

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés.**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie des Polymères**

**Par**

**MADANI Salim**

**THÈME**

**Synthèse, caractérisation, étude des propriétés adsorbantes et activité antibactérienne du polystyrène-4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one, chélateur des ions métalliques**

**Soutenue le 20/01/2020 devant le Jury:**

<b>BENANIBA M.Tahar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>CHARAF Nouredine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>AKKAL Salah</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Frères Mentouri Constantine 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>GHERRAF Nouredine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi O El-Bouaghi</b>	<b>Examineur</b>
<b>ZELLAGUI Amar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi O El-Bouaghi</b>	<b>Examineur</b>
<b>ARRAR Lekhmici</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Membre Invité</b>

## REMERCIEMENTS

Je tiens avant toute chose, à remercier **ALLAH** et à lui rendre grâce, pour la force et le courage qu'il m'a donnés et qui m'ont permis de surmonter toutes les embuches rencontrées durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Ce travail a été réalisé au *Laboratoire biochimie appliquée* sous la responsabilité du Professeur *N.CHAREF*. Mes remerciements s'adressent à vous, à qui ce travail a vu le jour, vous m'avez durement mené, vous m'avez guidé sans relâche malgré que de fois je baissais les bras mais vous étiez là et toujours là depuis le premier jour jusqu'au dernier, je ne saurais comment vous remercier.

Mr. *Pr.CHAREF* consacra son temps à ce travail même parfois je brillais par le retard il était toujours là à m'attendre, il s'épuisa mais ne lâcha pas prise de cela me fut née un grand enseignement qui est la patience, le sérieux et la persévérance.

Je suis honoré que Monsieur *Pr.BENANIBA. Tahar* Prof à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie vivement *Pr. ARRAR Lekhmici*, Professeur à l'Université F. Abbas- Sétif-1., Messieurs; *Pr. ZELLAGUI Amar*, *Pr. GHERRAF Nouredine* Professeurs à l'Université Oum-El-Bouaghi et *Pr. AKKAL Salah* Professeur à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je garderai un bon souvenir de l'amicale sympathie que m'ont toujours témoigné, tout au long de ce travail, mes collègues, avec lesquels l'échange constant des idées a été des plus fructueux. Je ne saurais oublier de manifester ma gratitude à l'égard de tous ceux qui m'ont, un jour, offert leurs services.

Enfin, je tiens également à remercier ma famille : ma mère, mon père, mes sœurs : Rima et Sabrina et mes frères : Mounir et Farid et sa femme, qui m'ont aidé par leurs conseils et leur bonne humeur à mener à bien ce travail au quotidien.

.....*Salim*

## DEDICACE

Avec un grand respect, je tiens à dédier ce travail :

A mes chers *Parents*, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A l'esprit de ma sœur *Lamia* (Rabi yarhamha).

A toute ma famille,

A tous mes amis.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

## LISTE D'ABREVIATIONS

<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique
<b>AIBN</b>	2,2'-azobisisobutyronitrile
<b>ARN</b>	Acide ribonucléique
<b>ATRP</b>	polymérisation radicalaire par transfert d'atome ( Atom transfer radical polymerization)
<b>BHETA</b>	Bis(2-hydroxyethylene)terephthalamide
<b>BHETA</b>	bis(2-hydroxyethylene)terephthalamide
<b>DCC</b>	Dicyclohexylcarbodiimide
<b>DCC</b>	(dicyclohexylcarbodiimide
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>DMAPS</b>	N,N-diméthyl(méthylméthacryloyléthyl)ammonium propane sulfonate
<b>DMAPS</b>	N,N-diméthyl(méthylméthacryloyléthyl)ammonium propane sulfonate
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>DVB</b>	Divinylbenzène
<b>E.coli</b>	Escherichia coli
<b>GPC</b>	Chromatographie phase gazeuse (Gel permeation chromatography)
<b>HDI</b>	Diisocyanate d'hexaméthylène
<b>HDI</b>	Diisocyanate hexaméthylène
<b>HOMO</b>	Orbitale moléculaire la plus occupée (highest occupied molecular orbital)
<b>HSA</b>	Sérum albumine humaine
<b>LUMO</b>	Orbitale moléculaire la moins occupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<b>MEUF</b>	Ultrafiltration micellaire renforcée
<b>MH</b>	Mueller Hinton
<b>NaI</b>	Iodure de sodium
<b>NIPAM</b>	Acrylamide de N-isopropyle (Nipam N-Iso-Propylacrylamide)
<b>NMP</b>	Nitroxide-mediated polymerization
<b>PDMAEMA</b>	Poly(méthacrylate de butyle)-co-(méthacrylate d' aminoéthyle)
<b>PEG</b>	Polyéthylène glycol
<b>PEM</b>	Potentiel Electrostatique Moléculaire
<b>PET</b>	Polyethyleneteraphthalate
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyle (poly(methyl methacrylate)
<b>POE</b>	Polyoxyde d'éthylène
<b>PS-DVB</b>	Polystyrène réticulé divinylbenzène
<b>PU</b>	Polyuréthane
<b>PVBCA</b>	Polychlorure de (vinylbenzyl) ammonium
<b>PVDF</b>	Poly(fluorure de vinylidène
<b>RAFT</b>	Reversible addition-fragmentation transfer
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>SAM</b>	Les monocouches auto-assemblées (Self assembled monolayer)
<b>SARM</b>	Staphylococcus Aureus Résistant à la Méthicilline
<b>SDS</b>	Sodium dodécylsulfate
<b>VEA</b>	Affinité Electronique Verticale
<b>VIP</b>	Potentiel d'Ionisation Vertical

## SYMBOLES

<b>A</b>	Affinité Electronique
<b>E<sub>LUMO</sub></b>	Energies des orbitales frontières la moins occupée
<b>E<sub>HOMO</sub></b>	Energies des orbitales frontières la plus occupée
<b>I</b>	Potentiel d'Ionisation
<b>η</b>	La dureté globale
<b>σ</b>	Douceur global
<b>μ</b>	Potentiel Chimique
<b>χ</b>	Electronégativité
<b>Δ</b>	Ecart Energétique

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
<b>Figure 1:</b> Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique «grafting to »	6
<b>Figure 2:</b> Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique « grafting from »	7
<b>Figure 3:</b> La morphologie bactérienne	25
<b>Figure 4:</b> Paroi Bactéries à Gram négatif	26
<b>Figure 5:</b> Paroi Bactéries à Gram positif	27
<b>Figure 6:</b> Exemples de formes couramment rencontrées dans la nature	28
<b>Figure 7:</b> Les cinq étapes du développement d'un biofilm sur une surface	30
<b>Figure 8 :</b> Illustration de la méthode de greffage « grafting from »	32
<b>Figure 9:</b> Illustration de la méthode de greffage « grafting to »	34
<b>Figure 10:</b> Attaque nucléophile de l'atome d'halogène en position benzylique	37
<b>Figure 11:</b> Préparation de l'inoculum	52
<b>Figure 12:</b> Incubation	52
<b>Figure 13:</b> Principe de la méthode de diffusion par disques.	53
<b>Figure 14:</b> Spectres IR <b>A)</b> chlorométhylpolystyrène réticulé DVB, <b>B)</b> chlorométhyl polystyrène réticulé DVB acetylacétone (résine 1), <b>C)</b> le polymère fonctionnel	55
<b>Figure 15:</b> photographie au MEB de bille de chlorométhylpolystyrène réticulé (DVB) <b>(A)</b> et polystyrène fonctionnel (Résine 2) <b>(B)</b> .	57
<b>Figure 16:</b> Thermogramme d'ATG du polymère fonctionnel (résine 2)	58
<b>Figure 17:</b> Structures optimisées du monomère	60
<b>Figure 18:</b> Les distributions de charge atomique de Mulliken du monomère	61
<b>Figure 19:</b> Distribution des charges atomiques de Mulliken calculées par B3LYP/6-31G(d,p) pour le monomère.	62
<b>Figure 20:</b> Potentiel Electrostatique Moléculaire de monomère	63
<b>Figure 21:</b> Orbitales moléculaire de monomère	64
<b>Figure 22:</b> Taux d'adsorption des ions métallique sur le polymère fonctionnel (résine 2) en fonction du temps de contact.	67
<b>Figure 23:</b> Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques	68
<b>Figure 24:</b> La quantité des ions métalliques adsorbés en fonction de la masse de résine	69
<b>Figure 25:</b> Effet de quantité initiale des ions métalliques sur la prise des ions métalliques par le polymère fonctionnel (résine 2).	70
<b>Figure 26:</b> Effet de la température sur la prise des ions métalliques par le polymère fonctionnel (résine 2).	71
<b>Figure 27:</b> Histogramme de comparaison des zones d'inhibition du polymère fonctionnel (résine 2).	73
<b>Figure 28:</b> AntibioGramme du polymère fonctionnel (résine 2).	75
<b>Figure 29:</b> AntibioGramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Cu(II).	76
<b>Figure 30:</b> AntibioGramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Mn(II).	78
<b>Figure 31:</b> Histogramme de comparaison des zones d'inhibition du polymère fonctionnel /Zn(II).	79
<b>Figure 32:</b> AntibioGramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Zn(II).	81
<b>Figure 33:</b> Histogramme de comparaison des zones d'inhibition du polymère fonctionnel chélate/Ni(II).	82
<b>Figure 34:</b> AntibioGramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Ni(II).	83

## LISTE DES SCHEMAS

Schéma	Page
<b>Schéma 1</b> : Mécanisme d'hydrolyse du PMMA	4
<b>Schéma 2</b> : Modification chimique des fibres de PET par aminolyse	5
<b>Schéma 3</b> : Mécanisme général de modification du polystyrène par un rayonnement UV	9
<b>Schéma 4</b> : Ozonolyse du polystyrène	9
<b>Schéma 5</b> : Fonctionnalisation de surface de PET par plasma	11
<b>Schéma 6</b> : Structure générale d'un polystyrène possédant un groupement latéral biocide	31
<b>Schéma 7</b> : Greffage chimique d'un polymère porteur de groupements sulfobétaines sur une surface PU prétraitée chimiquement	33
<b>Schéma 8</b> : Fixation de l'héparine sur une surface PVC	34
<b>Schéma 9</b> : Greffage chimique d'un PEG ou du chitosane sur une surface PU via un intermédiaire bifonctionnel 1,6-diisocyanatohexane (HDI)	35
<b>Schéma 10</b> : Greffage chimique d'un PEI quaternisé sur une surface PE	35
<b>Schéma 11</b> : Synthèse du copolymère styrène/divinylbenzène réticulé	40
<b>Schéma 12</b> : Echangeurs d'anions polystyréniques	41
<b>Schéma 13</b> : Modification du polystyrène-réticulé par base de Schiff Base (salicylaldehyde-dipropylenetriamine)	42
<b>Schéma 14</b> : Echange d'ions entre les ions métalliques et les ions du sodium	42
<b>Schéma 15</b> : Fonctionnalisation du polystyrène-divinylbenzène-chlorométhylé	43
<b>Schéma 16</b> : Modification du copolymère styrène/divinylbenzène	43
<b>Schéma 17</b> : Préparation du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acetylacetone (Résine 1)	46
<b>Schéma 18</b> : Préparation du polymère fonctionnel (Résine 2)	46
<b>Schéma 19</b> : Complexation du polymère fonctionnel (Résine 2).	48

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
<b>Tableau 1 :</b> Principales méthodes pour modifier la surface de matériaux polymères par voie chimique	4
<b>Tableau 2 :</b> Principales méthodes pour modifier la surface de matériaux polymères par voie physique	10
<b>Tableau 3 :</b> Principales méthodes pour modifier la surface de matériaux polymères par plasma	11
<b>Tableau 4 :</b> Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels	13
<b>Tableau 5 :</b> Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	17
<b>Tableau 6 :</b> Aspects et couleurs des produits obtenus.	53
<b>Tableau 7 :</b> Propriétés générales des produits synthétisés	54
<b>Tableau 8 :</b> Analyse élémentaire du polymère fonctionnel (résine 2)	56
<b>Tableau 9 :</b> Données de la structure géométrique optimisée de monomère de Schiff base par B3LYP/6-31G (d, p)	61
<b>Tableau 10 :</b> Charges atomiques de Mulliken calculées par B3LYP/6-31G (d,p) pour monomère	62
<b>Tableau 11 :</b> Energies d'HOMO, LUMO, écarts énergétiques ( <b>HOMO/LUMO</b> ) et propriétés moléculaires de monomère (eV).	66
<b>Tableau 12 :</b> Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne en (mm) induite par la résine de différents nombre de billes.	72
<b>Tableau 13 :</b> Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Cu(II) de différents nombre de billes	74
<b>Tableau 14 :</b> Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Mn(II) de différents nombre de billes	74
<b>Tableau 15 :</b> Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Zn(II) de différents nombre de billes	79
<b>Tableau 16 :</b> Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Ni(II) de différents nombre de billes	82

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
DEDICACE	II
LISTE D'ABREVIATIONS	III
SYMBOLES	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES SCHEMAS	VI
LISTE DES TABLEAUX	V
Introduction générale.....	1

## CHAPITRE I LES POLYMERES FONCTIONNELS

I. Les Polymères fonctionnels.....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Modifications de surfaces.....	3
1.2.1 Fonctionnalisation de surface par traitement chimique.....	3
1.2.1.1 Techniques de modification chimique.....	4
1.2.1.2 Techniques de greffage de surface par voie chimique.....	6
1.2.2 Fonctionnalisation de surface par traitement physique.....	8
1.2.2.1 Modification de surface par irradiation UV.....	8
1.2.2.2 Modification de surface par ozonolyse.....	9
1.2.2.3 Modification de surface par faisceaux d'électrons.....	10
I.2.3 Fonctionnalisation de surface par plasma.....	10

## CHAPITRE II LES METAUX LOURDS

II. Les Métaux Lourds.....	12
II.1 Introduction.....	12
II.2 Définitions.....	12
II.3 Normes et réglementations.....	12
II.4 Cuivre.....	13
II.4.1 Généralité.....	13
II.4.2 Impact du cuivre sur la santé et l'environnement.....	14
II.5 Le Zinc.....	14
II.5.1 Généralité.....	14
II.5.2 Effets du zinc sur la santé et l'environnement.....	14
II.6 Nickel.....	15
II.6.1 Généralité.....	15
II.6.2 Impact du nickel sur la santé et l'environnement.....	15
II.7 Manganèse.....	16
II.7.1 Généralité.....	16
II.7.2 Effets sur la santé et sur l'environnement.....	16

II.8 Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds.....	17
II.8.1 Procédés d'échange d'ions.....	17
II.8.2 Précipitation chimique.....	18
II.8.3 La précipitation d'hydroxyde.....	18
II.8.4 Précipitation électrochimique.....	18
II.8.5 Adsorption.....	19
II.8.5.1 Définition.....	19
II.8.5.2 Les adsorbants.....	19
II.8.6 Bio-sorption et Bio-remédiation.....	21
II.8.6.1 Les bactéries.....	21
II.8.6.2 Les algues.....	21
II.8.6.3 Les champignons.....	21
II.8.7 Procédés membranaires.....	22
II.8.8 Electrocoagulation.....	23
II.8.9 Flottation.....	23

### **CHAPITRE III LES BACTERIES ET LES POLYMERES**

III. Les Bactéries et les Polymères.....	25
III.1 Les bactéries.....	25
III.2 La classification des bactéries.....	25
III.2. 1 Bactéries à <i>Gram négatif</i> .....	25
III.2.2 Les Bactéries à <i>Gram Positif</i> .....	26
III.3 La paroi bactérienne.....	27
III.3.1 Rôle de la paroi.....	27
III.4 Différentes formes bactériennes.....	28
III.5 Biofilm.....	29
III.6 Mécanisme de biocontamination de biomatériaux.....	31
III.7 Les polymères antibactériens.....	31
III.7.1 Les polymères biocides.....	31
III.7.2 Les polymères à propriétés d'anti-adhésion.....	31
III.7.3 Les techniques de greffage des polymères antibactériens sur des surfaces.....	31
III.7.4 Mécanisme d'action des polymères fonctionnels.....	35
III.7.5 Mécanisme d'action des métaux.....	35

### **CHAPITRE IV COPOLYMERES STYRENE / DIVINYLBENZENE CHLOROMETHYLE ET SES APPLICATIONS**

IV. Copolymère styrène / divinylbenzene chlorométhylé.....	37
IV.1 Introduction.....	37
IV.2 Particules de polystyrène.....	37
IV.3 Les procédés de synthèse du polystyrène chlorométhylé.....	38
IV.3.1 Procédé en suspension.....	38
IV.3.2 Procédé en émulsion.....	38

IV.3.3 Procédé en dispersion.....	39
IV.3.4 Procédé en masse.....	39
IV.4 Synthèse du PS-DVB.....	39
IV.5 Modification chimique des Poly(styrène/DVB)réticulé.....	40
IV.6 Les applications du copolymère styrène/divinylbenzène réticulé.....	40

## CHAPITRE V PARTIE EXPERIMENTALE

V. Partie Expérimentale.....	44
V.1 Synthèses et caractérisations du polymère synthétisé.....	44
V.1.1 Produits et réactifs.....	44
V.1.2 Souches Bactériennes.....	44
V.1.3 Méthodes de caractérisation.....	44
V.1.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	44
V.1.3.2 Analyse élémentaire.....	45
V.1.3.3 Microscope électronique à balayage.....	45
V.1.3.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrie.....	45
V.1.3.5 Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	45
V.1.4 Synthèse du polymère fonctionnel.....	45
V.1.4.1 Mode opératoire.....	45
A) Préparation du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acetylacétone (Résine 1).....	45
B) Fonctionnalisation de la Résine 1 par 5-amino-1,3,4- thiadiazole-2-thiol (Résine 2).....	46
V.2.1 Etude DFT.....	47
V.3 Etude de l'adsorption des métaux divalents M(II) sur le polymère fonctionnel.....	47
V.3.1 Adsorption des ions métalliques sur le polymère fonctionnel (Résine 2).....	47
V.3.2.1 Effet de temps d'incubation sur l'adsorption des ions métalliques.....	48
V.3.1.2 Effet de pH sur l'adsorption des ions métalliques.....	48
V.3.1.3 L'effet de masse de résine sur l'absorption d'ions métalliques.....	48
V.3.1.4 L'effet de concentration des ions métalliques.....	49
V.3.1.5 L'effet de la température.....	49
V.4 Activité antibactérienne.....	49
V.4.1 Préparation du bouillon nutritif Mueller Hinton.....	50
V.4.3 Revivification des souches bactériennes.....	50
V.4.4 Préparation de l'inoculum.....	50
V.4.5 Préparation des milieux de culture avec des suspensions bactériennes.....	50
V.4.6 Dépôt de résines.....	51
V.4.7 Incubation.....	51
V.4.8 Lecture des résultats.....	52

## CHAPITRE VI RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI. Résultats et Discussions.....	53
VI.1 Synthèse.....	53

VI.1.1 Synthèse du polymère fonctionnel.....	53
VI.1.1.1 Préparation du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acetylacétone(Résine1).....	53
VI.1.1.2 Fonctionnalisation de la Résine 1 par 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (Résine2).....	53
VI.1.2 les propriétés physiques des produits synthétisés.....	53
VI.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	54
VI.1.4 Analyse élémentaire.....	56
VI.1.5 Microscope électronique à balayage.....	56
VI.1.6 La stabilité thermique du polymère.....	57
VI.2 Etude théorique par la méthode DFT.....	58
VI.2.1 Optimisation des structures.....	58
VI.2.2 Analyse des Charges Mulliken.....	61
VI.2.3 Le Potentiel Electrostatique Moléculaire (PEM).....	62
VI.2.4 Les orbitales moléculaires.....	64
VI.2.5 Indices de réactivité.....	65
VI.2.6 Potentiel d'Ionisation Vertical (VIP) et l'Affinité Electronique Verticale (VEA).....	66
VI.2.7 Potentiel chimique électronique.....	66
VI.3 Adsorption des métaux lourds.....	67
VI.3.1 Taux d'adsorption des ions métalliques en fonction du temps de contact.....	67
VI.3.2 Effet du pH sur l'absorption des ions métalliques par les polymères.....	68
VI.3.3 Effet de la masse de polymère sur l'adsorption les ions métalliques.....	68
VI.3.4 Effet de la concentration en ions métalliques sur l'absorption d'ions métalliques.....	69
VI.3.5 Effet de la température sur l'adsorption les ions métalliques.....	70
VI.3.6 Conclusion.....	70
VI.4. Activité antibactérienne.....	72
VI.4.1 Evaluation de l'activité antibactérienne.....	72
VI.4.1.1 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2).....	72
VI.4.1.2 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2) chélate Cu(II).....	73
VI.4.1.3 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine2) chélate Mn(II).....	74
VI.4.1.4 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2) chélate Zn(II).....	79
VI.4.1.5 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2) chélate Ni(II).....	82
Conclusion Générale.....	86
Références Bibliographiques.....	89

# Introduction Générale

---

## *Introduction générale*

Les polymères chélateurs sont très attractifs de nos jours dans plusieurs domaines en sciences et technologies. Le contrôle des structures du point de vue de leur fonctionnalité à l'échelle nanométrique a suscité récemment un fort engouement. Diverses applications, telles que les techniques de séparation (chromatographie), des propriétés antimicrobiennes l'immobilisation d'enzymes (bioréacteurs), les techniques de nanofiltration (membranes sélectives) ou encore la catalyse supportée, illustrent la grande polyvalence qu'offrent ces matériaux dans des domaines en plein essor. Les polymères fonctionnels organiques, possèdent des avantages qui les distinguent de leurs homologues inorganiques et qui se manifestent dans leurs bonnes propriétés mécaniques modulables dans une large gamme, leur facilité de fonctionnalisation et surtout leur réutilisation.

Il est important de modifier les structures d'un polymère selon des caractéristiques sur mesure conçues pour des applications cibles. L'essentiel des efforts de recherche a été réservé à des tentatives pour transformer les polymères fonctionnels en produits à destination du domaine environnemental et biologique, la plupart de ces travaux ont impliqués l'usage de greffage, l'imprégnation, ou la technologie des mélanges. Tous ces procédés s'accompagnent d'une modification de la surface des polymères. La nature de cette surface est d'une grande importance parce que c'est la surface qui d'abord entre en contact avec l'extérieur et détermine donc toutes sortes d'interactions telles que la mouillabilité, l'adhérence et la réponse biologique....etc.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la préparation de polymère dérivé du polystyrène réticulé présentant une large gamme de fonctionnalités, afin de pouvoir l'utiliser dans des secteurs d'activités sensibles telles que le domaine écologique, notamment l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux lourds divalents en citer les ions de Cuivre, Manganèse, Nickel et Zinc, contenus dans des solutions aqueuses, d'autre part, le domaine des produits destinés à inhiber la croissance des bactéries, durables et surtout industrialisables, pouvant être utilisés dans divers supports antibactériens.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante, le premier chapitre, qui est une analyse des données bibliographiques, traite des diverses méthodes qui permettent de moduler la fonctionnalisation des surfaces polymères

Le deuxième chapitre présente une bibliographique approfondie sur la chimie des métaux lourds. Les principaux domaines d'application et son impact environnemental sont détaillés.

Dans un troisième chapitre, nous nous exposerons une étude portant sur les bactéries, les types des bactéries et leurs croissances, les différentes catégories de biopolymères et les moyens de prévention pour la colonisation bactérienne des surfaces.

Le quatrième chapitre est consacré les différentes techniques de synthèse du PS réticulé, et l'incorporation des fonctions chimiques, et leurs applications aux différents domaines.

Dans le cinquième chapitre nous présentons les techniques et méthodes expérimentales utilisées tout au long de ce travail.

En fin, les résultats de différentes études font l'objet la dernière partie (chapitre VI), dont l'exposition des résultats de la synthèse et de la caractérisation du polymère synthétisé, suivie par une étude théorique de la structure et de la réactivité chimique. Par la suite une évaluation pratique a été faite, en premier lieu, une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres pour l'étude de l'élimination des métaux lourds par adsorption sur le polymère fonctionnel. L'activité antibactérienne *in vitro* a été étudiée comme deuxième application du produit synthétisé.

Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées pour de futurs développements issus des résultats de ce travail, tant d'un point de vue académique qu'applicatif.

# Chapitre I

---

## Les Polymères Fonctionnels

---

# **I. Les Polymères fonctionnels**

## **I.1 Introduction**

Les polymères fonctionnels constituent une classe importante de composés de grande activité dans différents domaines. Les polymères fonctionnels sont produits par l'intégration des groupements fonctionnels dans une matrice polymérique [1], et contenant des fonctions chimiques chélatent et enlevées les ions métalliques toxiques trouvé fortement dans les eaux usées.

Ces groupes fonctionnels peuvent être liés de façon covalente à une matrice de polymère en tant que des groupes indépendants ou intégrés dans des unités répétitives du squelette du polymère par polymérisation d'un monomère approprié contenant le groupe chélate nécessaire. L'intensité de l'interaction de chélation est régie par ces propriétés des ions métalliques tels que leur état d'oxydation, la configuration électronique, en plus de la stéréochimie, la basicité et la polarisation de ligand sur la résine [2].

## **I.2 Modifications de surfaces**

Le polymère 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 [3], la majorité des matériaux polymères sont inertes chimiquement et nécessitent une modification, notamment des méthodes chimiques, physiques et par plasma sont utilisées pour incorporer des fonctions réactives aux surfaces des polymères.

En termes de fonctionnalité ou d'organisation, ce 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,

### **1.2.1 Fonctionnalisation de surface par traitement chimique**

Le traitement chimique de surface d'un polymère implique la réaction entre une substance chimique en solution et sa surface, par l'incorporation de groupements de forte énergie de surface tels que les fonctions (amine, alcool, acide...etc.) ou par des fonctions chimiques qui ne peuvent développer que de faibles interactions, ces groupements (méthyle, fluor, ....etc.).

Une liste non exhaustive des principales méthodes chimiques qui permettent d'obtenir ces fonctions superficielles est présentée dans le Tableau -1- suivant.

**Tableau 1:** Principales méthodes pour modifier la surface de matériaux polymères par voie chimique [4].

Technique de modification de surface par voie chimique	Nature du traitement	Nature chimique du site créé en surface	Nature du polymère traité
<b>Bain de trempage</b>	H <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HCl NaOH LiAlH <sub>4</sub> /éther Diamine lithiée Na/Toluène H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaOH/CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O SAM	Fonctions, Oxygénées, Amine, Double liaisons, Sulfonate,	PP, PS, PE PMMA PET, PVC PU, PLA, Poly(acide lactique-coglycolique) PTFE

Les grandes méthodes de modification chimique de surfaces sont les réactions d'hydrolyses acide ou basique, les attaques oxydantes et l'aminolyse.

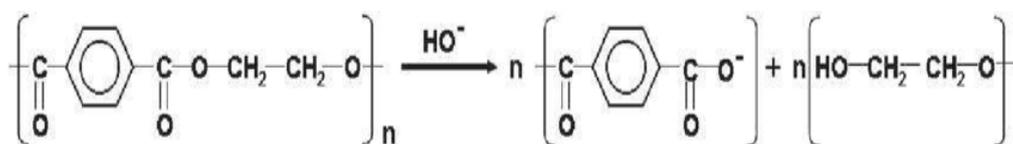
### I.2.1.1 Techniques de modification chimique

#### A) Hydrolyse acide ou basique

L'hydrolyse permet d'obtenir un acide carboxylique et l'alcool à partir d'un ester, ce traitement très utilisé pour les polyesters, soit on travaille en milieu basique [5].

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère biocompatible qui entre dans des applications biomédical, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études de fonctionnalisation en surface pour élargir son applications.

L'hydrolyse des groupements ester du PMMA en surface a montré que les fonctions ester superficielles du PMMA peuvent être réduites en groupements hydroxyle par traitement à l'hydrure d'alumino-lithium dans un bain d'éther (Schéma 1) [6].



**Schéma 1:** mécanisme d'hydrolyse du PMMA.

#### B) Attaque oxydante

Cette modification chimique utilisée pour les polymères ayant des surfaces inertes comme les polyoléfin (polyéthylène, polypropylène...) pour créer des fonctions alcool,

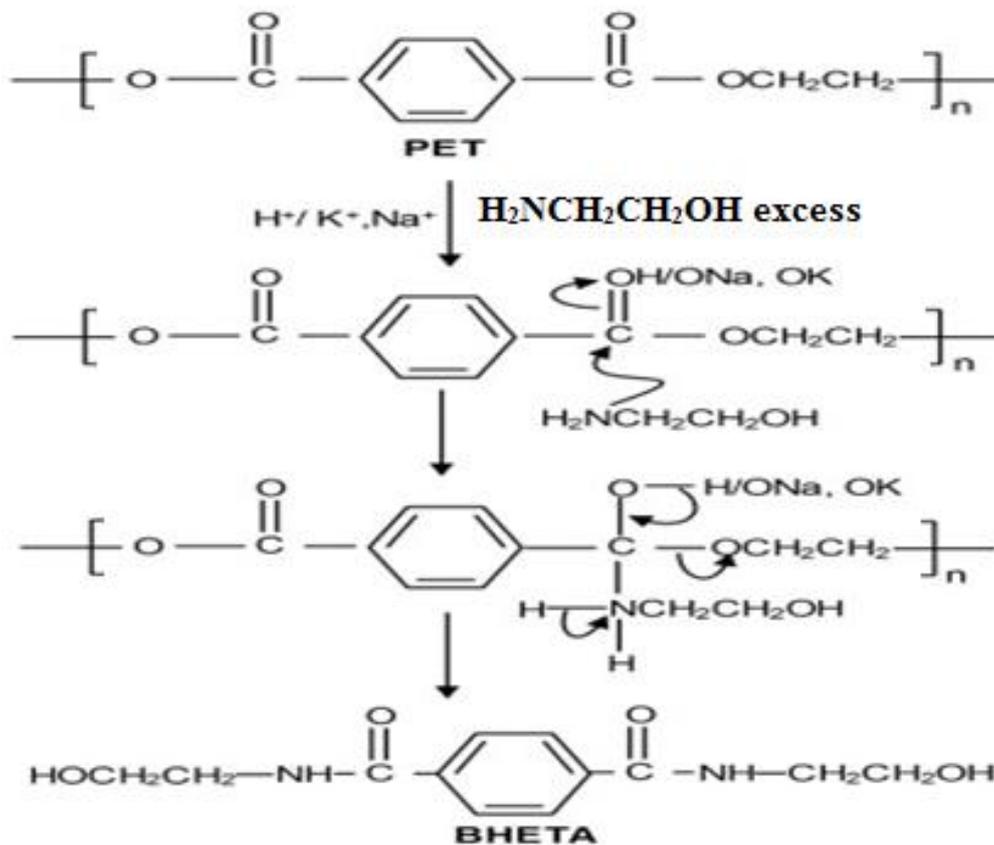
cétone, acide et ester, généralement par l'utilisation de l'acide chromique ou le permanganate de potassium dans l'acide sulfurique [7].

Il est très difficile de coller efficacement les polyoléfines sur des métaux, l'oxydation par des solutions d'acide chromique vers 80°C provoque la coupure de liaison C-C et la formation des cétones et d'acides carboxyliques. Cette attaque très agressive entraîne une dégradation assez profonde (plusieurs  $\mu\text{m}$ ) du matériau et sa surface devient très rugueuse. Par contre il est ensuite possible d'effectuer des opérations de greffage efficaces [8].

Une étude réalisée par Desai [9] a montré un changement de surface du polyéthylène après un traitement oxydant à l'acide chromique du fait de l'apparition de fonctions acides carboxylique et cétone.

### C) Aminolyse

L'aminolyse est une réaction de dégradation de surface par coupure des chaînes de polymères. En 2015 Bech et al [10] ont étudié l'aminolyse de fibres de PET par différentes fonctions diamine, permet d'obtenir le bis(2-hydroxyethylene)terephthalamide (BHETA) par l'incorporation des fonctions  $\text{NH}_2$ , (voir Schéma 2).



**Schéma 2:** modification chimique des fibres de PET par aminolyse [10].

### I.2.1.2 Techniques de greffage de surface par voie chimique

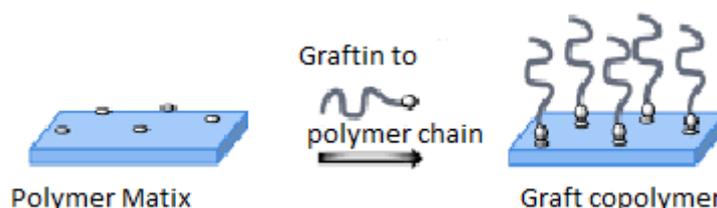
#### A) Greffage de polymères

C'est la modification des surfaces polymères par l'introduction d'autres chaînes polymères de nature chimique différente. Le greffage de ces chaînes ne peut se faire que si un point d'accroche existe, une fonction chimique préalablement créée par une modification chimique ou physique.

La modification de surface des polymères peut se faire soit de façon non-covalente par physisorption de très fortes interactions (électrostatiques, liaisons hydrogènes, van der Waals) [11], soit de manière covalente. Le greffage de polymères sur des surfaces organiques et inorganiques peut se faire selon deux méthodes : le « **grafting to** » et le « **grafting from** » [12-13].

#### ➤ Grafting to

Le greffage par la technique « grafting to » « greffé sur » (Figure 1) consiste à attacher sur une surface une chaîne polymère fonctionnalisée par physisorption [14-15] ou par le greffage covalent d'une extrémité du polymère capable de réagir avec une fonction présente en surface [16-17]. Les chaînes greffées peuvent donc être élaborées par n'importe quelle méthode de polymérisation vivante ou contrôlée qui garantit une maîtrise de la fonctionnalité et de la composition chimique dans le cas de copolymères [18].



**Figure 1:** Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique «grafting to »

Ce type de greffage reste très limité à cause de difficultés d'obtention de polymères ayant des densités élevées. En effet, la répulsion stérique entre chaînes polymère ne permet pas d'avoir des surfaces avec des densités en polymère élevées [19].

