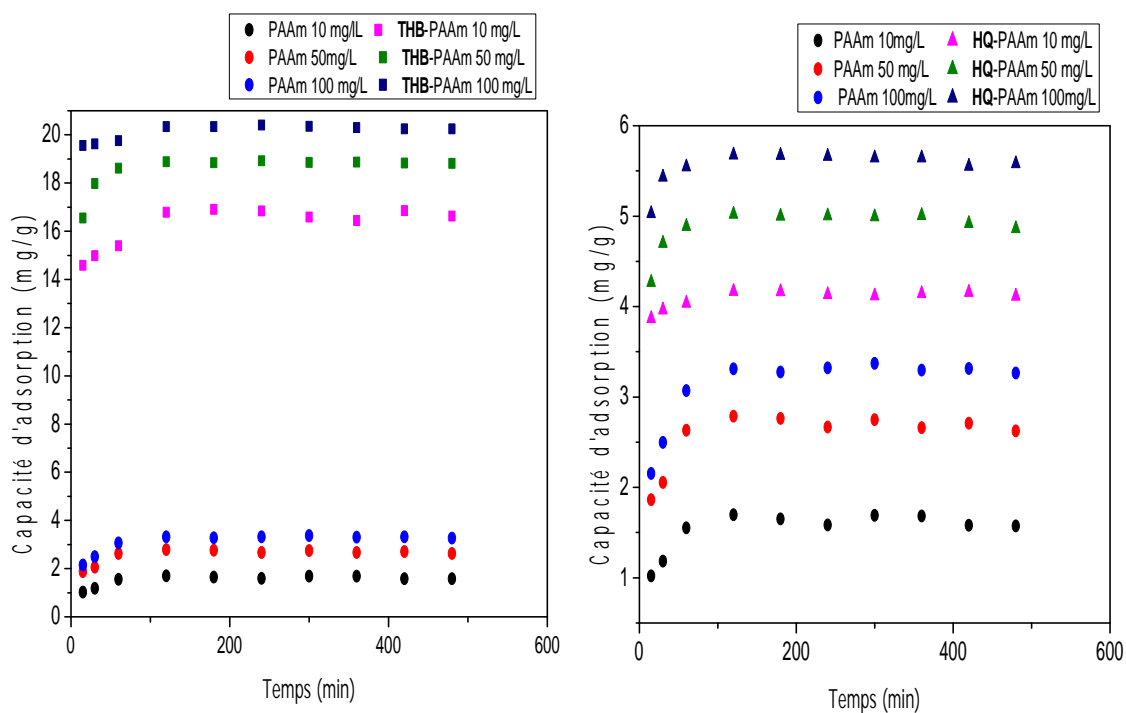


Figure 3.85: Capacité d'adsorption du PAAm, **THB-PAAm** et le **HQ-PAAm** en fonction de temps et concentration initiale des ions Cu^{2+} . $I=0,01$, $m=0,1\text{g}$; $V=50\text{mL}$. $T=25^\circ\text{C}$.

3.7.7. Adsorption du plomb et du cadmium

L'adsorption du plomb et du cadmium a été faite dans les mêmes conditions que le cuivre à savoir la concentration de solution initiale à 50 mg/L, la masse des polymères est de l'ordre de 0,1g, la température est de 30°C pour le PAA et ses polymères modifiés et de 25°C pour le PAAm et ses résines modifiées. Le pH est maintenu à 5.4 afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de cuivre. La précipitation est estimée pour l'hydroxyde de plomb à des pH > 6,5, cependant pour les ions de cadmium, la gamme appropriée est de 2 - 8.

3.7.7.1. PAA, THB-PAA et HQ-PAA

La figure 3.86 illustre la variation de la capacité d'adsorption du PAA, THB-PAA et du HQ-PAA vis à vis des ions de plomb, cuivre et de cadmium. La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.18.

Tableau 3.18 : Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés pour les trois ions étudiés.

Concentration initiale=50 (mg/L)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
Pb²⁺	7,04	22,16	20,84
Cu²⁺	3,58	19,54	17,17
Cd²⁺	2,88	14,90	12,69

L'adsorption des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ par les résines du PAA a été effectuée dans les mêmes conditions optimales que les ions de Cu²⁺. Selon les résultats expérimentaux, la capacité d'adsorption est dans l'ordre de: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺. Ce dernier concorde avec celui du copolymère réticulé de poly (acide acrylique-co-Kryptofix-22-DM) qui a montré le même ordre de capacité d'adsorption [241]. Cette constatation concorde avec l'ordre des constantes de liaison des ions métalliques avec des dérivés du catéchol [242].

3.7.7.2. PAAm, THB-PAAm, HQ-PAAm

La figure 3.87 illustre la variation de la capacité d'adsorption du PAAm, THB-PAAm et du HQ-PAAm vis à vis des ions de plomb, cuivre et de cadmium. La capacité d'adsorption à l'équilibre est présentée par le tableau 3.19.

Tableau 3.19 : Capacités d'adsorption du PAAm et ses polymères modifiés pour les trois ions étudiés.

Concentration initiale=50 (mg/L)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAAm	THB-PAAm	HQ-PAAm
Pb²⁺	3,16	20,74	5,91
Cu²⁺	2,78	18,87	5,01
Cd²⁺	1,81	17,58	4,36

L'adsorption des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ par le PAAm, THB-PAAm et HQ-PAAm a été effectuée dans les mêmes conditions optimales que les ions Cu²⁺. Selon les résultats expérimentaux, la capacité d'adsorption est dans l'ordre de : Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺. Cette constatation est en bon accord avec l'ordre des constantes de liaison des ions métalliques avec des dérivés du catéchol [242].

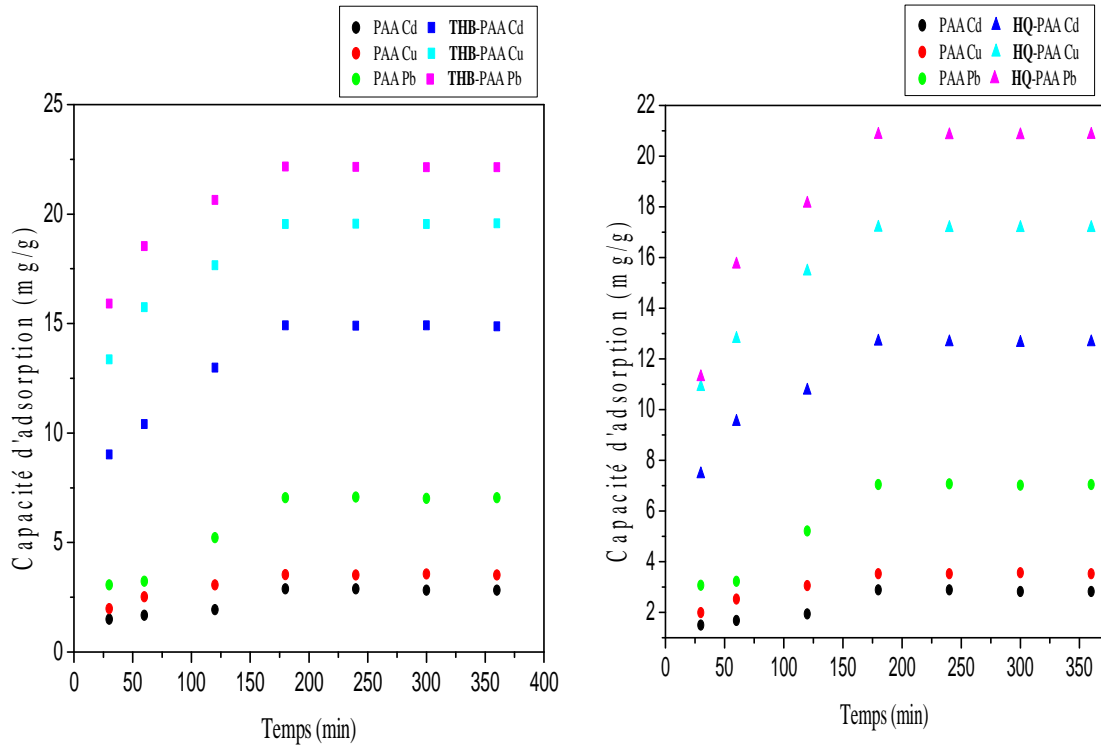


Figure 3.86 : Capacité d'adsorption de PAA, THB-PAA et le HQ-PAA pour le Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺. pH=5.4 ; I=0 ; m=0,1g ; V=50mL, T=30°C.

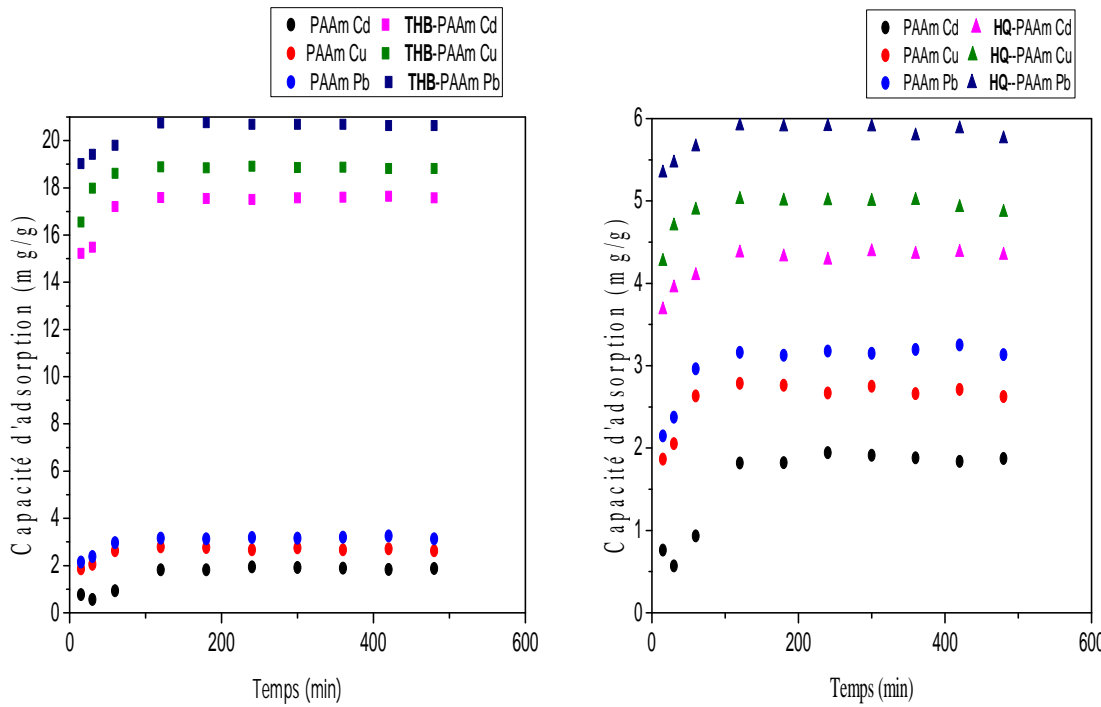


Figure 3.87: Capacité d'adsorption du PAAm, THB-PAAm et le HQ-PAAm pour le Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺. pH=5.4 ; I=0,01 ; m=0,1g ; V=50mL, T=25°C.

3.8. Étude de la désorption et de la réutilisation

Les expériences de désorption ont été faites avec une solution de 0,1N d'acide nitrique comme milieu de désorption. Les polymères modifiés chargés avec une quantité maximale d'ions sont déchargés lorsqu'ils sont placés dans le milieu de désorption dans les mêmes conditions expérimentales que l'adsorption telles que : la température, le nombre de tours et le temps d'équilibre. Le processus de régénération a été répété pour 3 cycles.

3.8.1. PAA, THB-PAA, HQ-PAA

Les tableaux 3.20, 3.21 et 3.22 englobent les valeurs d'adsorption –désorption pour les ions de Cu^{2+} , Pb^{2+} et de Cd^{2+} par le PAA, **THB**-PAA et **HQ**-PAA pour trois cycles d'adsorption- désorption consécutives.

Tableau 3.20: Quantité des ions Cu^{2+} adsorbée- désorbée

polymère	Cycle	Cu^{2+} adsorbée (mg)	Cu^{2+} désorbée (mg)	R %
PAA	1	3,52	3,46	98,20
	2	3,41	3,35	98,17
	3	3,38	3,30	97,58
THB -PAA	1	19,54	19,32	98,88
	2	19,45	19,20	98,68
	3	19,39	19,11	98,52
HQ -PAA	1	17,17	16,92	98,54
	2	17,10	16,81	98,30
	3	16,85	16,55	98,19

Tableau 3.21: Quantité des ions Pb^{2+} adsorbée- désorbée

polymère	Cycle	Pb^{2+} adsorbée (mg)	Pb^{2+} désorbée (mg)	R %
PAA	1	6,98	6,85	98,16
	2	6,89	6,76	98,14
	3	6,86	6,73	98,07
THB-PAA	1	22,17	21,89	98,74
	2	22,15	21,85	98,62
	3	22,15	21,83	98,55
HQ-PAA	1	20,82	20,59	98,91
	2	20,62	20,32	98,54
	3	20,52	20,19	98,41

Tableau 3.22: Quantité des ions Cd^{2+} adsorbée- désorbée

polymère	Cycle	Cd^{2+} adsorbée (mg)	Cd^{2+} désorbée (mg)	R %
PAA	1	2,89	2,86	99,08
	2	2,86	2,83	98,94
	3	2,84	2,81	98,72
THB-PAA	1	14,90	14,77	99,11
	2	14,85	14,71	99,05
	3	14,81	14,65	98,92
HQ-PAA	1	12,65	12,54	99,12
	2	12,60	12,47	99,02
	3	12,57	12,44	98,97

Comme il est indiqué dans les tableaux ci-dessus, le **THB-PAA** et **HQ-PAA** ont montré des capacités intéressantes pour l'extraction des ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} après régénération de trois cycles répétés. Le taux de désorption est élevé et dépasse 98%.

3.8.2. PAAm, THB-PAAm et HQ-PAAm

Les tableaux 3.23, 3.24 et 3.25 englobent les valeurs d'adsorption –désorption pour le PAAm, THB-PAAm et HQ-PAAm pour les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et de Cd^{2+} pour trois cycles de consécutive adsorption- désorption.

Tableau 3.23: Quantité des ions Cu^{2+} adsorbée- désorbée

polymère	Cycle	Cu^{2+} adsorbée (mg)	Cu^{2+} désorbée (mg)	R %
PAAm	1	3,70	3,68	99,41
	2	3,67	3,65	99,39
	3	3,66	3,64	99,24
THB-PAAm	1	24,26	24,03	99,06
	2	24,20	23,82	98,42
	3	23,38	22,87	97,85
HQ-PAAm	1	8,04	8,17	98,33
	2	7,96	8,16	97,54
	3	7,89	8,13	97,08

Tableau 3.24: Quantité des ions Pb^{2+} adsorbée- désorbée

polymère	Cycle	Pb^{2+} adsorbée (mg)	Pb^{2+} désorbée (mg)	R %
PAAm	1	4,89	4,87	99,51
	2	4,82	4,79	99,48
	3	4,70	4,67	99,44
THB-PAAm	1	25,39	24,48	96,39
	2	25,38	24,32	95,84
	3	25,34	24,37	96,17
HQ-PAAm	1	8,71	8,59	98,58
	2	8,65	8,46	97,82
	3	8,62	8,40	97,41

Tableau 3.25: Quantité des ions Cd^{2+} adsorbée- désorbée

polymère	Cycle	Cd^{2+} adsorbée (mg)	Cd^{2+} désorbée (mg)	R %
PAAm	1	2,93	2,92	99,74
	2	2,85	2,84	99,49
	3	2,82	2,80	99,31
THB-PAAm	1	21,40	20,93	97,81
	2	21,36	20,64	96,63
	3	21,31	20,55	96,40
HQ-PAAm	1	7,26	7,18	98,91
	2	7,18	7,09	98,84
	3	7,14	7,01	98,13

Il est important de noter que la capacité d'adsorption est maintenue pour les résines après trois cycles d'adsorption - désorption pour le Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} avec des pourcentages supérieurs à 96%.

CONCLUSION

Les travaux présentés à travers cette étude ont montré la possibilité d'agir favorablement sur les propriétés des polymères, afin d'aboutir à la réalisation de matériaux adsorbants des métaux lourds à partir des eaux contaminées, "sur mesure".

Par le biais de la réaction de Minisci, des modifications chimiques ont été effectuées sur la matrice du polyacrylamide et d'acide polyacrylique respectivement. Les taux de substitution maximaux pour les polymères modifiés ont été calculés à travers une étude par UV-visible, en étudiant l'effet de l'augmentation du rapport molaire et le temps de la réaction de modification chimique.

La première partie de cette thèse a fait le point bibliographique sur la modification chimique des polymères ainsi que leurs applications notamment dans l'élimination des métaux lourds, en achevant par la réaction de Minisci qui a été la base de cette étude.

De par son importance dans ce travail, le greffage des groupements hydroxybenzène dans les polymères étudiés a été mis en évidence, par le biais de différentes techniques connues comme l'UV-visible, l'infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction par rayons X, la spectroscopie de résonance nucléaire ^{13}C , la chromatographie à exclusion stérique, le microscope électronique à balayage, la calorimétrie à balayage différentiel et l'analyse thermogravimétrique.

Un résultat surprenant concernant les masses moléculaires moyennes trouvées, pour les polymères modifiés qui ont été plus basses que celles des polymères de base. Ce résultat a été expliqué par une diminution de la masse au cours de la réaction de modification. Les observations microscopiques ont permis de visualiser le changement de morphologie entre les polymères de base et les polymères modifiés. Ce changement est dû au greffage des hydroxybenzènes sur les matrices polymères.

Une autre confirmation de greffage a été mise en évidence moyennant la réaction d'oxydation des groupements hydroxyles à l'aide du chrome (VI)/ SiO_2 . L'étude a été basée sur l'UV-visible et les résultats obtenus ont montré le greffage d'hydroquinone ou du tétrahydroxybenzène sur le polyacrylamide et l'acide polyacrylique.

L'étude des propriétés acido-basiques a permis de valoriser les constantes de stabilité formées entre polymère – ion métallique.

Avant de tester les résines modifiées dans l'élimination des ions métalliques, nous avons étudié la possibilité de les réticuler en utilisant les conditions de décarboxylation oxydative de Minisci. Cette nouvelle voie de réticulation, s'est avérée très simple et efficace pour l'obtention des polymères non solubles dans l'eau et prêts à être utilisés comme adsorbants chélateurs.

Les essais d'adsorption, ont permis de mettre en évidence l'efficacité des polymères modifiés dans l'élimination des ions métalliques surtout ceux modifiés par le THB. L'influence de certains paramètres tels que le pH, la cinétique de réaction d'extraction, la force ionique, la température, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de cuivre sur la capacité d'adsorption des polymères a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- Le greffage des groupements hydroxybenzènes sur le PAA/PAAm a considérablement amélioré l'adsorption, le **THB**-PAA adsorbe 5 fois plus et le **HQ**-PAA adsorbe 4 fois plus que le PAA. Cependant le **THB**-PAAm adsorbe 9 fois plus et le **HQ**-PAAm adsorbe 2 fois plus que le PAAm,
- Le temps d'équilibre pour l'adsorption a été rapide pour les polymères étudiés à savoir 180 min pour les polyacryliques et de 120 min pour les polyacrylamides,
- L'augmentation de la force ionique dans le milieu a défavorisé l'adsorption des ions Cu^{2+} . Par conséquent, une force ionique égale à 0 et 0,01 a été considérée comme un milieu optimum d'adsorption pour les polyacryliques et polyacrylamides respectivement,
- Les polymères modifiés possèdent une meilleure capacité d'adsorption pour les ions Pb^{2+} et de ce fait l'adsorption a été enregistrée dans l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permet de conclure, que ces matériaux polymériques préparés constituent des capteurs efficaces pour les éléments polluants étudiés en solution aqueuse.

En d'autres termes, les résines synthétisées sont efficaces à être utilisées dans le domaine de l'environnement pour la rétention des polluants nocifs pour la santé humaine. L'expérience acquise durant ce travail nous permet d'envisager quelques perspectives telles que :

- L'application des polymères synthétisés au traitement des eaux de rejets contenant des espèces métalliques telles que celles issues des unités de traitements de surface, de galvanoplastie, de fabrication des batteries, etc,
- L'application des polymères synthétisés pour chélater des polluants organiques,
- Le calcul des constantes des isothermes d'adsorption pour le cuivre, plomb et cadmium permettent d'évaluer des valeurs de capacités d'adsorption à saturation.

APPENDICE A**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

PAA	: Acide polyacrylique.
PAAm	: Polyacrylamide.
THB	: Tétrahydroxybenzène.
HQ	: 1,4-hydroquinone.
PAN	: Polyacrylonitrile.
PVOH	: Poly (alcool vinylique).
PiP	: Polyisoprène.
PDMS	: Poly (diméthyle siloxane).
PS	: Polystyrène.
PVAC	: Polyacétate de vinyle.
VAc	: Acétate de vinyle
PCL	: Polycaprolactone.
PET	: Poly (éthylène téréphtalate).
PP	: Polypropylène.
PTFE	: Poly (tétrafluoroéthylène).
PE	: Polyéthylène.
PMMA	: Poly (méthacrylate de méthyle).
PLA	: Poly (acide lactique).
PVDF	: Poly (fluorure de vinylidène).
PEO	: Poly éthylène oxyde.
NMP	: Nitroxide-mediated polymerization.
RAFT	: Reversible addition-fragmentation transfer.
ATRP	: Atom transfer radical polymerization.
ROMP	: Ring Opening Metathesis Polymerization.
PPM	: Post-polymerisation modification.

PS-DVB	: Polystyrene-divinylbenzène.
PS-PAN	: Polystyrene – polyacrylonitrile.
AN-DVB	: Acrylonitrile – divinylbenzène.
PASP	: Poly (glycidyl méthacrylate- acide aspartique).
CMPS	: Copolymère (styrene-divinylbenzene).
PMM	: N-(2-pyridyl methyl)-l-méthionine méthyle ester.
PAMSQ	: Poly (amino propyl-méthyl) silsesquioxane.
Poly (NIPAM co AA)	: Copolymère (N-isopropylacrylamide- acide acrylique).
CmgOH-g-NVP	: Copolymère (carboxyméthyle guar gum-g-N-vinyl-2-pyrrolidone).
Poly (GMA-co-EGDMA)	: Poly (glycidyl methacrylate-co-éthylène glycol dimethacrylate).
PA	: Polyallylamine.
PEI	: Polyethyleneimine.
ABSC	: Acétamidobenzène sulphonyl chlorure
HQ-PAA	: Acide polyacrylique greffé par l'hydroquinone.
THB-PAA	: Acide polyacrylique greffé par le tétrahydroxybenzène.
HQ-PAAm	: Polyacrylamide greffé par l'hydroquinone.
THB-PAAm	: Polyacrylamide greffé par le tétrahydroxybenzène.
BQ	: 1,4-benzoquinone.
DHBQ	: 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone.
AIBN	: Azobisisobutyronitrile.
AA	: Acide acrylique.
AAm	: Acrylamide.
Ts	: Taux de substitution.
η	: Viscosité.
Tg	: Température de transition vitreuse.
I	: Force ionique.
m	: Masse d'adsorbant.
T	: Température.
V	: Volume.
C	: Concentration.
Mw	: Masse molaire moyenne en masse.
Mn	: Masse molaire moyenne en nombre

APPENDICE B

VALORISATION DU TRAVAIL DE THESE

Une partie des résultats obtenus a été publiée ou soumise pour une publication dans des revues scientifiques à comité de lecture, la rédaction des publications a été faite par le professeur Saad Moulay :

Saad Moulay, Nabila Bensacia, Ioana Fechete, François Garin, Anne Boos "Metallic Adsorption By Polyacrylamide-Bound Benzene-1,2,4,5-Tetrol", en cours de publication.