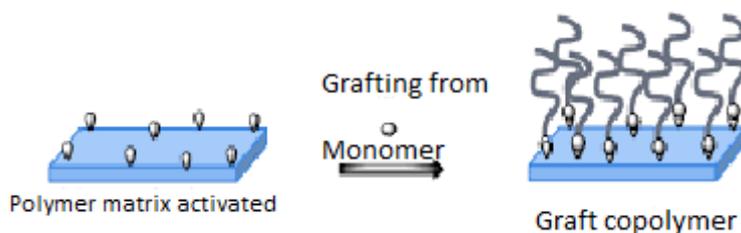
Le premier concerne les travaux de d'Agosto et al en 2003, il ont rapporté le greffage de chaînes de polystyrène porteurs de fonctions amine des chaînes de poly(N-acryloylmorpholine) terminées par des fonctions acide carboxylique [20].

En 1996, Han et al [21] ont fonctionnalisé de billes de polyuréthane (PU) par la fixation des chaînes POE avec des groupements diisocyanate avec des réactions catalysées par l'octanoate d'étain.

Kishida et al [22] ont utilisé les réactions d'estérification catalysée par une carbodiimine pour modifier des membranes celluloses, avec des chaînes de POE terminées par une fonction acide.

### ➤ Grafting from

La technique « grafting from » greffer un amorceur sur la surface puis à déclencher une polymérisation à partir de celui-ci [23-24] en particulier sur les surfaces de polymère qui sont souvent inertes chimiquement. La densité de chaînes greffées par la méthode « grafting from » est plus élevée que par la technique « grafting to ». En effet, l'encombrement stérique est moins important lorsque la polymérisation se fait à partir de l'amorceur greffé car le monomère diffuse jusqu'à la surface.



**Figure 2:** Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique « grafting from »

Les trois grandes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée ; **NMP** [25] (nitroxide-mediated polymerization), **RAFT** [26], (reversible addition-fragmentation transfer) et **ATRP** [27, 28] (atom transfer radical polymerization) sont combinées avec la technique « grafting from » En effet, il sera alors possible d'obtenir des brosses de polymère (Figure 1) et de contrôler leur épaisseur, leur composition et leur architecture [29-30].

En 1996, Matsuda et al [31] ont publié des travaux sur l'élaboration d'un film de PS réticulé, fonctionnalisé avec des groupements dithiocarbamate, à partir desquels il est possible de faire croître des chaînes de poly(diméthylacrylamide) par la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT). Cette technique est la plus utilisée pour polymériser en surface de nombreux types de monomères. Mais ça n'empêche pas l'existence de quelques inconvénients comme la rupture de commercialisation des agents de transfert qui doivent être synthétisés en plusieurs étapes.

Pas mal de types de monomères ont été polymérisés par la méthode « grafting-from » couplée avec la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) (Si-

ATRP), avec succès sur différentes surfaces. Cette technique a été développée en 1997 par Huang et Co [32] puis des travaux d'Alem et al [33] ont décrit la polymérisation de l'acrylamide de N-isopropyle (NIPAM) à partir de PET avec un amorceur.

Enfin, la technique « grafting-from » combinée avec la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), malgré que son utilisation resté très limité a cause de nécessité souvent un grand nombre d'étapes de polymérisation.

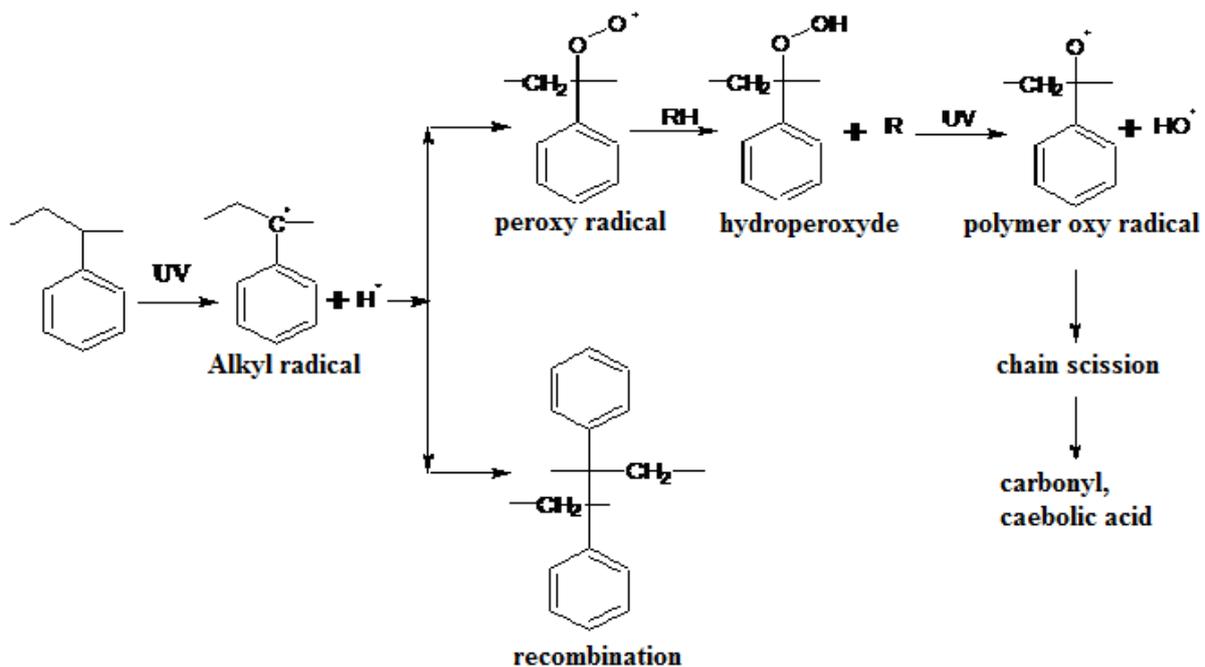
Comme titre d'exemple on peut citer les recherches de Husseman et al [34], qui ont obtenue une densité très élevée lors de la polymérisation du styrène sur la surface de silicium après le greffage d'un amorceur de type alcoxyamine.

## I.2.2 Fonctionnalisation de surface par traitement physique

### I.2.2.1 Modification de surface par irradiation UV

Avec la source UV, on ne coupe pas les liaisons covalentes mais on peut déclencher la formation des radicaux ancrés sur la surface et pouvant amorcer la polymérisation de monomères présent dans le milieu, dans ce cas les niveaux d'énergie sont beaucoup plus limités et les transformations ne dégradent pas ou très peu la surface du matériau [35].

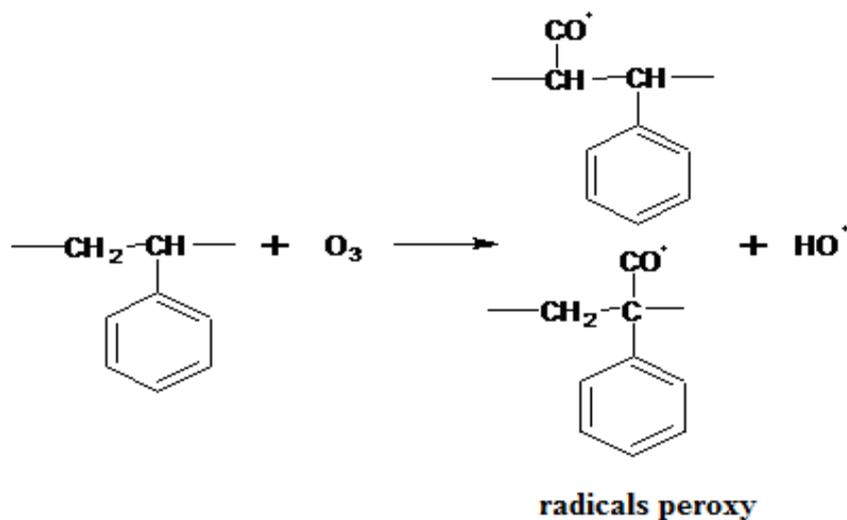
Schéma 3 présente le travail d'Yusilawati et al [36] qui ont greffé de la gélatine par irradiation UV sur des surfaces de polystyrène pour améliorer les propriétés anti-adhésives. La présence des fonctions carbonyle, acide carboxylique, et amide sur les polymères greffés semble améliorer les propriétés adsorbants des protéines.



**Schéma 3:** Mécanisme général de modification du polystyrène par un rayonnement UV [37].

### I.2.2.2 Modification de surface par ozonolyse

C'est une technique utilisée pour l'oxydation des surfaces par voie physique avec l'utilisation d'ozone comme oxydant [38].



**Schéma 4:** Ozonolyse du polystyrène [39]

En 2009 Kobayashi et al [39] ont décrit la présence du groupe carbonyle sur la surface du polystyrène pour augmenter l'hydrophilie par la technique ozonolyse, (schéma 4).

### I.2.2.3 Modification de surface par faisceaux d'électrons

Pour insérer des groupes fonctionnels en surface il est possible de transférer localement de l'énergie en quantité importante, en présence de molécules réactives et ainsi de déclencher la rupture de certaines liaisons et la formation simultanée de groupes fonctionnels variés. L'avantage de ce traitement : la surface polymère est au contact d'une phase gazeuse diluée, la durée de l'opération est très courte (voir Tableau 2) [40].

**Tableau 2 :** Principales méthodes pour modifier la surface de matériaux polymères par voie physique [4].

Technique de modification de surface par voie physique	Nature du traitement	Nature chimique du site créé en surface	Nature du polymère traitée
Irradiation UV	Photons UV	Radicaux qui se transforment sous exposition à un gaz, fonctions oxygénées	PP, PMMA, PC, PS,

<b>Traitement à l'ozone</b>	O <sub>3</sub>	Fonctions ester ou peroxyde	PE, PET, PS, PP, PMMA, PPy,
<b>Traitement par faisceau d'électron</b>	Faisceau d'électron	Radicaux, groupements oxygénés	PE.

Jagieslski et al [41] utilisent l'irradiation par faisceaux d'électrons sur des films de PE conduisant à la formation de radicaux par coupure de liaisons C-H et par contact avec l'air la surface a oxydée.

### I.2.3 Fonctionnalisation de surface par plasma

Le terme plasma fut utilisé pour la première fois par Lewis Tonks et Irvin Langmuir en 1929 pour décrire une collection de particules chargées [42]. La définition fut plus tard étendue afin de décrire un état de la matière ( le 4<sup>ème</sup> état de la matière) dans lequel on retrouve un ensemble d'espèces chargées, excitées et neutres incluant les électrons, des radicaux, des photons et des atomes ou des molécules chargés positivement et négativement [43, 44].

Tableau 3 résume que la nature des groupements fonctionnels créés à la surface peut varier en sélectionnant le gaz (Argon, Diazote, Dioxygène, CF<sub>4</sub>...), et certains paramètres techniques tels que le débit, la pression, le temps d'irradiation ou la puissance. De plus, l'utilisation d'un plasma de gaz inerte permet de créer des radicaux libres, à la surface du polymère, qui peuvent amorcer la polymérisation de monomères [4].

**Tableau 3 :** Principales méthodes pour modifier la surface de matériaux polymères par plasma [4].

<b>Technique de modification de surface par Plasma</b>	<b>Nature du traitement</b>	<b>Nature chimique du site créé en surface</b>	<b>Nature du polymère traitée</b>
<b>Traitement par plasma</b>	O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> , Air, N <sub>2</sub> , Ar.	Radicaux, groupements amines, fluorés ou oxygénés	PCL, PET, PP, PTFE, PS, PE, PMMA, PLA, PVDF.

Par exemple le surface de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) a pu être traitée par un plasma d'argon pour introduire des radicaux amorceurs de la polymérisation de l'acide acrylique [45].

J. Casimiro et al ont étudié la polymérisation de l'acide acrylique sur le PET. Le PET a d'abord été traité par un plasma froid (ammoniac ou un mélange d'azote et d'hydrogène) afin de créer des fonctions amine primaire a la surface, puis l'incorporation d'un amorceur de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Ceux-ci ont ensuite été utilisés pour la polymérisation de d'un glycomonomère donné (Schéma 5) [38].



**Schéma 5:** fonctionnalisation de surface de PET par plasma [38].

En distingue Trois types de plasma: Le plasma chaud, le plasma thermique et le plasma froid. Et ce dernier le plus utilisé pour la modification de surface des polymères car les plasmas chauds et thermiques détruisent les surfaces.

# Chapitre II

---

## Les Métaux Lourds

---

### **III. Les Métaux Lourds**

#### **III.1 Introduction**

L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables [46].

Parmi les polluants on peut citer les métaux lourds qui sont, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les eaux ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes [47].

Les métaux lourds constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [48]. C'est pourquoi au cours de ce travail, on a préféré utiliser l'expression métaux lourds pour ne pas altérer la définition des éléments traces métalliques.

#### **III.2 Définitions**

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Le géologue, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $C_6H_5N$ ) [49].

#### **III.3 Normes et réglementations**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règle sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Pour l'Algérie les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution. Le décret du dix juillet 1993, (voir Tableau 4) relatif aux rejets d'effluents liquides industriels fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quand à l'émission de métaux lourds dans l'environnement [50]. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30 °C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5.

**Tableau 4:** les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [50].

Eléments chimiques	Valeurs maximale (mg/L)
Aluminium ( $Al^{2+}$ )	5
Cadmium ( $Cd^{2+}$ )	0.2
Chrome ( $Cr^{3+}$ )	3
Chrome ( $Cr^{6+}$ )	0.1
Fer ( $Fe^{2+}$ )	5
Manganèse ( $Mn^{2+}$ )	1
Mercuré ( $Hg^{2+}$ )	0.01
Nickel ( $Ni^{2+}$ )	5
Plomb ( $Pb^{2+}$ )	1
Cuivre ( $Cu^{2+}$ )	3
Zinc ( $Zn^{2+}$ )	5

### III.4 Cuivre

#### III.4.1 Généralité

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés [51].

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques [52]. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.).

En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [53].

### **III.4.2 Impact du cuivre sur la santé et l'environnement**

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode,

Le cuivre est aussi - à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'homme, comme - à des doses parfois infimes - pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide (ex : Bouillie bordelaise) ou comme biocide, notamment dans les antifoulings [54]. Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères [55].

## **III.5 Le zinc**

### **III.5.1 Généralité**

Troisième métal de transition le plus élaboré par l'homme (après le fer et le cuivre), le zinc est surtout connu pour sa bonne tenue à la corrosion, des aciers industriels aux toitures. Le zinc pur se présente sous la forme d'un métal bleu-gris. Il est capable de se combiner avec l'oxygène et autres non-métaux. L'action des acides dilués sur le zinc dégage du dihydrogène. La surface du zinc réagit et forme une patine qui ternit son éclat mais qui est adhérente et protectrice [56]. L'une des principales applications du zinc est en dépôt sur les aciers pour les protéger de la corrosion : c'est la galvanisation, l'électroménager ou encore les équipements industriels. Le laiton est préparé avec du cuivre et du zinc. Certains bronzes contiennent également du zinc. Certaines pièces de monnaie sont frappées en zinc, ce métal possède aussi des propriétés cicatrisantes et anti-inflammatoires [57].

### **III.5.2 Effets du zinc sur la santé et l'environnement**

Le zinc est un élément nécessaire à la santé humaine. La carence en zinc provoque une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur et un ralentissement de la cicatrisation des blessures. L'excès de zinc peut être à l'origine de crampes d'estomac, de

vomissements ou encore d'anémie. A très haute dose, le pancréas peut être endommagé, de même, le métabolisme des protéines est altéré [58].

Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles [59].

## **III.6 Nickel**

### **III.6.1 Généralité**

C'est un élément métallique de transition, blanc argenté symbole Ni, possède également une bonne résistance à la corrosion. Sa réactivité ne se manifeste qu'à haute température : il peut alors réagir avec le dioxygène pour former de l'oxyde de nickel ainsi qu'avec l'eau pour donner également de l'oxyde de nickel et du dihydrogène. Il est rarement employé sous forme pure, on l'utilise principalement dans de nombreux produits du quotidien sous forme d'alliages, c'est-à-dire de mélanges de métaux, on peut par exemple citer « l'inox », ou « acier inoxydable » [60].

### **III.6.2 Impact du nickel sur la santé et l'environnement**

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. La consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments. L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences : risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, vomissements et vertige après une exposition au gaz, embolies pulmonaires, échec respiratoire, échec de naissance, asthme et bronchite chronique, réactions allergiques telles que des éruptions cutanées et problèmes cardiaques. La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Il peut provoquer alors

différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries [61].

### **III.7 Manganèse**

#### **III.7.1 Généralité**

Le manganèse est un élément chimique, de symbole Mn. Ce nom découle des propriétés magnétiques de la pyrolusite, le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Tableau 5 montre que l'utilisation du manganèse est de 90 % métallurgique, d'abord pour les aciers avec des teneurs comprises entre 5 et 13 % [62].

#### **III.7.2 Effets sur la santé et sur l'environnement**

Le manganèse est un composé très commun que l'on peut trouver partout sur terre. Quand on ne prend pas la dose quotidienne recommandée, l'état de santé se détériore. Mais lorsqu'on la consommation est trop élevée des problèmes de santé apparaissent aussi. La consommation de manganèse se fait essentiellement par la nourriture, après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines. Le manganèse agit essentiellement au niveau du système respiratoire et du cerveau, et peut provoquer la maladie de Parkinson, des embolies pulmonaires et des bronchites. Le manganèse étant essentiel pour notre santé, une carence en manganèse a aussi des conséquences: Corpulence, intolérance au glucose, coagulation du sang, problèmes de peau, Augmentation du niveau de cholestérol, Problèmes au niveau du squelette, Changement de la couleur des cheveux, Symptômes neurologiques [63].

Le manganèse provenant de sources humaines peut pénétrer dans les eaux de surface, les eaux souterraines, et les eaux d'égout. Lors de l'utilisation de pesticides au manganèse, le manganèse pénètre dans le sol. Pour les animaux, le manganèse est un composant essentiel pour plus de trente-six enzymes qui sont utilisés pour le métabolisme de l'hydrate de carbone, des protéines. Des concentrations hautement toxiques en manganèse dans le sol peuvent provoquer un grossissement des parois cellulaires, un étiolement des feuilles, et des points marron sur les feuilles. Il y a une concentration optimale pour la croissance des plantes entre les concentrations toxiques et les concentrations trop faibles [64].

**Tableau 5:** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [60].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni.
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyses	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

### III.8 Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

Cette partie présente les principaux procédés employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients [65].

#### III.8.1 Procédés d'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé chimique dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse [66]. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau [67]. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation.

Pour l'élimination des métaux lourds, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1×8. Pour l'Amberlite IRA96. Les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide fort), Amberlite IRA 420 (résine anionique

base forte), Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'effluent industriel de platinage.

On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant des métaux est un combiné, composé de résine cationique et résine anionique. Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95% qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs de métal [68].

### **III.8.2 Précipitation chimique**

Les précipitations chimiques sont principalement utilisées pour éliminer par insolubilisation un ou plusieurs composés minéraux qui gênent l'usage de l'eau, Dans les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions de métaux lourds pour former des précipités peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. Et l'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée. Les procédés classiques de précipitation chimique incluent la précipitation d'hydroxyde et de la précipitation des sulfures [69]. Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en métal.

### **III.8.3 La précipitation d'hydroxyde**

En raison de son faible cout, relative simplicité et la facilité de contrôle du pH. La précipitation d'hydroxydes c'est la technique la plus utilisée [70]. Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux. Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer (II), joue un double rôle du réducteur et du précipitant du Cr(VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est co-précipité avec l'hydroxyde de Cr(III) [71].

### **III.8.4 Précipitation électrochimique**

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre), la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle Les taux d'élimination du métal par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de métal résiduel est inférieure à 0,5 mg.L<sup>-1</sup>. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [72].

## III.8.5 Adsorption

### III.8.5.1 Définition

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, Le procédés d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation, produits des effluents de haute qualité. En outre, en raison d'adsorption est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par le procédés de désorption pour approprié, il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) [73].

- a. **La physisorption** est une adsorption de type physique, met en jeu des liaisons du type forces de van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible [73].
- b. **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance [66].

### III.8.5.2 Les adsorbants

#### a. Le charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement. Un grand nombre de chercheurs ont étudié l'utilisation de charbon actif pour éliminer les métaux lourds [74].

Kongsuwan a exploré l'utilisation de charbon actif à partir d'écorce d'eucalyptus dans la sorption composant binaire de cuivre et le plomb, les capacités maximales de sorption obtenues pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sont respectivement de 0.45 et 0.35 mmol/g [75].

#### **b. Gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [76].

#### **c. Adsorbants à base de polymères**

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des métaux lourds ou la fabrication des médicaments.

Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [77]. Charef et ses collaborateurs en 2010 ont étudié l'élimination du métal bivalent à partir des eaux usées par le polystyrène réticulé modifié [78].

#### **d. Zéolithes**

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire [66]. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ) etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures [76].

### III.8.6 Bio-sorption et Bio-remédiation

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [79]. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

#### III.8.6.1 Les bactéries

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries *Gram+* et *Gram-*. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère. Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [80].

#### III.8.6.2 Les algues

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [81]. On peut citer la biosorption des ions du cuivre et zinc par des macroalgues chaetomorpha linum séchée utilisant séchée marine vert [82], la biosorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par macroalgues Caulerpalentillifera [83].

#### III.8.6.3 Les champignons

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autres glucides et de protéines permettant la rétention des cations métallique [84]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de

la biosorption des métaux [85]. Parmi les champignons utilisés comme biosorbants, on peut citer *Aspergillus Niger* [86], *Rhizopusarrbisus* [87] et *saccaromyce cervisiae* [88]. Les biosorptions présentent des caractéristiques très intéressantes ne produisent pas des boues chimiques à faibles cout et la rapidité d'adsorption. Cependant à leur désavantage ces recherches sont encore dans la phase théorique et expérimentale.

### III.8.7 Procédés membranaires

Les technologies de filtration membranaire sont très utilisées pour l'élimination des métaux lourds et ce pour rendement élevé, la facilité du procédé et l'encombrement réduit. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière. Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration. Landaburu-Aguirre a étudié l'élimination du zinc a partir des eaux usées synthétiques par la MEUF l'aide de SDS. Ils ont constaté que les coefficients de rejet jusqu'à 99% ont été obtenus lorsque le ratio molaire tensioactif/métal (S/M) était supérieur à 5. [90] Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse. L'électrodialyse est un autre procédé membranaire qui a été utilisé pour l'élimination du chrome(VI) dans des rejets [91]. L'électrodialyse permet d'atteindre des pourcentages d'élimination du chrome de l'ordre de 45 % à un pH acide avec densité de courant fixé à 30 mA/cm<sup>2</sup> et un débit de 10 mL s<sup>-1</sup> avec une surface membranaire de 400 cm<sup>2</sup> [91].

Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Nataraj et al ont réalisé un nouveau dispositif pour étudier la suppression des ions de chromes hexavalent à l'aide d'une installation pilote intégrée [92].

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations des métaux mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des

vitesses relativement élevées (2 à 5 ms<sup>-1</sup>) [93].

### III.8.8 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé qui permet de coaguler les polluants grâce à une électrolyse à anode consommable (aluminium ou fer). L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La libération des ions aluminium et fer par électrolyse et leur réaction avec l'eau permet de former des amas de particules de pollution : Al(OH)<sub>3</sub> ou Fe(OH)<sub>2</sub> favorisent la formation de floes. Ces groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques (M(OH)<sub>n</sub>) avec les ions métalliques (Mn<sup>+</sup>) contenus dans une solution à traiter [76].

El Samrani et al ont étudié l'élimination des métaux lourds par coagulation des déversoirs d'orage avec deux coagulants commerciaux, une solution de chlorure ferrique et de chlorure de polyaminium. Ils ont trouvé une excellente élimination des métaux lourds dans une plage étroite autour de concentrations optimales en coagulants [94].

### III.8.9 Flottation

La flottation est un procédé de traitement de l'eau qui clarifie les eaux usées en éliminant les métaux lourds. On distingue deux types de flottation : flottation ionique et flottation à air dissous. La flottation ionique se rattache aux techniques de séparation par adsorption. Par contre la flottation à air dissous est très largement utilisée dans le traitement des effluents d'eaux usées industrielles des raffineries de pétrole, des usines chimiques et des installations industrielles similaires. Dans l'industrie pétrolière, les unités de flottation n'utilisent pas l'air comme milieu de flottation en raison du risque d'explosion [95].

La séparation est effectuée en dissolvant de l'air dans l'eau ou les eaux usées sous pression et en libérant ensuite l'air à la pression atmosphérique dans un bassin de flottation. L'eau d'alimentation est souvent dosée avec un coagulant pour flocculer les particules en grappes plus grosses. L'air libéré forme de minuscules bulles qui adhèrent à la matière en suspension, faisant en sorte que les matières en suspension flottent à la surface de l'eau où elles peuvent ensuite être éliminées par un dispositif d'écumage [96].

On peut citer les travaux de Bessiere et ces collaborateurs qui ont étudié le potentiel de flottation d'ions pour éliminer le cadmium et l'arsenic de la solution aqueuse par Thiophosphate [97].

# Chapitre III

---

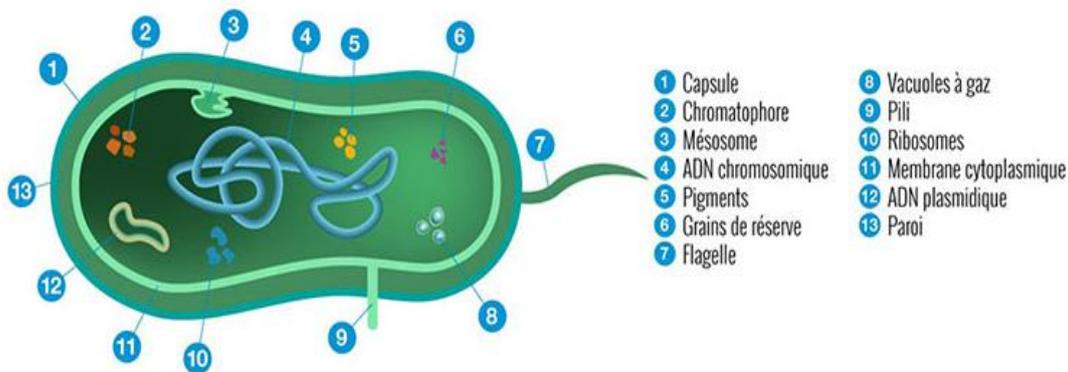
## Les Bactéries et les Polymères

---

### III. Les Bactéries et les Polymères

#### III.1 Les bactéries

Une bactérie est un micro-organisme unicellulaire (procaryote) de petite taille, de morphologie variable qui présente des caractéristiques propres. La taille d'une bactérie varie entre 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Le poids d'une bactérie est d'environ 10-12 mg. Elle contient 70% d'eau. Rapporté au poids sec, une bactérie est constituée de protéines (55%), de lipides (10%), de lipopolysaccharides (3%), de peptidoglycane (3%), de ribosomes (40%), d'ARN (20%) et d'ADN (3%), comme le montre la figure 3 [98].



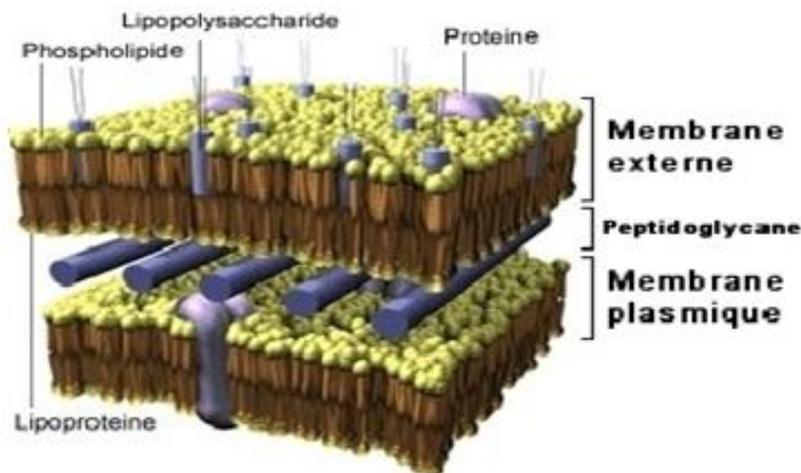
**Figure 3:** La morphologie bactérienne [98].

#### III.2 La classification des bactéries

La classification repose sur une coloration (par C. GRAM en 1884) basée sur la plus ou moins grande perméabilité de la paroi à un solvant. Il existe deux grandes classes de bactéries: les bactéries à *Gram positif* et les bactéries à *Gram négatif*. La différence réside essentiellement dans la structure de la paroi cellulaire [99].

##### III.2. 1 Bactéries à Gram négatif

Ils représentent plus de 66 % des bactéries répertoriées dans la classification de *Bergey*. Elles possèdent une paroi qui donne à la cellule sa forme. Cette paroi est formée d'une couche de peptidoglycane comprise entre la membrane externe et la membrane cytoplasmique, Généralement, la paroi des bactéries Gram négatif a une épaisseur comprise entre 15 et 20 nm (voire Figure 4) [100,101].



**Figure 4 :** Paroi bactéries à *Gram négatif* [100]

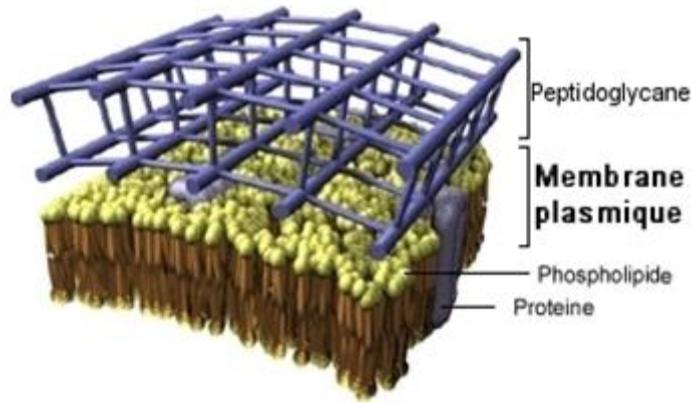
Les lipoprotéines sont le lien entre le peptidoglycane et la « membrane externe » : le composant protéine est un polymère de 15 acides aminés qui forme une liaison peptidique avec le Tétrapeptide des chaînes latérales du peptidoglycane ; le composant lipide est relié à la « membrane externe ».

La « membrane externe » est constituée d'une double couche de phospholipides dans laquelle tout ou partie des phospholipides de la couche la plus externe sont remplacés par des molécules de lipopolysaccharide. Au sein de cette « membrane externe », qui est une mosaïque fluide, se trouvent associés au moins deux types de protéines spécifiques : certaines sont dites protéines de structure car elles consolident la membrane externe (exemple : OMP-A) ; d'autres, appelées « porines » permettent le passage des petites molécules hydrophiles et en particulier, sur le plan médical, des antibiotiques ( $\beta$ -lactamines, tétracyclines, quinolones...).

Sur le plan immunologique, le lipopolysaccharide constitue l'antigène O des bactéries à Gram négatif. Le LPS est un lipide complexe auquel est attaché un polysaccharide qui est responsable de la spécificité antigénique de l'antigène O. Sur le plan physiopathologique, le LPS, extrêmement toxique, représente l'endotoxine des bactéries à *Gram négatif* [100,101].

### III.2.2 Les Bactéries à *Gram Positif*

Moins nombreuses que les GRAM négatif une structure s'organisant en trois couches : la couche de peptidoglycane composant la paroi cellulaire, l'espace periplasmique et la membrane plasmique (Figure 5) [100,101]. Elles sont très variées sur le plan morphologique, physiologique et écologique.



**Figure 5 :** Paroi bactéries à *Gram positif* [101].

Il y a de nombreuses couches de peptidoglycane qui représentent jusqu'à 90 % des constituants de la paroi bactérienne. Celle-ci contient aussi un feutrage (10 à 50 % du poids sec de la paroi) d'acides teichoïques (polymères du glycérol ou du ribitol phosphate) associés étroitement au peptidoglycane et faisant parfois saillie à la surface de la bactérie. Certains, les acides lipoteichoïques, sont placés transversalement. Et s'enfoncent jusqu'à la membrane cytoplasmique. En général il n'y a pas ou peu de protéines dans la paroi des bactéries à *Gram positif* [100,101].

### III.3 La paroi bactérienne

C'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, responsable de la forme des cellules. Elle protège des variations de pression osmotique (5-20 atmosphères). Elle est absente chez les Mollicutes (*Mycoplasma*). En dehors des bactéries halophiles et thermophiles, la partie commune à toutes les parois bactériennes est le peptidoglycane (ou muréine), enveloppe la plus interne [98].