Nabila Bensacia, Saad Moulay "Functionalization of Polyacrylic Acid with Tetrahydroxybenzene via a Homolytic Pathway. Application to Metallic Adsorption" International Journal of Polymeric Materials, 61: 9, (2012).

D'autre part, ce travail a fait l'objet de plusieurs communications orales et par poster dans des congrès scientifiques nationaux et internationaux :

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechete, François Garin, "Etude de la complexation des cations métalliques par titrage pH-métrique en vue de leurs séparation par polyacrylamide greffé par Hydroquinone", Les 5^{èmes} Journées de chimie du 26 au 27 Mars 2013 à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) Alger, (communication par affiche).

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechette, François Garin, "Elimination du plomb et de cadmium par l'acide polyacrylique modifié par Hydroquinone à partir des solutions contaminées. Symposium "Progress in the kinetics and mechanisms of chemical reactions at the atomic and molecular levels", du 19 au 20 mars 2013 à l'école européenne de chimie. Strasbourg (France). (communication par affiche).

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechete, François Garin, Anne Boos "Fonctionnalisation du polyacrylamide par Hydroquinone. Application à l'adsorption du plomb et de cadmium". Symposium du 19 au 20 mars 2013 à l'école européenne de chimie. Strasbourg (France). (communication par affiche).

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechete, François Garin, Anne Boos « Elaboration et caractérisation du polyacrylamide et de la silice mésoporeuse de type Kit 6 fonctionnalisés. Application à l'extraction des ions métalliques » 13^{ème} journée de la matière condensé JMC 13 du 27-31 aout 2012 à Montpellier. France (communication par affiche).

Nabila Bensacia, Ioana Fechete, François Garin, Saad Moulay « Étude potentiométrique des complexes Cu (II) avec l'acide polyacrylique fonctionnalisé par le tétrahydroxybenzène ». La sixième journée scientifique sur le traitement et la réutilisation de l'eau (JSTRE) 20 juin 2012, Université Saad Dahleb de Blida (communication par affiche).

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechete, François Garin, Anne Boos « Fonctionnalisation du polyacrylamide par le tétrahydroxybenzène. Application à l'adsorption de cuivre ». Forum REALISE (Réseau alsace de laboratoires en ingénierie et sciences pour l'Environnement). Strasbourg 10 avril 2012, (Communication par affiche).

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechete, François Garin, Anne Boos « Polyacrylamides greffés par le tétrahydroxybenzène. Synthèse et étude des propriétés d'adsorption du cuivre » Congrès SCF Grand Est 7 Reims 29-30 mars 2012, (Communication par affiche).

Nabila Bensacia, Saad Moulay, Ioana Fechete, François Garin « Polyacrylamide greffés. Application à l'adsorption de cuivre ». Journées de la division chimie de coordination 26 - 27 Strasbourg février 2012, (Communication par affiche).

N.Bensacia, S.Moulay « Elimination du cuivre par l'acide polyacrylique modifié par l'hydroquinone à partir des solutions contaminées ». Les 4^{èmes} Journées de chimie du 29 au 30 Mars 2011 à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) Alger, (Communication par affiche).

N. Bensacia, S .Moulay « Modification chimique du polyacrylamide et d'acide polyacrylique par des quinones moyennant la réaction de Minisci » 1^{ère} journée scientifique sur le génie des procédés, 11 novembre 2008, université Saad Dahleb de Blida. (Communication orale).

APPENDICE C

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

1. Définition des « métaux lourds »

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme «métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 [243].

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [243]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du millimolaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [243].
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

2. Sources d'émission

Les métaux lourds sont des éléments naturels qui peuvent avoir une présence dans les trois états de notre environnement, l'air, l'eau et les sols [244]. Principalement, ils proviennent de gisements où les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Par exemple, on estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99 % se trouvent dans les sédiments océaniques. Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches et diffusent par le biais de l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air,

même de très loin (le cas du plomb dans les glaces polaires). En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables dans un climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique, tandis que l'autre sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau [244]. Les gisements naturels enfouis dans les roches deviennent accessibles et potentiellement contaminant selon les quatre situations suivantes:

- L'exploitation des mines et leurs utilisations;
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments ;
- Les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais est aujourd'hui l'une des plus fréquentes;
- Enfin les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux traces. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère.

Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère terre, air et océan. Les échanges sont permanents et se chiffrent par milliers ou centaines de milliers de tonnes. Les flux naturels sont complétés par les flux d'origine anthropique. L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Trois métaux sont étudiés au cours de ce travail qui sont tous potentiellement toxiques à des concentrations différentes à savoir :

Le cuivre :

Il s'agit d'un métal du groupe de transition de numéro atomique 29. Il est présent dans l'environnement sous multiples formes minérales et organiques. Ainsi, de très nombreux minéraux en contiennent : cuprite, malachite, tetrahedrite etc., mais également les végétaux, les animaux et les bactéries.

Il est important de préciser en premier lieu que le cuivre est un oligo-élément. Il est donc tout à fait normal d'en retrouver jusqu'à plusieurs milligrammes par kilo dans les organismes vivants et cela indépendamment de toute pollution d'origine humaine ou géologique. Il est alors en majorité lié à des protéines telles que la céruloplasmine, la phéophytine (analogue de la chlorophylle), ou les hémocyanines. Il s'agit d'un cofacteur indispensable au fonctionnement de multiples enzymes telles que la cytochrome oxydase, la superoxyde dismutase mais surtout dans le métabolisme du fer pour la formation de l'hémoglobine [245]. Le cuivre métallique est peu soluble dans l'eau mais les sels d'ion cuivreux Cu^{2+} tels que le sulfate de cuivre le sont beaucoup plus. Des ions sont libérés du cuivre métallique en plus grande quantité lorsque l'eau en contact est douce et acide. Le cuivre est un métal largement utilisé, dans diverses activités telles que la fabrication des tissus, des peintures marines, des équipements électriques, des chaudronneries et des tuyauteries, etc. [246], donnant lieu à l'existence de beaucoup de sources réelles ou potentielles de pollution. Il peut aussi être trouvé comme contaminant dans la nourriture surtout dans le foie, les champignons et les noix, comme il peut être aussi présent dans l'eau et les boissons. Ceci, en plus du fait que chaque jour, une personne peut être en contact des objets qui renferment du cuivre (pièce de monnaie, ustensiles de cuisine, etc.) et peut digérer environ 2 mg de cuivre par jour, à partir de ces différentes sources variées.

Le plomb :

Le plomb est présent à l'état naturel sous 4 isotopes stables différents :

- ^{208}Pb = 51-53% du total
- ^{206}Pb = 23,5 à 27% du total
- ^{207}Pb = 20,5 à 23% du total
- ^{204}Pb = 1,35 à 1,5% du total

Ces isotopes sont les déchets issus des désintégrations radioactives du ^{205}Pb de l'Uranium, du ^{207}Pb de l'Actinium et du ^{208}Pb du Thorium [247]. L'hydrosolubilité du plomb dépend de la salinité, l'acidité et de la dureté de l'eau. Plus l'eau est douce et acide, plus celui-ci est soluble ce qui revêt d'une grande importance compte tenu de la composition des fonds des rivières. Il faut noter en outre que le plomb présente une forte

volatilité sous forme de poussières. Ce métal est présent dans l'eau douce sous différentes formes : une forme ionisée (forme minérale) dans les eaux acides et douces et sous forme tétra-alkylée (forme organique). De façon générale, les sels de plomb sont peu solubles et se complexent rapidement dans les sols et les sédiments ou précipitent même dans l'eau en présence de certains ions [248]. Le plomb est un constituant majeur largement répandu sur la croûte terrestre, à des teneurs de l'ordre de 13 ppm [246]. Le minerai le plus important du plomb est la galène (PbS). Parmi les autres minerais, on peut citer l'anglésite (PbSO₄), la cérussite (PbCO₃) et la pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl), qui sont aussi les plus courants dans les eaux naturelles, le plomb se trouve à l'état de traces. Il revêt différentes formes : Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂, PbCl₃, PbOH⁺, PbCO₃, PbS, Pb(OH)₂, PbO₂ [249]. On trouve le plomb dans l'eau de mer à des teneurs de l'ordre de 3-5 ppm, mais dans les zones côtières les eaux situées en surface peuvent renfermer 10 fois plus. La quantité de plomb introduite dans les océans à partir des cours d'eau a été estimée à environ 17000 tonnes /an. Généralement les eaux de surface non contaminées contiennent jusqu'à 1-2 ppm de plomb. Cependant la circulation routière peut avoir un caractère significatif sur ces dernières où on peut trouver des teneurs de 1-2 aux abords d'une autoroute, avec des dépôts de plomb allant de 100 à 1000 mg/m² par jour. L'emploi du plomb dans les carburants comme antidétonant (mais également dans la fusion de minerais, dans l'utilisation de combustion fossile, etc.) entraîne la formation d'aérosols plombifères qui constituent actuellement la principale source de plomb dans l'hydrosphère. La majorité du plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments. Des concentrations de plomb plus élevées peuvent avoir lieu dans le cas de certaines industries telles que l'industrie de traitement de surface, de galvanoplastie, etc. Les tuyauteries contenant du plomb sont aussi des causes de pollution des eaux. Le passage d'eaux agressives, peu minéralisées et légèrement acides ne forme pas de revêtement protecteur (par dépôt de sulfates et de carbonates, dans le cas des eaux minéralisées) mais entraîne le métal.

Le cadmium

Le cadmium est un atome de numéro atomique 48 [250]. Il s'agit d'un métal dont le comportement physico-chimique est proche de celui du mercure. Les sulfites, carbonates et oxydes de cadmiums sont insolubles dans l'eau, mais leur solubilité n'est pas connue dans les liquides biologiques. Les sulfates et nitrates de cadmium sont très hydrosolubles [251]. Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Il n'existe pas de minerai de cadmium en quantité suffisamment grande pour être exploitable, il est associé au minerai de zinc ou il représente un faible pourcentage (0,01 à 0,05%). C'est donc un sous-produit de la

métallurgie du zinc, mais il est aussi présent dans des minerais de cuivre, de plomb et dans certains phosphates naturels. Ce métal n'a été découvert et isolé qu'au début du XIX^{ème} siècle et il est resté inexploité jusqu'à ce que ses potentialités industrielles soient mises en évidence. La production mondiale annuelle est de 20.000 tonnes (rapport du Sénat 2611-2001 « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Les activités métallurgiques, la combustion des produits pétroliers ainsi que la fabrication et l'épandage d'engrais phosphates sont à l'origine de la contamination des différentes matrices, principalement l'eau, le sol et les sédiments.

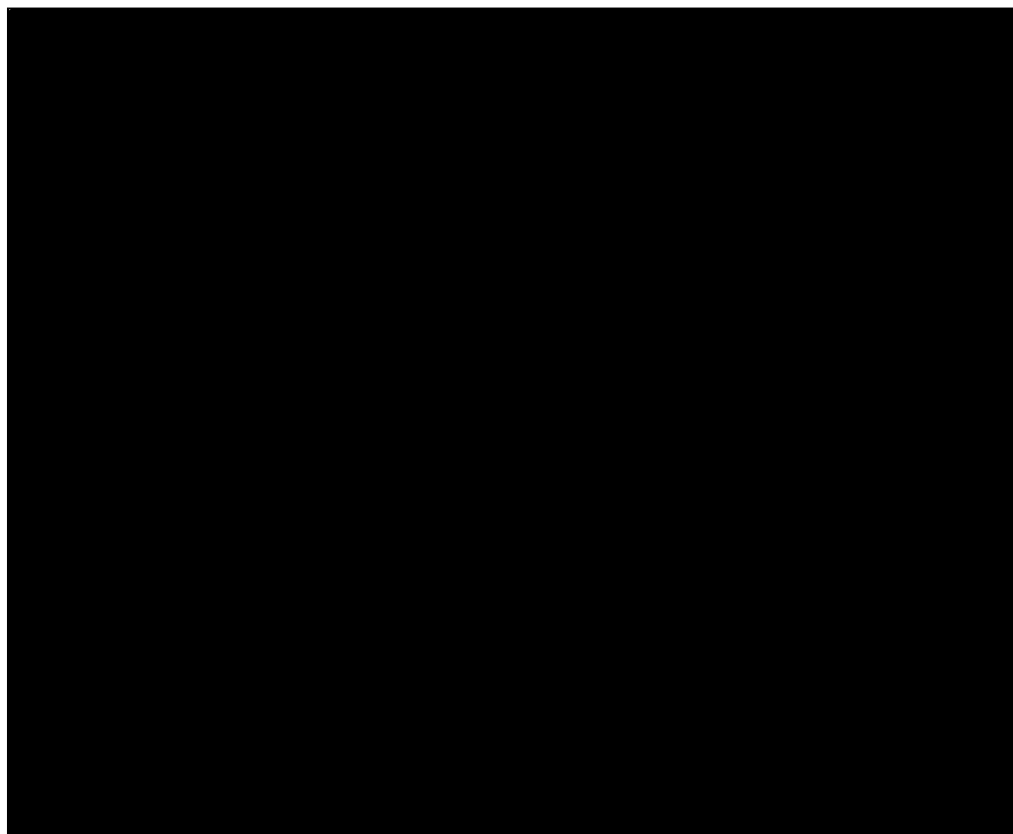
3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux, en particulier ceux dénommés métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques [252]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales. En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [253].

Par exemple, le cuivre est nécessaire pour la vie humaine, mais comme tous les autres métaux lourds, il est potentiellement toxique car l'inhalation continue de la vapeur du cuivre entraîne une augmentation du cancer des poumons [254]. Il freine la biosynthèse des protéines et ralentit le transfert d'éléments en diminuant l'activité membranaire [255]. Il entraîne la détérioration des globules rouges des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques : ce sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre. Pour le plomb, son action toxique était déjà bien connue des Romains. En effet, depuis l'antiquité, le plomb est largement utilisé dans les poteries vernissées et dans la fabrication des tuyauteries de distribution d'eau d'où de nombreuses intoxications d'origine hydrique comme le saturnisme. Toutefois l'intoxication chronique, de loin la plus fréquente, a essentiellement une origine professionnelle, l'intoxication alimentaire est beaucoup plus rare. L'intoxication par le plomb se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations pathologiques variées. Les femmes enceintes, les

nouveaux-nés, les enfants sont les groupes les plus vulnérables et les plus sensibles à l'action toxique du plomb. Le danger n'est pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme non toxiques. Le plomb se fixe en particulier sur le squelette, où il est en étroite dépendance avec le métabolisme calcique. Cependant les sources de pollution par le cadmium, sont bien sûr pour une part d'origine anthropique mais, aussi d'origine naturelle et donc pas toujours contrôlables. Pour l'homme, les deux principales voies de contamination sont l'inhalation et l'ingestion. Par voie pulmonaire, une partie du cadmium se dépose dans le système respiratoire. Les sels de cadmium les plus solubles, les chlorures et les oxydes sont absorbés à 90%, les sulfures beaucoup moins solubles, seulement à 10%. Cette absorption peut se poursuivre plusieurs semaines après l'inhalation. L'origine de cette contamination provient de l'air atmosphérique urbain, où les niveaux de cadmium peuvent être élevés près des centres industriels, mais aussi de la fumée de cigarette selon l'OMS (1992). Le cadmium est beaucoup moins absorbé par voie gastro-intestinale que par voie pulmonaire. Plusieurs études menées sur des groupes d'individus ayant été soumis à une contamination chronique au cadmium, révèlent l'apparition de maladies rénales et des maladies osseuses [256]. Un autre aspect de la toxicologie du cadmium est son pouvoir cancérigène [257, 258].

APPENDICE D**Spectre FTIR du THB à partir de spectral data base system (SDBS)****Figure Appendice (D) : Spectre FTIR du tétrahydroxybenzène [191].**

BIBLIOGRAPHIE

1. Arnaud. A, Coen. S, Jouve. A, Lelaidier. M, Perichaud .A, "Chemical Modification of a polyacrylamide : Enhanced decontamination of soils and surfaces after a nuclear Accident", Journal of Radioanal Nuclear Chemistry Letters, V.201; n°3, (1995), 213-223.
2. Tanaka .H, "Hofmann reaction of polyacrylamide: Relationship between reaction condition and degree of polymerization of polyvinylamine", Journal of Polymeric Science.Polym. Chem. Ed, V.17, n°4, (1979), 1239-1245.
3. Eldridge. R. J., "Conversion of graft polyacrylamide to amines via the Hofmann and Mannich reactions", Modification of Polymers, ACS Symposium Series, Chap.10, V. 121, (1980), 139-146.
4. Pelton .R. H., "Model cationic flocculants from the Mannich reaction of polyacrylamide", Journal of Polymer Science. Polym. Chem. Ed,V.22, n°12, (1984), 3955-3966.
5. Lee. Y. M, Ihmt. S. Y, Shim. J. K, Kimt .J. H, Cho. C. S, Sung. Y. K, "Preparation of surface-modified stimuli-responsive polymeric membranes by plasma and ultraviolet grafting methods and their riboflavin permeation", Polymer, V. 36 N°. 1, (1995). 81-85,
6. Genç.Ö, Soysal .L, Bayramo~glu. G, Arıca .M.Y, Bekta S. "Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal", Journal of Hazardous Materials B97 (2003) 111–125
7. Jacquin. M, Muller. P, Talingting-Pabalan. R., Cottet. H, Berret. J.F, Futterer. T,Théodoly. O," Chemical analysis and aqueous solution properties of charged amphiphilic block copolymers PBA-*b*-PAA synthesized by MADIX", Journal of Colloid and Interface Science, V. 316, (2007), 897–911.
8. N. A. Peppas, S. L. Wright, "Drug diffusion and binding in ionizable interpenetrating networks from poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid)", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics,V.46, (1998), 15–29.

9. Henna. P, Atte.S, Reijo. A, Karri.L., "Density functional complexation study of metal ions with poly(carboxylic acid) ligands. Part1. Poly (acrylic acid) and poly(α -hydroxy acrylic acid)", *Polymer*, V.46, n°26, (2005), 12641–12652.
10. Burrafato .G, Carminati .S, Bonaccorsi. F, Lockhar. T.P., "Evidence for molecular Cr^{3+} cross-Links in polyacrylamide gels," *Macromolecules*, V.23, n°8, (1990), 2402-2406. doi:10.1021/ma00210a044.
11. Rengaraj .S, Yeon .K.H, Kang .S.Y, "Studies on adsorptive removal of Co (II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin", *Journal of Hazardous Materials*, B92, (2002), 185-198.
12. Miyajima. T, Mori. M, Ishiguro. S.I, Chung. K. H, Hichung Moon. C., "On the complexation of Cd (II) ions with polyacrylic acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 184, n°621, (1996), 279-288.
13. Rex. G.C, Schlick .S, "Binding of Cu^{2+} in polyacrylamide gels. An electron spin resonance study", *Journal of Physic Chemistry*. V.89, (1985), 3598-360.
14. Jang .L.K, Geesey.G.G, Lopez .S.L, Eastman .S.L, Wichlacz .P.L, *Water Resource*, V.24, (1990), 889.
15. Rosendo.A, Flores.M, Cordoba. G, Rodrguez. R, Arroyo. R., "Synthesis, characterization and luminescence properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} doped poly (acrylic acid)", *Materials Letters*, V.57, (2003) 2885- 2893.
16. Laguecir. A, Ulrich .S, Labille. J, Fatin-Rouge. N, Stoll. S, Buffle. J., "Size and pH effect on electrical and conformational behavior of poly(acrylic acid): Simulation and experiment", *European Polymer Journal*, V.42, (2006), 1135-1144.
17. Montavon. G, Bouby .M, Huclier-Markai. S, Grambow. B, Geckeis.H, Rabung. T, Pashalidis.I, Amekraz. B, Moulin. C., "Quantitative description and local structures of trivalent metal ions Eu(III) and Cm(III) complexed with polyacrylic acid", *Journal of Colloid Interface Science*, V.327, (2008), 324-332.
18. Hodge .P, Gautrot .J. E, " Polymers containing in-chain quinone moieties: synthesis and properties", *Wiley Polymer Interscience*, V.58, (2009); 261–266.
19. Moulay.S." polymers with dihydroxy/dialkoxybenzene moieties", *C.R.Chimie*, V.12,(2009),577-601.
20. Odian. G, "Principles of Polymerization", 4^{eme} Ed, John Wiley and Sons, Hoboken, (2004).

21. Daly .W.H, Moulay. S, "Synthesis of poly (vinylcatechols)", Journal of Polymer Science:Polymer Symposia,V. 74, (1986), 227-242.
22. Bertini .F, Caronna. T, Galli .R, Minisci .F, Porta .O, "New processes for the homolytically radical cationic polymerization of protonated heteroaromatic basis", *Chimica Industriale* (Milan), V.54, n°5,(1972), 425-426.
23. Mercier.J.P, Maréchal.E, "Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations ", ISBN 2-88074-240-4, Lausanne, (1996), 354.
24. Wu .X.P, Zhang. X.L, Lu .C.X. Ling. L.C, "Thermo-chemical reactions and structural evolution of acrylamide-modified polyacrylonitrile", *Chinese Journal of Polymer Science*, V. 28, n° 3, (2010), 367-376.
25. Jeong. H.K, Rooney .M,David. D.J,Macknight.W.J,Karasz.F.E, Kajiyama.T,"Synthesis and miscibility phenomena of polyvinyl butyral of varying vinyl alcohol contents", *Applied chemistry*, V.2,n°1, (1998), 88-91.
26. Heurtefeu. B, " Supports organiques à base de polyisoprène pour la catalyse de polymérisation de l'éthylène", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.(2010).
27. Claire.M.P, "Approche expérimentale et théorique de la dégradation des polydiméthylsiloxanes ", Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal (France), (2011).
28. Orler. E.B, Yontz. D.J, Moore .R.B, "Sulfonation of syndiotactic polystyrene for model semicrystalline ionomer investigations", *Macromolecules*,V. 26, (1993), 5157-5160.
29. Atanase.L.I,"Contribution à l'étude des complexes poly (vinyle alcool-vinyle acétate) / tensioactifs anioniques : Caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs". Thèse de doctorat, Université De Haute Alsace, France (2010).
30. Tezuka .Y, Nobe .S, Shiomi .T, "Synthesis and surface formation of 3-component copolymers having polystyrene-block-polydimethylsiloxane Graft Segments", *Macromolecules*, V.28, n°24,(1995), 8251-8258.
31. Clark. C.J, Jones R.A.L, Edwards. J.L, Shulk. K.R, Penfold. J, *Macromolecules*, V.28, (1995), 2043.
32. Salamone. J. C, *Polymeric Materials Encyclopedia*,V. 10, (1996), 8179-8183.