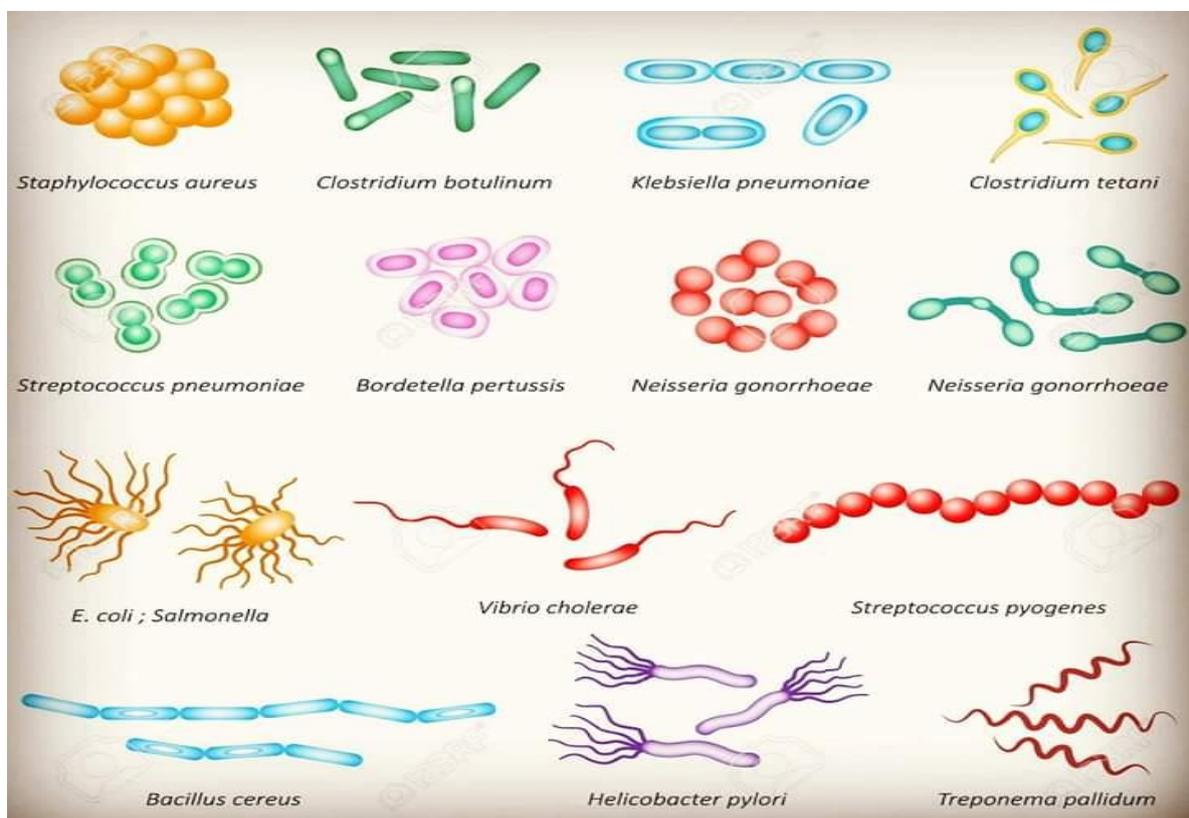
#### III.3.1 Rôle de la paroi

- La paroi confère à la bactérie sa morphologie véritable. Elle constitue le squelette externe de la bactérie et représente 25 à 35 % du poids total de la bactérie.
- La paroi contient la pression osmotique interne. Sans paroi, les bactéries prennent une forme sphérique appelée *protoplaste* s'il s'agit d'une bactérie à *Gram positif*, ou *sphéroplaste* s'il s'agit d'une bactérie à Gram négatif. Les bactéries peuvent survivre sans paroi et même se multiplier (on les appelle alors formes L) à condition d'être placées dans un milieu dont la pression osmotique est équilibrée avec la pression osmotique qui règne à l'intérieur de la bactérie [102].

- Elle joue un rôle déterminant dans la coloration de Gram. Chez les bactéries à Gram positif, la paroi bloque l'extraction du violet de gentiane et de l'iodure par l'alcool alors qu'elle ne bloque pas cette extraction chez les bactéries à *Gram négatif*.
- Elle joue un rôle déterminant dans la spécificité antigénique des bactéries.
- Elle est le support de l'action de certains enzymes exogènes (lysozyme) ou endogènes (autolysines) et de certains antibiotiques, notamment les bêtalactamines (pénicillines) qui inhibent la synthèse du peptidoglycane [103].

### III.4 Différentes formes bactériennes

On distingue généralement des formes sphériques (coques ou cocci), cylindriques (bacilles) et spiralées (voir Figure 6 ci dessous). Certains bacilles peuvent être incurvés (*Vibrio cholerae*). Les bactéries sont en général groupées entre elles selon des modes de groupement spécifiques. Chez les coques, on peut distinguer les diplocoques (paires), les streptocoques (chaînes), les staphylocoques (amas en forme de grappes de raisin) ou les tétrades (sarcines). Les bacilles se présentent soit en paires soit en chaînes (streptobacilles). Le mode de groupement est déterminé par le mode de division; il peut aider dans l'orientation de l'identification des bactéries [103].



**Figure 6 :** Exemples de formes couramment rencontrées dans la nature [103].

### III.5 Biofilm

C'est une relation forte d'adhérence à la fois entre les microorganismes (bactéries, algues, champignons et/ou protozoaires) avec le substrat sur lequel ils se développent, mais aussi entre eux par le biais de synthèses de substances polymères qui forment une matrice qui englobe leurs cellules.

On trouve des biofilms partout aussi bien dans les sols, à la surface des particules argilo-humiques ou sur les minéraux ; dans les eaux, sur les sédiments, sur la végétation, sur les flottants et les matières en suspension, sur les floccs des boues activées, etc...; sur les végétaux (feuilles, racines) ou sur les animaux dont ils couvrent les épidermes autant que les muqueuses (intestinale, vaginale, bucco pharyngée, etc.) ou n'importe quel tissu s'il advient qu'il est mis en contact avec une atmosphère non stérile [104].

### III.6 Mécanisme de biocontamination

Selon Stoodley et al. (2002), on distingue cinq étapes dans le mécanisme de formation des souches bactériennes, comme illustré sur la figure 7.

Dans un premier temps, lorsqu'un matériau est placé dans un environnement non stérile, en quelques minutes, des composés environnants (protéines, sucres, acides gras, sels...etc.) vont s'adsorber sur sa surface, et former de film conditionnant. Les microorganismes, se déplaçant à proximité de la surface par des mouvements browniens ou tombants par sédimentation, vont alors s'adhérer sur ce film. L'adhésion s'effectue principalement par des liaisons physiques (liaisons électrostatiques, hydrophobes, de van der Waals et acide/base de Lewis) [105].

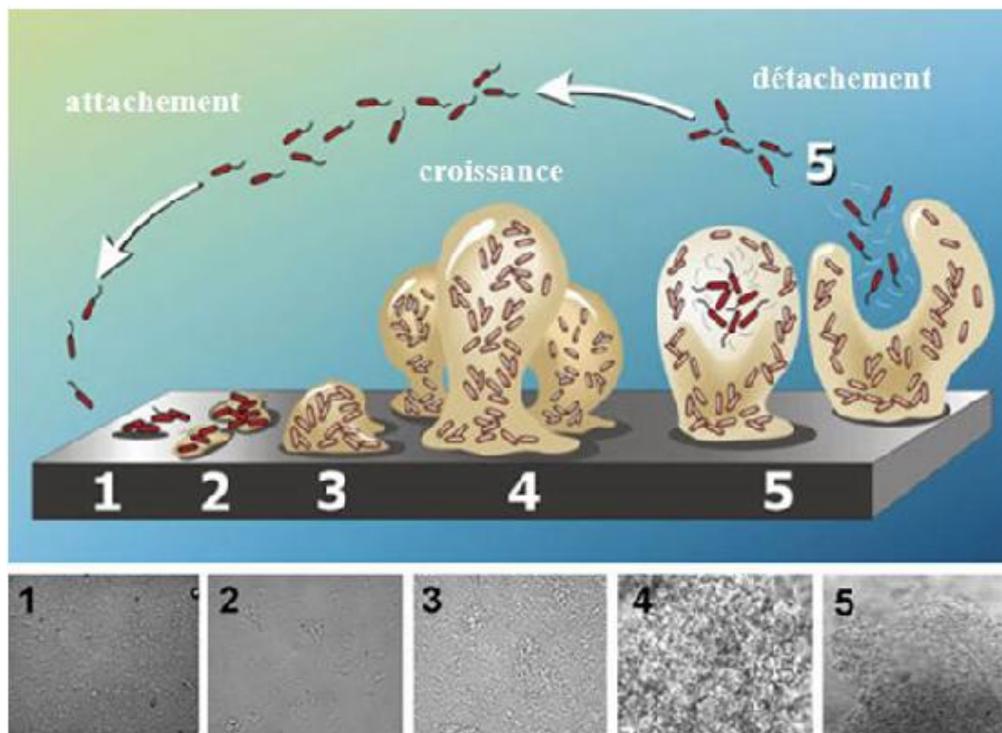
Grâce à des protéines membranaires que l'on appelle adhésines, et la présence des dispositifs d'adhésion efficaces sous forme des pili des bactéries, ce système favorise la formation de molécules protéiques (sous forme de ligands), ces molécules vont servir de points d'ancrage pour d'autres microorganismes (*adhésion permanente*) [106].

L'étape suivante concerne le début de maturation, ou les organismes sont solidement fixés, il va se produire deux phénomènes concomitants : la sécrétion proprement dite du biofilm, c'est-à-dire de la matrice protéique et polymérisée dans laquelle les organismes fixés vont se reproduire et former les premières micro-colonies [107].

À partir de ce moment, le biofilm s'épaissit et s'enrichit de diverses autres espèces : il s'accroît jusqu'à devenir macroscopique. Ce processus constitue la phase de *maturation*.

L'étape finale est celle de la *dispersion* (ou *phase planctonique*). En effet, suite à certains diverses contraintes mécaniques en arrachent des parties qui sont dispersées dans le milieu liquide. Les microorganismes deviennent planctoniques avant de coloniser d'autres surfaces ou de disparaître [105].

Ce cycle de croissance et de dispersion cellulaire favorise la prolifération d'agents parfois pathogènes dans notre environnement.



**Figure 7 :** Les cinq étapes du développement d'un biofilm sur une surface [108].

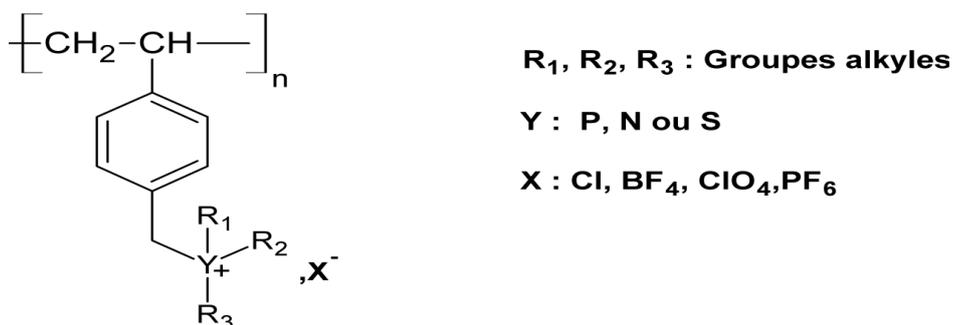
### III.7 Les polymères antibactériens

On peut distinguer deux classes de polymères antibactériens: les polymères bactéricides (capables de tuer les microorganismes en solution et en surface) et les polymères à propriétés d'anti-adhésion (capables de repousser les microorganismes).

#### III.7.1 Les polymères biocides

Ce sont des polymères porteurs de groupements biocides tels que les sels de sulfonium, de phosphonium, d'ammonium, de pyridinium quaternaire et les sels de mono et de biguanidinium [109,110]. Les structures des chaînes principales les plus utilisées sont celles à base de polystyrène (Schéma 6). Leurs performances en termes d'activité biocide diffèrent de

manière significative. On peut choisir le polymère biocide selon l'application visée et le type de bactérie à éliminer.



**Schéma 6 :** Structure générale d'un polystyrène possédant un groupement latéral biocide [109].

### III.7.2 Les polymères à propriétés d'anti-adhésion

Ce sont des polymères qui modifient l'état physico-chimique de surface de manière à empêcher l'adhésion des bactéries. L'adhésion des bactéries sur des matériaux synthétiques diminue avec l'augmentation de l'énergie de surface [111].

Le polyéthylène glycol (PEG) est l'un des polymères les plus utilisés à cet effet, et classé parmi les polymères porteurs de groupements anioniques. On peut citer aussi les carboxylates et les sulfonates qui sont également réputés pour leurs propriétés d'anti-adhésion, en effet, leurs groupements anioniques induisent une répulsion des bactéries de type électrostatique [112]. Par ailleurs, de nombreux travaux ont montré que les polysaccharides tels que l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose [113] ou le chitosane [114] ainsi que des polymères porteurs de groupements tri(sarcosine), *N*-acétylpiperazine [115] et *N*-Méthyl pyrrolidone présentent à la fois des propriétés d'anti-adhésion[116].

### III.7.3 Les techniques de greffage des polymères antibactériens sur des surfaces de biomatériaux

Lorsque le biomatériau ne possède pas de groupements d'ancrage, cela concerne la grande majorité des polymères, le traitement s'effectue en deux étapes :

- Traitement physique ou chimique de la surface de biomatériau
- La réaction de greffage du polymère sur le biomatériau chimiquement.

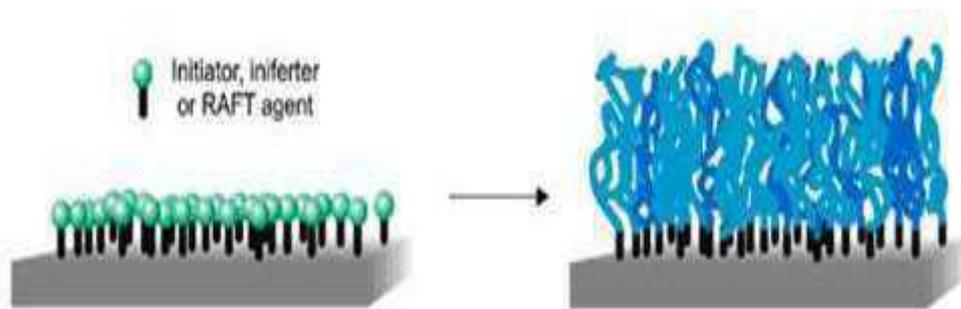
Par contre dans le cas où le biomatériau possède un groupement d'ancrage, la réaction de greffage s'effectue directement sur sa surface.

Les groupements fonctionnels présents en surface permettent la formation ultérieure de liaisons covalentes avec des molécules réactives telles que les monomères ou des polymères fonctionnels. Deux approches chimiques sont donc possibles :

- Lorsque le polymère antibactérien fixé directement à la surface on parle alors d'une méthode « grafting to ».
- Lorsque le monomère fonctionnel est polymérisé depuis la surface on parle de méthode « grafting from » [112,113]

### III.7.3.1 La méthode de greffage covalent « grafting from »

La méthode de greffage « grafting from » consiste dans un premier temps à créer un site d'amorçage de polymérisation à la surface d'un biomatériau, les chaînes formées auront tendance à s'étirer et à ne pas s'enchevêtrer « polymères brush » [117]. Cette méthode de greffage permet donc d'optimiser la densité de greffage de polymères antibactériens en surface et de maximiser les effets antiadhésifs ou bactéricides voulus (Figure 8).



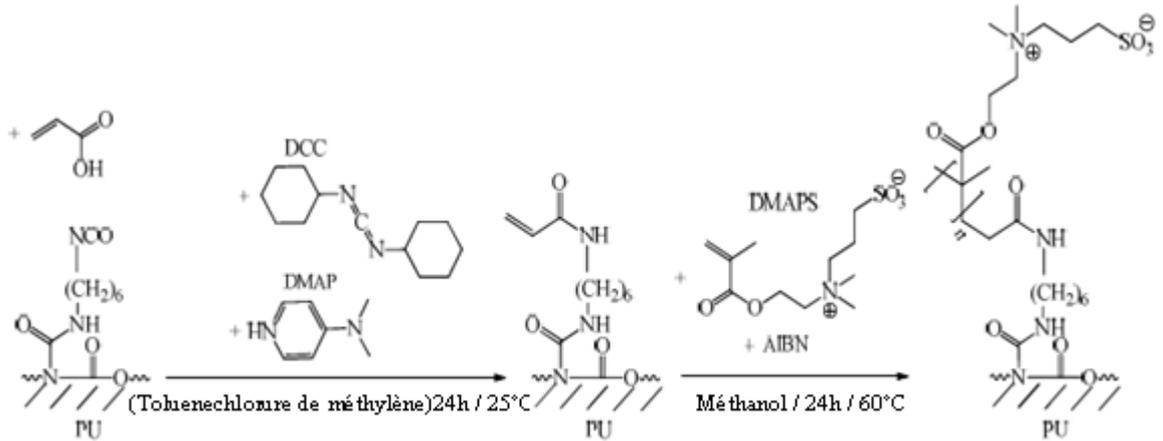
**Figure 8 :** Illustration de la méthode de greffage « grafting from » [117].

Les structures de type polysaccharides ou PEG par exemple ne peuvent pas être générées par la voie « grafting from ». De plus les techniques d'analyses classiques spectroscopiques (RMN, GPC ou IRTF par exemple) des polymères ne peuvent pas être utilisées pour contrôler la structure une fois le polymère antibactérien immobilisé en surface.

un exemple non exhaustif illustrant cette méthode pour polymériser depuis une surface polyuréthane (PU) le N,N-diméthyl(méthylméthacryloyléthyl)ammonium propane sulfonate (DMAPS) , la première étape consiste à fixer directement l'acide acrylique sur une surface (PU) via un agent de couplage (dicyclohexylcarbodiimide (DCC) , et depuis la surface on copolymériser le DMAPS via un amorceur radicalaire AIBN (Schéma 7) ; la seconde étape consiste à faire réagir préalablement un diisocyanate (le diisocyanate d' hexaméthylène, noté

HDI) sur une surface PU puis de fixer l'acide acrylique ou le méthacrylate d'hydroxyéthyle pour enfin copolymériser depuis la surface le DMAPS.

Dans les deux cas, le polymère porteur de groupements sulfobétaines s'est révélé fortement antiadhésif et antithrombique [118,119].



**Schéma 7 :** Greffage chimique d'un polymère porteur de groupements sulfobétaines sur une surface PU prétraitée chimiquement [118].

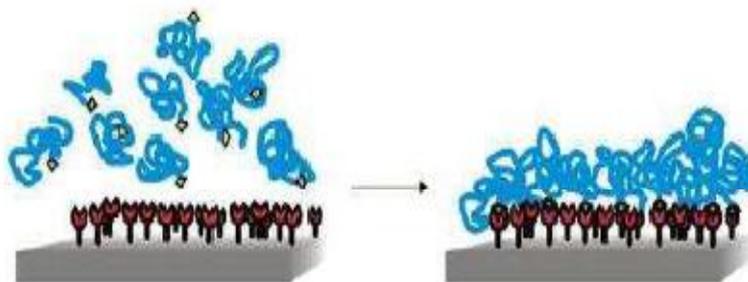
En 2003, des chercheurs ont été développés des surfaces bactéricides capables de lutter contre des souches telles que *E. coli* ou *S. aureus* [120]. Par la fixation des chaînes polyméthacrylates (PMMA, PEGMA et PDMAEMA) sur des surfaces de silicones (prétraitement chimique sous UV) [121]. Depuis, sur des surfaces silicones prétraitées des chaînes polyméthacrylates quaternisées (PDMAEMA ou le poly(méthacrylate de butyle)-co-(méthacrylate d'aminoéthyle). des études ont mis en évidence la possibilité d'une copolymérisation radicalaire depuis la surface sans prétraitement. La copolymérisation radicalaire met en jeu les liaisons C-H du PET avec les doubles liaisons C=C de monomères introduits dans le milieu réactionnel. En effet, en utilisant des radicaux classiquement utilisés dans l'eau, des monomères tels que l'acrylamide [122,123], l'acide acrylique [124,125], le méthacrylate de méthyle [126,127], ou le N-vinyl-2-pyrrolidone [128], ont pu être copolymérisés conférant aux surfaces PET développées des propriétés antiadhésives.

### III.7.3.2 La méthode de greffage covalent « grafting to »

Contrairement à la méthode « grafting from », le polymère antibactérien préalablement synthétisé directement sur la surface d'un substrat comme le montre la figure 9.

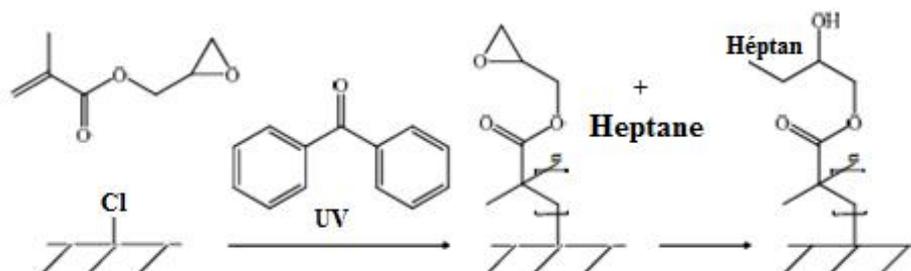
Les variables de synthèse telles que la structure de la chaîne principale, la masse molaire, le groupement d'ancrage, le groupement antibactérien sont bien plus nombreux et permettent d'imaginer un très large spectre de structures à propriétés spécifiques. La plupart

des macromolécules à effet antiadhésif greffées par la méthode « grafting to » sont fixées via un groupement espaceur.



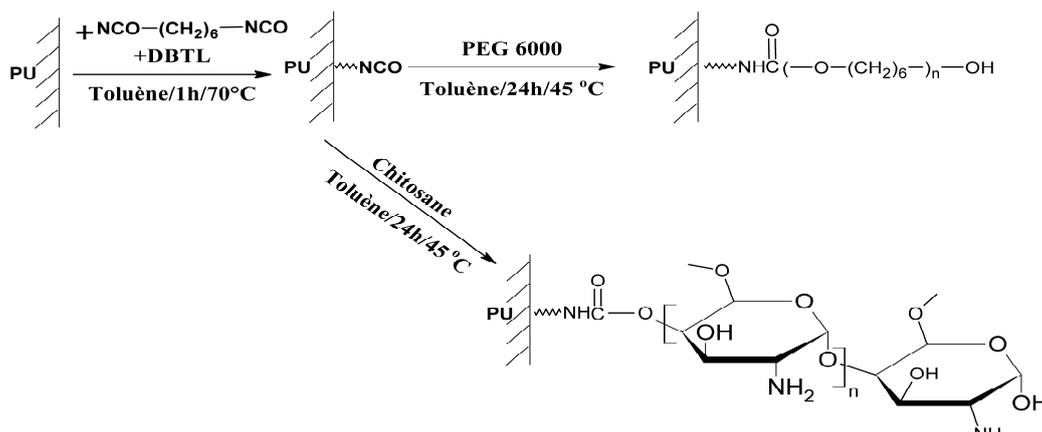
**Figure 9 :** Illustration de la méthode de greffage « grafting to » [113].

Une étude récente a mis en évidence le caractère antiadhésif d'une surface en verre suite à une immobilisation de peptides antimicrobiens. Après avoir traité chimiquement la surface avec un thiol-silane et additionné l'ester N-[ $\gamma$ -maleimidobutyryloxy] succinimide, des peptides antimicrobiens ont pu être fixés via une réaction de Gabriel (groupements amines des peptides réagissant avec les groupements succinimides) [129]. Une autre approche photochimique a permis de fixer l'héparine [130,131] (voir Schéma 8) et l'acrylate de sucrose [132] sur des surfaces PVC via la benzophénone. Ces surfaces ont montré d'excellentes propriétés anticoagulantes.



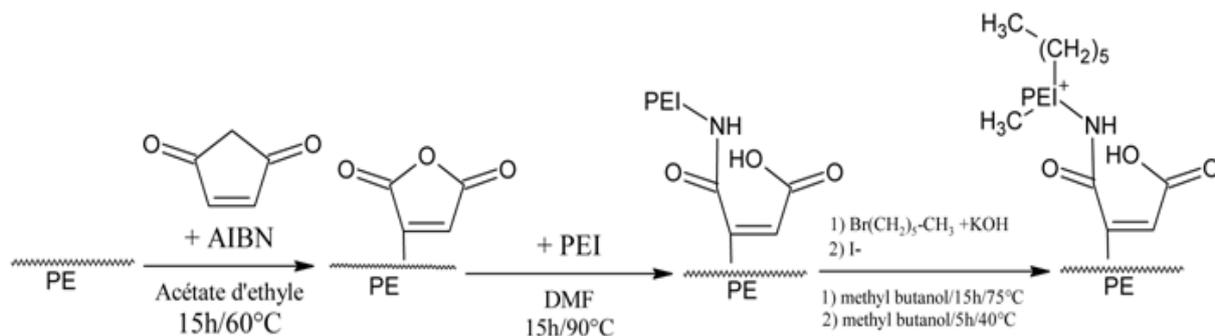
**Schéma 8 :** Fixation de l'héparine sur une surface PVC [132].

Une autre étude sur des molécules de chitosane traitées chimiquement pour porter des groupements ammonium quaternaire, ont été fixées via à un intermédiaire réactionnel (acide citrique monohydraté) ou directement sur les fonctions hydroxyle de la cellulose. Des effets bactéricides ont été mis en évidence vis-à-vis des souches *E. coli* et *S. aureus* [133,134].



**Schéma 9 :** Greffage chimique d'un PEG ou du chitosane sur une surface PU via un intermédiaire bifonctionnel 1,6-diisocyanatohexane (HDI) [134].

Par ailleurs, des fibres PE bactéricides [135] ont aussi été développées: après la fixation de l'anhydride maléique en présence d'un amorceur radicalaire (AIBN), le polyéthylèneimine a pu être fixé puis quaternisé sur la surface PE (Schéma 9).



**Schéma 10 :** Greffage chimique d'un PEI quaternisé sur une surface PE [135].

Schéma 10 montre la modification du méthylcellulose [110] ou le poly(chlorure de (vinylbenzyl) ammonium) (PVBCA) chimiquement (groupements hydroxyle substitués par des groupements vinyliques pour la méthylcellulose ; groupements chlorures substitués par des groupements vinyliques pour le PVBCA) ont pu être immobilisés sur ce type de surface. L'avantage majeur de ce type de greffage est qu'il ne nécessite pas de traitement préalable de la surface [111].

### III.7.4 Mécanisme d'action des polymères fonctionnels

Le mécanisme d'action antibactérien des polymères fonctionnels n'est pas encore bien connu mais différentes hypothèses ont été proposées comme titre d'exemple le chitosane (Sudarshan, Chen et Rabea) :

1) Les charges positives du chitosane peuvent interagir avec la charge négative des membranes de la cellule bactérienne, ce qui induit la libération du matériel protéique et les autres constituants intracellulaires.

2) À faibles concentrations le chitosane polycationique se lie probablement à la surface des cellules chargées négativement causant ainsi leur agglomération, par contre à des concentrations élevées, le grand nombre de charges positives va donner une charge positive nette à la surface des bactéries pour les garder en suspension.

3) Le chitosane interagit avec la membrane des cellules pour altérer sa perméabilité entravant ainsi l'entrée de certains nutriments [136,137,138].

### **III.7.5 Mécanisme d'action des métaux**

Le mécanisme d'action rapporté par la littérature n'est toutefois que partiellement connu. Il semblerait que les ions métalliques comme l'argent désactivent les enzymes cellulaires et l'ADN des bactéries en se coordonnant aux groupes donneurs d'électrons tels que les thiols, les carboxylates, les amides, les imidazoles, les indoles et les hydroxyles. Ils inhiberaient alors la capacité de la bactérie à respirer et à se répliquer. En outre le traitement des cellules bactériennes par les ions cause des dommages importants sur leur membrane plasmique, caractérisés par la formation de trous, conduisant à une augmentation de la perméabilité et ainsi à la mort de la bactérie [139]. Une production d'espèces réactives d'oxygène, du peroxyde d'hydrogène, induite par la présence des ions qui entraîne l'inhibition des enzymes de la chaîne respiratoire a également été relevée [140].

# Chapitre IV

---

Copolymère Styrène/Divinylbenzène

---

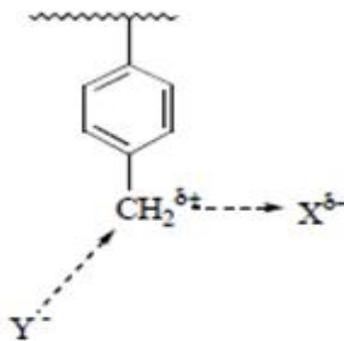
Chlorométhylé et ses Applications

---

## IV. Copolymère styrène / divinylbenzene chlorométhylé

### IV.1 Introduction

La majorité des polymères fonctionnels sont préparés à partir du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB, lui-même copolymérisé par le styrène et le divinylbenzène, Ils présentent l'avantage de disponibilité commercialement, régénération par simple filtration et une réutilisation des fonctions supportées, réduisant ainsi le coût des opérations. [141,142]. La présence des hétéroatomes des groupes fonctionnels qui sont reliés au squelette polymère par une seule faible liaison benzylique, qui a soumis à des ruptures indésirables lors des réactions, qui affectent la stabilité du polystyrène, les liaisons C-X sont relativement fragiles étant donné la stabilisation par résonance des charges partielles créées lors d'éventuelles ruptures, comme le montre la figure 10 [143,144].



**Figure 10** : Attaque nucléophile de l'atome d'halogène en position benzylique [143]

### IV.2 Particules de polystyrène

Depuis les années 90, les particules polymériques, connaissent un développement considérable tant en ce qui concerne leurs procédés de fabrication que leurs applications potentielles. Parmi elles, les particules polystyréniques qui occupent une place importante notamment dans les domaines biomédicaux, biotechnologiques et le domaine écologique.

En 1964 Moore a synthétisé la première fois les particules du polystyrène par copolymérisation du styrène (S) et du divinylbenzène (DVB) en suspension (huile/eau) [145].

### IV.3 Les procédés de synthèse du polystyrène chlorométhylé

Les procédés de polymérisation en suspension, en émulsion, en dispersion..., sont anciens [146], mais font toujours l'objet de nombreuses modifications visant à améliorer les

caractéristiques physiques des particules préparées (taille, porosité...). D'une manière générale, le procédé le plus utilisé concerne la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène dans des milieux dispersés est la polymérisation radicalaire.

#### **IV.3.1 Procédé en suspension**

Le monomère insoluble dans l'eau est dispersé en gouttelettes de 10  $\mu\text{m}$  à 5 mm par agitation rapide dans une phase aqueuse. En présence d'un amorceur soluble dans du styrène (en général le 2,2'-azobisisobutyronitrile « AIBN » ou le peroxyde de benzoyl) est introduit dans les gouttes de monomère. Le monomère en suspension est polymérisé par voie radicalaire à une température comprise ( $80^{\circ}\text{C}$ ~ $110^{\circ}\text{C}$ ). La polymérisation se déroule à l'intérieur même des gouttelettes de monomère assurant le rôle de micro-réacteur. L'existence d'environ 1% de divinylbenzène dans le styrène monomère provoquera la formation d'une couche dure imperméable aux solvants. Le divinylbenzène offre toutefois de nombreuses possibilités s'il est bien utilisé (environ 0,5%).

A la fin de la réaction, le copolymère PS-DVB se trouve sous forme de petits granules qu'on peut facilement laver et sécher. Néanmoins, la taille des particules est relativement élevée ( $> 20 \mu\text{m}$ ) et présente une large distribution en taille. De nombreux auteurs décrivent et/ou utilisent le procédé en suspension pour préparer des perles sphériques de polystyrène réticulé [147].

#### **IV.3.2 Procédé en émulsion**

Les monomères (styrène et divinylbenzène) très peu solubles dans l'eau, sont émulsionnés en présence de tensio-actifs tels que le laurate de potassium.

L'amorceur, est nécessairement soluble dans la phase aqueuse (persulfate de sodium), dans laquelle se déroule la polymérisation. Le milieu initial est, constitué principalement de micelles d'agent émulsifiant et de gouttelettes de monomères. On ajoute également des tampons, car ce procédé dépend beaucoup pour sa réussite de la valeur du pH. Les problèmes de transfert de chaleur sont négligeables, étant donné que la phase aqueuse joue un grand rôle dans la dispersion de la chaleur. Après précipitation, le produit est lavé pour éliminer les agents émulsionnants.

Ce procédé conduit essentiellement à l'obtention de particules de latex submicroniques, de distribution de taille très étroite et sphériques. Ces particules ont donc une taille trop faible, mais leur clarté et leur couleur sont quelque peu moins bonnes que celles des produits obtenus par polymérisation en masse [148].

### **IV.3.3 Procédé en dispersion**

Il a été utilisé pour obtenir des particules de polystyrène dans des milieux alcooliques, le milieu réactionnel est initialement homogène, le monomère et l'amorceur (en général l'AIBN) sont solubles dans le milieu. Le polymère formé précipite sous forme de particules en présence d'agents stabilisants (alcool polyvinylique, polyvinylpyrrolidone ...). Ce procédé de polymérisation par précipitation conduit à l'obtention de particules finales sphériques, monodisperses et de taille comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  à faible taux de DVB incorporé, l'élimination des traces de solvant est difficile et coûteuse et les polymères obtenus sont en pratique souvent utilisés sous forme de solutions pour les applications telles que les produits d'enduction et les produits d'imprégnation [149,150].

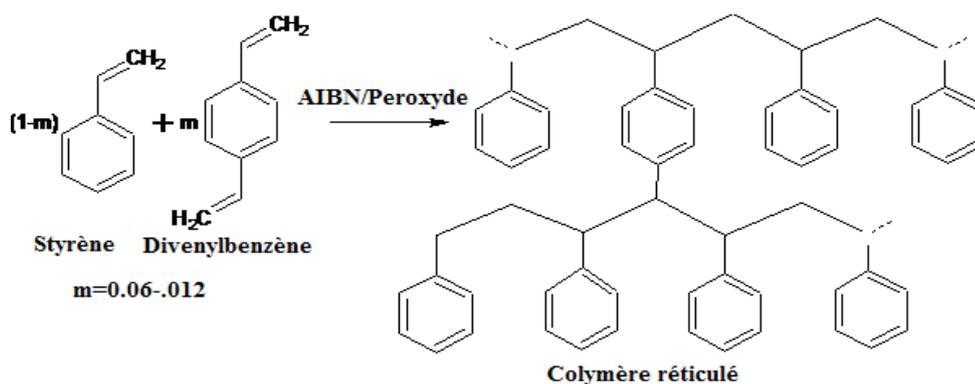
### **IV.3.4 Procédé en masse**

On peut le faire par des procédés discontinus et les procédés continus, pour les procédés discontinus, lors de la réaction le contrôle de température et l'élimination de la chaleur dégagée sont difficiles, la distribution du poids moléculaire très large, par contre les masses molaires moyennes sont généralement élevés.

La polymérisation par la technique en masse est réalisée dans une colonne dans de chaudières en acier inoxydable ou en aluminium dont le gradient de température est de 100 à 200°C, contient une solution de styrène, avec un rendement de 35%, au fond de la colonne le polymère fondu est récupéré, puis extrudé et granulé. L'amorçage de cette polymérisation se fait le plus souvent par voie thermique ou photochimique sous irradiation ultra-violet, permet d'obtenir un produit final doté de bonnes propriétés électriques [151].

## **IV.4 Synthèse du PS-DVB**

Ils sont issues de la copolymérisation du styrène et de divinylbenzène, la copolymérisation se fait par voie radicalaire en suspension et les initiateurs de radicaux sont, en général, l'AIBN ou les peroxydes de benzoyles. Le taux de réticulation de la résine est lié au pourcentage de divinylbenzène incorporé et varie de 6 à 12% (voir schéma 11) [152]. Les résines à base de styrènes ont principalement macro poreuse leur porosité plus grande est due à l'ajout d'un solvant inerte pendant la polymérisation permettant de créer des canaux artificiels, deux types de résines styréniques macro réticulée coexistent (échangeuses d'anions, échangeuse de cations) et diffèrent de part leur porosité, qui sont dépendais directement du taux de réticulation [153].