33. Luzinov. I, Minko. S, Tsukruk. V.V, "Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers", *Progress in Polymer Science*, V. 29, n°7, (2004), 635-698.
34. Hoffman.A.S, "Surface modifications of polymers physical, chemical, mechanical and biological methods", *Macromolecular Symposia*, V.101, n°1, (1996), 443-454.
35. Bergbreiter.D.E, *Chemical Modification of Surface*, (1992), 133–154.
36. Kramer. E.J, "Grafting kinetics of end-functional polymers at melt interfaces", *Journal of Chemistry*, V.35, n°1, (1995), 49-54.
37. Oyane. A, Uchida. M, Yokoyama. Y, Choong. C, Triffitt. J, Ito. A, "Simple surface modification of poly (ε-caprolactone) to induce its apatite-forming ability". *Journal of Biomedical Material Research*, V.75A, (2005), 138-145.
38. Kim .Y. J, Kang. I.K, Huh. M.W, Yoon. S.C, "Surface characterization in vitro blood compatibility of poly (ethylene terephthalate) immobilized with insulin and/or heparin using plasma glow discharge", *Biomaterials*, V.2, n°2, (2000), 121-130.
39. Hopkins. J, Badyal. J.P.S, "Non-equilibrium glow discharge fluorination of polymer surface", *Journal of Physical Chemistry*, V.99, n°12, (1995), 4261-4264.
40. Aouinti.M, Bertrand. P, Poncin-Epaillard. F, "Characterization of polypropylene surface treated in a CO₂ plasma", *Plasmas and Polymers*, V. 8, n°4, (2003), 225-236.
41. Wang. M. J, Chang. Y. I, Poncin-Epaillard. F, "Illustration of the interface between N₂/CO₂ plasma and polystyrene surface", *Surface and Interface Analysis*, V.37, n°3, (2005), 348-355.
42. Médard. N, Soutif .J. C, Poncin-Epaillard. F, "Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups", *Surface and Coatings Technology*, V.160, n°23, (2002), 197-205.
43. Brown. L, Koerner. T, Horton. J. H, Oleschuk. R. D, *Lab on a Chip-Miniaturisation for Chemistry and Biology*, V.6, n°1, (2006), 66-73.
44. Crombez. M, Chevallier .P, Gaudreault. R.C, Petitclerc. E, Mantovani. D, Laroche .G, "Improving arterial prosthesis neo-endothelialization: Application of a proactive VEGF construct onto PTFE surfaces", *Biomaterials*, V.26, n°35, (2005), 7402-7409.

45. Hu .Y, Winn .S. R,Krajbich. I, Hollinger .J. O., “Porous polymer scaffolds surface-modified with arginine-glycine-aspartic acid enhance bone cell attachment and differentiation in vitro”,*Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, V.64, n°3, (2003),583-590.
46. Kang. E. T, Tan. K. L, Kato .K, Uyama .Y, Ikada.Y, “Surface modification and functionalization of polytetrafluoroethylene films *Macromolecules*”, V.29,n°21, (1996),6872-6879.
47. Ademovic. Z, Klee. D,Kingshott. P, Kaufmann. R,Hocker H, “Minimization of protein adsorption on poly (vinylidene fluoride)”, *Biomolecular Engineering*,V.19, n° (2-6), (2002),177-182.
48. Cheng .Z, Teoh. S.H, “Surface modification of ultrathin poly (epsilon caprolactone) films using acrylic acid and collagen“,*Biomaterials*, V.25,n°11, (2004),1991-2001.
49. Sheng. E, Sutherland. I, Brewis.D. M, Heath. R. J, “Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, V.9, n°1, (1995),47-60.
50. Goddard. J. M, Talbert. J. N, Hotchkiss. J. H,” Covalent attachment of lactase to low-density polyethylene films”,*Journal of Food Science*,V.72, n°1, (2007).
51. Tao. G, Gong. A, Lu. J, Sue. H. J,Bergbreiter. D. E, “Surface functionalized polypropylene: Synthesis, characterization, and adhesion properties”, *Macromolecules*, V. 34, n°22, (2001),7672-7679.
52. Eriksson. J.C,Golander. C. G, Baszkin. A,Ter-minassian-saraga.L., “Characterization of $\text{KMNO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -oxidized polyethylene surfaces by means of ESCA and Ca^{2+} adsorption”,*Journal of Colloid and Interface Science*, V.100,n°2, (1984),381-392.
53. Liu .X, Ma .P. X., “Polymeric scaffolds for bone tissue engineering”, *Annals of Biomedical Engineering*, V.32, n°3, (2004), 477-486.
54. Denes. F. S, Manolache. S, “Macromolecular plasma-chemistry: An emerging field of polymer science”,*Progress in Polymer Science*, V. 29,n°8, (2004),815-885.
55. Zhao. B, Brittain .W. J, “Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules”, *Prog. Polymer Science*, V.25,(2000), 677–710.

56. Han. D. K, Park. K. D, Ryu. K. J, Kim. U. Y, Min. B. G, Kim. Y. H, "Plasma protein adsorption to sulfonated poly(ethylene oxide)-grafted polyurethane surface", *Journal of Biomedical Materials Research*, V.30, n°1, (1996), 23-30.
57. D'Agosto.F, Charreyre.M. T, Pichot .C, Gilbert .R. G, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, V.41, n°9, (2003), 1188-1195.
58. Kishida. A, Mishima. K, Corrette .E, Konishi. H, Ikada .Y, "Interactions of poly(ethylene glycol)-grafted cellulose membranes with proteins and platelets", *Biomaterials*, V. 13, n°2, (1992), 113-118.
59. Sugawara. T, Matsuda .T, "Novel surface graft copolymerization method with micron-order regional precision", *Macromolecules*, V.27, n°26, (1994), 7809-7814.
60. Prucker. O, Rühle. J, "Synthesis of Poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators", *Macromolecules*, V.31, n°3, (1998), 592-601.
61. Tsujii .Y, Ohno. K, Yamamoto. S, Goto. A, Fukuda .T, "Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization", In *Advances in Polymer Science*, V.197, (2006), 1-45.
62. Hawker. C. J. W, Bosman .A, Harth .E, "New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations", *Chemical Reviews*, V.101, n°12, (2001), 3661-3688.
63. Moad .G, Rizzardo. E, Thang .S. H, "Living radical polymerization by the RAFT process-a first update", *Australian Journal of Chemistry*, V.59, n°10, (2006), 669-692.
64. Kamigaito .M, Ando. T, Sawamoto. M, "Metal-catalyzed living radical polymerization", *Chemical Reviews*, V.101, n°12, (2001), 3689- 3745.
65. Coessens. V, Pintauer .T, Matyjaszewski .K, "Functional polymers by atom transfer radical polymerization", *Progress in Polymer Science (Oxford)*, V.26, n°3, (2001), 337-377.
66. Westlund.R, Carlmark. A, Hult .A, Malmström .E, Saez .I.M, "Grafting liquid crystalline polymers from cellulose substrates using atom transfer radical polymerization", *Soft Matter*, V.3, n°7, (2007), 866-871.
67. Advincula. R., "Polymer brushes by anionic and cationic surface-initiated polymerization (SIP)", In *Advances in Polymer Science*, V.197, (2006), 107-136.

68. Hult. A, Mac-Donald. S. A, Willson. C. G, *Macromolecules*, V. 18, n°10, (1985), 1804- 1809.
69. Liu. Z.M, Xu. Z.K, Wang. J.Q, Yang. Q, Wu. J, Seta. P.Z. M, "Surface modification of microporous polypropylene membranes by the grafting of poly(-stearyl-l-glutamate)", *Journal of European Polymer*, V.39, n°12, (2003), 2291-2299.
70. Ito. Y, Ochiai .Y, Park. Y. S, Imanishi. Y, "pH-sensitive gating by conformational change of a polypeptide brush grafted onto a porous polymer membrane", *Journal of American Chemical Society*, V.119, n°7, (1997), 1619-1623.
71. Buchmeiser. M. R, "Metathesis polymerization to and from surfaces", In *Advances in Polymer Science*, V.197, (2006), 137-171.
72. Barrett. A. G. M, Cramp. S. M, Roberts. R. S, "ROMP-spheres: A novel high-loading polymer support using cross metathesis between vinyl polystyrene and norbornene derivatives", *Organic Letters*, V.1, n°7, (1999), 1083- 1086.
73. Elman .J. F. Johs. B. D, Long T. E, Koberstein. J. T, "A neutron reflectivity investigation of surface and interface segregation of polymer functional end groups", *Macromolecules*, V.27, n°19, (1994), 5341-5349.
74. Chen. J, Zhuang. H, Zhao. J, Gardella .J.R, "Solvent effects on polymer surface structure *Surface and Interface Analysis*", V.31, n°8, (2001) 713-720.
75. Boan. N.K, Hillmyer. M.A, "Post-polymerization functionalization of polyolefins", *Chemistry Society Review*, V.34, (2005), 75-267.
76. Barbey. R, Lavanant .L, Paripovic .D, Schuwer .N, Sugnaux .C, Tugulu .S, Klok. H.A, "Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: Synthesis, characterization, properties, and applications", *Chemistry Review*, V.109, n° 11, (2009), 527-5437.
77. Gauthier. M.A, Gibson .M.I, Klok. H.A, "Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification", *AngewChemInt Ed Engl*, V. 48, n°1, (2009), 48-58.
78. Lee. S.B, Koepsel. R.R. Morley .S.W, Matyjaszewski .K, Sun.Y, Russell.AJ, *Biomacromolecules*, V.5, (2004), 82-877.
79. Biesalski .M, Ruhe. J, "Scaling laws for the swelling of neutral and charged polymer brushes in good solvents", *Macromolecules*, V.35, (2002), 499-507.
80. Jaeger .W, Bohrisch .J, Laschewsky .A, "Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes", *Progress in Polymer Science*, V.35, (2010), 511-77.

81. Brantley. E.L, Holmes.T.C, Jennings.G.K, Journal of Physic Chemistry B, V.108, (2004), 84-16077.
82. Brantley .E.L, Holmes .T.C, Jennings. G.K., Macromolecules, V.38, (2005), 4-9730.
83. Galvin. C. J, Genzer. J, "Applications of surface-grafted macromolecules derived from post- polymerization modification reactions", Progress in Polymer Science (2011), doi: 10.1016 / . 2011. 12.001.
84. Duffus. J. H, "Heavy metals - A Meaningless Term?" (IUPAC Technical Report) Pure Applied Chemistry, V.74,n° 5, (2002), 793-807.
85. Denizli.A, Sanli. N, Garipcan. B, Patir.S, Alsancak. G, "Methacryloylamidoglutamic acid incorporated porous poly (methyl methacrylate) beads for heavy metal removal", Industrial and Engineering Chemistry Research, V.43, (2004), 6095–6101.
86. Leinonen .H, Lehto .J, "Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100", Reactive and Functional Polymers, V.43,(2000), 1–6.
87. Atia. A.A, Donia .A.M, Yousif. A.M, "Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality", Separation Purification Technologie. V.61, (2008), 348–357.
88. Saygi. K.O, Tuzen. M, Soylak .M, Elci .L, "Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry", Journal of Hazardous Materials. V.153, (2008), 1009-1014.
89. Hosseini. M.S, Raissi .H, Madarshahian .S, "Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with 2,3-dihydroxy benzoic acid for Fe(III) determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry", Reactive and Functional Polymers,V.66, (2006), 1539–1545.
90. Alberti .G, Pesavento. M, Biesuz .R, "A chelating resin as a probe for the copper (II) distribution in grape wines", Reactive and Functional Polymers, V.67, (2007), 1083-1093.
91. Amran. M. B, Panggabean. A. S, Sulaeman .A, Rusnadi .M, "Preparation of a chelating resin and its application as a preconcentration system for determination of cadmium in river water by flow injection analysis", Journal of Environmental Research, V. 5,n°2, (2011),531-536.

92. Pan .B, Pan .B, Zhang .W, Lu. L, Zhang Q, Zheng.S, “Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters”, *Journal of Chemical Engineering*, V.151, (2009), 19-29.
93. Meesri .S, Praphairaksit .N, Imyim. A, “Extraction and preconcentration of toxic metal ions from aqueous solution using benzothiazole-based chelating resins”, *Journal of Microchemical*, V.87, (2007), 47-55.
94. Pramanik. S, Dey. S, Chattopadhyay. P, “A new chelating resin containing azophenolcarboxylate functionality: Synthesis, characterization and application to chromium speciation in wastewater”, *AnalyticaChimcaActa*, V.584,(2007), 469-476.
95. Misra. R.K, Jain. S.K, Khatri. P.K., “Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*,V.185, (2011), 1508-1512.
96. Memon. S.Q, Bhanger. M.I, Hasany. S.M, Khuhawar. M.Y, “The efficacy of nitrosonaphthol functionalized XAD-16 resin for the preconcentration/sorption of Ni(II) and Cu(II) ions”, *Talanta*, V.72, (2007), 1738-1745.
97. Dutta. S, Das. A.K., “Synthesis, characterization, and application of a new chelating resin functionalized with dithiooxamide”, *Journal of Applied Polymer Science*, V. 103, (2007), 2281-2285.
98. Kaur .H, Agrawal. Y.K., “Functionalization of XAD-4 resin for the separation of lanthanides using chelation ion exchange liquid chromatography”, *Reactive and Functional Polymers*, V. 65, (2005), 277-283.
99. Yang. L, Li.Y, Jin .X, Ye .Z, Ma.X, Wang. L, Liu. Y., “Synthesis and characterization of a series of chelating resins containing amino/imino-carboxyl groups and their adsorption behavior for lead in aqueous phase”, *Journal of Chemical Engineering*,V.168, (2011), 115-124.
100. Zong. G, Chen .H, Qu .R, Wang .C, Ji. N,”Synthesis of polyacrylonitrile-grafted crosslinked N-chlorosulfonamidated polystyrene via surface-initiated ARGET ATRP, and use of the resin in mercury removal after modification”, *Journal of Hazardous Materials*, V.186, (2011), 614–621.

101. Dinu.M. V, Dragan. E. S, Trochimczuk. A. W, “Sorption of Pb (II), Cd (II) and Zn(II) by iminodiacetate chelating resins in non-competitive and competitive conditions”, *Desalination*,V.249, (2009), 374–379.
102. Dinu M. V, Dragan E. S, “Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters”, *Reactive and Functional Polymers*,V.68, (2008), 1346-1354.
103. Chen .C.Y, Lin .M.S, Hsu .K.R., “Recovery of Cu (II) and Cd (II) by a chelating resin containing aspartate groups”,*Journal of Hazardous Materials*, V.152, (2008), 986-993.
104. Monier .M, Ayad. D.M, Wei. Y, Sarhan.A.A., “Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin”. *Journals of Hazardous Materials*, V.177, (2010), 962-970.
105. Ma. X, Li .Y, Ye .Z, Yang .L, Zhou. L, Wang. L., “Novel chelating resin with cyanoguanidine group: Useful recyclable materials for Hg (II) removal in aqueous environment”, *Journal of Hazardous Materials*, V.185, (2011), 1348-1354.
106. Sahana. A, Das. S, Banerjee. A, Lohar .S, Karak .D, Das .D,” Pyridine appended l methionine: A novel chelating resin for pH dependent Cr speciation with scanning electron microscopic evidence and monitoring of yeast mediated green bio-reduction of Cr(VI) to Cr(III) in environmental samples”, *Journal of Hazardous Materials*, V.185, (2011), 1448-1457.
107. Lu. X, Yin .Q, Xin .Z, Li .Y, Han .T, “Synthesis of poly (aminopropyl/methyl) silsesquioxane particles as effective Cu (II) and Pb(II) adsorbents”, *Journal of Hazardous Materials*,V.196, (2011), 234-241.
108. Gao. B, Gao .Y, Li .Y, “Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly (amidoxime)/SiO₂ towards heavy metal ions”, *Chemical Engineering*, V.158, (2010), 542-549.
109. Mizoguchi. K, Ida. J, Matsuyama .T, Yamamoto .H, “Straight-chained thermo-responsive polymer with high chelating group content for heavy metal ion recovery”, *Separation and Purification Technology*, V.75,(2010), 69-75.
110. Mishra .M. M, Yadav. M, Mishra.D. K, Behari .K, “Synthesis of graft copolymer (CmgOH-g-NVP) and study of physicochemical properties: Characterization and application”, *Carbohydrate Polymers*.V.83, (2011),1749-1756.

111. Nastasovic .A, Jovanovic .S, Dordevic. D, Onjia .A, Jakovljevic .D, Novakovic. T, “Metal sorption on macroporous poly (GMA-co-EGDMA) modified with ethylenediamine”, *Reactive and Functional Polymers*, V.58, (2004), 139-147.
112. Tseng .J.Y, Chang. C.Y, Chen .Y.H, Chang. C.F, Chiang .P.C, “Synthesis of micro-size magnetic polymer adsorbent and its application for the removal of Cu (II) ion”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.295, (2007), 209–216.
113. Kagaya. S, Miyazaki. H, Inoue. Y, Kato .T, Yanai .H, Kamichatani. W, Kajiwara T, Saito.M, Tohda.K, “Chelating fibers prepared with a wet spinning technique using a mixture of a viscose solution and a polymer ligand for the separation of metal ions in an aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 203-204, (2012), 370- 373.
114. Santos .M. P.d, Magosso .H. A, Yoshida I. V.P, Gushikem. Y,“Poly (dimethylsiloxane) (PDMS)-Schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ions from ethanol”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.398, (2012), 1- 8.
115. Labanda. J, Khaidar. M.S, Llorens. J,“Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration”. *Desalination*,V. 249,(2009), 577-581.
116. Pan. B, Pan .B, Zhang .W, Lv .L, Zhang .Q, Zheng. S,“Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters”,*Chemical Engineering Journal*, V.151, (2009), 19-29.
117. Chen .C.Y, Chiang .C.L, Chen .C.R, “Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups”, *Separation and Purification Technology*, V.54,(2007),396-403.
118. An .F, Gao. B, Dai .X, Wang .M, Wang .X, “Efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution using salicylic acid type chelate adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*.V.192, (2011), 956-962.
119. Duran. A, Soylak .M, Tuncel .S. A,“Poly (vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal”, *Journal of Hazardous Materials*, V.155, (2008), 114-120.

120. Uguzdogan. E, Denkbaz. E. B, Ozturk .E, Tuncel .S. A, Kabasakal .O. S, “Preparation and characterization of polyethyleneglycolmethacrylate (PEGMA)-co-vinylimidazole (VI) microspheres to use in heavy metal removal”, *Journal of Hazardous Materials*, V.162, (2009), 1073-1080.
121. Noh-Seok.K, Youngmin. B, Hwang. T. S, “The synthesis of poly (vinylphosphonic acid-co-methacrylic acid) microbeads by suspension polymerization and the characterization of their indium adsorption properties”, *Journal of Hazardous Materials*,V. 203- 204, (2012), 213- 220.
122. Ueki. Y, Dafader .N.C,Hoshina. H, Seko. N, Tamada .M.,“ Study and optimization on graft polymerization under normal pressure and air atmospheric conditions, and its application to metal adsorbent”, *Radiation Physics and Chemistry*. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.02.031>.
123. Le .X. T, Jegou .P, Viel .P, Palacin. S,“Electro-switchable surfaces for heavy metal waste treatment: Study of polyacrylic acid films grafted on gold surfaces”,*Electrochemistry Communications*, V.10, (2008), 699-703.
124. Le.X.T, Viel .P, Sorin .A, Jegou.P, Palacin. S, "Electrochemical behavior of polyacrylic acid coated gold electrodes: An application to remove heavy metal ions from wastewater", *ElectrochimicaActa*, V.54 (2009), 6089-6093.
125. Yang .S, Li .J, Shao .D, Hu.J. Wang .X, “Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA”, *Journal of Hazardous Materials*,V.166, (2009), 109-116.
126. Madaeni. S.S, Zinadini. S, Vatanpour. V, “Convective flow adsorption of nickel ions in PVDF membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and PAA coating”, *Separation and Purification Technology*, V.80, (2011), 155-162.
127. Mbareck .C, Nguyen. Q. T, Alaoui .O.T, Barillier .D, “Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water”, *Journal of Hazardous Materials*, V.171, (2009), 93-101.
128. Zheng .Y, Hua .S, Wang .A, “Adsorption behaviour of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels”, *Desalination*, V.263, (2010), 170-175.

129. Mahdavian .A. R, Mirrahimi .M. A, “Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification”, *Chemical Engineering Journal*, V.159, (2010), 264-271.
130. Zheng .Y, Wang.A, “Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly(acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology”, *Chemical Engineering Journal*,V.162,(2010), 186-193.
131. Zheng .Y, Huang .D, Wang .A, “Chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel with crosslinked polymeric networks for Ni²⁺ recovery”, *AnalyticaChimica Acta*,V.687, (2011),193–200.
132. Dai .J, Yan .H, Yang .H, Cheng .R, “Simple method for preparation of chitosan/poly (acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper (II) from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, V.165, (2010), 240–249.
133. Rivas. B. L, Palencia .M, “Removal-concentration of pollutant metal-ions by water-soluble polymers in conjunction with double emulsion systems: A new hybrid method of membrane-based separation”, *Separation and Purification Technology*, V.81, (2011), 435-443.
134. Palencia .M, Rivas .B. L, “Adsorption of linear polymers on polyethersulfone membranes: Contribution of divalent counterions on modifying of hydrophilic–lipophilic balance of polyelectrolyte chain”, *Journal of Membrane Science*, V.372, (2011), 355-365.
135. Xua. Y.Y, Zhoua. M, Genga.H.J, Haoa. J.J, Ou .Q.Q, Qi .S.D, Chena. H.L, Chena. X.G, “A simplified method for synthesis of Fe₃O₄@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes”, *Applied Surface Science*, V.258, (2012),3897- 3902.
136. Jakovlev S.V, Mjasnikov I.N, Potanina V.A, Bukov J.V, Ljchtenmjki .H, Keskinen. T,Vodosnabzenije.I.,*Technika*, n°3, (1995),28. A partir de: Kurenkov .V. F, Hartan H.G, LobanovButlerov*Communications*,V. 3,n°11,(2002), 31-41.
137. Methew. B, Pillai. V.N.R,“Metal complexation of crosslinked polyacrylamide-supported dithiocarbamates: Effect of the molecular character and extent of crosslinking on complexation”, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, (Chem. Sci.)*, V. 104,n°1, (1992), 43-56.