**Schéma 11** : Synthèse du copolymère styrène/divinylbenzène réticulé [152].

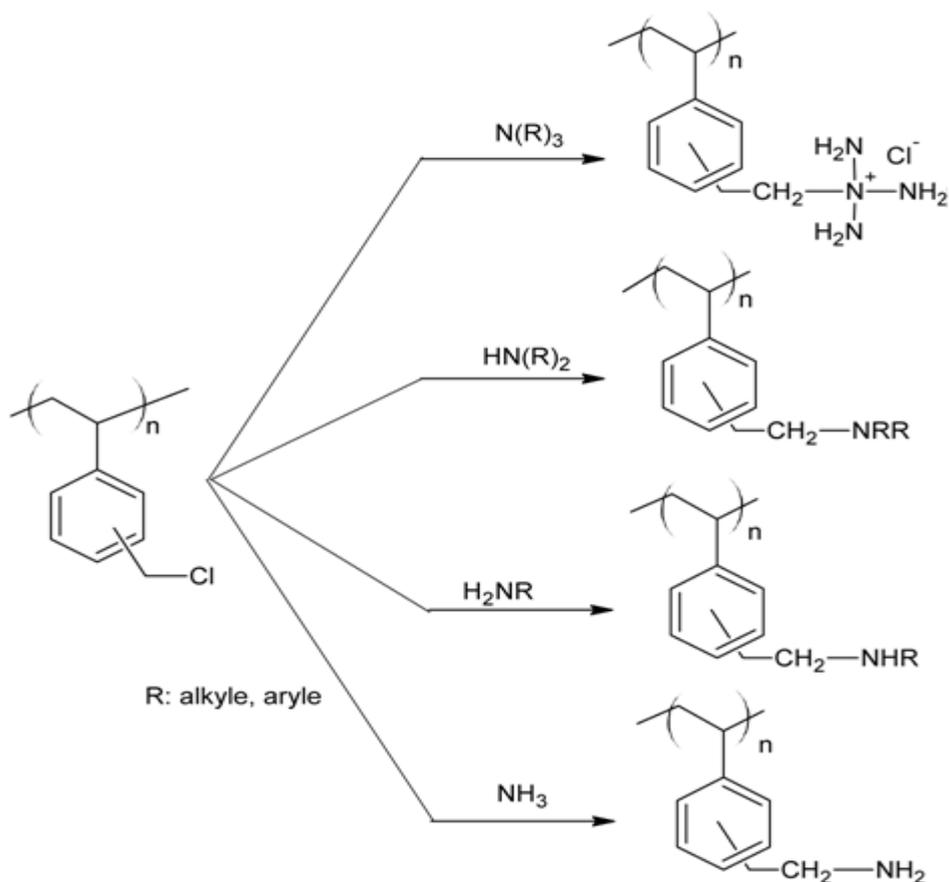
#### IV.5 Modification chimique des Poly(styrène/DVB) réticulé

Afin d'obtenir le squelette styrénique a peut modifier chimiquement, pour obtenir des copolymères fonctionnels soit par copolymérisation de monomères fonctionnels ou bien par modification chimique de copolymères, pour la modification chimique il existe : la chloration la sulfonation, la nitration et la bromation [154]

L'équipe de Sherrington [155] a constaté qu'il était préférable de choisir des réactions douces car les réactifs doivent avoir le temps de diffuser dans l'ensemble de la structure poreuse avant de réagir. De plus les réactifs, ainsi que les solvants, doivent être choisis de sorte qu'ils soient compatibles avec la matrice polymère afin de permettre une meilleure réactivité.

#### IV.6 Les applications du copolymère styrène/divinylbenzène réticulé

Cameron et ses collègues [156] ont copolymérisé le chlorométhylstyrène avec le styrène et le divinylbenzène. Le copolymère obtenu possède un grand nombre de fonctions Cl qui permet, à l'instar de la résine Merrifield [157], de nombreuses modifications chimiques et la possibilité d'obtenir un large panel de supports fonctionnels. On peut citer la réaction de cet copolymère par l'ammoniac a permis l'obtention de résines échangeuses d'anions dont la basicité est liée aux groupements " amino" qui les composent (Schéma 12).

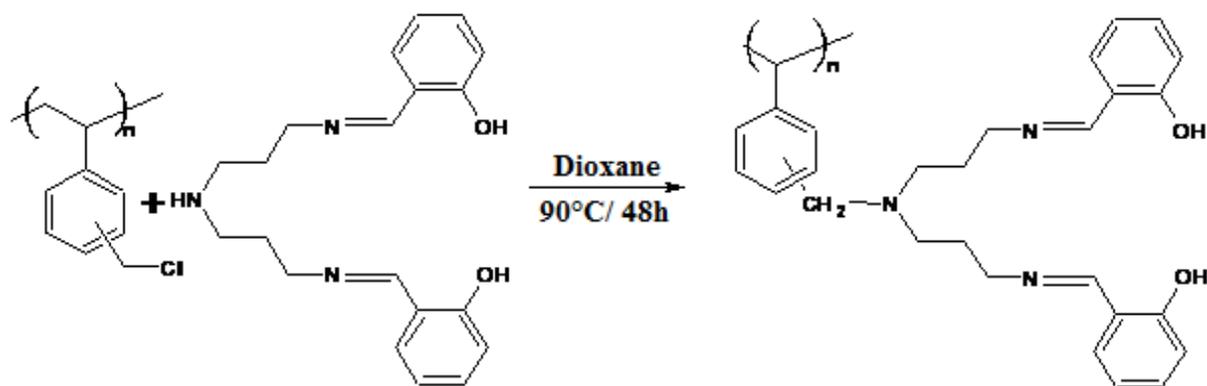


**Schéma 12** : Echangeurs d'anions polystyréniques [158].

Un grand nombre de chercheurs tente de trouver de nouveaux champs d'applications pour ces copolymères. L'un des domaines d'utilisation le plus convoité est la dépollution des déchets industriels riches en métaux lourds à l'environnement.

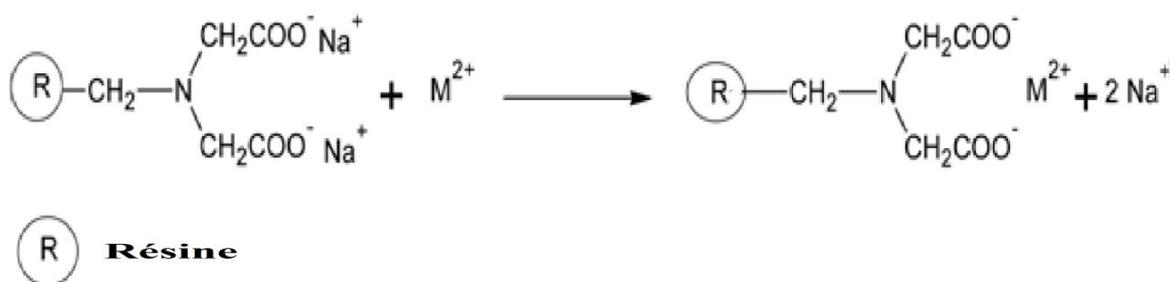
B. Bolto et son équipe [159] ont testé différentes résines styréniques anioniques. Il a montré que cet environnement était bénéfique et permettait d'éliminer les polluants organiques plus efficacement de plus.

Notre laboratoire a étudié la fonctionnalisation de ce copolymère par différentes fonctions diamine, dans l'utilisation des traitements des eaux usées contaminées par les métaux lourds (Schéma 13) [160].



**Schéma 13 :** Modification du polystyrène-réticulé par base de Schiff Base (salicylaldehyde-dipropylenetriamine) [160].

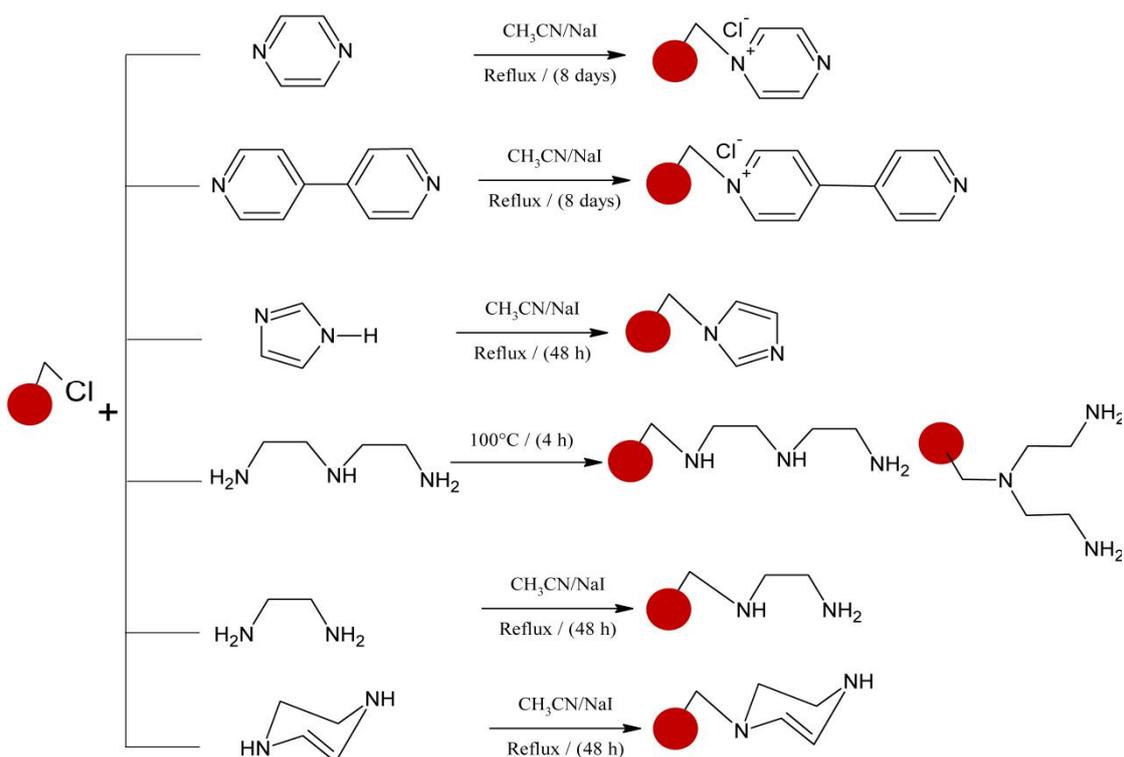
En 2008 Charef et al ont utilisé les résines Amberlite IRC-718 pour l'étude du chélation des métaux lourds et l'affinité vis-à-vis d'immunoglobuline G, le mécanisme est présenté au schéma 14 [161].



**Schéma 14 :** Échange d'ions entre les ions métalliques et les ions du sodium [161].

Dans le domaine de catalyse, en 2006 Gholm et ces collaborateurs [162] ont décrit de nombreuses réactions activées par des résines fonctionnelles, mais aussi les mécanismes d'action de ces résines et les conditions d'utilisation de celles-ci (Schéma 15).

Sherrington [159] a utilisé le sulfate de lauroyle ( $C_{12}H_{23}CO_2SO_3H$ ) dans le cyclohexane et le sulfate d'acétyle ( $CH_3CO_2SO_3H$ ) dans le 1,2 dichloroéthane, le copolymère obtenu avec le sulfate de lauroyle donne la meilleure fonctionnalisation, du fait d'une longue chaîne alkyle à caractère hydrophobe, Cette résine, connue sous le nom d'Amberlite IR120, Dowex HCRS, Duolite C20 ou Lewatit 5100, est la plus courante des résines échangeuse des cations.

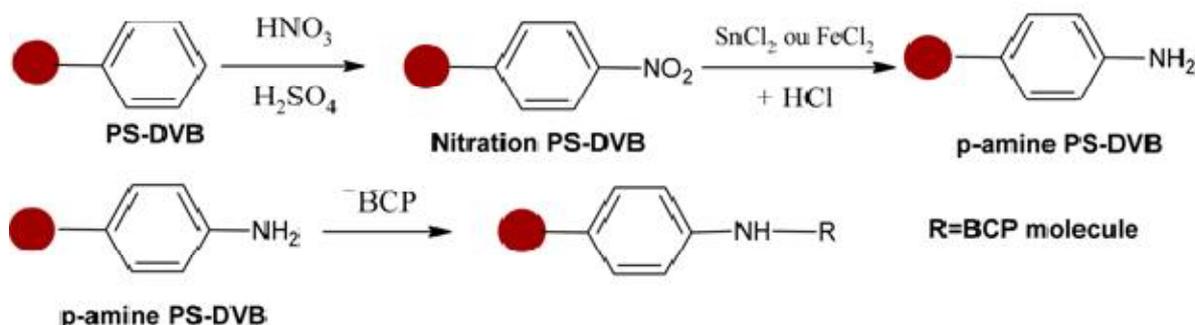


**Schéma 15 :** Fonctionnalisation du polystyrène-divinylbenzène-chlorométhylé [162].

Ils occupent un espace d'usages important. En 1999 Holderich utilise ces résines comme catalyseur acide. L'avantage de la catalyse acide solide par résines échangeuses de cations est notamment la réduction de la corrosion des équipements [163].

Largement utilisées dans le domaine d'élimination des métaux lourds en particulier requièrent l'attention de nombreux industriels, qu'ils doivent retirer totalement de leurs eaux usées.

On trouve l'utilisation de ces polymères dans la purification des protéines présentés au schéma 16, Mekhalif et ces collègues [164], ont modifié la résine copolymère styrène / divinylbenzène par l'introduction de la molécule (BCP), pour l'étude leur affinité avec l'albumine humaine (HSA).



**Schéma 16 :** Modification du copolymère styrène/divinylbenzène [164]

# Chapitre V

---

## Partie Expérimentale

---

## V. Partie Expérimentale

### V.1 Synthèses et caractérisations du polymère synthétisé

#### V.1.1 Produits et réactifs

Tous les produits chimiques utilisés sont de marques Sigma-Aldrich (Germany), le chlorométhylpolystyrène (polymère de Merrifield) réticulé avec 5.5% DVB; résine -Cl de la maille porous 16-50 mesh, du 5.5 mmol/g, Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol 98%, Acétylacetone 98%, éthanol, diméthylformamide (DMF), polymère fonctionnel (Résine 2), eau distillée, l'acétate de cuivre(II) monohydraté (98%), tétrahydrate d'acétate de nickel(II), acétate de zinc(II) dihydraté, et sulfate de manganèse(II) monohydraté, de l'acétate de sodium, l'acide acétique, milieux et bouillons de culture : Mueller Hinton (MH).

#### V.1.2 Souches Bactériennes

L'activité antibactérienne de la résine et ses complexes métalliques a été testée sur des souches bactériennes dont certaines (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923) provient de l'American Type Culture Collection (ATCC), tandis que les autres (*Escherichia coli* ATCC 19606) ont été fournis par le laboratoire de bactériologie du CHU de Sétif.

#### V.1.3 Méthodes de caractérisation

L'objectif principal est de développer de nouvelles surfaces d'un polymère fonctionnel obtenu par deux étapes, dans la première étape on a fixé l'acétylacetone sur le copolymère styrène/divinylbenzène chlorométhylé par une réaction d'élimination de l'HCl pour l'obtention de chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acétylacetone (Copolymère styrène/divinylbenzène chlorométhylé acétylacetone), la deuxième étape on ajoute l'Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol au polymère préparé durant la première étape.

##### V.1.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les fonctions chimiques des particules ont été montrées par spectroscopie infra-rouge transformée de Fourier à l'aide d'un appareil avec Nicolet Impact 400 ayant une gamme spectrale de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont des pastilles KBr contenant 1% en masse des particules concernées, avant de prendre le spectre chaque échantillon a été étuvé à 50°C.

### **V.1.3.2 Analyse élémentaire**

Des analyses élémentaires des éléments (C,H,N,S) ont été acquises avec un analyseur élémentaire de l'Euro EA3000 CHNS-O (Milian, Italie).

### **V.1.3.3 Microscope électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons rétro-diffusés utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0.01µm cette technique donne les informations sur la surface de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. La morphologie de l'échantillon de polymère/polymère fonctionnel a été observée avec un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30.

### **V.1.3.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrie**

L'analyse thermique permet de suivre l'évolution d'un matériau en fonction de la variation de la température, l'analyse thermogravimétrique mesure les variations de masse de l'échantillon par rapport à la référence avec l'élévation de température. Elle permet de déterminer précisément à quelle température la perte de masse se produit [165]. Des mesures ont été effectuées à un taux de chauffage de 10°C/min sous l'atmosphère sèche d'azote purgeant à un débit de 20 mL/min dans la température environnementale de 40-600°C avec un appareil de type TGA Q500 V20.13 build 39 (Hullhorst, Germany).

### **V.1.3.5 Spectrophotométrie d'absorption atomique**

Des données d'absorption atomique ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de Varian (Mulgrave, Victoria, Australie) Aa-250 modèle.

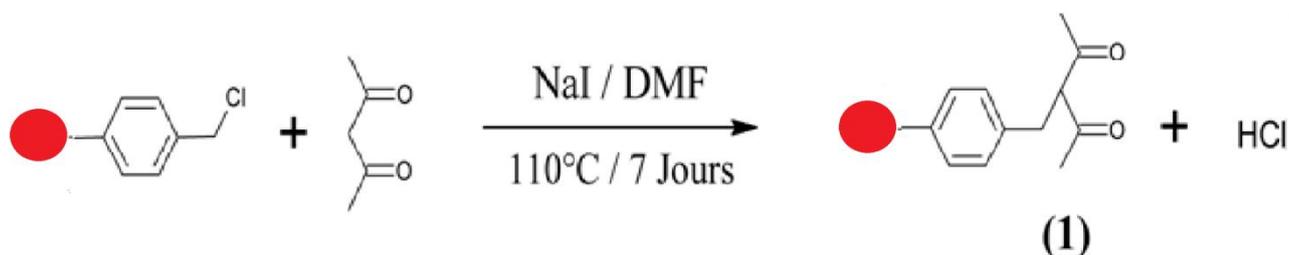
## **V.1.4 Synthèse du polymère fonctionnel**

### **V.1.4.1 Mode opératoire**

#### **A) Préparation du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acetylacétone (Résine 1)**

La résine 1 a été préparée selon une procédure décrite par Gholamhossein Grivani [166] avec une certaine modification. La procédure consiste à permettre le gonflement de (0.065mol, 10,0g) de chlorométhylpolystyrène pendant 3 h dans le DMF. L'acetylacétone (0.1954mol, 19,5g) et l'Iodure de sodium (NaI 0.15g) ont été ajoutés à la solution préparée.

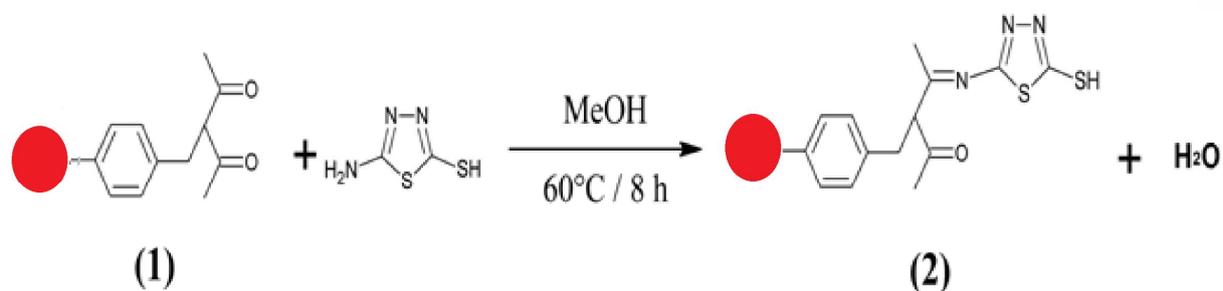
Le mélange a été agité à 110°C pendant 7 jours, la résine est filtrée et lavée avec l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acétylacetone, ensuite a été lavée avec une grande quantité de méthanol [166]. Après extraction au Soxhlet avec du méthanol pendant 24 h, la résine obtenue a été séchée puis pesée avec un rendement de 78%.



**Schéma 17:** Préparation du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acétylacetone (Résine 1)

### B) Fonctionnalisation de la Résine 1 par 5-amino-1,3,4- thiadiazole-2-thiol (Résine 2)

La fonctionnalisation du polystyrène acétylacetone par le 5-amino-1,3,4- thiadiazole-2-thiol (0.0369 mol, 8,0 g) a été réagi avec une solution de 5-amino-1,3,4- thiadiazole-2-thiol (0.0369 mol, 4.9 g) dans 80 mL de méthanol selon une procédure publiée par Ashok K. S et al. [167] avec légères modifications, 5-amino-1,3,4- thiadiazole-2-thiol est dissous dans 80 mL de méthanol, puis on ajoute à la solution de la résine 1 (chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acétylacetone) goutte à goutte pendant une heure et on met le mélange sous l'agitation à 70°C pendant 8 heures. La résine est lavée avec l'eau. Après extraction au Soxhlet avec le méthanol pendant 24h, la résine solide obtenue a été séché sous vide, avec un rendement de réaction est 73%, le mécanisme a montré dans le schéma 18.



**Schéma 18:** Préparation du polymère fonctionnel (Résine 2).

## V.2 Etude théorique par la méthode DFT

La modélisation moléculaire est une prédiction pour l'interprétation des résultats expérimentaux, Le DFT a exploité pour connaître des propriétés moléculaires du monomère (-4-[(5-mercapto-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)imino]-3-(4-vinylbenzyl)pentan-2-one) qui sont une relation avec la structure moléculaire.

Le DFT a exploité pour connaître et déterminer certaines propriétés moléculaires importantes comme les propriétés électroniques, la stabilité et la réactivité, qui sont une relation avec la structure moléculaire.

### V.2.1 Etude DFT

Tout développement technologique est basé sur la caractérisation des matériaux, elle nous a fait savoir les propriétés électroniques, structurales et magnétiques de toutes les matières qui seront utilisés dans l'industrie moderne et technologique [168].

La DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la densité), qui est la plus méthode utilisée dans les l'étude et les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique matériaux pour avoir des résultats très précis et fiables afin identifier les propriétés structurale, électronique et magnétiques de nos matériaux qui utilise le logiciel ViEN2K basé sur la théorie de La DFT. [169]. la fin des années 1920 Llewellyn Thomas et Enrico Fermi ont développé la méthode DFT, jusqu'a les années soixante Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham ont établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [170]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. [171,172].

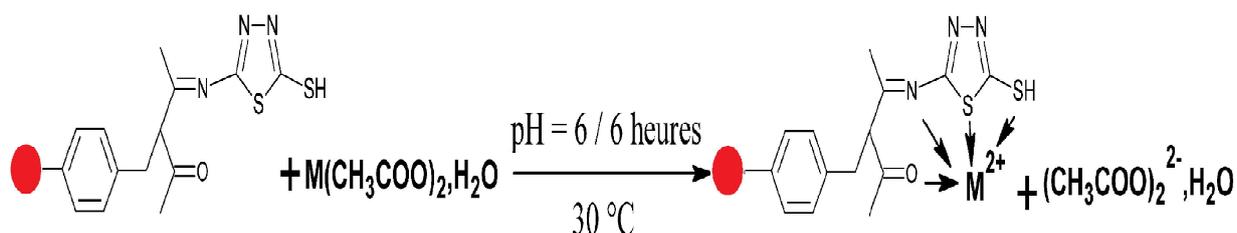
Avec la méthode de calcul DFT avec la base standard 6-31G (d, p) et la fonctionnelle B3LYP nous avons calculé les caractéristiques structurales et électroniques, puis on a discuté les propriétés structurales (longueur de liaison, les angles formés entre atomes), les propriétés vibrationnelles, les orbitales HOMO-LUMO et la réactivité chimique de ces molécules.

## V.3 Etude de l'adsorption des métaux divalents M(II) sur le polymère fonctionnel

### V.3.1 Adsorption des ions métalliques sur le polymère fonctionnel (Résine 2)

Les caractéristiques de l'adsorption de la résine 2 pour chaque ion métallique ont été

étudiés par une technique d'équilibre en batch [173]. 0,100 g des échantillons de résine sèche dans 25 mL de tampon de l'acétate de sodium / l'acide acétique et de force ionique de 0,20M (ou avec du perchlorate de sodium) sous l'agitation continue pendant 2h à s'équilibrer. On a ajouté 25 mL de solution d'ions métalliques contenant un total de 25 mg des ions de métal à la solution. Après avoir été agité pendant une période déterminée de temps à 25°C, le mélange est filtré, et la quantité d'ions métalliques résiduels dans le filtrat a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) en utilisant des solutions standard pour le calibrage (voir schéma 19).



**Schéma 19:** Complexation du polymère fonctionnel (Résine 2).

### V.3.2.1 Effet de temps d'incubation sur l'adsorption des ions métalliques

Pour étudier la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur le polymère fonctionnel à 25°C, un volume de 25ml de solution métallique à la concentration de 0.2M est mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 0.1g, avec un pH fixe de 7, et ce à des intervalles de temps allant de 0.8 à 24 heures.

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique de la solution est mesurée à fin de suivre l'évolution du temps.

### V.3.1.2 Effet de pH sur l'adsorption des ions métalliques

Pour l'optimisation du pH, une masse de polymère fonctionnel (résine 2) (0,1g) a été introduite dans un volume (25mL) d'acétate de sodium avec une solution métallique dont la quantité initiale des ions de  $M^{2+}$  est de 25 mg dissout dans 25mL. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH; 3, 4, 4.5, 5,5.5 ,6 et 7; pendant un temps d'équilibre équivalent à 6 h, sous une température de 25°C.

### V.3.1.3 L'effet de masse de résine sur l'absorption d'ions métalliques

L'effet de masse de résine 2 sur l'absorption d'ions métalliques a également été étudiée

en utilisant la même catégorie générale procédure en agitant une suspension de 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 à 1,0 g de polymère sec dans 25 mL de la solution tampon d'acétate de sodium pH 6,0 pendant 2h. Pour ce mélange, 25 mL de solution tampon contenant 25 mg d'ions métalliques ont été ajoutées. Le mélange est ensuite agité à 25°C pendant 6 h, filtré, et la quantité d'ions métalliques restant en solution a été déterminée par adsorption atomique AAS.

#### V.3.1.4 L'effet de concentration des ions métalliques

Pour chaque ion métallique, des solutions de concentration (15, 17.5, 20, 22.5, 25 mg) dans 25 mL d'eau distillée sont préparées, puis mises chacune en contact avec l'adsorbant (résine 2) à la concentration de 2 g/L pendant 6 heures à 25°C. A la fin d'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées par SAA.

#### V.3.1.5 L'effet de la température

L'effet de la température a été étudié de façon similaire dans des solutions tampons contenant 0,100 g de polymère sec et des quantités d'ions métalliques (25mg) dans 25mL d'eau distillée, à un temps de contact fixe de 6 h et pH de 6, avec une variation de température (15, 25, 35)°C. La quantité d'ions métalliques a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique.

### V.4 Activité antibactérienne

L'activité antibactérienne de la résine et ses complexes métalliques a été déterminée vis à vis de deux souches bactériennes, une souche à Gram Positif (*Staphylococcus Aureus Résistant à la Méthicilline*) (*SARM*), et une souche à Gram Négatif (*Escherichia coli*).

La technique utilisée pour ce test est celle décrite par Rummel et al, (1993) [174]. Il s'agit de la diffusion sur gélose dont le principe est la détermination de la sensibilité ou la résistance des souches bactériennes vis-à-vis des résines.

Cette méthode s'effectue par un dépôt des billes de la maille porous 16- 50 mesh de diamètre, sur une gélose préalablement coulée dans une boîte de Pétri etensemencée par 10UFC/ml du micro-organisme à tester.

Après incubation l'évaluation du pouvoir antibactérien de l'extrait se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition, qui se traduit par un halo clair autour de billes.

V.4.1 Préparation du bouillon nutritif Mueller Hinton

Mettre en suspension 38 g du milieu dans un litre d'eau distillée et bien mélanger, ensuite laisser reposer jusqu'à obtenir une suspension uniforme. Faire bouillir pendant 30 secondes ou deux minutes, puis stériliser à l'autoclave à 121°C pendant 15 min.

#### **V.4.3 Revivification des souches bactériennes**

La revivification des souches est une étape nécessaire avant leur utilisation car leur activité biologique est nulle. Donc, elle a pour but l'obtention d'une culture jeune et pure. Elle consiste à ensemencer en stérile la surface de la gélose nutritive préalablement coulée et solidifiée dans les boîtes de Pétri quelques colonies des souches conservées à 4°C (milieu gélose nutritif pour les bactéries).

Les boîtes de Pétri renfermant chacune une souche de bactérie sont incubées à 37°C pendant 24 h [175].

#### **V.4.4 Préparation de l'inoculum**

A partir des cultures jeunes préparées, on prélève quelques colonies des bactéries dans 5 ml d'eau physiologique stérile. On agite ensuite les tubes au vortex pendant quelques secondes. Puis, on réalise une lecture de la densité de chacune des suspensions bactériennes préparées à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 625 nm. Donc la densité optique obtenue doit être comprise entre 0,22 et 0,32 pour les bactéries, qui correspondent à une concentration de  $10^8$  germes /ml [176].

#### **V.4.5 Préparation des milieux de culture avec des suspensions bactériennes**

Cette étape consiste à liquéfier le milieu de culture Mueller-Hilton dans un bain marie, puis, on coule aseptiquement les milieux en surfusion dans des boîtes de Pétri à raison de 15mL par boîte. On laisse refroidir et solidifier sur la paillasse puis, on réalise l'ensemencement par écouvillonnage à l'aide d'un coton-tige stérile contenue des suspensions microbiennes et on verse en tournant la boîte comme le montre dans la figure 11.



**Figure 11:** Préparation de l'inoculum

#### **V.4.6 Dépôt de résines**

Une fois le milieu de culture qui contient les suspensions microbiennes est solidifié, on prélève aseptiquement à l'aide d'une pince stérile des différents concentrations de billes, puis on le dépose sur la gélose préalablement préparée.

#### **V.4.7 Incubation**

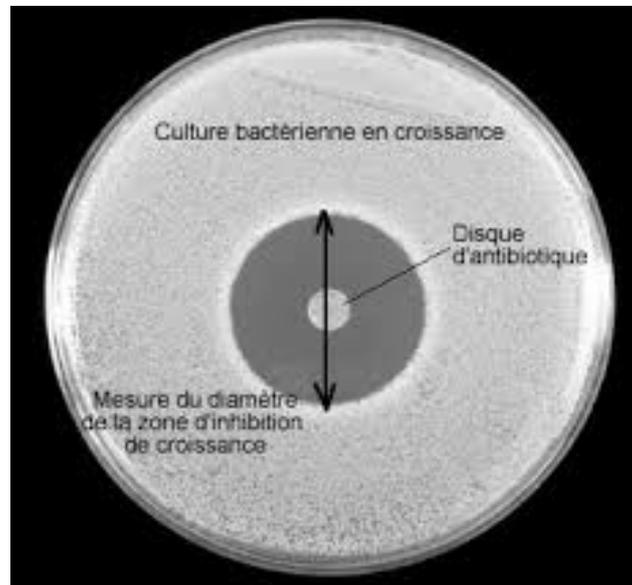
La figure 12 représente l'étape d'incubation des boîtes de Petrie dans l'étuve à 37°C pendant 24h pour les deux bactéries [175].



**Figure 12 :** Incubation

#### V.4.8 Lecture des résultats

La lecture des résultats se fait plusieurs fois par la mesure du diamètre des halos clairs autour des billes à l'aide d'une règle en millimètre comme illustré à la figure 13 [177].



**Figure 13** : Principe de la méthode de diffusion par disques.

# Chapitre VI

---

## Résultats et Discussions

---

## VI. Résultats et Discussions

### VI.1 Synthèse

#### VI.1.1 Synthèse du polymère fonctionnel

##### VI.1.1.1 Préparation du chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acetylacétone (Résine 1)

La résine 1 a été préparée par une réaction d'acétylacétone et le copolymère styrène / divinylbenzene chlorométhylé (schéma 17).

##### VI.1.1.2 Fonctionnalisation de la Résine 1 par 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (Résine 2)

La Résine 2 a été préparé par une réaction de la résine 1 avec le 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol qui a transformé l'un des groupes cétones de la résine 1 à groupes **thiol** et **imine** qui est un chélateur quadridenté (schéma 18).

#### VI.1.2 les propriétés physiques des produits synthétisés

D'après le tableau 6 l'aspect des produits obtenus varie entre la couleur grise et la couleur jaune foncé.

**Tableau 6 :** Aspects et couleurs des produits obtenus.

Produits	Chlorométhylpolystyrène réticulé (DVB)	Chlorométhylpolystyrène réticulé (DVB) acetylacétone (résine 1)	Le polymère fonctionnel (résine 2)
Aspect			
	Blanc	Gris	Jaune

## Le rendement

Par l'équation (I) on a calculés les rendements des réactions de la résine (1) et la résine (2)

$$R(\%) = \frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} * 100 \quad (1)$$

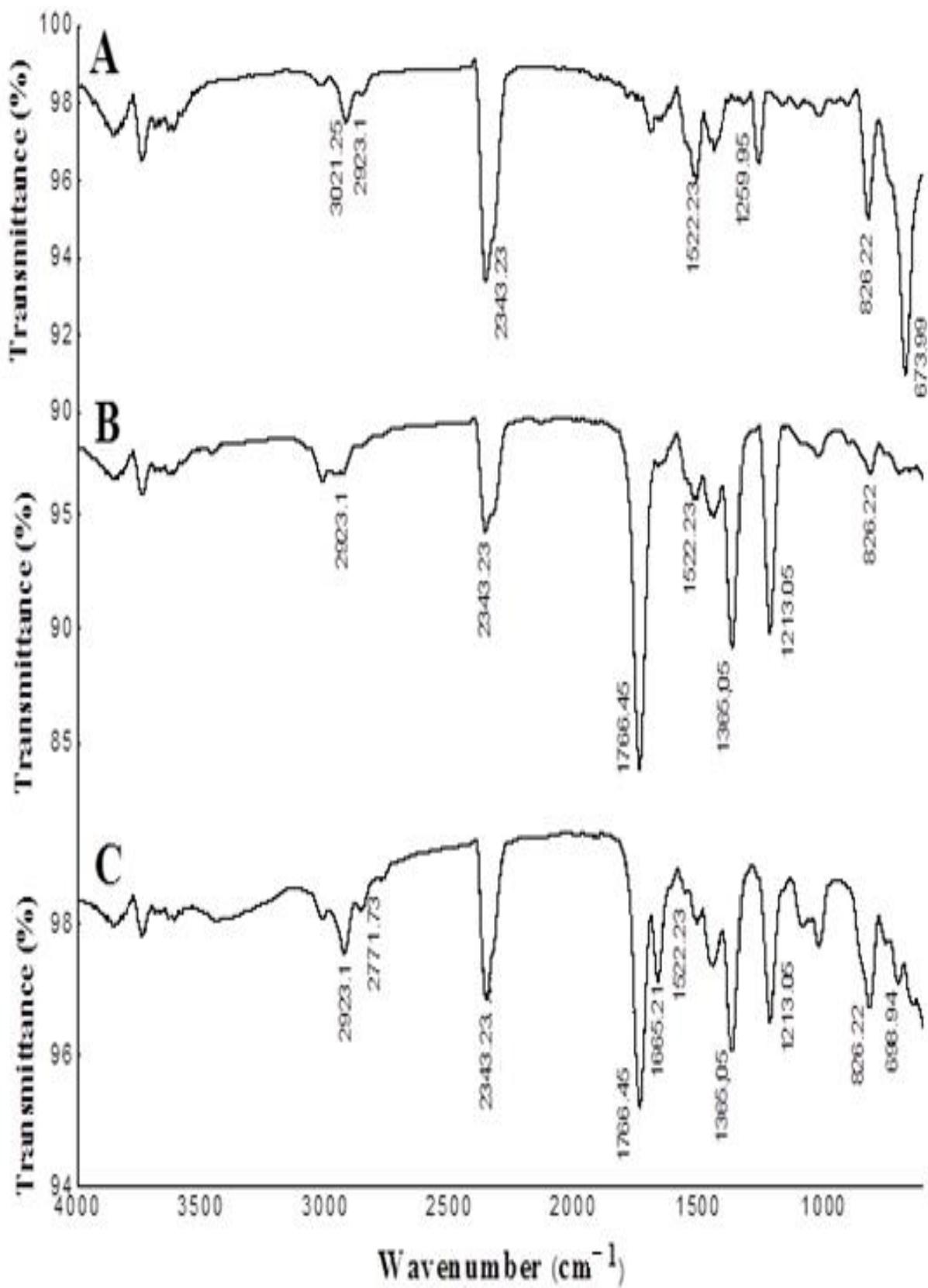
Les résultats ont montré que la première molécule (Chlorométhylpolystyrène réticulé (DVB) acetylacétone) est synthétisé avec un rendement allant à 78% par contre la deuxième molécule (résine 2) a un rendement de 73% (Tableau 7). L'aspect des produits obtenus varie entre la couleur grise et le jaune foncé.

**Tableau 7:** Propriétés générales des produits synthétisés.

composé	Rendement	Nom général de la structure (IUPAC)
Résine 1	78%	Chlorométhylpolystyrène réticulé divinylbenzène acetylacétone
Résine 2	73%	Polystyrène-supporté 4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one
monomère		-4-[(5-mercapto-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)imino]-3-(4-vinylbenzyl)pentan-2-one

### VI.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des chlorométhylpolystyrène réticulé DVB (A) et chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acetylacétone (résine 1) (B) et le polymère fonctionnel (résine 2) (C), ont été superposés dans la figure 14. Pour le spectre (B) il y a une apparition d'une bande de vibration d'élongation à 1766.45 cm<sup>-1</sup> correspond au groupe cétone (C=O), la confirmation de la réaction du -CH<sub>2</sub>Cl avec l'acétylacétone [178], apparaitre dans la présence des bandes du groupe chlorométhyle (CH<sub>2</sub>Cl) à 1259.95 cm<sup>-1</sup> et 673.99 cm<sup>-1</sup> dans le spectre (A) et leurs absence dans le spectre (B). D'autre part dans le spectre (C), les groupements thiol (S-H) est responsable de l'apparition de la bande d'inégale importance vers 2771.73 cm<sup>-1</sup>, alors que l'apparition de la bande d'absorption au voisinage de 1650 cm<sup>-1</sup> correspond au groupe (C=N), une autre bande d'absorption observée à environ 698.94 cm<sup>-1</sup> a été attribué à la vibration de (C-S-C) aromatiques [179]. Ceci, confirme que la structure du polymère synthétisé est compatible avec le spectre.



**Figure 14:** Spectres IR A) chlorométhylpolystyrène réticulé DVB, B) chlorométhylpolystyrène réticulé DVB acétylacétone (résine 1), C) le polymère fonctionnel (résine 2).

#### VI.1.4 Analyse élémentaire

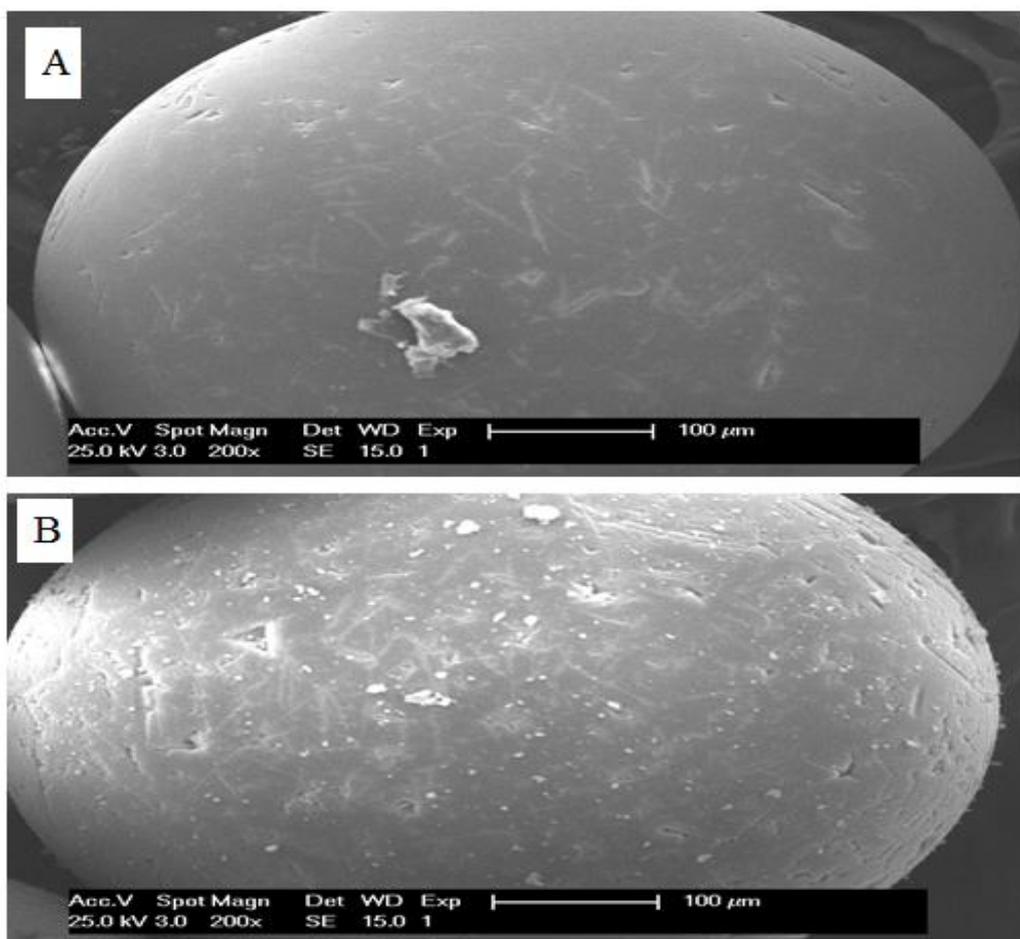
Cette analyse a été effectuée au niveau du laboratoire de chimie organique du département de chimie, université de Jordan. La masse minimale des échantillons est de 10mg pour réaliser deux mesures cohérentes. Les résultats (Tableau 8) montrent que les valeurs expérimentales obtenues pour les atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre s'avèrent en parfait accord avec les valeurs établies théoriquement avec une précision absolue et qu'ils ont confirmé d'établir les formules chimiques de polymère synthétisé.

**Tableau 8 :** Analyse élémentaire du polymère fonctionnel (résine 2).

	Analyse élémentaire			
	%C	%H	%N	%S
Valeur théorique	<i>58.00</i>	<i>5.13</i>	<i>12.68</i>	<i>19.33</i>
Valeur expérimentale	<i>57.52</i>	<i>5.01</i>	<i>11.73</i>	<i>16.83</i>

#### VI.1.5 Microscope électronique à balayage

Nous avons effectué des observations au MEB de ces mêmes billes aux clichés sont regroupés dans la figure 15. L'image **(A)** en haut correspond aux observations effectuées à la surface de bille de chlorométhylpolystyrène réticulé (DVB) et l'image **(B)** en bas aux observations de la bille polystyrène fonctionnel (Résine 2). Nous avons choisi de ne présenter que les clichés obtenus au même grossissement (100 $\mu$ m) pour faciliter la comparaison. Comme prévu, il existe une grande différence entre la surface des billes. La première a une surface lisse, mais la seconde a montré une certaine rugosité avec un changement de couleur, ces observations confirment donc que le greffage de base de Schiff sur les billes de copolymère styrène / divinylbenzène chlorométhylé a fonctionné.

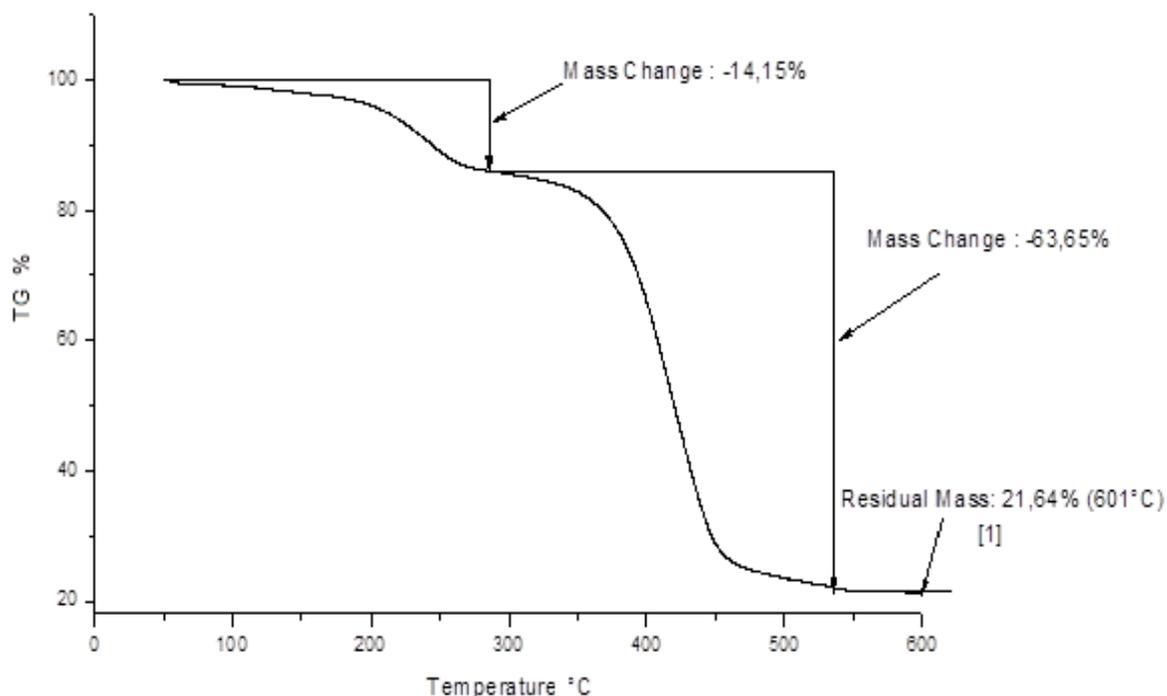


**Figure 15** : Photographie au MEB de bille de chlorométhylpolystyrène réticulé (DVB) (A) et polystyrène fonctionnel (Résine 2) (B).

### VI.1.6 La stabilité thermique du polymère

La stabilité thermique du polymère fonctionnel (résine 2) a été étudiée par ATG sous l'azote sec. Le rapport de stabilité thermique de la résine a été évalué en comparant la perte de poids dans la gamme de température 200-600°C. Le TGA thermogramme de la résine montré sur la figure 16.

La résine 2 affichée la dégradation en deux étapes, une perte lente de la masse de départ de 200°C à 380°C avec une perte de poids de 14% supplémentaires suivie d'une perte relativement plus rapide de masse entre 400°C et 500°C avec une perte de poids de 63% supplémentaires. La résine a été chauffée à 600°C le pourcentage de masse résiduelle restant était d'environ 21%. Ces résultats montrent que la prêle résine a une bonne stabilité thermique.



**Figure 16** : Thermogramme d'ATG du polymère fonctionnel (résine 2).

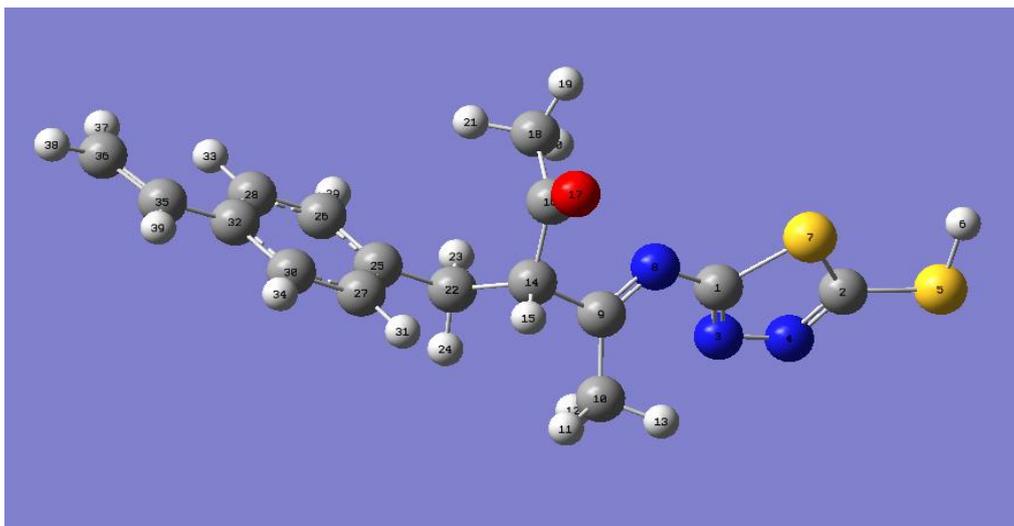
## VI.2 Etude théorique par la méthode DFT

### VI.2.1 Optimisation de la structure

La méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p), nous a permis de calculer les paramètres de la géométrie optimisée (longueurs des liaisons et angles). L'optimisation de la géométrie a été réalisée par la minimisation de l'énergie (La structure la plus stable). La structure moléculaire optimisée du monomère est présentée dans la figure 17. Les paramètres géométriques optimisés (longueur de liaison et angles de liaison) par DFT /B3LYP/6-31G (d,p) ainsi sont présentés dans le tableau 9 (distances en Å et angles en degrés).

**Tableau 9 :** Données de la structure géométrique optimisée de monomère de Schiff base par B3LYP/6-31G (d, p).

Liaison	Longueur(Å)	Liaison	Angle (°)
R(1,3)	1.3096	A(3,1,7)	113.1834
R(1,7)	1.7699	A(3,1,8)	128.1253
R(1,8)	1.3758	A(7,1,8)	118.4472
R(2,4)	1.3047	A(4,2,5)	120.3097
R(2,5)	1.7668	A(4,2,7)	114.1684
R(2,7)	1.7535	A(5,2,7)	125.4641
R(3,4)	1.3656	A(1,3,4)	113.5241
R(5,6)	1.3478	A(2,4,3)	113.1738
R(8,9)	1.2888	A(2,5,6)	96.014
R(9,10)	1.5088	A(1,7,2)	85.9439
R(9,14)	1.5225	A(1,8,9)	123.3747
R(10,11)	1.0932	A(8,9,10)	125.8654
R(10,12)	1.0956	A(8,9,14)	117.4487
R(10,13)	1.0925	A(10,9,14)	116.6842
R(14,15)	1.097	A(9,10,11)	110.796
R(14,16)	1.542	A(9,10,12)	110.3582
R(14,22)	1.5568	A(9,10,13)	111.041
R(16,17)	1.2181	A(11,10,12)	108.5269
R(16,18)	1.512	A(11,10,13)	109.8927
R(18,19)	1.0912	A(12,10,13)	106.0905
R(18,20)	1.093	A(9,14,15)	106.3889
R(18,21)	1.0968	A(9,14,16)	111.873
R(22,23)	1.0954	A(9,14,22)	110.1421
R(22,24)	1.0973	A(15,14,16)	105.0111
R(22,25)	1.518	A(15,14,22)	108.5655
R(25,26)	1.4045	A(16,14,22)	114.3743
R(25,27)	1.4014	A(14,16,17)	118.7388
R(26,28)	1.3925	A(14,16,18)	119.4602
R(26,29)	1.0876	A(17,16,18)	121.7857
R(27,30)	1.3943	A(16,18,19)	109.1221
R(27,31)	1.0866	A(16,18,20)	111.322
R(28,32)	1.4066	A(16,18,21)	109.1871
R(28,33)	1.0855	A(19,18,20)	110.1667
R(30,32)	1.406	A(19,18,21)	108.6985
R(30,34)	1.087	A(20,18,21)	108.2966
R(32,35)	1.4729	A(14,22,23)	109.204
R(35,36)	1.3414	A(14,22,24)	107.8571
R(35,39)	1.0895	A(14,22,25)	115.1125
R(36,37)	1.0862	A(23,22,24)	106.0518
R(36,38)	1.085	A(23,22,25)	109.3633



**Figure 17:** Structure optimisée du monomère.

Après optimisation de la géométrie moléculaire, nous avons fait une étude comparative des quelques longueurs des liaisons et quelques angles. Il est à noter que :

Les liaisons :  $R(28-33) = R(36-38)$

$R(18-21) = R(22-24)$

$R(10-11) = R(10-13)$ .

Les longueurs des liaisons C-H sont estimées à  $1.0855\text{Å} - 1.0968\text{Å}$ .

Les longueurs de liaison N=C dans le cycle sont jugées  $1.3047\text{Å} - 1.3096\text{Å}$  par contre N=C hors cycle est estimée  $1.3758\text{Å}$ .

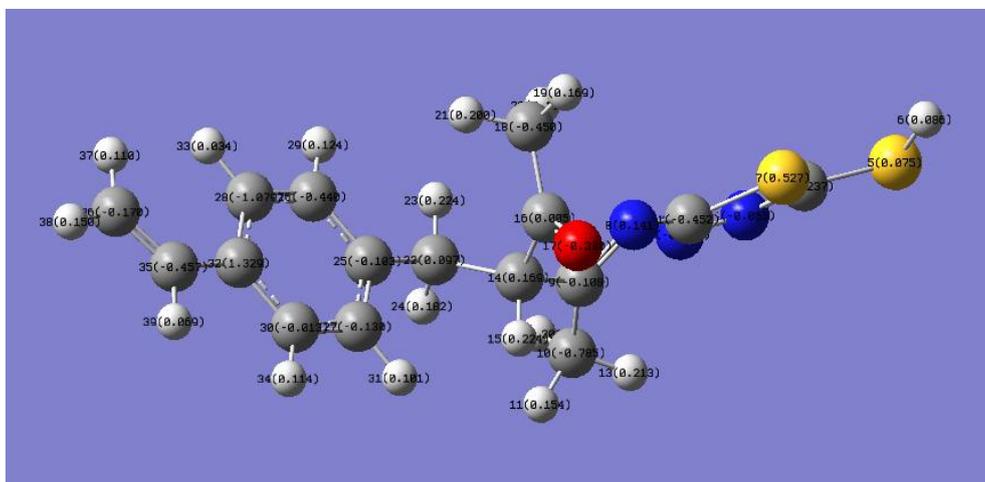
La longueur de la liaison C=O présente  $1.2181\text{Å}$ .

Les angles  $A(17,16,14)$  et  $A(14,9,8)$  sont jugées  $118.7388^\circ$  et  $117.4480^\circ$  respectivement.

L'angle  $A(14,16,7) = 121.78^\circ$  par contre  $A(10,9,8) = 125.86^\circ$  se plie un peu.

## VI.2.2 Analyse des Charges Mulliken

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le tableau 10, à partir des calculs menés au moyen des méthodes de chimie numérique, on peut déduire une estimation des charges atomiques partielles.



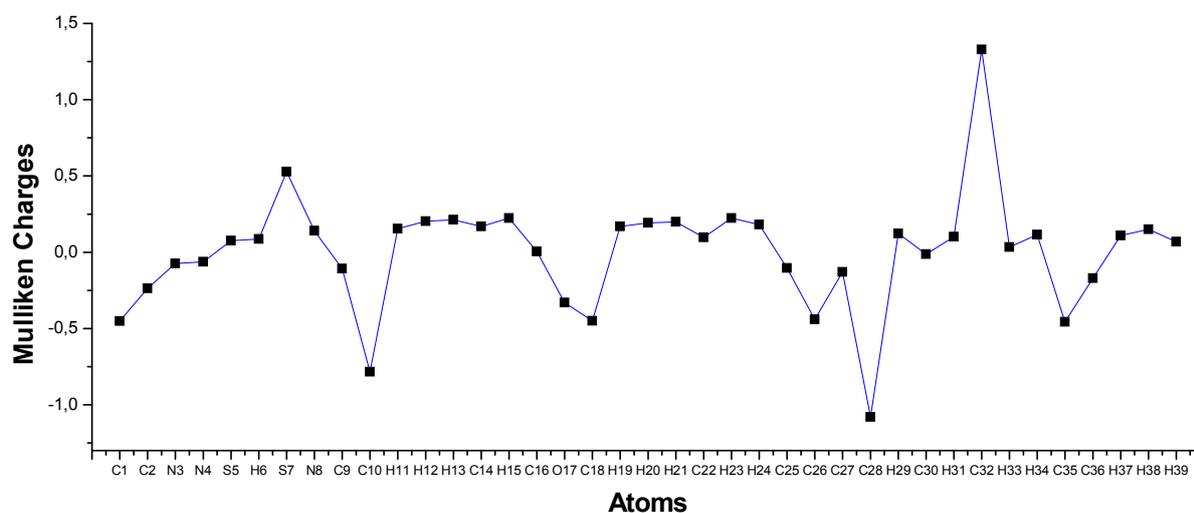
**Figure 18** : Les distributions des charges atomiques de Mulliken du monomère

**Tableau 10** : Charges atomiques de Mulliken calculées par B3LYP/6-31G (d,p) pour le monomère.

Atome	Charge	Atome	Charge
C1	-0.451695	H21	0.199553
C2	-0.23737	C22	0.097038
N3	-0.07327	H23	0.224062
N4	-0.063487	H24	0.182136
S5	0.075473	C25	-0.103254
H6	0.08598	C26	-0.439818
S7	0.527469	C27	-0.130029
N8	0.14061	C28	-1.079462
C9	-0.108427	H29	0.123568
C10	-0.784535	C30	-0.013339
H11	0.154182	H31	0.101129
H12	0.203199	C32	1.328837
H13	0.212793	H33	0.034059
C14	0.169307	H34	0.114369
H15	0.224187	C35	-0.457173
C16	0.004774	C36	-0.170057
O17	-0.329918	H37	0.109583
C18	-0.450264	H38	0.149855
H19	0.168818	H39	0.069092
H20	0.192028		

En raison de l'effet des charges atomiques qui a une affectation sur le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire, la structure électronique et d'autres propriétés des systèmes moléculaires [180], pour cette raison on a fait l'étude de la charge Mulliken. La charge atomique a été utilisée pour décrire l'électronégativité et le transfert de charge dans des réactions chimiques [181].

La méthode B3LYP/(d, p) a été exploitée pour déterminer et calculer les natures des charges atomiques Mulliken (Tableau 10). La présence d'une charge positive importante sur l'atome H et une charge négative sur atome O et N peut suggérer la formation d'interactions intermoléculaires dans des formes solides [182]. L'oxygène a une valeur négative maximale de charge (-0.329918) dans le groupe C=O. La charge sur S7 dans le groupement fonctionnel à l'ampleur maximale de (+0.08598) parmi les atomes (O, N, S) présents dans la base de Schiff. Par contre les atomes C14, C22 et C32 présentent une charge positive tandis que les autres atomes de carbone présentent des charges négatives. La figure 19 représente la distribution des charges atomiques Mulliken pour chaque molécule.



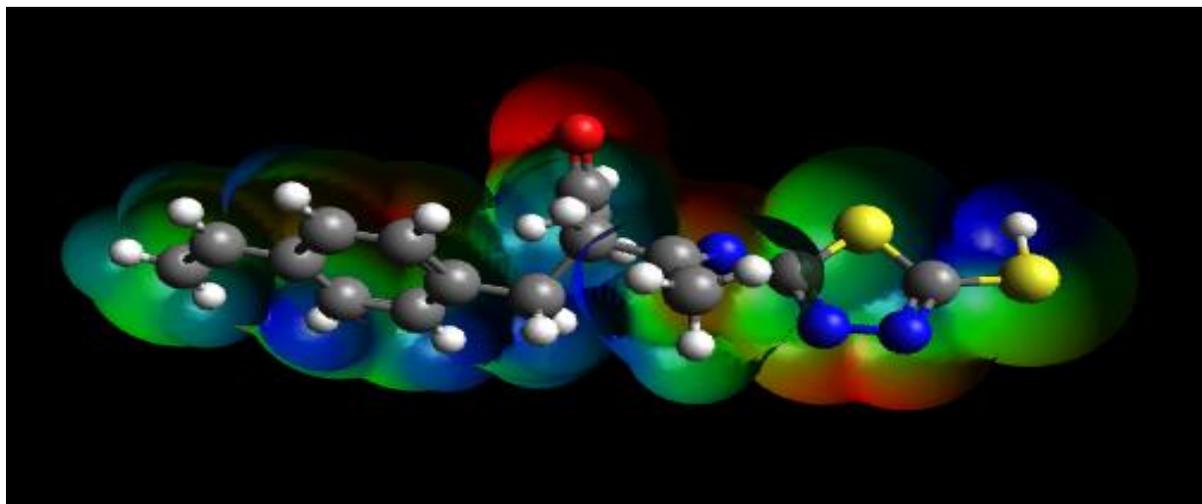
**Figure 19** : Distribution des charges atomiques de Mulliken calculées par B3LYP/6-31G(d,p) pour le monomère.

### VI.2.3 Le Potentiel Electrostatique Moléculaire (PEM)

Les surfaces de **Potentiel Electrostatique Moléculaire** illustrent les distributions de charge de la molécule en trois dimensions. Cette carte nous permet de visualiser les

différentes régions chargées. La connaissance de la répartition de charge peut être utilisée pour déterminer la nature des liaisons chimiques.

Les PEM du molécule étudiée est calculé par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p) comme le montre la figure 20.



**Figure 20** : Potentiel Electrostatique Moléculaire de monomère

Le potentiel électrostatique négatif (couleur rouge) correspond à une attraction du proton par la densité d'électrons concentré dans la molécule le potentiel électrostatique.

Le potentiel électrostatique positif (couleur bleu) correspond à une répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions où la densité d'électrons de faible existe.

Les régions bleues indiquent que la différence de l'électronégativité n'est pas très grande [183]. Les régions de potentiel intermédiaire, jaune et vert, et les plus petites régions sont des indicateurs clés d'une électronégativité plus petite. La carte de la MEP montre que les potentiels négatifs sont présentés aux atomes électronégatifs d'oxygène et d'azote (le potentiel électrostatique négatif maximal est observé sur l'atome O), alors que les potentiels positifs sont présents à des atomes d'hydrogène.

#### **VI.2.4 Les orbitales moléculaires**

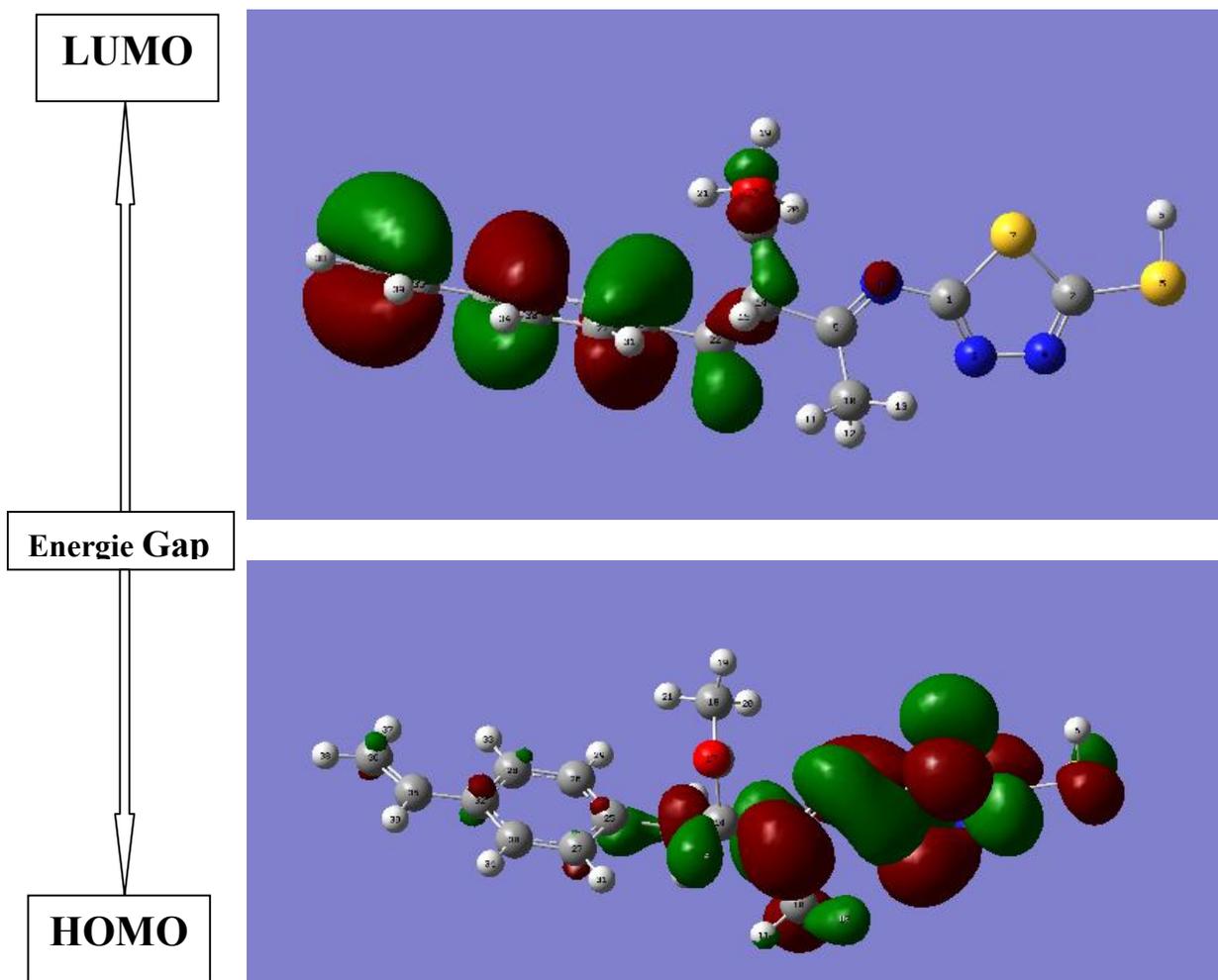
L'analyse de la fonction d'onde indique que l'absorption d'électrons correspond à la transition entre l'état fondamental et l'état excité, la distribution des donneurs d'électrons dans l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et l'accepteur d'électrons dans l'orbitale moléculaire la moins occupée (LUMO). Figure 21 illustre l'énergie moléculaire, LUMO représente la capacité de gagner un électron, alors L'HOMO représente une capacité à perdre

un électron. L'énergie de l'HOMO est directement proportionnelle au potentiel d'ionisation et l'énergie de l'LUMO est directement proportionnelle à l'affinité électronique [184].

La différence d'énergie d'orbital entre la HOMO et LUMO est appelé *écart HOMO-LUMO*. L'énergie de l'HOMO élevée correspond à une molécule plus réactive avec les électrophiles dans les réactions, basse énergie de l'LUMO est réactive avec des nucléophiles [182,183].

Selon la théorie des orbitales moléculaires, une énergie HOMO élevée d'une molécule de réactif et une énergie basse de LUMO d'un autre réactif sont avantageux pour la réaction entre les deux molécules, parce que les transferts d'électrons sont plus facile de la HOMO d'un réactif à la LUMO de l'autre dans l'interaction orbitale [185]. Les HOMO, LUMO et l'écart d'énergie (**HOMO-LUMO**) du monomère dans la DFT avec la base 6-31G (d,p) ont été calculé. L'écart d'énergie **HOMO-LUMO** révèle que l'écart de l'énergie reflète l'activité chimique de la molécule.

Les représentations des orbitales moléculaires pour la structure optimisée de monomère est illustrée dans la figure 21. Une plus grande Energie HOMO étaient avec -0.2363eV. D'autre part, la plus petite l'énergie LUMO, indique la plus grande affinité pour les électrons, représente -0.0789eV. L'HOMO est principalement délocalisé sur le N et S sur le noyau aromatique. Les plus grandes contributions à HOMO étaient parmi les atomes en C1-C2, N et S dans le noyau aromatique contenant le groupe N3H, N4H, N8H, S5H, S8H. Il est clair que la plus grande contribution à HOMO est les atomes de azote et soufre du groupe sulfure et amine.