138. Li .Y, Zhan .G, Luo .X, Gao .W, “Synthesis of poly(N-aminoethyl)acrylamide chelating fiber and properties of concentration and separation of noble metal ions from samples”, *Talanta* ,V.43, (1996), 407-413.
139. El-Hamshary .H, El- Garawany .M, Assubaie .F.N, Al-Eed. M,”Synthesis of poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) hydrogels and their application in heavy metal removal”, *Journal of Applied Polymer Science*, V.89, (2003), 2522-2526.
140. Liu .P, Guo. J,”Hg (II) removal with polyacrylamide grafted crosslinked poly (vinyl chloride) beads via surface-initiated controlled/livingradical polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, V.102, (2006), 3385-3390.
141. Haoa .X,Changa .Q, Duana .L, Zhanga .Y,"Synergetically acting new flocculants on the basis of starch-graft-poly (acrylamide)-co-sodium xanthate”, *Starch/Stärke*", V.59,(2007), 251-257.
142. Islam .M, Patel .R, “Polyacrylamide thorium (IV) phosphate as an important lead selective fibrous ion exchanger: Synthesis, characterization and removal study”, *Journal of Hazardous Materials*.V.156,(2008),509-520.
143. Akkaya .R, Ulusoy .U, “Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for Pb^{2+} , UO_2^{2+} , and Th^{4+} ”,*Journal of Hazardous Materials*, V.151,(2008), 380-388.
144. Ulusoy .U, Akkaya .R. “Adsorptive features of polyacrylamide-apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} ”.*Journal of Hazardous Materials*, V.163, (2009), 98-108.
145. Zhou. C, Wu .Q. “A novel polyacrylamide nanocomposite hydrogel reinforced with natural chitosan nanofibers”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V.84,(2011),155-162.
146. Jang .S. H, Jeong. Y. G, Min B. G, Lyoo .W. S, Lee .S. C,”Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels”, *Journal of Hazardous Materials*, V.159,(2008),294-299.
147. Chang .Q, Hao .X, Duan .L, “Synthesis of crosslinked starch-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its performances in wastewater treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, V.159, (2008), 548–553.
148. Sharma .N, Kaur .K, Kaur .S., “Kinetic and equilibrium studies on the removal of Cd^{2+} ions from water using polyacrylamide grafted rice (*Oryza sativa*) husk and (*Tectonagrandis*) saw dust”, *Journal of Hazardous Materials*,V.163, (2009), 1338-1344.

149. Zhao .Y, Chen .Y, Li .M, Zhou. S, Xue .A, Xing .W, “Adsorption of Hg^{2+} from aqueous solution onto polyacrylamide/attapulgitite”, *Journal of Hazardous Materials*, V.171. (2009), 640-646.
150. Zhou. S, Xue .A, Zhao .Y, Wang. Q, Chen .Y, Li .M, Xing .W, “Competitive adsorption of Hg^{2+} , Pb^{2+} and Co^{2+} ions on polyacrylamide/attapulgitite”, *Desalination*, V.270, (2011), 269-274.
151. Zhao .G, Zhang .H, Fan .Q, Ren .X, Li .J, Chen .Y, Wang .X, “Sorption of copper (II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites”, *Journal of Hazardous Materials*, V.173, (2010), 661-668.
152. Duan. J, Lu .Q, Chen .R, Duan .Y, Wang. L, Gao .L, Pan .S, “Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu^{2+} ion”, *Carbohydrate Polymers*, V.80, (2010), 436-441.
153. Ramadan .H, Ghanem .A, El-Rassy .H, “Mercury removal from aqueous solutions using silica, polyacrylamide and hybrid silica–polyacrylamide aerogels”, *Chemical Engineering Journal*, V.159,(2010), 107-115.
154. Li .L, Li .Y, Luo .X, Deng. J, Yang .W, “Helical poly (N-propargylamide)s with functional catechol groups: Synthesis and adsorption of metal ions in aqueous solution”, *Reactive and Functional Polymers*, V.70,(2010), 938-943.
155. Abdel-Halim. E.S, Al-Deyab .S. S., “Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion”, *Carbohydrate Polymers*, V.86, (2011), 1306- 1312.
156. Baybaş .D, Ulusoy .U, “The use of polyacrylamide-aluminosilicate composites for thorium adsorption“, *Applied Clay Science*, V.51, (2011), 138-146.
157. Baybas .D, Ulusoy .U, “Polyacrylamide–clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium”, *Journal of Hazardous Materials*, V.187, (2011), 241-249.
158. Hassan. K.F, Kandil .S. A, Abdel-Aziz. H.M, Siyam. T, “Preparation of poly (Hydroxamic Acid) for separation of Zr/Y, Sr system”, *Chromatography Research International*, Article ID 638090, doi:10.4061/2011/638090, (2011).

159. Yang. Z, Yuan .B, Huang .X, Zhou. J, Cai. J, Li.H. Y.A, Cheng. R, “Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant”, *Water Research*, V.46, (2012), 107-114.
160. Saçmacı.S, Kartal. S, Yılmaz.Y, Sac.M,Soykan.C, “A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species”, *Chemical Engineering Journal*,V.181-182, (2012), 746- 753.
161. Iwabuchi .S, Nakahira. T, Fukushima .Y, Saito .O, Kojima. K, “Preparation of macroreticular redox resins with hydroquinone and catechol units as pendant groups and their properties”, *Journal of Polymer Science; Polymer Chemistry Edition*,V. 19, (1981), 785-793.
162. Gurnania .V, Singh .A.K, Venkataramani .B, “Cellulose based macromolecular chelator having pyrocatechol as an anchored ligand: Synthesis and applications as metal extractant prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, V.61(2003), 889-903.
163. Parajuli .D, Inoue.K, Ohto .K, Oshima .T, Murota .A,Funaoka. M, Makino .K,“Adsorption of heavy metals on crosslinkedlignocatechol: A modified lignin gel”,*Reactive and Functional Polymers*, V.62, (2005), 129-139.
164. Bernard. J, Branger. C, Nguyen .T.L.A, Denoyel. R, Margaillan. A, “Synthesis and characterization of a polystyrenic resin functionalized by catechol: Application to retention of metal ions”, *Reactive and Functional Polymers*, V.68, (2008), 1362-1370.
165. Bernard .J, Branger. C, Beurroies .I, Denoyel. R, Blanc. S, Margaillan .A, “Synthesis of a poly(vinylcatechol-co-divinylbenzene) resin and accessibility to catechol units”, *Polymer*,V.51,(2010), 2472-2478.
166. Sillen. L.G, Martell. A.E., “In stability constants of metal-ion complexes”, Burlington House, London, The Chemical Society, (1964), 472.
167. Shah .B.A, Shah .A.V, Bhandari .B.N, Bhatt .R.R., “Synthesis, charecterization and chelation Ion-Exchange studies of a resin copolymer derived from 8-hydroxyquinoline-formaldehyde-catechol”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, V.5, n°2, (2008), 252-261.

168. Oshita.K, Takayanagi. T, Oshima.M,Motomizu.S, “Adsorption properties of ionic species on cross-linked chitosans modified with catechol and salicylic acid moieties”, *Analytical Sciences*, V.24, (2008), 665-668.
169. Butoliya. S.S, Zade. A.B, Gurnule .W.B, “Terpolymer resin VIII: Chelation Ion-Exchange properties of 2, 4-dihydroxybenzophenone-oxamide-formaldehyde terpolymer resins”, *Journal of Applied Polymer Science*, V.113, n°1,(2009), 1-9.
170. Zeng.S, Guo. L, Zhang. L, Cui.F, Zhou. J, Gao.Z, Chen. Y, Shi. J, “Facile synthesis of nanoporous hydroquinone/ catechol formaldehyde resins and their highly selective, efficient and regenerate reactive adsorption for gold ions”, *Macromolecular Chemistry and Physic*. V.211, n°8, (2010), 845-853.
171. Minisci .F, “Recent Aspects of Homolytic Aromatic Substitutions”, *Topic in Current Chemistry*, V. 62, (1976), 1-48.
172. Minisci .F, Citterio .A, Vismara. E, Giordano. C, *Tetrahedron Letters*, V.41, (1985), 4157.
173. Minisci.F, E.Vismara, F. Fontana.,“Recent developments of free-radical substitutions of heteroaromatic bases”, *Heterocycles*, V.28,(1989), 489-519.
174. Minisci. F, Galli .R, Cerere .M, Malatesta. V, Caronna .T, “Nucleophilic character of alkyl radicals: New syntheses by alkyl radicals generated in redox processes”,*TetrahedronLetters*, V.9, (1968), 5609-5612.
175. Dou .H.J.M, Lynch. B. M, “Selective radical phenylation in an acid medium containing nitrogenous heteroaromatic compounds. I. Method and experimental results”, *Bulletin de la Société Chimique de France*, V.12,(1966), 20-3815.
176. Dou. H. J. M, Vernin .G.M, “Radical substitution on aromatics andheteroaromatics. II. Alkylation reactions”, *Bulletin de la Société Chimique de France*, V.12, (1971).
177. Milcent. R, Chau. F, “Chimie organique hétérocyclique,structure fondamentaleschimie et biochimie des principaux composes naturels”. EDP science (France) (2003).
178. Cowden. C, “Use of N-protected amino acids in the Minisci radical alkylation”, *Organic Letters*, V.5, (2003), 4497-4499.

179. Sciple.I.B, Rodriguez .R.A, Gianatassio .R, Fujiwara .Y, Sobel. A.L, Baran. P.S, "Direct C–H arylation of electron-deficient heterocycles with arylboronic acids", *Journal of American Chemistry Society*, V.132, (2010), 13194-13196.
180. Moulay. S, Mahdaoui. R, "Hydroquinone/catechol-bearing polyacrylic acid: Redox polymer", *Reactive and functional polymers*, V.61, (2004), 265-275.
181. Abdollahi. Z. B, Vincent. G.G. "Synthesis and characterization of polyacrylamide with controlled molar weight", *Chemeca 2011: Engineering a better World*, V.18-21, (2011).
182. Baxter. R.A, Brown .J.P., "Preparation of 1,2,3,5,-tetrahydroxybenzene", *Chem. Ind.* V.27, (1967), 1171.
183. Reddy. T J, Iwama .T, Halpern. H.J, Rawal.V. H., "General synthesis of persistent trityl radicals for EPR imaging of biological systems", *Journal of Organic Chemistry*, V.6, n°14, (2002), 4635-4639.
184. a- Fischer. A, Henderson. G. N., "Synthesis", (1985), 641-642, b- " alkylquinones from alkylphenols ", *Journal of Organic Chemistry* ,V.48, (1983),2932-2933. c- "Catalytic oxidation of para-substituted phenols with NO₂/O₂", *Tetrahedron Letters*.V.39, (1998), 2261-2264.
185. Taty-Costodes .V. C, Fauduet .H, Porte .C, "Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of Pinussylvestris", *Journal of Hazardous Materials*, V.105, n°1, (2003), 121-142.
186. Yetimoglu.E.K,Kahraman. M.V, Ercan. O, Akdemir. Z.S, Apohan .N.K, "N-vinylpyrrolidone/ acrylicacid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals", *Reactive Functional polymer*, V.67, (2007), 451-460.
187. Anderson J.M, KochiJ.k, *Journal of the American Chemical Society*, V.92, (1970), 1651.
188. Minisci. F, Citterio .A, "Polar effects in free-radical reactions in synthetic chemistry", in: Williams. G.H, (Ed), *Advances in free radical chemistry*, Heyden and Sons Ltd, London, V. 6, (1980), 65-153.
189. Minisci. F, Porto .O, "Advances in homolytic substitution of heteroaromatic compounds", in: Katritzky. A.R, Boulton A.J, (Ed), *Advances in heterocyclic chemistry*,Academic Press, Inc, (New York),V. 16, (1974), 125-179.