**Figure 21** : Orbitales moléculaire de monomère.

### VI.2.5 Indices de réactivité

La Dureté chimique mesure la résistance au changement dans le transfert de la distribution ou de la charge électronique. Sur la base des orbitales moléculaires frontières. La dureté globale ( $\eta$ ) peut être calculée à partir des énergies des orbitales frontières  $E_{LUMO}$  et  $E_{HOMO}$ . Plus l'écart de l'énergie (**HOMO-LUMO**) est important, la molécule est moins réactive, donc plus stable [186, 187].

$$\eta = 1/2 (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (1)$$

L'indice  $\sigma$  porte une relation inverse avec l'indice de dureté globale ( $\sigma = 1/2\eta$ ), est une fonction de l'écart d'énergie LUMO / HOMO. L'indice peut être utilisé pour leur prédiction de la réactivité, s'il y a l'écart (**LUMO-HOMO**) plus petit, la molécule considérée comme plus douce, et présente un caractère moins aromatique, par rapport aux molécules ayant un écart plus grand [188].

$$\sigma = 1/2\eta \quad (2)$$

Les résultats de dureté chimique calculée (0.1574eV) et l'indice de dureté globale (6.353240152eV) pour notre composés, indique leur stabilité et dureté.

### VI.2.6 Potentiel d'ionisation Vertical (VIP) et l'Affinité Electronique Verticale (VEA)

Le potentiel d'ionisation est défini comme étant l'énergie à apporter pour éjecter un des électrons d'une molécule, par contre l'affinité électronique est définie comme étant l'énergie à apporter pour former un anion à partir d'un atome et d'un électron. Dans notre étude, le potentiel d'ionisation est (VIP = 0.2363eV) et l'affinité électronique est (VEA = 0.0789eV).

Selon l'approximation de Janak [189]. On observe que le potentiel d'ionisation verticale (VIP  $\approx$  -E<sub>HOMO</sub>) et l'affinité électronique verticale (VEA  $\approx$  -E<sub>LUMO</sub>), comme indiqué dans le tableau 11, qui indique clairement que le monomère est très stable.

### VI.2.7 Potentiel chimique électronique

Le Potentiel chimique électronique représente la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons [190], et déterminée en utilisant l'équation (3)

$$\mu = 1/2 (E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (3)$$

Plus le potentiel chimique électronique est grand et plus la molécule est réactive et moins stable.

$$\mu = (-0.1576 \text{ eV})$$

**Tableau 11 :** Energies d'HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO/LUMO) et propriétés moléculaires du monomère (eV).

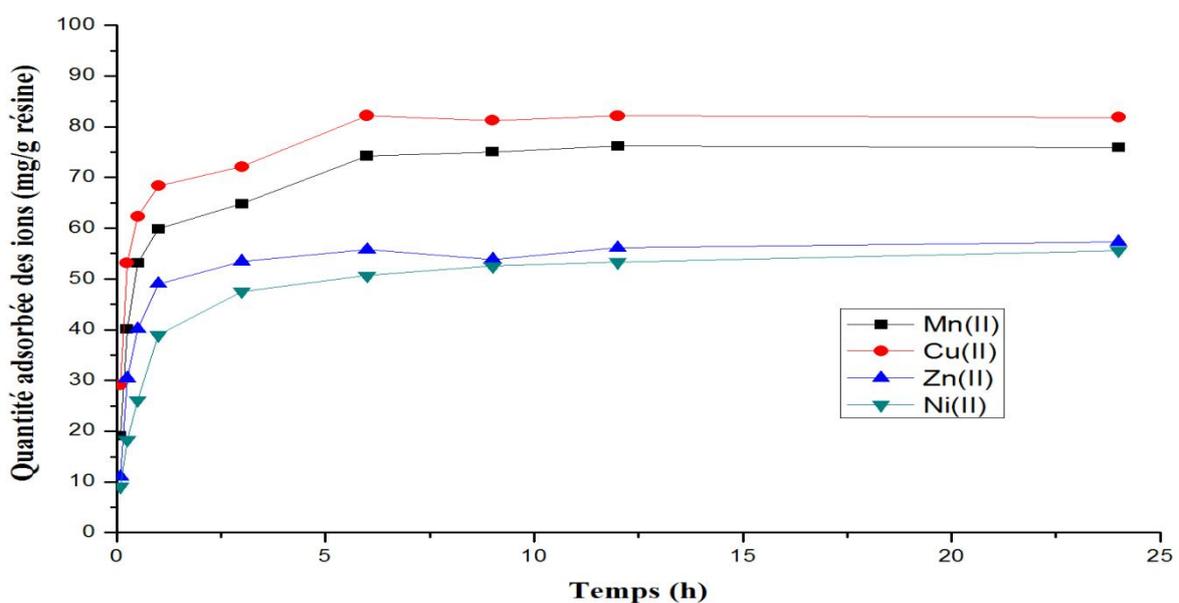
B3LYP/6-31G(d,p)	
Energie Moléculaire (eV)	Monomère
E <sub>LUMO</sub>	-0.0789
E <sub>HOMO</sub>	-0.2363
Ecart Energétique ( $\Delta$ )	0.1574
Potentiel d'ionisation (I)	0.2363
Affinité Electronique (A)	0.0789
Dureté globale ( $\eta$ )	0.0787
Douceur global ( $\sigma$ )	6.353240152
Potentiel Chimique ( $\mu$ )	-0.1576
Electronégativité ( $\chi$ )	0.1576

$$A = -E_{LUMO}, I = -E_{HOMO}, \eta = 1/2(E_{LUMO} - E_{HOMO}), \mu = 1/2(E_{HOMO} + E_{LUMO}), \sigma = 1/2\eta$$

## VI.3 Adsorption des métaux lourds

### VI.3.1 Taux d'adsorption des ions métalliques en fonction du temps de contact

La technique en batch a été utilisée pour l'étude de l'adsorption de divers ions métalliques divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur la résine 2 à pH fixe de 6.0. Les résultats montrent que pendant les 30 premières minutes, plus de 60-70% des ions métalliques sont prises par les polymères. Le taux d'adsorption est régi par plusieurs facteurs tels que la nature des groupements fonctionnels actifs et des unités de répétition, les propriétés structurales du polymère (porosité, surface, la taille et la masse molaire), la concentration des ions métalliques, la quantité de polymère utilisé, et la concentration d'autres ions qui peuvent entrer en compétition avec l'ion métallique d'intérêt [191]. Figure 22 a également révélé que l'absorption d'ions métalliques suit l'ordre:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Cette différence dans les capacités observée entre les métaux adsorbés par le polymère synthétisé peut être expliquée par l'effet stérique négatif sur la coordination avec le groupe fonctionnel du polymère [192] et peut également être attribuée à une combinaison d'autres facteurs, dont les constantes de stabilité métal-ligand, les rayons ioniques du métal [193]. En outre, la variation du temps de contact a montré un maximum des capacités de charge des ions métalliques différents pour le polymère de 82, 76, 55, et 53 mg/g de résine pour Cu(II), Mn(II), Zn(II), et Ni(II) respectivement. Il s'agit des quantités relativement importantes et indiquer que ce polymère peut être utilisé efficacement pour éliminer les ions de métaux lourds dans l'environnement aquatique.



**Figure 22 :** Taux d'adsorption des ions métallique sur le polymère fonctionnel (résine 2) en fonction du temps de contact.

### VI.3.2 Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques par les polymères

Sous agitation continue pour un temps de contact fixe de 6 h à 25°C et à une force ionique de 0,20 M. la valeur du pH a été varié (3, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6. 7) pour étudier l'effet de ce dernier sur l'adsorption des ions métalliques, Les résultats présentés dans la figure 23, et montrent que l'adsorption d'ions métalliques a augmenté proportionnellement avec l'augmentation du pH du milieu et s'approcha d'un état stable à environ pH 6.0

Ce comportement pourrait s'expliquer par la nature du groupe de chélation de la résine et le degré de protonation influencé de manière critique sur la capacité d'adsorption les ions métalliques. Les ions métalliques divalents participés favorablement vers sites donneurs par rapport aux ions d'hydrogène, en accord avec des travaux récents [193]. En outre, les ions métalliques ont été coordonnés avec le polymère à travers les oxygènes, l'azote et le soufre des groupes fonctionnels [194].

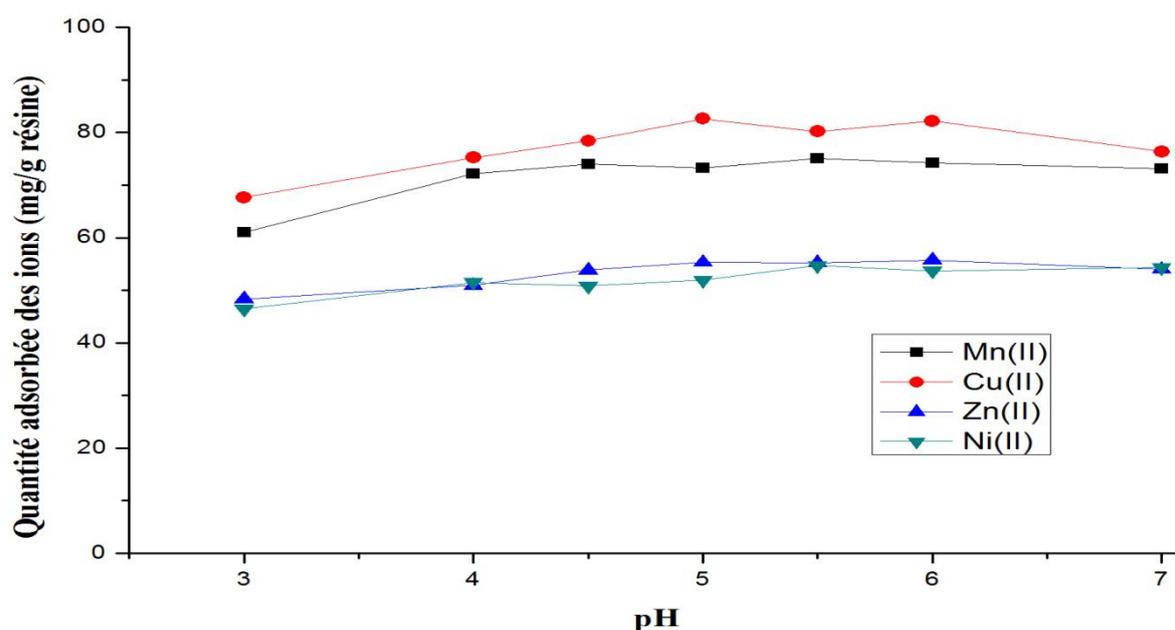
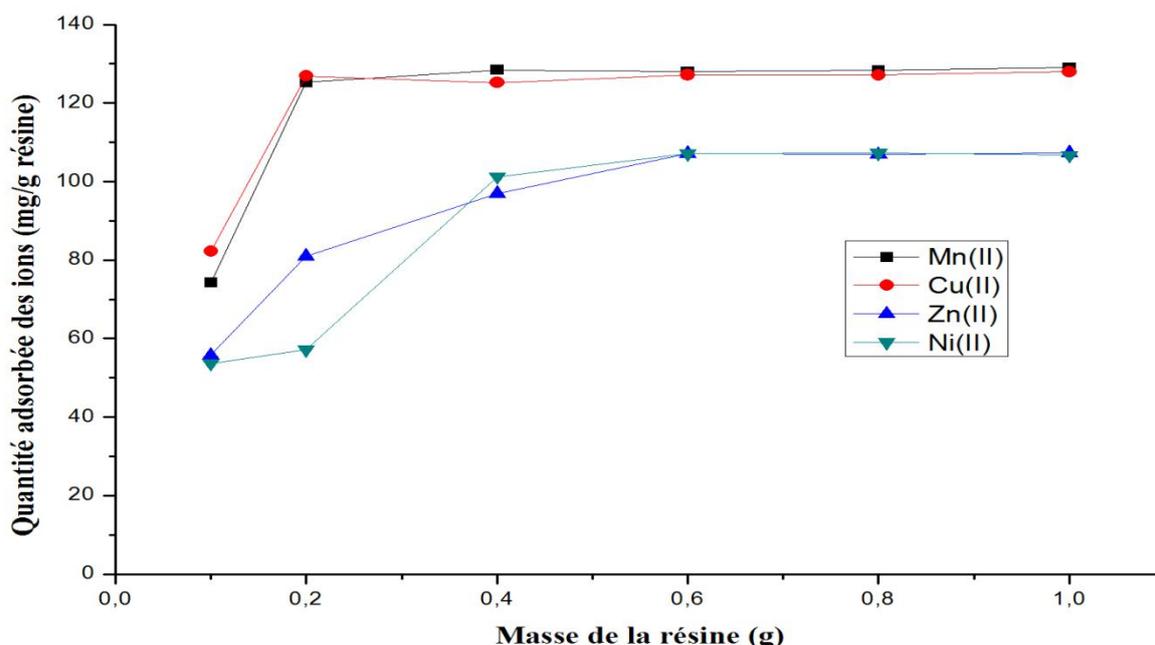


Figure 23 : Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques

### VI.3.3 Effet de la masse de polymère sur l'adsorption les ions métalliques

L'effet de la concentration du polymère chélateurs sur l'adsorption d'ions métalliques a été étudié par la technique d'équilibration en batch suspendant des différents masses (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ou 1.0 g) de la matière sèche de polymère fonctionnel (résine 2) dans 25 mL de la solution tampon d'acétate à pH 6,0 pendant 2 heures. Ensuite, 25 mL de solution tampon contenant 25 mg d'ions métalliques a été ajouté à température ambiante sous agitation continue pendant 6 heures. (Figure 24).

La capacité d'adsorption augmente pour les premières valeurs de la concentration initiale pour (Cu(II)=92, Mn(II)=74, Zn(II)=56, Ni(II)=53 mg/g de résine). Ce résultat peut être interprété par l'augmentation des sites adsorbants de la résine (groupements fonctionnels) jusqu'à (Cu(II)=118, Mn(II)=130, Zn(II)=105, Ni(II)=105 mg/g de résine). Il y a une stabilité d'adsorptions des ions métallique et ça revient à la diminution des concentrations des ions métalliques.

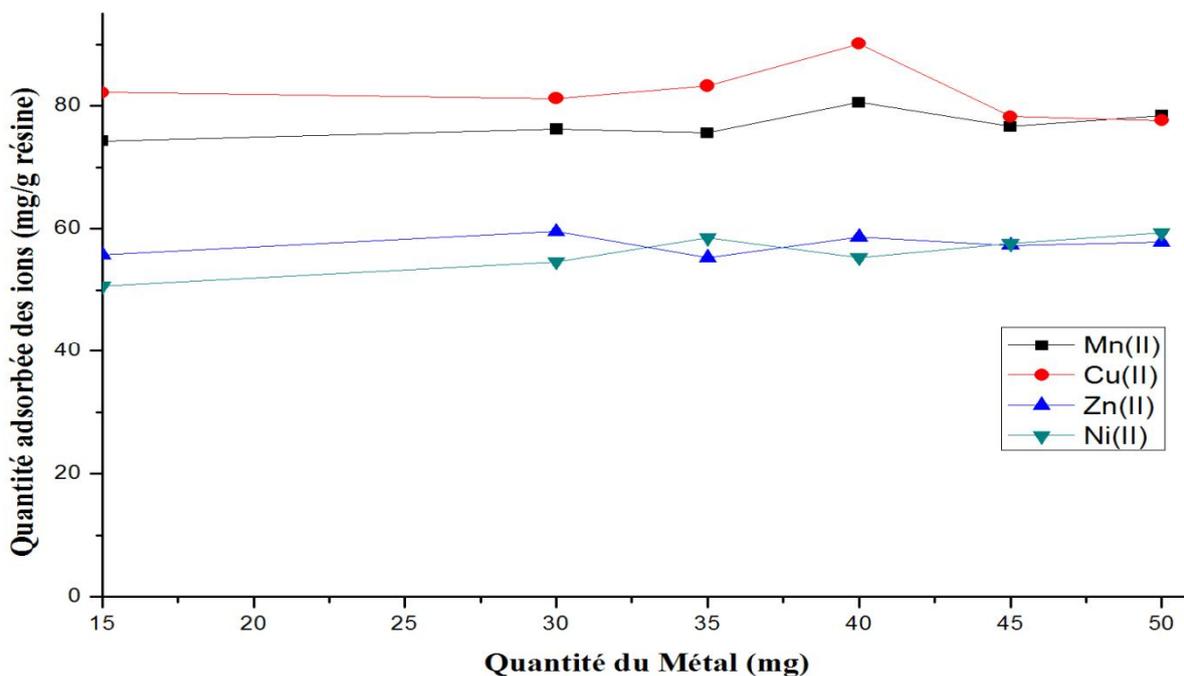


**Figure 24 :** La quantité des ions métalliques adsorbés en fonction de la masse de résine

### VI.3.4 Effet de la concentration en ions métalliques sur l'absorption d'ions

#### métalliques

Au cours de l'étude expérimentale, la quantité des ions métalliques a été variée (15, 17.5, 20, 22.5, 25 mg) sous agitation continue par la suspension de 0,100 g du polymère fonctionnel (résine 2) sec dans 25 mL de la solution tampon d'acétate de sodium à pH 6,0 pour un temps de contact fixe de 6 h à 25°C. Les résultats de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration des polluants sont affichés dans la figure 25, ces résultats révèlent que la capacité d'adsorption des ions métalliques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale d'ions métalliques jusqu'à la saturation des sites adsorbants de la résine synthétisée, en accord avec les travaux récents [195].

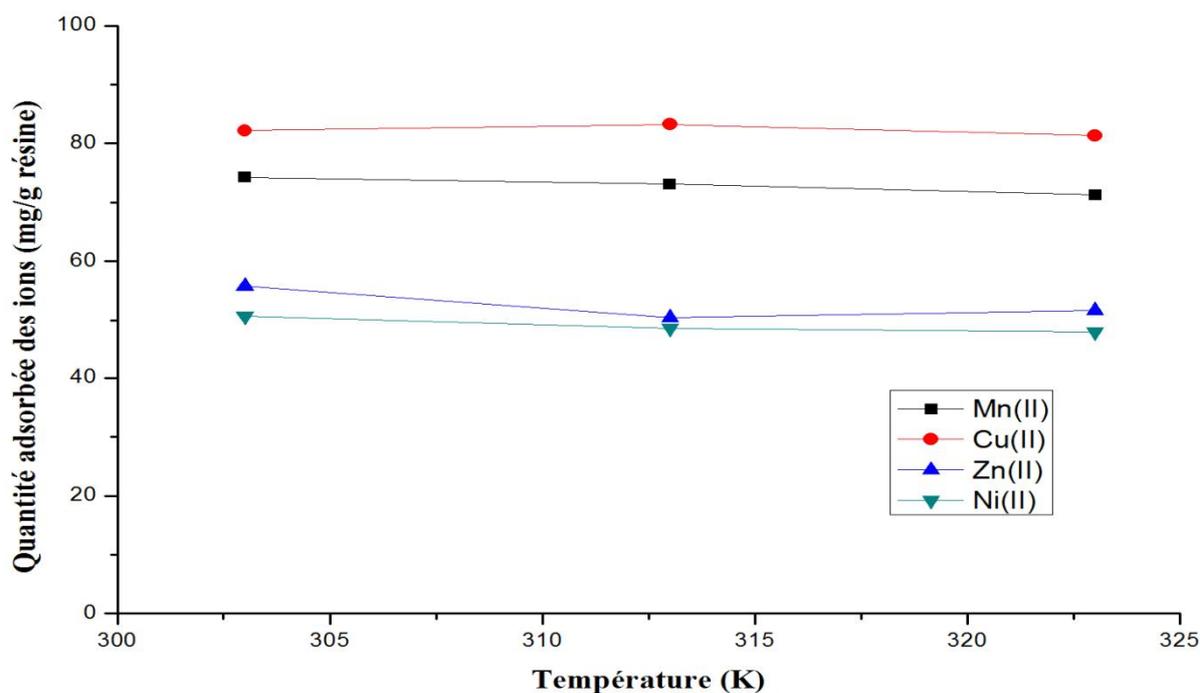


**Figure 25 :** Effet de quantité initiale des ions métalliques sur la prise des ions métalliques par le polymère fonctionnel (résine 2).

### VI.3.5 Effet de la température sur l'adsorption les ions métalliques

En étude l'effet de la température sur le taux d'absorption d'ions métalliques par la technique d'équilibration en batch, en suspendant (0.1g) de polymère sèche dans 25 mL de la solution tampon acétate à pH 6,0 pendant 2 heures. Ensuite, 25 mL de solution tampon contenant 25 mg d'ions métalliques a été ajouté sous agitation continue pendant 6 heures.

La figure 26 indique que l'adsorption s'est diminuée avec l'augmentation de la température. Cela signifie que la température cause une chute dans l'adsorption et ça revient que la température fragilise l'énergie cinétique des ions divalents vers la surface de la résine notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption, en accord avec les travaux récents [196].



**Figure 26 :** Effet de la température sur la prise des ions métalliques par le polymère fonctionnel (résine 2).

### VI.3.6 Conclusions

Dans cette étude, les propriétés de chélation du polymère fonctionnel (résine 2) obtenu par une réaction entre les polymères commercialement disponibles : copolymère styrène / divinylbenzène chlorométhylé et l'acétylacétone suivie d'une fixation Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol vers certains ions métalliques divalents en solution aqueuse ont été étudiées avec une méthode d'équilibre en batch. L'effet du temps d'exposition sur la prise d'ions métalliques a été étudié par une technique d'équilibre en lots et a prouvé que le temps de **6 h** était suffisant pour réaliser l'adsorption maximum d'ions métalliques et que la mesure de l'adsorption d'ions métalliques dans l'ordre:  $\text{Cu}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ .

Les profils de capacité de liaison en fonction du pH ont montré que l'adsorption d'ions métalliques par la résine augmente avec l'augmentation du pH et atteint un maximum à **pH 6,0**.

L'effet de masse de résine, de la concentration d'ions métalliques et la température sur la mesure de l'adsorption d'ions métalliques ont également été étudiés. Les résultats de cette enquête ont montré que le nouveau polymère préparé peut être utilisé efficacement pour éliminer les ions de métaux lourds dans l'environnement aquatique.

## VI.4. Activité antibactérienne

### VI.4.1 Evaluation de l'activité antibactérienne

La plupart des travaux sont actuellement orientés vers la recherche d'autres agents antibactériens possédants un mode d'action tout à fait spécifique. Nous avons étudié *in vitro*, le pouvoir antibactérien de polymère fonctionnel résine 2 et leurs complexes (chélateurs des métaux) avec différentes bactéries (*Escherichia coli* et *SARM*) par la méthode de diffusion de la résine sur un milieu gélosé solide, Mueller- Hinton pour les bactéries,

Les souches bactériennes (*Escherichia coli* et *SARM*) ont été choisies en raison de séquencées par les biologistes, et leur très large implication dans les phénomènes de contamination et d'infection rencontrés dans le domaine médical.

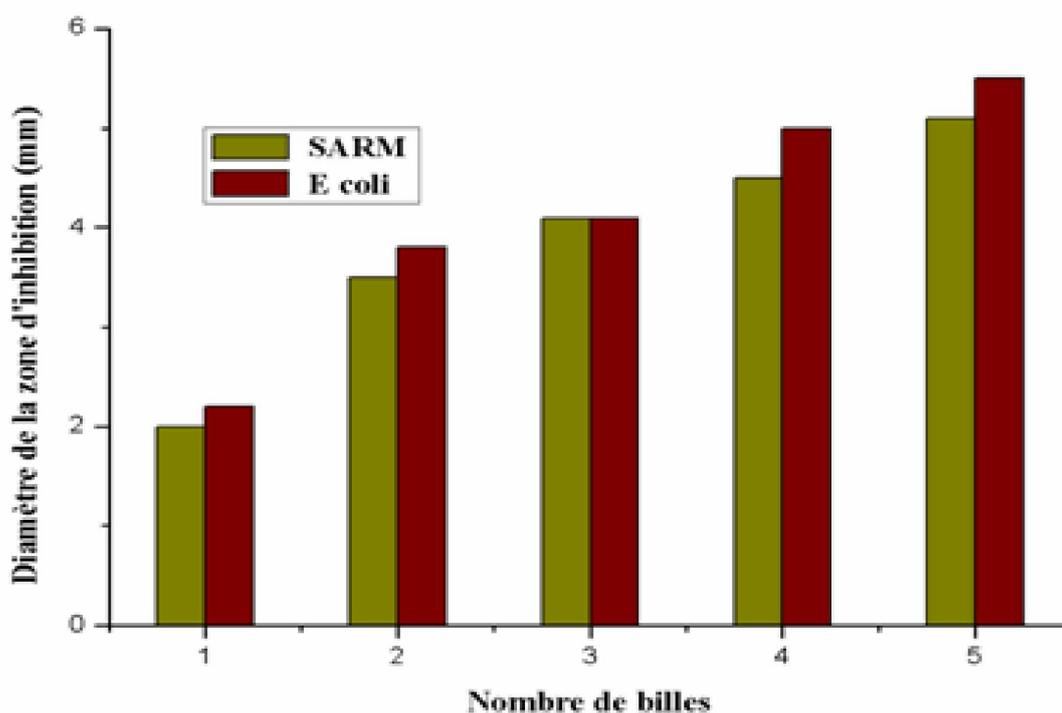
#### VI.4.1.1 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2)

L'activité antibactérienne des résines a été estimée en termes de diamètre de la zone d'inhibition autour des billes de résines à tester vis-à-vis des germes qui sont : *SARM-Gram Positif* et *Escherichia coli Gram Négatif*, les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 12.

**Tableau 12 :** Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne en (mm) induite par la résine de différents nombre de billes.

		Diamètre de la zone d'inhibition de la résine (mm)				
		1 bille (P1)	2 billes (P2)	3 billes (P3)	4 billes (P4)	5 billes (P5)
Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	2.0	3.5	4.1	4.5	5.2
Gram Négatif	<i>Escherichia coli</i>	2.2	3.8	4.1	5.0	5.5

A l'aide des résultats mentionnés dans le tableau 12, on a pu tracer l'histogramme de comparaison au-dessous (Figure 27):



**Figure 27** : Histogramme de comparaison des zones d'inhibition du polymère fonctionnel (résine 2).

D'après le tableau 12, l'histogramme 27, et la figure 28 ; les résines testées ont montré une activité inhibitrice importante à partir de la première concentration d'une seule bille jusqu'à la dernière concentration (cinq billes). Les zones d'inhibition, variant de 2 à 5.2 mm pour le *Gram positif (SARM)*, et 2.2 jusqu'à 5.5 mm pour le *Gram négatif Escherichia coli*, indiquent que toutes les souches testées sont sensibles au polymère synthétisé.

#### VI.4.1.2 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2) chélate de Cu(II)

Le polymère chélate de cuivre a été étudié pour leurs propriétés antibactériennes, Il a été évalués contre les bactéries *Escherichia coli* et *SARM*.

Selon le tableau 13 et la figure 29, le polymère fonctionnel chélate de Cuivre(II) n'a montré aucun effet d'inhibition vis à vis *Gram positif (SARM)* ou *Gram négatif Escherichia coli* avec différentes concentration (P1-Cu, P2-Cu, P3-Cu, P4-Cu, P5-Cu). Donc le polymère fonctionnel chélate le cuivre est montré un matériau inefficace pour les bactéries (*SARM*) ou *Escherichia coli*.

**Tableau 13 :** Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélate Cu(II) de différents nombre de billes.

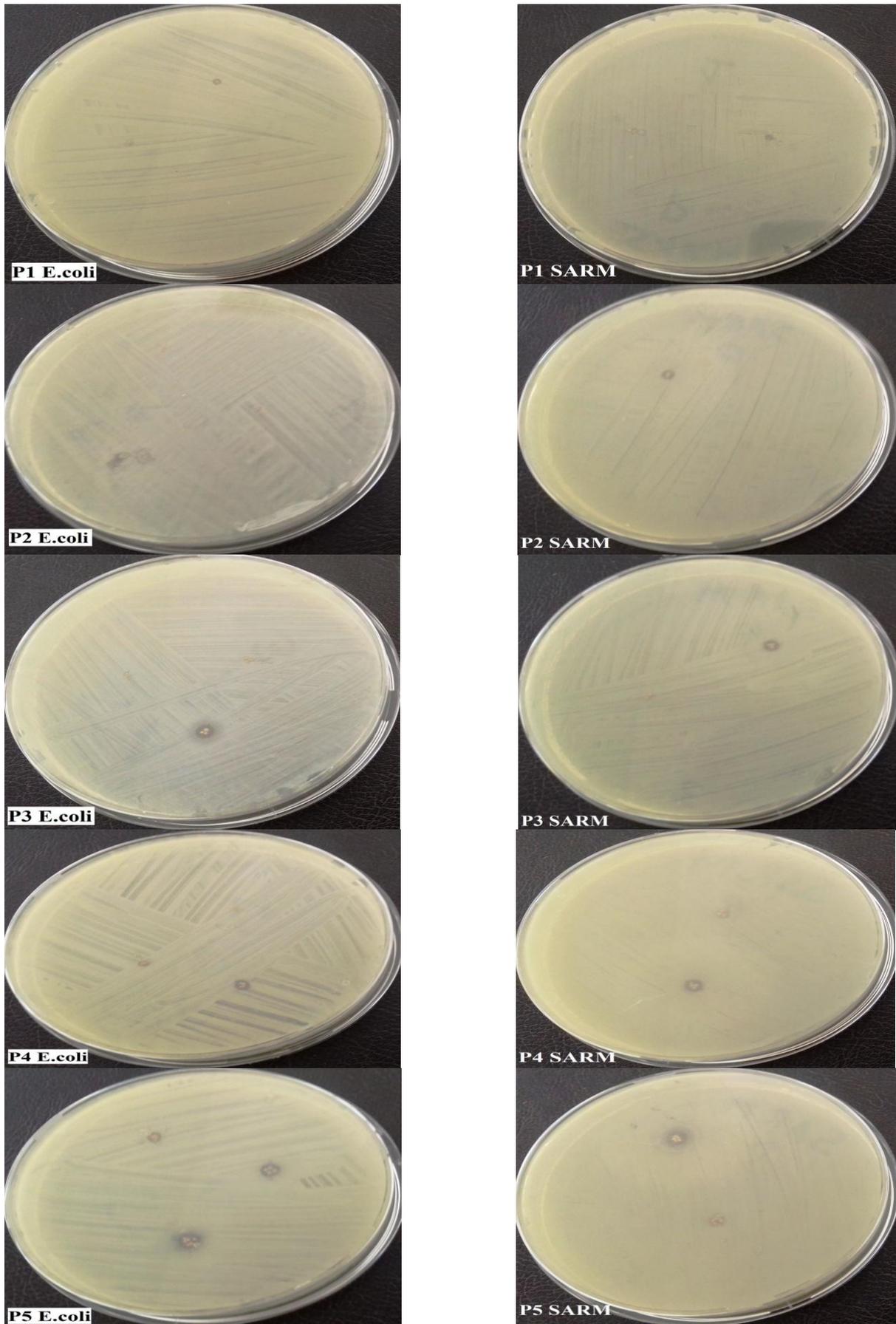
		Diamètre de la zone d'inhibition de la résine chélate le cuivre (mm)				
		1 bille (P1 Cu)	2 billes (P2 Cu)	3 billes (P3 Cu)	4 billes (P4 Cu)	5 billes (P5 Cu)
Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	-
Gram Négatif	<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-

#### VI.4.1.3 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine2) chélate de Mn(II)

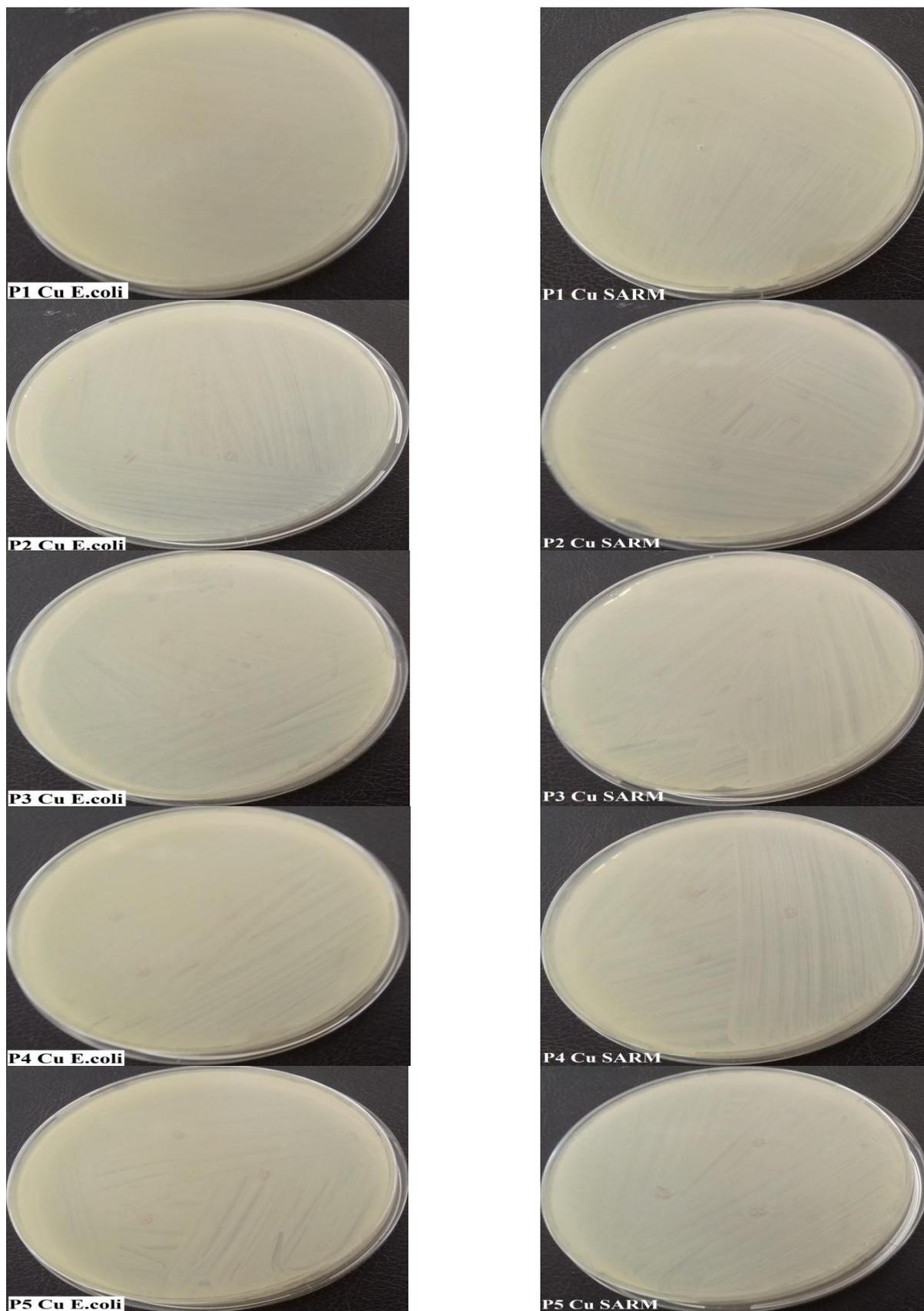
Les résultats de l'étude de l'activité antibactérienne du polymère fonctionnel chélate le manganèse illustré au tableau 14 et la figure 30.

**Tableau 14 :** Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Mn(II) de différents nombre de billes.

		Diamètre de la zone d'inhibition de la résine chélate le Manganèse (mm)				
		1 bille (P1 Mn)	2 billes (P2 Mn)	3 billes (P3 Mn)	4 billes (P4 Mn)	5 billes (P5 Mn)
Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	-
Gram Négatif	<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-

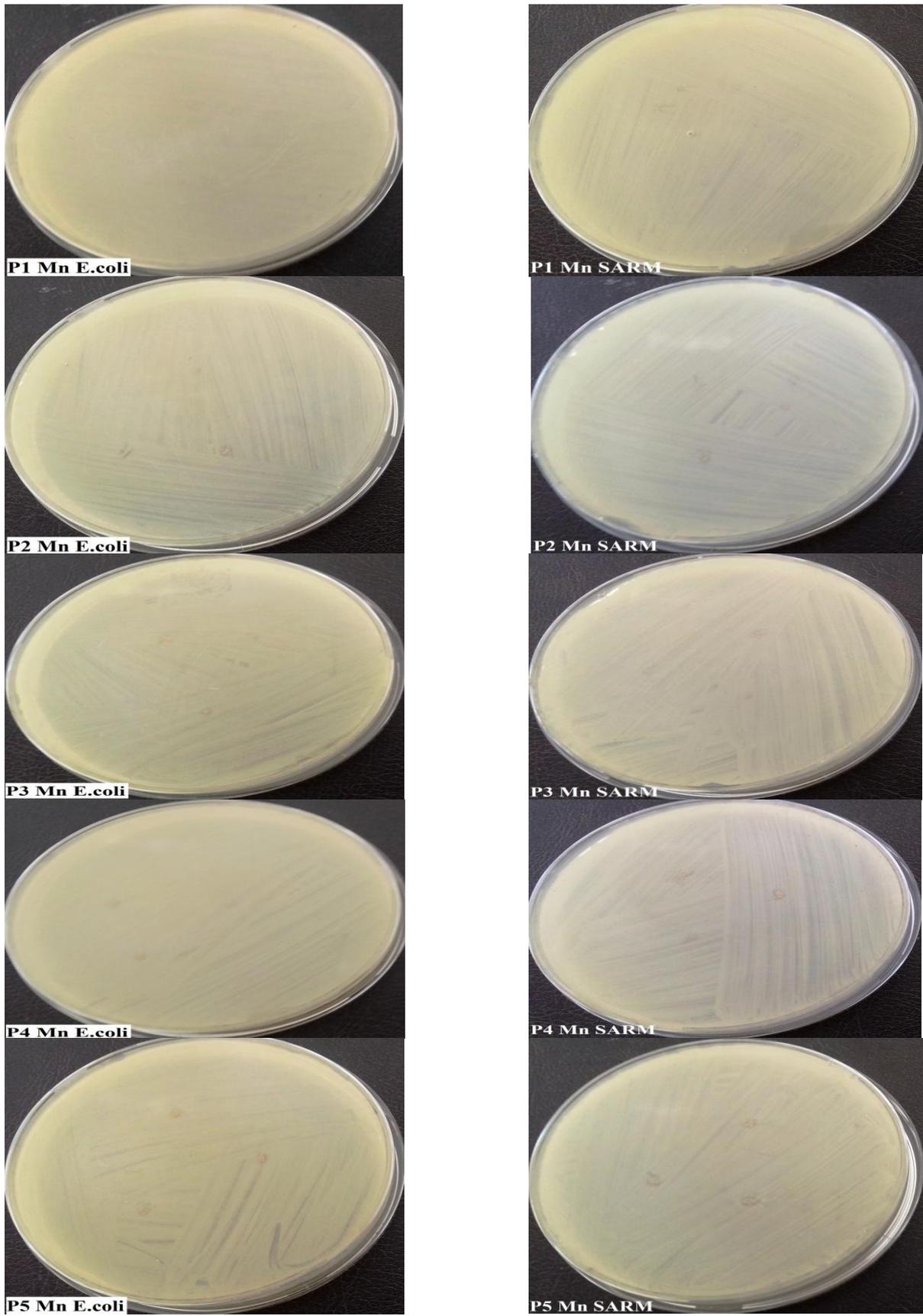


**Figure 28** : Antibiogramme du polymère fonctionnel (résine 2).



**Figure 29:** Antibiogramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Cu(II).

L'étude de l'activité antibactérienne du milieu de culture contenant les bactéries soit Gram Positif *SARM* ou bien le Gram Négatif *Escherichia coli*, en contact avec de la résine chélate de Manganèse(II), sont représentées sur la figure 30. Elles indiquent qu'il a été impossible d'inhiber la croissance d'*Escherichia coli* et *SARM* à partir de toutes les concentrations de la résine.



**Figure 30:** Antibiogramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate de Mn(II).

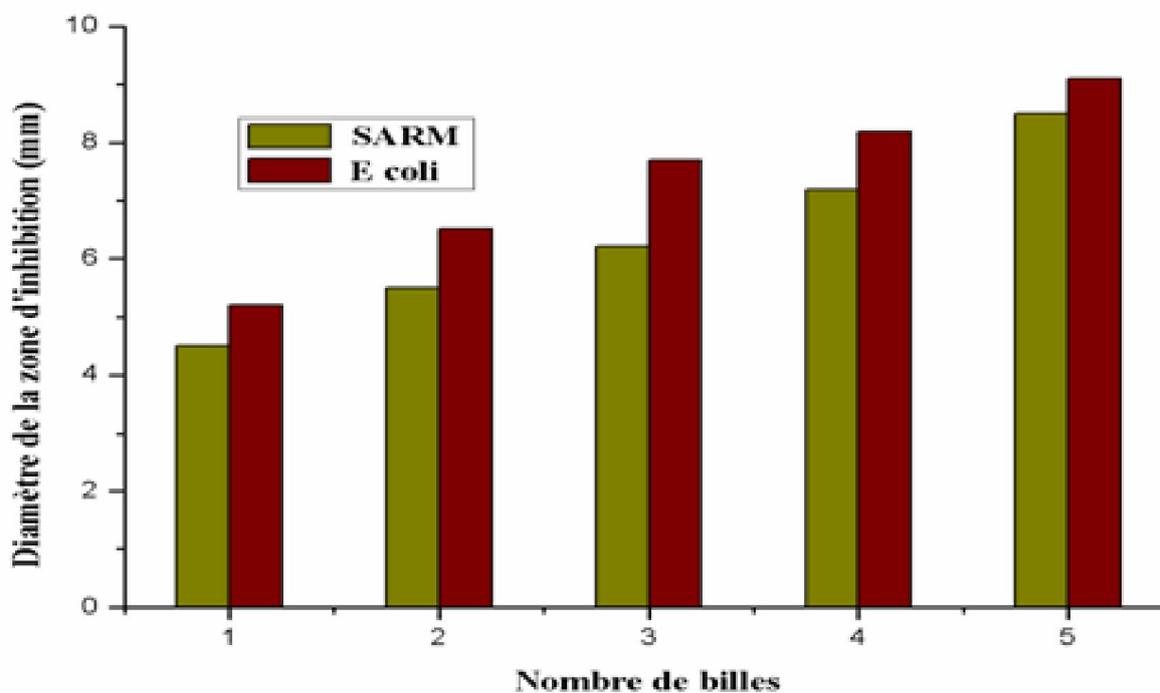
#### VI.4.1.4 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2) chélate Zn(II)

Le tableau 15 et les figures (31 et 32) représentent l'effet inhibiteur du polymère fonctionnel chélate le Zinc contre les bactéries *Escherichia coli* et SARM.

**Tableau 15 :** Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Zn(II) de différents nombre de billes.

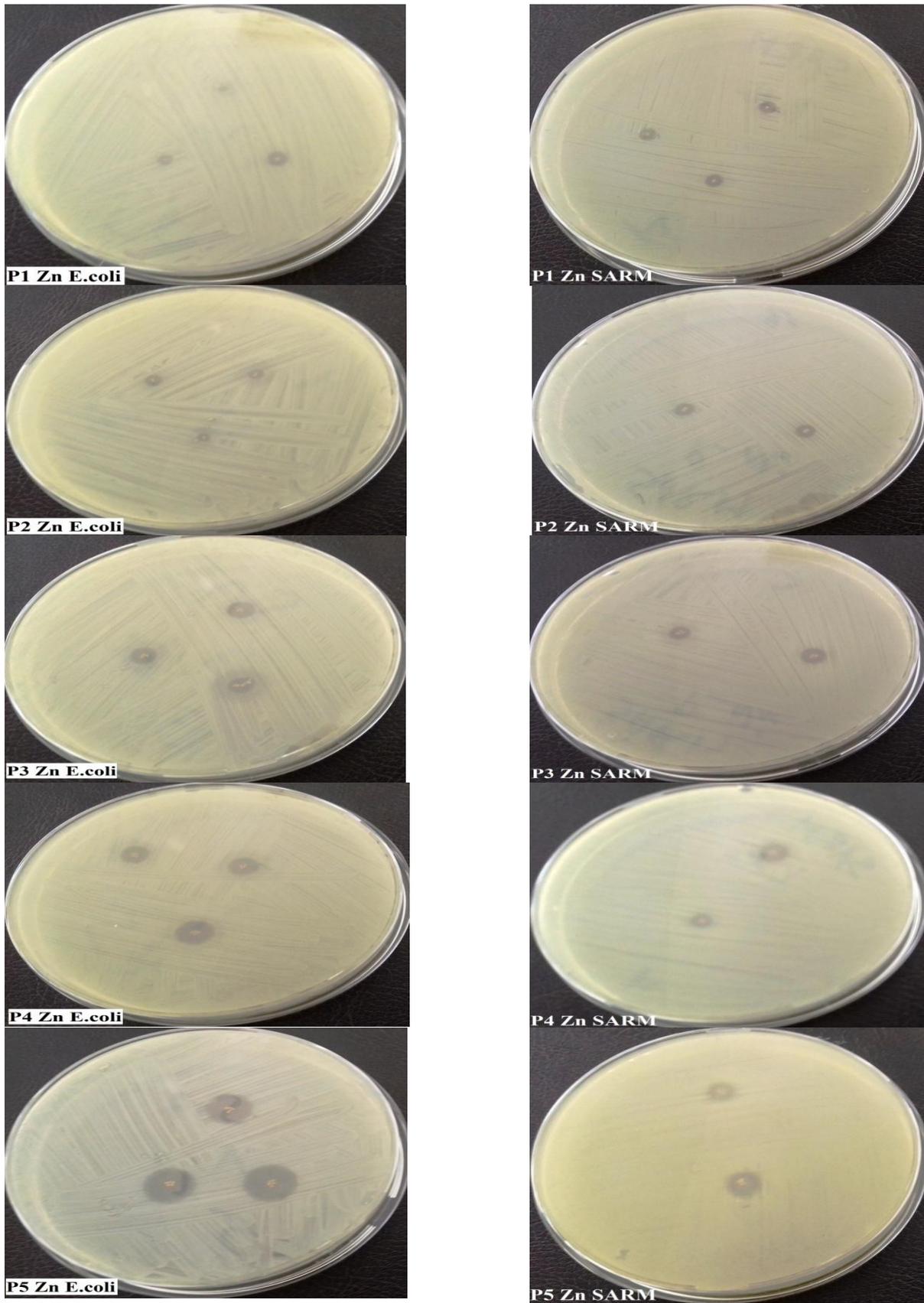
		Diamètre de la zone d'inhibition de la résine chélate le Zinc (mm)				
		1 bille (P1 Zn)	2 billes (P2 Zn)	3 billes (P3 Zn)	4 billes (P4 Zn)	5 billes (P5 Zn)
Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	4.5	5.5	6.2	7.2	8.5
Gram Négatif	<i>Escherichia coli</i>	5.2	6.5	7.7	8.3	9.1

A l'aide des résultats mentionnés dans le tableau 15, on a pu tracer l'histogramme de comparaison suivant (Figure 31).



**Figure 31:** Histogramme de comparaison des zones d'inhibition du polymère fonctionnel /Zn(II).

Les résines chélates du Zinc(II) ont également induits des effets inhibiteurs importants envers la croissance de la souche testée à Gram Positif SARM et à Gram Négatif Escherichia coli. Ils ont produit des zones d'inhibition avec le Zinc(II) de 4.5 mm, 5.5 mm, 6.2 mm, 7.2 mm, 8.5 mm de diamètre, et de 5.2 mm, 6.5 mm, 7.7 mm, 8.3 mm, et 9.1 mm de diamètre SARM et Escherichia coli respectivement. On peut conclure, que le complexe de Zinc(II) est considéré le plus actif complexe contre les deux gammes de la bactérie (Gram Positif ou Gram Négatif).



**Figure 32:** Antibiogramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Zn(II).

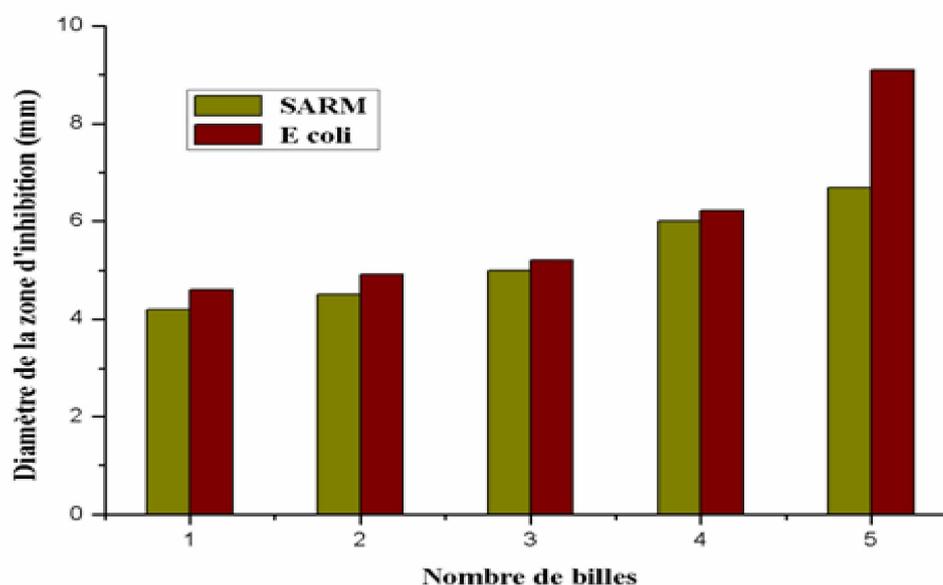
#### VI.4.1.5 Activité antibactérienne du polymère fonctionnel (résine 2) chélate de Ni(II)

L'évaluation de l'activité antibactérienne de la résine 2 chélate le Nickel vis à vis les souches bactériennes *Escherichia coli* et *SARM* sont regroupé au tableau 16 et figures (33, 34)

**Tableau 16 :** Diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne induite par la résine chélatée Ni(II) de différents nombre de billes.

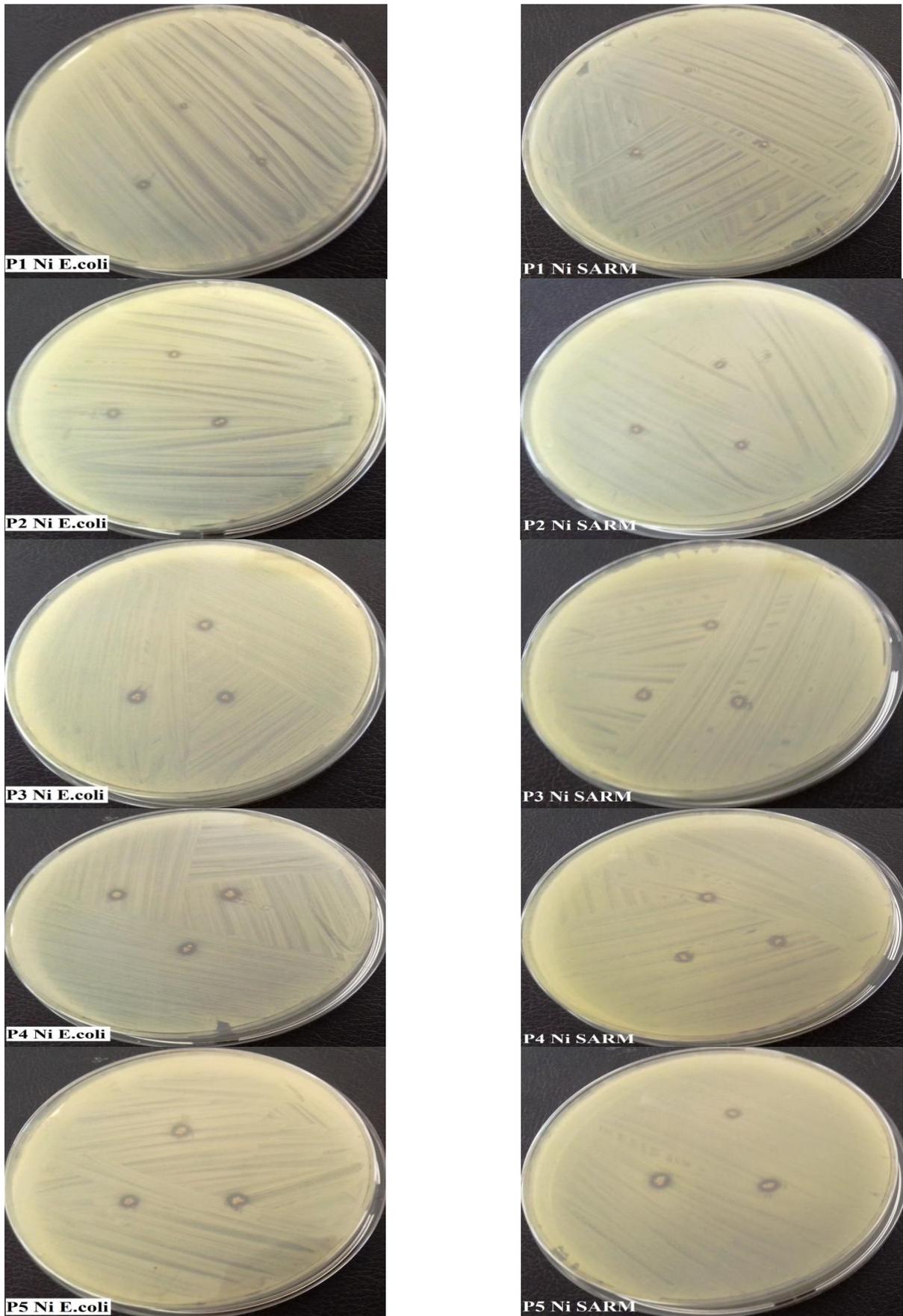
		Diamètre de la zone d'inhibition de la résine chélate le Nickel (mm)				
		1 bille (P1 Ni)	2 billes (P2 Ni)	3 billes (P3 Ni)	4 billes (P4 Ni)	5 billes (P5 Ni)
Gram positif	<i>Staphylococcus aureus</i>	4.2	4.6	5.0	6.0	6.7
Gram Négatif	<i>Escherichia coli</i>	4.6	4.9	5.2	6.9	7.6

Pour mieux d'illustration des résultats on représente le tableau 16 sous forme d'histogramme figure 33.



**Figure 33:** Histogramme de comparaison des zones d'inhibition du polymère fonctionnel chélate/Ni(II).

Le tableau 16 ainsi que les figure 33; 34 montrent clairement que les résines chélateurs du Nickel(II) (P1, P2, P3, P4, P5) ont démontré des zones d'inhibition ayant des diamètres varie de 4.2, 4.6, 5.0, 6.0 et 6.7 mm avec le Gram positif *SARM*, et un diamètre de 4.6, 4.9, 5.2, 6.9 et 7.6 mm pour la bactérie de Gram négatif *Escherichia coli*.



**Figure 34:** Antibiogramme du polymère fonctionnel (résine 2) chélate le Ni(II).

En conclusion, L'étude de l'activité antibactérienne du polymère fonctionnel et polymère fonctionnel chélate des métaux (Cuivre, Nickel, Manganèse et le Zinc) vis-à-vis des souches bactériennes révèle que :

- La résine 2 a une bonne résistance pour les différentes bactéries.
- Les bactéries *Escherichia coli* (*Gram Négatif*) sont plus sensibles à l'action des agents antibactériens, par rapport aux bactéries *SARM* (*Gram Positif*).

Cela peut être expliqué par :

- Le polymère synthétisé est un composé hydrophile, les molécules hydrophiles inhibent la synthèse du peptidoglycane de la paroi bactérienne en se fixant de façon covalente sur certaines enzymes responsables de la transpeptidation, étape essentielle de la synthèse du peptidoglycane,
- La présence de la membrane externe très riche en lipopolysaccharides (LPS) chez les bactéries Gram Positif, qui représente en effet une barrière capable de diminuer la perméabilité des composés hydrophiles, en outre les bactéries *Gram-positifs* ont une membrane plasmique plus épaisse par rapport à de type *Gram-négatif*. comme les molécules qui font l'objet de notre étude.

La résine chélate le Zinc(II) a démontré la meilleure activité par rapport aux autres métaux avec un diamètre d'inhibition de 9.2 mm vis à vis *Gram positif SARM*.

Vient ensuite les résines chélateurs le Nickel(II) ont un effet d'inhibition important vis à vis les bactéries à *Gram positif et négatif* et en dernier lieu le Cuivre(II) et le Manganèse(II) qui n'ont aucun effet contre les bactéries quelque soit leurs nature.

Une explication possible de cette augmentation de l'activité sur la chélation est que, dans un polymère chélate le Zinc(II) ou le Nickel(II) la charge positive du métal est partiellement partagée avec des atomes donneurs présents dans les résines (Oxygène, Azote, Soufre) et il existe une délocalisation électronique sur l'ensemble du cycle aromatique présent dans la structure de la résine. En général, il est suggéré que la résine chélate désactive divers enzymes cellulaires qui jouent un rôle vital dans différentes voies métaboliques de ces microorganismes. D'une autre façon que le complexe est plus lipophile, ce qui permet une meilleure pénétration à travers la membrane lipidique de la cellule.

Cette étude à été vérifié par Wei Jian et al [197], ils ont essayé de comprendre l'influence des ions  $Zn^{2+}$  sur les bactéries, en effet, ils ont trouvé que 2 mg/L de  $Zn^{2+}$  avaient d'influencer sur les bactéries *Escherichia coli*.

L'absence de l'activité antibactérienne du cuivre(II) et du Manganèse(II) lors de la complexation avec la résine est liée aux différents facteurs tels que la couche de la résine est susceptible d'exercer soit une action protectrice d'ion vis-à-vis de l'oxydation (nouvelles propriétés **Redox** apparaissent), soit plus probablement, une action complexante des ions  $M^{2+}$ /résine antibiotiques produisant par l'intermédiaire de ses groupements (fonctions chimiques), les propriétés physico-chimiques (le volume moléculaire est augment, la variation de la géométrie de la résine en présence du métal).

# Conclusion

---

## Conclusion Générale

Le but de cette thèse était de développer de nouvelles surfaces de copolymère styrène-divinylbenzène chlorométhylée avec des fonctions portant les atomes donneurs : azote, oxygène et soufre afin de conférer au matériau d'intérêt écologique et biologique.

Au cours de ces travaux, nous avons modifié le chlorométhylpolystyrène réticulé DVB par deux étapes. La première étape consiste à la fixation d'acetylacétone sur le polystyrène-divinylbenzène chlorométhylée, puis une incorporation des fonctions chimiques sur celle-ci par implantation du 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, durant 7 jours, ce qui a posé un problème d'obtenir le produit final sous forme poudre au lieu de forme billes, et les produits sont obtenus avec de bons rendement ( $R = 73\%$ ).

Le polymère fonctionnel est identifié et caractérisé au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles comme l'infrarouge pour voir s'il y a la disparition de la bandes caractérisant le chlore et l'apparition de nouvelles fonctions ( $N=C$ ,  $C=O$ ,  $S-C-S$ ,  $S-H$ ...etc), et l'analyse élémentaire vient pour reconfirmer les résultats précédents.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été exploitée dans l'étude des stabilités et thermique par contre le microscope électronique à balayage (MEB) pour voir si la surface du polymère synthétisé a une bonne résolution. Donc l'examen de toutes caractérisations permet de faire une confirmation sur l'obtention de ce que nous cherchons.

À l'aide d'un logiciel Gaussian09, on a étudié d'une manière approfondie -par la méthode DFT- les propriétés structurales (géométriques) et la réactivité chimique du polymère fonctionnel. Ces propriétés nous a permis, d'une part, de faire une fiche d'identification de la molécule, et d'autre part, d'exploiter ces propriétés dans l'interprétation des résultats obtenus:

- Le polymère synthétisé avec une plus grande Energie HOMO qui vaut  $-0.2363\text{eV}$ .
- Les valeurs de dureté chimique calculées indiquent que le composé a une bonne stabilité et une bonne dureté.
- Un petit écart LUMO/HOMO indique que le composé est plus doux et plus réactif.
- La valeur du potentiel d'ionisation indique clairement que le composé est très stable.
- Le polymère fonctionnel (résine 2) est polaire (moment dipolaire important) due à la présence des groupements fonctionnels :  $=O$ ,  $-NH_2$ , et  $-SH$  dans une configuration favorable structure-activité qui peut montrer une excellente activité chélatrice du métal.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres (temps de contact, pH, quantité de l'adsorbant, concentration initiale du métal et la température) selon un plan

d'expérimentation factorielle a été réalisée afin de montrer l'efficacité de la résine à éliminer ces métaux lourds, avec comme détail, les points suivants :

- La capacité d'adsorption sur la résine est de 82, 76, 55, et 53 mg/g de résine pour Cu(II), Mn(II), Zn(II) et Ni(II), respectivement.
- L'ordre croissance d'adsorption de la résine vis-à-vis des quatre métaux séparément est de Cu(II)>Mn(II)> Zn(II)> Ni(II).
- La cinétique d'adsorption sur la résine est très rapide (le temps de saturation 5-9 heures).
- L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donnée comme résultats un pH optimal de 6 et une quantité d'adsorbant maximale de 85, 78, 56, 54 mg/g pour le Cu (II), Mn (II), Zn (II) et Ni (II), respectivement.
- Par contre les capacités d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre sont proportionnelles avec l'augmentation de la quantité du polluant jusqu'à un seuil de 125mg/g de Cuivre et de Manganèse 108 mg/g pour le Zinc et le Nickel.
- L'étude de l'effet de l'énergie sur la quantité adsorbée du métal diminue proportionnellement avec l'augmentation de la température.

L'activité antibactérienne du polymère synthétisé et de ses complexes métalliques ont été étudié par la technique de diffusion sur des billes avec deux souches bactériennes, une souche à Gram Positif (*Staphylococcus Aureus* Résistant à la Méthicilline) (*SARM*), et une souche à Gram Négatif (*Escherichia coli*), le polymère synthétisé montre une zone d'inhibition environ (2 jusqu'à 5.2 mm et 2.2 jusqu'à 5.5 mm) vis à vis les bactéries (*SARM*, et *Escherichia coli*), respectivement. En outre, les complexes de Nickel(II) et de Zinc(II) exercent une activité inhibitrice élevée contre la croissance des souches bactériennes testées avec des diamètres d'inhibition allant de 6.7 à 7.6 mm avec la bactérie *SARM* et 8.5 à 9.1 mm pour la bactérie *Escherichia coli*, alors que les complexes de cuivre et de manganèse n'ont montré aucun effet inhibiteur contre les souches bactériennes testées. Donc, on peut dire qu'on a obtenu des produits hautement antibactériens à un coût relativement bas par l'ajout d'un substrat inorganique (le Zinc, le Nickel).

### **Perspectives**

Pour compléter et développer cette étude, nous recommandons:

- Etudier d'une manière plus exhaustive la structure molécule du polymère, avec des moyens de calcul plus importants,

- Préparer pour obtenir le produit final sous forme des billes, et procédés des synthèses similaires (sous pression, micro-onde) intéressantes
- Fixation des bases de Schiff brasseurs qui contiennent des atomes donneurs (soufre, phosphore....)
- Utilisation de nouveaux polymères a base des molécules chélatrices des ions métalliques.
- Elargir les champs d'application du polymère synthétisé (purification des protéines, purification des sucres.....)

# Références Bibliographiques

---

## Référence bibliographiques

- [1] Charef, N., Arrar, L., Mubarak, M, S. Sorption properties of the iminodiacetate ion exchange resin, amberlite IRC-718, toward divalent metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 6, 1316.
- [2] Schmuckler, G., Native, M., Goldstein, S. proceeding internationale conference on theory and practice of ion exchange, S.C.I., Cambridge, 17,1,1976.
- [3] Goddard, J.M., Hotchkiss, J.H. Polymer Surface Modification for the Attachment of Bioactive Compounds. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32, 698-725.
- [4] Bousquet, A. Nouvelles stratégies d'élaboration contrôlée de surfaces polymères, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Décembre 2008, Bordeaux, pp 205.
- [5] Jiao Y.P., Cui, F.Z. Surface modification of polyester biomaterials for tissue engineering, *Biomedical. Material*. 2007, 2, 24-37.
- [6] Cheng, J.Y.; Wei, C.W., Hsu, K.H., Young, T.H . Direct-write Laser Micromachining and Universal Surface Modification of PMMA for Device Development. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 99, 186-196.
- [7] Lee, J. A., McCarthy, T. J. Polymer surface modification: Topography effects leading to extreme wettability behavior. *Macromolecules* 2007, 40, 3965-3969.
- [8] Goddard, J. M., Talbert, J. N., Hotchkiss, J. H. Covalent attachment of lactase to low density polyethylene films. *Journal Food Science*, 2007, 72, E36-E41.
- [9] Desai, S. M., Singh, R. P. Surface modification of polyethylene: long-term properties of polyolefins, *Advanced Polymer Science* 2004, 169, 231-293.
- [10] Al-Sabagh, A.M, Yehia, F,Z, Eshaq, Rabie, A,M and Elmetwally, A, E . Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate: *Egyptian Journal of Petroleum Egyptian Journal of Petroleum*, 2015, 03, 001-015.
- [11] Zhao, B.; Brittain, W,J. Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules. *Progress Polymer Science*. 2000, 25, 677–710.
- [12] Li JH; Tan, DS; Zhang, XQ; Tan, H; Ding, MM; Wan, CX; Fu, Q, Preparation and characterization of nonfouling polymer brushes on poly(ethylene terephthalate) film surfaces. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 2010, 78: 343-350.
- [13] Zou, H., Wu, S.S., Shen, J. Polymer/silica nanocomposites preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Review*. 2008, 108, 3893-3957.
- [14] Tsukruk, V. V. Assembly of supramolecular polymers in ultrathin films *Progress Polymer Science*, 1997, 22, 247-311.
- [15] Lee, S., Vörös., J. An Aqueous-Based Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) with Poly(ethylene glycol) to Prevent Biofouling, *Langmuir*, 2005, 21, 11957-11962.
- [16] Papra, A., Gadegaard, N., Larsen, N. B. Characterization of ultrathin poly(ethylene glycol) monolayers on silicon substrates. *Langmuir*, 2001, 17, 1457-1460.
- [17] Ostuni, E., Yan, L., Whitesides, G. M. The Interaction of Proteins and Cells with Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold and Silver.” *Colloid Surfaces B*, 1999,15, 3-30.
- [18] Ostaci, R. V., Damiron, D., Capponi, S., Vignaud, G., Leger, L., Grohens, Y., Grohens, Y., Drockenmuller, E. Polymer brushes grafted to “passivated” silicon substrates using click chemistry. *Langmuir*, 2008, 24, 2732-2739.
- [19] Ruhe, J.; Knoll, N. Functional polymer brushes, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2002, 42. 91-138.