190. Jakoby. W. B. Fredericks. J., "Reactions catalyzed by amidasesacetamidase", Journal of Biological Chemistry. V. 239, n° 6, (1964), 1978-1982.
191. a : banque de donnée de BOIRAD (logiciel infrarouge). b :Coates. J « Interpretation of infrared spectra, A practical Approach », Encyclopedia of Analytical Chemistry. RA.Meyers. Ed. John Wiley and Sons Ltd, (2000),10815-10837.c: FTIR spectra of 1,2,4,5 benzenetetrol (tetrahydroxybenzene) information spectral data base system (SDBS)for organic compounds, Cas registry N°636-32-8.
192. Von Lampe. I, Schultze .D, Zygalsky .F, "Thermal degradation of poly (methacrylic acid) and Y–Ba–Cu polymethacrylate precursors for the preparation of high temperature superconductors", Polymer Degradation and Stability, V. 73,(2001), 87-92.
193. Brandrup. J, Immergut. E.H, "polymer Handbook", 2nd Ed, John-Wiley and Sons, (Newyork), (1975).
194. Moulay. S, Mehdaoui .R, "Poly (methacrylic acid)-bound dihydroxybenzene units: Redox polymers", Journal of Applied Polymer Science,V. 100, (2006), 954-961.
195. Neira. A, Tarraga. M, Catalan .R, Chil .J, Chemical Society. V.52, (2007), 1314-1317.
196. "Thermal Transitions of Homopolymers: Glass Transition and Melting Point" Polymer product from Aldrich..See catalog numbers Z41-247-3.
197. Murthy. P.S.K, Mohan .Y.M, Sreeramulu. J, Raju .K.M., "Semi-IPNs of starch andpoly (acrylamide-co-sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation", Reactive and functional polymers, V.66,(2006) 1482-1493.
198. Jin. S, Liu.M, Zhang. F, Chen .S, Niu .A, "Synthesis and characterization of pH-sensitivity semi-IPN hydrogel based on hydrogen bond between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid)", Polymer, V.47, (2006), 1526- 1532.
199. Antonjetti. M, Conrad. J., "Synthesis of very highly ordered liquid crystalline phases by complex formation of polyacrylic acid with cationic surfactants"Angewandte Chemistry International Edition, V.33,n°.18, (1994),1869-1870.

200. Lee.J.W, Choi.K. J, Lee .Y, Yoon J.H, Chemical Physics Letters, V. 528, (2012), 34-38.
201. Antaya. H, Richard-Lacroix. M, Pellerin. C, “Electrospinning as a new method for preparing pure polymer complexes”, *Macromolecules*, V.43,(2010), 4986-4990.
202. Tang .Q, Wu. J, Sun. H, Lin. J, Fan.S, Hu. D.,”Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure”, *Carbohydrate Polymers*, V.74, (2008), 215-219.
203. Abdelrazek. E.M, Ibrahim. H.S., “Effect of heparin calcium different concentrations on some physical properties and structure in polyacrylamide matrix”, *Physica*, V.B 405, (2010), 4339-4343.
204. Prasun. K, Ashok.S, Pramod.K.,”Synthesis, characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene/divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions”,*Talanta*, V.59, (2003), 239-246.
205. Kasgöz. H, Özgümüş. S, Orbay. M., “Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions”, *Polymer*, V.44, (2003), 1785-1793.
206. Morlay. C, Cromer. M, Mouginot .Y, Vittori .O., “Potentiometric study of Cu (II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids)”,*Talanta*,V.45, (1998), 1177-1188.
207. Nanjundan .S, Joneselvamalar .C.S, Jayakumar. R, “Synthesis and characterization of poly (3-acetyl-4-hydroxyphenyl acrylate) and its Cu (II) and Ni (II) complexes”, *Journal of European Polymer*, V.40, (2004), 2313-2321.
208. Li .W, Zhao .H, Teasdale .P.R, John .R, Zhang .S, “Synthesis and characterisation of a polyacrylamide–polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd”, *Reactive Functional Polymer*, V.52, (2002), 31-41.
209. Sadeghpour. A, Vaccaro. A, Rentsch .S, Borkovec. M, “Influence of alkali metal counterions on the charging behavior of poly (acrylic acid)”, *Polymer*, V.50, (2009), 3950-3954.
210. Lee .B. J, Schlautman. M. A, “Evaluating alternative electrostatic potential models for polyacrylamide-co-acrylate in aqueous solution”, *Journal of Colloid Interface Science*, V.354, (2011), 709-717.

211. Buffle.J, "Complexation Reactions in Aquatic Systems", Analytical Approach, Chichester J. Wiley and Sons Ltd./Ellis Horwood Ltd, (1988),ISBN 0-470-20830-9.
212. Dautzenber.H, Jaeger.W, Köt.J, Philipp.B, Seidel.C, Stscherbina.D, "Polyelectrolytes - Formation, characterization and application", Hanser, Munich, (1994).
213. Irving .H.M, Rossotti. H.S, "The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents", Journal Chemical Society, (1954), 2904-2910.
214. Bjerrum. J, "Metal ammine formation in aqueous solution", (Copenhagen, Haase:P),(1941).
215. Gregor .H.P, Luttinger. L.B, Loebel .E.M., "Metal-polyelectrolyte complexes IV complexes of polyacrylic acid with magnesium, calcium, manganese, cobalt and zinc", Journal of Physic Chemistry, V.59, (1955), 34-39.
216. Gran .G., "determination of the equivalent point in potentiometric titration", ActaChimicaScandinivica, V. 4, (1950), 559-577.
217. Gran .G, Analyst, (London), V. 77, (1952), 661.
218. Bassid. S, Chaib .M, Bouguelia .A, Trari .M, "Elaboration and characterization of poly (acrylic acid-co-crotonic acid) copolymers: Application to extraction of metal cationsPb(II), Cd(II) and Hg(II) by complexation in aqueous media". Reactive Functional polymers, V.68, (2008), 483-491.
219. Luciw .R, Sarraf. L, Morcellet. M., "Concentration effects during the formation of poly (acrylic acid)-metal complexes in aqueous solutions", Polymer Bulltin, V.45,n°4-5, (2000), 411-418.
220. Katchalsky. A, Spitnik .P, Journal of Polymer Science, V.2, (1947), 432-446.
221. Mc-Laren. J.V, Watts. J.D, Gilbert. A.,Journal of polymer science, V.16C, (1967), 1900-1915.
222. Breuer. M.M, Polyelectrolytes, in: A.D. Jenkins (Ed.), Polymer Science, North Holland, Amsterdam, (1972), 1135-1185.
223. Fenyo. J.C, Beaumais. J, Selegny. E, Journal of polymer science, V.12C,n°11, (1974), 2659-2670.
224. Baes. C.F, Mesmer .R.E, "The Hydrolysis of Cations", Wiley, New York, (1976).

225. Zhang. S. W, Zou. C. J, Luo. N, Weng .Q. F, Cai. L. S, Wu. C. Y, J. Xing, “Determination of urinary 8-hydroxy-2-deoxyguanosine by capillary electrophoresis with molecularly imprinted monolith in-tube solid phase microextraction”, Chinese chemical letters, V.21, N°=1,(2010),85-88.
226. Laizhou .S, Jibin. W, Quiyan. Z, Zunju. Z., “Characterization of Cu (II) ion adsorption behavior of the polyacrylic acid-polyvinylidene fluoride blended polymer”, Tsinghua Science and Technology.ISSN 1007-0214 20/20.V.13, n°2, (2008), 249-256.
227. Kantipuly. G, Katragadda. S, Chow .A., “Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals”, Talanta,V.37,n°5, (1990), 491-517.
228. Pepas.N.A, Wright,S.L., “Drug diffusion and binding in ionizable interpenetrating networks from poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid)”. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, V.46, n°1,(1998), 15-29.
229. Bulut. Y,akçay. G, Elma. D, Serhatli. I.E., “Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability”, Journal of Hazardous Materials, V.171,(2009), 717.
230. Essawy. H.A, Ibrahim H.S., “Synthesis and characterization of poly (vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater”, Reactive Functional polymer, V.61, (2004), 421-432.
231. Pan. B.C, Zhang .Q.R, Pan .B.J, Du .W, Lv. L, Zhang. Q.J, Xu .Z.W., “Highly effective removal of heavy metals by polymer-based zirconium phosphate: A case study of lead ion”, Journal of Colloid Interface Science.V.310, (2007), 99-105.
232. Li. P, Kim. N.H, Sidda. R, Lee.J.H., “Swelling behavior of polyacrylamide/laponite clay nanocomposite hydrogels: pH-sensitive property”, Composites: Part B, V.40, (2009), 275-283.
233. Crini .G, Badot .P.M., “Application of chitosan, a natural amino polysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature”, Progress in Polymer Science.V.33, (2008), 399-447.
234. Manzini. G,Cesaro. A, Delben. F,Paoletti. S, Reisenhofe. E., “Copper (II) binding by natural ionic polysaccharides: Part I. Potentiometric and spectroscopic data”, Bioelectrochemistry and Bioenergetics.V.12, (1984), 443-454.

235. Tekin .N, Dinçer .A, Demirbas. Ô, Alkan. M., "Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, V. B134, (2006), 211-219.
236. Zheng .Y, Wang. A., "Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite", *Journal of Hazardous Materials*, V.171, (2009), 671-677.
237. Shao. D, Ren. X, Hu.J, Chen. Y, Wang. X., "Preconcentration of Pb^{2+} from aqueous solution using poly (acrylamide) and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted multiwalled carbon nanotubes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.360, (2010), 74-84.
238. Cao. J, Tan. Y, Che.Y, Xin .H," Novel complex gel beads composed of hydrolyzed polyacrylamide and chitosan: An effective adsorbent for the removal of heavy metal from aqueous solution", *Bioresource Technology*,V.101, (2010), 2558-2561.
239. Wang.X, Zhao.C, Zhao. P, Dou. P, Ding. Y, Xu .P, "Gellan gel beads containing magnetic nanoparticles: An effective biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous system", *BioresourceTechnologie*,V. 100,(2009),2301-2304.
240. Sheikh. N, Djallili. L, Anvari. F, "A study on the swelling behavior of poly (acrylic acid) hydrogels obtained by electron beam crosslinking", *Radiation Physics and Chemistry*,V. 79, (2010), 735-739.
241. Yilmaz .S.S, Kul. D,Özdemir. M, Abbasoglu .R, "Synthesis of a novel crosslinked superabsorbent copolymer with diazacyclooctadecane crown ether and its sorption capability", *European Polymer Journal*, V.43, n°5, (2007), 1923-1932.
242. Athavale .V.T, Prabhu.L.H, Vartak.D.G,"Solution stability constants of some metal complexes of derivatives of catechol",*Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, V.28, (1966), 1237-1249.
243. Huynh. T. M. D, "Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique", *Thèse de doctorat, Université de Paris Est*,(2009).
244. Edeline. F, "Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds", *Tribune de l'eau N°1, Edition CEDEDOC, Liège*, (1993).
245. Duverneuil. P, Fenouille. B, Chaffot .C, "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents", *Ed. Lavoisier*, (1997).

246. Nations-Unies, INCHEM (février 2011) Copper, [en ligne] Adresse URL: <http://www.inchem.org/documents/upkids/upkids/upkid57.htm>
247. C. Boutron, "Le plomb dans l'atmosphère", *La Recherche*, V.198, (1988), 446-453.
248. Agency for toxic substances and disease registry (Octobre 2010), Site de toxicologie, Adresse URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide13.pdf>.
249. Nations-Unies, INCHEM (février 2011) Lead, [en ligne] Adresse URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc85.htm#SectionNumber:1.1>.
250. Morel. F.M, Hering .J.G, "Principles and Applications of Aquatic chemistry", Ed. John and Wiley, Interscience, New York, (1993).
251. Fédération de pêche de Lozère (octobre 2010) Site de la fédération de pêche de Lozère, [en ligne] Adresse URL: www.peche-lozere.com
252. Nations-Unies, INCHEM (février 2011) Cadmium, [en ligne] Adresse URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>
253. Viala. A, 'Elément de toxicologie', Ed. Lavoisier, (1998).
254. Miquel .M. G, "Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé", Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, (2001).
255. Yu .B, Zhang .Y, Shukla .A, Shyam. S, Kenneth .L, Dorris .M, "The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper", *Journal of Hazardous Materials*, V.B80, (2000), 33-42.
256. Chaignon. V., "Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées", Thèse de doctorat, Ecole doctorale Science de l'Environnement, Marseille, (2001).
257. Nordberg. G., "Cadmium and human health: A perspective based on recent studies in China", *Journal of Trace Elements and Experimental Medicine*, V.16, (2003), 307-319.
258. Waalkes. M.P., "Cadmium carcinogenesis", *Mutation Research*, V.533, (2003), 107-120.