- [20] D'Agosto, F., Charreyre, M. T., Pichot, C. and Gilbert, R. G. Latex particles bearing hydrophilic grafted hairs with controlled chain length and functionality synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry* 2003,41, 1188-1195.
- [21] Han, D. K., Park, K. D., Ryu, K. J., Kim, U. Y., Min, B. G., Kim, Y. H. plasma to protein adsorption to sulfonated poly(ethylene oxide)-grafted polyurethane surface, *Journal of Biomedical Materials Research* 1996, 30, 23-30.
- [22] Kishida, A., Mishima, K., Corretge, E., Konishi, H., Ikada, Y., Interactions of poly(ethylene glycol)grafted cellulose membranes with proteins and platelets. *Biomaterials*. 1992, 13, 113–118.
- [23] Jennings, G. K., Brantley, E. L. physicochemical properties of surface-initiated polymer films in the modification and processing of materials, *Adv Mater* 2004, 16, 1983-1994.
- [24] Radhakrishnan, B., Ranjan, R., Brittain, W. Journal Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles. *Soft Matter*, 2006, 2, 386–396.
- [25] Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E. New polymer synthesis by nitroxides mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews* 2001, 101, 3661-3688.
- [26] Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process – A first update, *Australian Journal of Chemistry*, 2006, 59, 669-692.
- [27] Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M. Metal-catalyzed living radical polymerization *Chemical Reviews* 2001, 101, 3689- 3745.
- [28] Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K. Functional *polymers* by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26, 337-377.
- [29] Edmondson, S., Osborne, V. L., Huck, W. T. S. Polymer brushes via surface-initiated polymerizations, *Chemical Society Reviews* 2004, 33, 14-22.
- [30] 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*, *Advances in Polymer Science*, 2006, 197, 1-45.
- [31] Nakayama, Y., Matsuda, T. surface macromolecular architectural designs using photo-graft copolymerization based on photochemistry of benzyl N,N-diethyldithiocarbonate, *Macromolecules*, 1996, 29, 8622-8630.
- [32] Huang, X. Y., Wirth, M. surface-initiated radical polymerization on porous silica. *Journal Analytical Chemistry* 1997, 69, 4577-4580.
- [33] Alem, H., Duwez, A. S., Lussis, P., Lipnik, P., Jonas, A. M., Demoustier-Champagne, S. Microstructure and thermo-responsive behavior of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted in nanopores of track-etched membranes, *Journal of Membrane Science*, 2008, 308, 75-86.
- [34] Husseman, M., Malmstrom, E. E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D. G., Hedrick, J. L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T. P., Hawker, C. J. Controlled synthesis of polymer brushes by “living” free radical polymerization techniques. *Macromolecules*, 1999, 32, 1424-1431.
- [35] Chan, C. M., Ko, T. M., Hiraoka, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Report*, 1996, 24,1-54.
- [36] Yusilawati, A.N., Maizirwan, M. Hamzah, Ng, M.S. K.H. and Wong, C.S. Surface Modification of Polystyrene Beads by Ultraviolet/Ozone Treatment and its Effect on Gelatin Coating , *American. Journal of Applied Sciences*, 2010, 7, 724-731,

- [37] Arifin, M.A., Mel, M., Samsudin, N., Has-Yun, Y, Z., Salleh, H, h, M., Sopyan, I. Different Oxidation Treatments on Polystyrene (PS) Microspheres by using an Ultraviolet/Ozone (UVO<sub>3</sub>) System, *Life and Environmental Sciences*, 2017, 54, 59–64.
- [38] Casimiro, J. Modifications de surfaces de matériaux polymères pour des visées Antibactériennes. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, octobre 2011, Paris. pp302.
- [39] Kobayashi, T, Kurniawan, W and Arisawa, M. Surface modification of polymers by Ozone. In *Situ FT-IR Analysis of Thermal Ozonolysis Process for polystyrene derivatives*, *Polymer surface Modification*, 2009, 5, 984, 2184.
- [40] Anjum, N., Moreau, O., Riquet, A. M. Surface designing of polypropylene by critical monitoring of the grafting conditions, *Journal Applied Polymer Science*, 2006, 100, 546-553.
- [41] Jagielski, J., Turos, A., Biefinski, D., Abdul-Kader, A. M., Platkowska, A. Ion-beam modified polymers for biomedical applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2007, 261, 690-693.
- [42] Tonks, L., Langmuir, I. Oscillations in ionized gases, *physical review*, 1929, 33, 195-211.
- [43] *Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P.* Atmospheric pressure plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006. 61, 2-30.
- [44] *Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., van der Mullen, J,* Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002. 57, 609-658.
- [45] Ademovic, Z.; Klee, D.; Kingshott, P.; Kaufmann, R.; Hocker, H. Minimization of protein adsorption on poly(vinylidene fluoride), *Biomolecular Engineering*, 2002, 19, 177-182.
- [46] Cazenave, A., Nerem, S. Redistributing earth's mass. *Journal. Science*, 2002, 297, 5582 ,783–784.
- [47] Fourest, E. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993, p242.
- [48] Edeline F. Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, *tribune de l'eau* N° 565, 5<sup>édition</sup> CEDEDOC, Liège 1993, p565,
- [49] Gérard Miquel, M. et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril, 2001.
- [50] *Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire*, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet, 1993, Réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
- [51] Olivier, A. *Chimie et pollution des eaux souterraines*, Tec et Doc. Lavoisier. France, 2005, pp280.
- [52] Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., *Chimie des Milieux aquatiques*. Dunod, Paris, 2000, pp592.
- [53] Muftah El-Naas, H., Al-Zuhair, S., Abu Alhaija, A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. United. Arab. Emirates , 2010, 162, 997-1005.
- [54] Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki J. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *Journal Colloid Interface Science*, 2006, 301, 479-487.
- [55] Lespagnol G. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir des sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat : Ecole Nationale

Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 2003. pp78.

- [56] Oyaro N., Juddy O., Murago E.N.M., Gitonga E. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *International Journal Food Agriculture Environment*, 2007, 5, 119–121.
- [57] Duverneuil, P., Fenouillet, B., Christiane, C. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition Lvoisier, France, 1997, pp49.
- [58] Harry P., Caubet A., Durand G., Mathieu C., Marionneau J., Mauras Y., Allain P. Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). *Journal of Experimental and Clinical Toxicology*, 1989, 9, 359-362.
- [59] Prasada, S. Essentially and toxicity of Zinc, *Scand. Journal Work Environment Health*. 19, Suppl, 1993, 1, 134-136.
- [60] Molas, J., Baran, S, Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants (*Hordeum vulgare* L.). *Geoderma*, 2004.122, 247-255.
- [61] Audry, S., Blanc, G., Schafer, J. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 2005, 20, 919-931.
- [62] Hurlbut Jr., C.S., Klein, C. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 1982, pp564.
- [63] Plumlee, G.S., Ziegler, T.L. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003. pp310.
- [64] Laforest, F. Effets de l'exposition au manganèse dans l'eau potable et impacts potentiels pour les enfants selon une approche écosystémique : une étude pilote en santé et environnement, Thèse de Doctorat, Université du Québec, Montréal, 2009.
- [65] Diard, P. Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon. France, 1996, pp171.
- [66] Koller, E. Aide-mémoire de génie chimique, 2<sup>ème</sup> édition, Edition Dunod, Paris, France 2005, pp530.
- [67] Bayer, E. Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie Lewatit., *Lewatit n°10*, 1992, pp20.
- [68] Tenório. J.A.S, Espinosa. D.C.R, Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins, *Waste management*, 2001, 21, 637-642.
- [69] ku, Y., Jung, I. L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with presence of titanium dioxide, *Water Research*, 2001, 35, 135-142.
- [70] Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C., Biologically produced sulphide purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *hydrometallurgy*, 2006, 83, 106-113.
- [71] Chowdhury. Polymers for the Extraction of Chromium-Role of Polymers in the Removal and Recovery of Chromium from Wastewater. P., *Journal Macromolecular Science. Part.A*, 2009, 46, 1030-1038.
- [72] Eary. L. E., Davis. A., App. *Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume Geochem*, 2007, 22, 357-369.
- [73] Chitour, C.E. *Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et*

- liquide-solide, Édition O.P.U. Alger, 1992, pp 462.
- [74] Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Journal Desalination*, 2007, 206, 9-16.
- [75] kongsuwan, A., patnukao, P., pavasant, P. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from eucalyptus camaldulensis Dehn bark, *Journal of industrial Engineering Chemistry*. 2009., 15, 465-470.
- [76] Coulson.J.M., Richardson. J.F. particle technology and separation process, In *Chemical Engineering*, vol 3, 2<sup>ème</sup> Edition, 1979, pp878.
- [77] Sun, L.M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M,H, *Adsorption-Aspects théoriques*, J2730 V2, Paris, France, 2016,
- [78] Charef, N., Arrar, L., Ourari, A., Zalloum, R.M., Mubarak, M,S, Synthesis and Chelating Properties of Polystyrene Supported Schiff Base (N,N' disalicylidenepropylenetriamine) Resin Toward Some Divalent Metal Ions, *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2010, 177-184.
- [79] Camargo. A.O., Okeke. B. C., Bento. F. M., Frankenberger. W. T. Hexavalent Chromium Reduction by Immobilized Cells and the Cell-Free Extract of *Bacillus* sp. *ES 29. Biorem*, 2004, 8, 23-30.
- [80] Mullen, M. D. Wolf, D.C. Ferris, F.G. Beveridge, T.J. Flemming, C.A., Bailey, G.W. Bacterial sorption of heavy metals, *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55, 3143-3149.
- [81] Brady, D., Letebele,B., Duncan, J.R., Rose, P.D. Bioaccumulation of heavy metals by *scenedesmus*, *Selenastrum* and *chlorella* algae *Water*, 1994, 20, 213-218.
- [82] Ajjabi, L.C et Chouba,L., biosorption of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*, *Journal environmental Management*, 2009. 90, 3485-3489.
- [83] Pavasant, P., Apiratikul, R., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T.F. biosorption of  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  using dried marine green macroalga *caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.*, 2006, 97, 2321-2329.
- [84] Brierley,C. L. Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters, *Journal Geomicrobiol.* 1991, 8, 201-223.
- [85] Guibal, E. Roulph, Ch. Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement charges, *Journal Français d'Hydrologie*. 1990, 21, 229-240.
- [86] Amini, M., Younesi, H et Bahramifar,N. Statistical modeling and optimazation of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Asperguillus niger*, *colloid surface*. 2009, 337, 67-73.
- [87] Aksu, Z et Baliberk, E. chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus* : effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, *Journal Hazardous. Materials*. 2007, 145, 210-220.
- [88] Chen, C et Wang, J.L. Removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Cs^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  from aqueous solution by brewery's waste biomass, *Journal Hazardous Materials*, 2008, 151, 65-70.
- [89] landaburu-Aguirre, J., Garcia, V., Pongracz. E., Keiski, R.L., The removal of zinc from synthetic wastwaters by micellar-enhanced ultrafiltration : statistical design of experiments, *Desalination*, 2009. 240, 262-269.
- [90] Manpreet S. B, Akepati S. R., Ashwani K. T. Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology. *Journal Hazardous*

Material, 2009, 172, 839-846.

- [91] Chen. S-S., Li, C-W., Hsu. H-D, Lee. P-C, Chang. Y-M, Chia-Hao, Y. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electro dialysis processes, *Journal Hazardous Materials*, 2009, 161, 1075–1080.
- [92] Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminobhavi, T.M., Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination*, 2007. 217, 181-190.
- [93] Ciobanu, G., Carja, G., Istrati, L., Harja, M, Etude du colmatage des membranes, Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France 2006.
- [94] El samrani, A.G., Lartiges, B.S., Villieras, F. Chemical coagulation of combined sewer Over flow: heavy metal removal and treatment optimization, *water. Research*, 2008. 42, 951-960.
- [95] Lundh, M., Jonson, L. Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation, *Water. Research*, 2000, 34, 21-30.
- [96] Water, A., Dissolved air flotation used as primary separation for heavy metals removal, *filtrate. Sep.*, 1990. 27,70-73.
- [97] Bessiere, J., Bruant, M., Jdid, E.A., Blazy, P. Flottation ionique du cadmium et de l'arsenic par un dithiophosphate dans les solutions concentrées en acide phosphorique, *international journal of mineral processing*, 1986, 16 , 63-74.
- [98] Meyer, A, Deiana, J, et Bernard, A. Cours de microbiologie générale avec problèmes et exercices corrigés. 2004. Wolters Kluwer, France.
- [99] Gram, H,C, Ueber die isolirte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpreparaten. *Fortschritte der Medizin*, 1884; 2, 185-189.
- [100] Russell, A. D, Plasmids and bacterial resistance to biocides. *Journal Applied Microbiology*, 1997, 83, 155.
- [101] Hancock, R. E. W. resistance mechanisms in pseudomonas aeruginosa and other nonfermentative gram-negative bacteria. *Clinical Infectious Diseases*, 1998, 27, 93-99.
- [102] Raven P H, Mason K A, Johnson G B, et Losos J B. *Biologie*. 4ème édition. (Traduction de Bouharmont J., Masson P.L.et Van Hove C), 2017, De Boeck Supérieur, Louvain-la-Neuve, pp870.
- [103] Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.N. *Microbiology*. 4<sup>th</sup> Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1999, pp685.
- [104] Costerton, J W, Cheng, K J, Geesey, G, Ladd, T I, Nickel, J C, Dasgupta, M, Marrie, T. J. Bacterial Biofilms in Nature and Disease. *Annual Review of Microbiology*, 1987, 41, 435–464.
- [105] Stoodley, P., Sauer, K., Davies, D. G., Costerton, J. W. Biofilms as Complex Differentiated Communities. *Annual Review of Microbiology*, 2002, 56, 187–209.
- [106] Veno, L. " Microbial biofilm in food processing." *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie I*, 1999, 32, 321-326.
- [107] Kaplan,; J;.B, Biofilm dispersal: mechanisms, clinical implications, and potential therapeutic uses. *Journal of Dental Research*. 2010, 3, 205-218.
- [108] Monroe, D., Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms, *PLOS Biology*, 2008, 5, 11, E307.
- [109] Arnt, L., Nüsslein K., Tew G.N., Nonhemolytic abiogenic polymers as antimicrobial peptide mimics, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 2004, 42,

3860-3864.

- [110] Chen, Z., Sun Y., Antimicrobial polymers containing melamine derivatives. II. Biocidal polymers derived from 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 2005, 43,4089-4098.
- [111] Pavon-Djavid, G., Héлары, G., Migonney, V., Les biomatériaux inhibiteurs de l'adhérence et de la prolifération bactérienne : un enjeu pour la prévention des infections sur matériel prothétique, *ITBM-RBM*, 2005, 26, 183-191.
- [112] Gottenbos, B., Van der Mei, H.C., Busscher, H.J., Initial adhesion and surface growth of *Pseudomonas aeruginosa* on negatively and positively charged poly(methacrylates) *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 1999, 10, 853-855.
- [113] Kebir, N., Semetey, V., Method for treating surfaces containing Si-H groups, Patent, 1987, WO2008041187.
- [114] Mussard, W., Kebir, N., Kriegel, I., Esteve, M., Semetey, V., Facile and Efficient Control of Bioadhesion on Poly(dimethylsiloxane) by Using a Biomimetic Approach *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50, 10871-10874.
- [115] Baytukalov, T.A., Bogoslovskaya, O.A., Olkhovskaya, I.P., Glushchenko, N.N., Ovsyannikova, M.N., Lopatin, S.A., Varlamov, V.P., Regenerating Activity and Antibacterial Effect of Low-Molecular-Weight Chitosan *Biology Bulletin*, 2005, 32, 6, 545-548.
- [116] Ostuni, E., Chapman, R.G., Liang, M.N., Meluleni, G., Pier, G., Ingber D.E., Whitesides, G.M., Self-Assembled Monolayers That Resist the Adsorption of Proteins and the Adhesion of Bacterial and Mammalian Cells, *Langmuir*, 2000, 17, 6336-6343.
- [117] Edmondson, S., Osborne, V.L., Huck, W.T.S., Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chemical Society Reviews*, 2004, 33, 14-22.
- [118] Jiang Y , Rongbing B , Ling T , Jian S , Sicong L, Blood compatibility of polyurethane surface grafted copolymerization with sulfobetaine monomer, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, 36, 27-33.
- [119] Yuan J , Chen L , Jiang X , Shen J , Lin S , Chemical graft polymerization of sulfobetaine monomer on polyurethane surface for reduction in platelet adhesion, *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2004, 39, 87-94.
- [120] Yu, W.H., Kang, E.T., Neoh K.G., Zhu, S., Controlled Grafting of Well-Defined Polymers on Hydrogen-Terminated Silicon Substrates by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, 37, 10198-10205.
- [121] Madkour, A., Dabkowski, J., Nusslein, K., Tew, G., Fast disinfecting antimicrobial surfaces, *Langmuir*, 2009, 25, 1060-1067.
- [122] Coskun, R., Sacak, M., Karakisla, M., Graft copolymerization of an itaconic acid/acrylamide monomer mixture onto poly(ethylene terephthalate) fibers with benzoyl peroxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97, 1795-1803.
- [123] Saçak, M., Pulat, E., Benzoyl-peroxide-initiated graft copolymerization of Poly(ethylene terephthalate) fibers with acrylamide, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38, 539-546.
- [124] Osipenko, I.F., Martinovicz, V.I., Grafting of the acrylic acid on poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39, 935-942.
- [125] Saçak, M., Oflaz, F., Benzoyl-peroxide, initiated graft copolymerization of poly(ethylene terephthalate) fibers with acrylic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50, 1909-1916.

- [126] Nayak, P.L., Lenka, S., Mishra, M.K., Tripathy, A.K., Grafting vinyl monomers onto polyester fibers. II. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto poly(ethylene terephthalate) fibers using a pentavalent vanadium ion, *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26, 2773-2779.
- [127] Saçak, M., Eski, N., Talu, M., Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Using Benzoyl Peroxide, *Journal of Macromolecular Science: Pure Applied Chemistry*, 1995, 32, 1735-1749.
- [128] Hsieh Y.L., Shinawatra M., Catillo M.D., Postirradiation polymerization of vinyl monomers on poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31, 509-519.
- [129] Kulagina, N., Shaffer, K., Anderson, G., Ligler, F., Taitt, C., Antimicrobial peptide-based array for Escherichia coli and Salmonella screening, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 575, 9-15.
- [130] Zhao X., Courtney J.M., Yin H.Q., West R.H., Lowe G.D.O., Blood interactions with plasticised poly (vinyl chloride): influence of surface modification, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, 19, 713-719.
- [131] Xie Y., Yang Q., Surface modification of poly(vinyl chloride) for antithrombogenicity study, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85, 1013-1018.
- [132] Rios P., Bertorello H., Surface modification of polyvinyl chloride with biodegradable monomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64, 1195-1201.
- [133] Alonso, D., Gimeno, M., Olayo, R., Cross-linking chitosane into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles, *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77, 536-543.
- [134] Lim, S-H., Hudson, S.M., Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish, *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56, 227-234.
- [135] Lin J., Murthy S.K., Olsen B.D., Gleason K.K., Klibanov A.M., Making thin polymeric materials, including fabrics, microbicidal and also water-repellent, *Biotechnology Letters*, 2003, 25, 1661-1665.
- [136] Rabea, E.I., Badawy, M.E., Stevens, C.V., Smagghe, G., Steurbaut, W., Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromol*, 2003,4, 1457-1465.
- [137] Sudarshan, N.R., Hoover, D.G., Knorr, D., Antibacterial action of chitosan. *Food Biotechnol*, 1992, 6, 257-272.
- [138] Chen, H., Hoover, D.G., Bacteriocins and their food applications. *Comp. Rev. Food Science and Food Safety* . 2003, 2, 82-100.
- [139] Jeon, H-J., Yi, S-C., Oh, S-G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. *Biomaterials*. 2003, 24, 4921-4928.
- [140] Liong, M., France, B., Bradley, K. A., Zink, J. I. Antimicrobial Activity of Silver Nanocrystals Encapsulated in Mesoporous Silica Nanoparticles. *Advanced Materials*. 2009, 21, 1684-1689.
- [141] Pepper, K.W., Paisley, H.M., Young, M.A. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Part VI. Anion-exchange resins derived from styrene-divinyl-benzene copolymers, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1953, 0, 4097-4105.
- [142] Pinnell, R.P., Khune, G.D., Khatri, N.A., Manatt, S.L. Concerning the chlorohethylation of alkylbenzenes and polystyrenes by chloromethyl ethyl ether, *Tetrahedron Letters*, 1984, 33, 3511-3514.
- [143] Darling, G.D., Fréchet, J.M.J. Synthesis of new dialkylaminopyridine acylation catalysts and their attachment to insoluble polymer supports, *Journal. Polymer*,

- 1987, 28, 825-830.
- [144] Darling, G.D., Fréchet, J.M.J. Chemical Modification of Polystyrene Resins. Approaches to the Binding of Reactive Functionalities to Polystyrene Resins through a Dimethylene Spacer, the Journal of Organic Chemistry, 1986, 51, 2270-2276.
- [145] Moore, J. C. Gel permeation chromatography (1) New method for molecular weight distribution of high polymers. Journal Polymer Science, 1964, 2, 835-842.
- [146] Ofta : Observatoire français des techniques avancées, Matériaux polymères- Enjeux et Perspectives Elsevier Masson. Broché, Paris, 1995, pp318.
- [147] Arshady, R. Styrene based polymer support developed by suspension polymerization, La Chimica EL' Industria, 1988, 70, 70-75.
- [148] Shim, S, E., Cha, Y, J., Byun, J, M., Choe, S. Size Control of Polystyrene Beads by Multistage Seeded Emulsion Polymerization, Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71, 2259–2269.
- [149] Tuncel, A., Kahraman, R., Piskin, E. Monosize polystyrene microbeads by dispersion polymerization, Journal Applied Polymer Science, 1993, 50, 303-319.
- [150] Thomson, B., Rudin, A., Lajoie, G. Dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene: synthesis of monodisperses uniformly crosslinked particles. Journal Polymer Science, 1995, 33, 345-357.
- [151] Sandler, S, R, Robert, W, K. Polymer syntheses, Gulf Professional Publishing, 1992, pp332.
- [152] Mercier, J. P., Maréchal, E. Chimie des Polymères Traité des matériaux, 1<sup>ère</sup> éd, 1993, 13, pp 480.
- [153] Kun; K.A., Kunin, R .Macroreticular resins. III, formation of macroreticular styrene divinylbenzène copolymers, Polymer Chemistry and Journal of Polymer Science. Ed, 1968, 1, 2689-2701.
- [154] Ford, W.T, Polymeric reagents and catalysts, Ed. American Chemical Society : Washington, 1986, 308, 1–16,
- [155] Sherrington, D.C., Hodge, P, Syntheses and separations using functional polymers, Eds ; Wiley New York, Chichester 1988, pp454.
- [156] Cameron, N.R., Sherrington, D.C., Ando, I., Kurosu, H. Chemical modification of monolithic poly(styrene–divinylbenzene) polyHIPE materials, journal of materials chemistry 1996, 6, 719-726,
- [157] Merrifield, R.B. Solid Phase Peptide Synthesis. I. the Synthesis of a Tetrapeptide, journal of the american chemical society, 1963, 85, 2149–2154.
- [158] Small, P.W., Sherrington, D.C. Design and application of a new rigid support for high efficiency continuous-flow peptide synthesis, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1989, 21, 1589-1591.
- [159] Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., Linge, K. Removal of natural organic matter by ion exchange, Journal water research, 2002, 36, 5057-5065.
- [160] Charef, N., Arrar, L., Ourari , A., Zalloum R, M., Mubarak, M, S. Synthesis and Chelating Properties of Polystyrene Supported Schiff Base (N,N'-disalicylidenepropylenetriamine) Resin Toward Some Divalent Metal Ions, Journal of Macromolecular Science, 2009, 47, 177-184,
- [161] Charef , N, Sorption properties of functionalized metal-chelate resin toward divalent metals and human immunoglobulin G. Thèse Doctorat, université farhat ABBES sétif 1, Algérie , 2009, pp102.

- [162] Tangestaninejad, S., Habib, M, H., Mirkhani; V., Moghadam, M., Grivani, G, h, Simple preparation of some reusable and efficient polymer-supported tungsten carbonyl catalysts and clean epoxidation of cis-cyclooctene in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 255, 249–253.
- [163] Tanabe, K., Holderich, W.F. Industrial Application of Solid Acid-Base Catalysts, *Applied Catalysis A*. 1999. 181, 399–434.
- [164] Belattar, N., Mekhalif, T. Adsorption Property and Chromatographic Affinity of Dye-Like Poly (Styrene Sodium Sulfonate) Sorbent toward Human Serum Albumin, 2013, 62, 482-487.
- [165] Reece, D. A. “Development of conducting polymers for separations”, Thèse de Philosophie PhD, Université de Wollongong - New South Wales, Australia, 2003. pp317.
- [166] Grivani, H, G. Akherati, A. Polymer-supported bis (2-hydroxyanyl) acetylacetonato molybdenyl Schiff base catalyst as effective, selective and highly reusable catalyst in epoxidation of alkenes, 2012, 28, 90-93.
- [167] Koteswara, R, B, Ashok K, S., Anjali, U. Electroanalytical and naked eye determination of Cu<sup>2+</sup> ion in various environmental samples using 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol based Schiff bases, *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 34, 149-157.
- [168] Kohn, W. Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*. 1965, 140, 1133-1138.
- [169] Becke, A.D. Density-functional thermochemistry.I. The effect of the exchange-only gradient correction, *Journal Chemical Physics*, 1993, 98, 5648-5652.
- [170] Lee, C. Yang, W. Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review*. 1988, 37, 785–789.
- [171] Miehlich, B. Savin, A. Stoll A, Preuss, H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chemical Physics Letters*. 1989, 157, 200-206.
- [172] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb M. A. et al. *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.
- [173] Ahmad A, L, ilsmail, S, Bhatia, S. Water recycling from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology, *Desalination*, 2003, 157, 87-95.
- [174] Rummel, R. Van Gelderen, M. Koop, R. Schrama, E. Sansò, F. Brovelli, M. Migliaccio, F. Sacerdote, F. Spherical Harmonic analysis of satellite gradiometry. *Publ Geodesy, New Series, Netherlands Geodetic. Commission, Delft* 1993, N°39.
- [175] Joly, B., Reynaud, A. *Entérobactéries Systématique et méthodes de diagnostic*, Ed. médicales internationales, ISSN 1625-9319, Paris, 2003, pp356.
- [176] Chabbert, Y, Acar, J. Study of the bactericidal action on staphylococcus aureus of combinations of rifamycin sv with other antibiotics by the cellophane transfer technic, *Chemotherapia*. 1963, 27, 287-294.
- [177] Baser, K.H.C., Buchbauer, G. *Handbook of essential oils: Science, technology and applications*. CRC Press United States, 2010, pp99.
- [178] Darwish M. S. A.; Peuker U.; Kunz U.; Turek, T. Bilayered polymer–magnetite core/shell particles: Synthesis and characterization. *Journal Material Science*. 2010, 46, 2123–2134.
- [179] Li, Z.; Jamal, R.; Qin, Z.; Yu, Z.; Wang, M.; Abdiryim, T. The structure and electrochemical properties of poly (3,4-propylenedioxythiophene)/SnO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by mechanochemical route. *Polymer Composite*. 2016, 37, 2884–2896.

- [180] Mulliken, R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. Journal Chemical Physics. 1955, 23, 1833-1840.
- [181] Csizmadia, I.G. Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, vol. 1, 1976, United States, pp388.
- [182] Hong, L.X. Ru, L.X. Zhou, Z.X. Calculation of vibrational spectroscopic and NMR parameters of 2-Dicyanovinyl-5-(4-N,N-dimethylaminophenyl) thiophene by ab initio HF and density functional methods, Journal of Molecular Structure. 2011, 969, 27-34.
- [183] Vektariene, A. Janciene, R. The DFT reactivity estimation of amino-1,5-benzodiazepin-2-ones in the cyclization reaction with dimethyl-2-oxoglutaconate, 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13), 2009.
- [184] Krishnakumar, V. John Xavier, R. Normal coordinate analysis of vibrational spectra of 2-methylindoline and 5-hydroxyindane, Indian Journal of Physics, 2003, 41, 95-99.
- [185] Fukui, K. Yonezawa, T. Shingu, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, Journal Chemical Physics, 1952, 20, 722-725.
- [186] Chattarji, P.K. Maiti, B. HSAB Principle Applied to the Time Evolution of Chemical Reactions, Journal of the American Chemical Society. 2003, 125, 2705-2710.
- [187] Sen, K.D. Slamet, M. Sahni, V. Atomic shell structure in Hartree-Fock theory Chemical Physics Letters 1993, 205, 313-316.
- [188] De Proft, F. Geerlings, P. Conceptual and Computational DFT in the Study of Aromaticity, Chem. Rev. 2001, 101, 1451–1464.
- [189] Janak, J.F. Proof that  $\delta E/\delta n_i = \epsilon$  in density-functional theory Physics Review. B, 1978, 18, 7165-7168.
- [190] Sawant, A.B. Gill, C.H. Nirwan, R.S. Molecular structure and vibrational spectra of 2-[5-(4-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]phenol, Indian Journal of Pure and Applied Physics. 2012, 50, 38-44.
- [191] Shafa-army, N,N ; Khalil, F,I ; Ebraheem, K.A.K; Mubarak, M.S, synthesis and chelation properties of Mannich polymers derived from piperazine and some hydroxyl benzaldoximes. Reactive & Functional Polymers. 2006, 66, 789-794.
- [192] Malla, M,E. Alvareza, M. B, Batistoni, D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchange, Talanta, 2002, 57, 277-287.
- [193] Zalloum, R.M. Mubarak. M.S. Chelation properties of poly(2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophenone) resins toward some divalent metal ions, Journal applied polymer science, 2008, 109, 3180-3184.
- [194] Ma Z,Y, Guan, Y, P, Liu, X, Q, Liu, H, Z. Preparation and characterization of micron-sized non-porous magnetic polymer microspheres with immobilized metal affinity ligands by modified suspension polymerization, Journal applied polymer science, 2005, 96, 2174-2180.
- [195] Charef, N.; Arrar, L.; Mubarak, M. S. Sorption properties of the iminodiacetate ion exchange resin, amberlite IRC-718, toward divalent metal ions Journal applied polymer science. 2008, 6, 1316-1319.
- [196] Monier, M.; Nawar, N.; Abdel-Latif, D. A. Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions, Journal Hazardous Materials. 2010, 184, 118-125.
- [197] Wei, J, Mashayekhi, H., Baoshan, X. Bacterial toxicity comparison between nano-and micro-scaled oxide particles, Environmental Pollution, 2009, 157, 1619-1625.

## الخلاصة:

يعتمد هذا العمل على تحضير، توصيف ودراسة بوليمر وظيفي جديد [مدعوم من البوليبسترين 4- (5-ميركابيتو -1،3،4-ثياديازول-2-يلمينو) بنتان 2-واحد] تم تحضيرها بتطعيم 5-أمينو -1،3،4-ثياديازول -2-ثيول على أستيلاز كلوريد البوليبسترين. تم تمييز هذه المادة عن طريق FTIR، التحليل الجزئي، الفحص المجهرى للإلكترون (SEM) والتحليل الحراري (TGA)، ثم قمنا بدراسة لخصائص البوليمر المحضر ضد أيونات المعادن ثنائية التكافؤ (النحاس والزنك والنيكل والمنغنيز) بواسطة تقنية الرج تحت عوامل مختلفة مثل وقت الغمس، درجة الحموضة، كتلة تركيز أيونات المعادن ودرجة الحرارة. كشفت النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة أنه يمكن استخدام هذا البوليمر لإزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة. تم قمنا بدراسة العديد من العوامل الهيكلية: الهندسة الإنشائية الجزيئية، الوصف النظري لتوزيع الشحنة، واصفات التفاعل الكيميائي، المدارات الجزيئية الحدودية، الإمكانيات الكهروستاتيكية الجزيئية (MEP)، والطبيعة الإلكترونية والملزمة بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لفهم طبيعة هذا المركب بشكل أفضل. دراسة أخرى لهذا البوليمر المحضر كمضاد للبكتيريا باستخدام اختبار نشر الخرز. النتائج بينت ان البوليمر المخلب للزنك (II) والنيكل (II) لهما تثبيطاً قوياً على نمو جميع السلالات البكتيرية، بأقطار تثبيط تتراوح بين 5.2 و 9.1 مم (سالبة الجرام) وبين 4، 5 و 8.5 مم (غرام إيجابي).

**الكلمات المفتاحية:** البوليمر المخلب، قواعد شيف، أيونات المعادن الثقيلة، الادمصاص، مضاد البكتيريا، DFT

## Abstract:

This work pertains to the synthesis, characterization, DFT, and sorption studies of a novel polystyrene-supported 4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one Schiff bases from 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (PSAc5A) and acetylacetonchloromethylated polystyrene (PSAc). This material was characterized by FTIR, elemental analysis, transmission electron microscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). The chelating properties of the newly synthesized polymer toward the divalent metal Cu(II), Mn(II), Zn(II) and Ni(II) ions in aqueous solutions was studied by means of batch equilibration technique as a function of contact time, pH, mass of resin, and concentration of metal ions using atomic absorption spectrometry (AAS). Results obtained from this investigation revealed that this polymer can be used to remove heavy metal ions from the aquatic environment. In addition, the molecular structural geometry, the theoretical description of charge distribution, chemical reactivity descriptors, frontier molecular orbitals, molecular electrostatic potential (MEP), and electronic and bonding nature of the monomer structure have been investigated by using the density functional theory (DFT) in order to gain insights into the nature of this compound. Antibacterial activity of polymer chelating and its complexes was investigated by use of ball diffusion assay. The complex of Zn(II) and Ni(II) exert a high inhibition of the growth of all bacterial strains with inhibition diameters ranging from 5.2 to 9.1 mm (gram negative) and 4.5 to 8.5 mm (gram positive).

**KEYWORDS:** Schiff bases; heavy metal ions; adsorption; DFT; antibacterial activity.

## Résumé:

Ce travail basé sur la synthèse, caractérisation, l'étude de l'adsorption d'une nouvelle polymère fonctionnel [polystyrene-supported 4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one] préparé par le greffage du 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol sur polystyrène acétylacétonchlorométhylé. Ce matériau a été caractérisé par FTIR, analyse élémentaire, microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse thermogravimétrique (TGA). Puis une étude des propriétés adsorbants du polymère synthétisé vis-à-vis des ions métalliques divalents (cuivre, zinc, nickel et manganèse) par la technique en batch à des différents paramètres tel que temps d'incubation, pH, masse de la résine concentration des ions métalliques et la température. Les résultats obtenus de cette étude ont révélé que ce polymère peut être utilisé pour éliminer les métaux lourds du milieu aquatique. Plusieurs paramètres structurels ont été étudiés : la géométrie structurelle moléculaire, la description théorique de la distribution de charge, les descripteurs de réactivité chimique, les orbitales moléculaires frontières, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et la nature électronique et de liaison par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour mieux comprendre la nature de ce composé. L'activité antibactérienne de ce matériau et ses complexes a été étudiée à l'aide du dosage par diffusion des billes. Les complexes de zinc (II) et de nickel (II) exercent une forte inhibition sur la croissance de toutes les souches bactériennes, avec des diamètres d'inhibition compris entre 5,2 et 9,1 mm (gram négatif) et entre 4,5 et 8,5 mm (gram positif).

**MOTS-CLÉS:** Bases de Schiff; ions de métaux lourds; adsorption; DFT, activité antibactérienne.