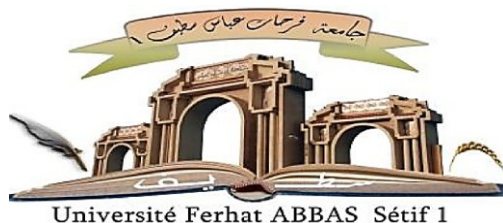


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

GUEMAZ Nora

THÈME

Synthèse, caractérisation, propriétés adsorbantes et activité antimicrobiennes d'un nouveau polymère fonctionnel
« Polystyrène-hydroxyacétophénodiéthylènetriamine »

Soutenue le 30/11/2024

Devant le Jury:

BENANIBA M. Tahar	Professeur Univ FA. Sétif 1	Président
CHAREF Nouredine	Professeur Univ FA. Sétif 1	Directeur de thèse
MADANI Salim	MCA Univ FA. Sétif 1	Co- Directeur de thèse
HELLATI Abdelhak	Professeur Univ. M.B.I. B.B.A	Examineur
AYECHE Riad	Professeur Univ. M.B.I. B.B.A	Examineur
MEKHALIF Tahar	MCA Univ. M.B.I. B.B.A	Examineur

Laboratoire de biochimie Appliquée
2024-2025

REMERCIEMENTS

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; Elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries ».

Marcel Proust

En premier lieu, je remercie *ELLAH* le tout puissant pour m'avoir éclairé les chemins du savoir et de la sagesse et m'avoir permis de mener à bout ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de *biochimie appliquée* à l'Université de Sétif1, sous la direction du *Professeur Noureddine CHAREF*. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à l'équipe de docteurs et doctarants pour leur accueil dans ce laboratoire et leur souci pour me donner les conditions matérielles et intellectuelles afin de mener à bien mes recherches ;

Ce travail est arrivé à son terme grâce, en particulier, à mon Directeur et Co-directeur de thèse auxquels j'exprime ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance.

Mes premiers remerciements s'adressent au *Professeur Noureddine CHAREF* pour m'avoir encadré, permis de découvrir de près et étudier ce polymère original et passionnant qui est le polystyrène modifié par greffage d'une base de schiff et son application dans la dépollution de l'eau des métaux lourds par le processus d'adsorption ;

Je tiens en premier lieu à exprimer mes plus vifs remerciements au *Docteur Salim MADANI* pour ses énormes attentions et aides qu'il m'a apporté, ainsi que pour les conseils avisés qu'il m'a prodigué tout au long de ma recherche et mon travail de thèse;

Je suis honorée que Monsieur *Mohamed Tahar BENANIBA* Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, ait accepté de présider le jury de ma thèse ; Je remercie vivement Messieurs *Abdelhak HELLATI*, *Riad AYECHÉ* et *Tahar MEKHALIF*, respectivement professeurs et Maître de conférence classe A à l'Université de Mohamed Elbachir Elibrahimi à Bordj Bouarrerdj, d'avoir accepté de juger ce travail.

*J'*adresse aussi ma profonde gratitude au *Professeur Mohamed Fahim HAROUN*, chef de département de chimie à la faculté des Sciences – Sétif1, pour ses qualités humaines, sa patience et sa bienveillance dont il a fait preuve à mon égard, durant les multiples demandes de ma part pour la réalisation des analyses de l'adsorption atomique au sein du laboratoire de son département.

Pensées de reconnaissance à mes parents pour leur confiance qu'ils m'ont accordée et que dieu les accueillent dans sa clémence ;

Et en fin

Un travail de recherche est avant tout l'expression d'une longue dette envers de nombreux auteurs qui ont nourri mon travail tel que mon entourage familial notamment mes **frères** et **sœurs** ainsi que mes **nièces** et **noeux** ; je voudrais leur dire aussi et à tout mes proches et amies de loin et de près un grand merci, ils m'ont constamment supporté dans tous les sens du terme, avec cette question récurrente, "**quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ?**", bien qu'angoissante en périodes fréquentes de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

DEDICACE

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

Mes défunts parents que Dieu ait leurs âmes en sa sainte miséricorde ;

Toute ma grande famille, mes sœurs, mes frères, mes nièces et mes neveux ;

Tous mes amis et mes collègues ;

Et à

Tous ceux qui m'ont transmis leurs connaissances.

LISTE D'ABREVIATIONS

D2EHPA	Di-(2-éthylhexyl)-phosphorique
PS	Polystyrène
DVB	Divinylbenzène
St-DVB	Styrène-divinylebenzene
PS-DVB	Poly(Styrène-divinylebenzene)
CMME	Chlorométhylation avec le chlorométhyl méthyl éther
PAC	Chlorure de polyaluminium
PFS	Sulfate polyferrique
PAM	Polyacrylamide
EPS	Exopolysaccharide
CFC	Chlorofluorocarbure
AIBN	Azobisisobutyronitrile
BCME	Bichloro-méthyl éther
G⁺	Gram-positif
G⁻	Gram-négatif
DO	Densité Optique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
SAA	Spectromètre d'Absorption Atomique

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : LA POLLUTION DES EAUX ET LES METAUX LOURDS

Figure I.1 : Représentation symbolique de la répartition de l'eau sur Terre5

CHAPITRE II : LES POLYMERES FONCTIONNELS ET LE PSDVB

Figure II.1 : Hydrolyse et Oxydation du PET.....11

Figure II.2 : Hydrolyse acide ou basique d'une surface de PMMA.....12

Figure II.3 : Réaction d'aminolyse sur des fibres de PET avec le 1,2-diaminoéthane.....12

Figure II.4 : Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid.....14

Figure II.5 : Stratégies de greffage de polymères.....15

CHAPITRE III : LES MICROORGANISMES ET LES POLYMERES

Figure III.1: Images microscopiques des différents micro-organismes.....24

Figure III.2 : Structure générale d'une bactérie.....26

Figure III.3: Paroi des bactéries.....26

Figure III.4 : Différentes formes de bactéries.....27

Figure III.5 : La formation de biofilm.....28

CHAPITRE IV : LES PROTEINES

Figure IV.1 : Formule générale d'un acide aminé.....40

Figure IV.3 : Illustration des différentes interactions déterminant la structure des protéines.....41

Figure IV.4 : Structures primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des protéines.....42

Figure IV.6 : Une représentation picturale de la structure de l'ASB.....44

Figure IV.7 : Notion de point isoélectrique.....45

Figure IV.8 : Schéma de l'activité de la protéine lors de l'adsorption.....46

Figure IV.9 : Effet de la température sur l'adsorption des protéines.....47

Figure VI.10 : Schéma d'un pont hydrogène.....48

CHAPITRE V : LE PROCESSUS D'ADSORPTION

Figure V.1 : illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.....50

Figure V.2 : Schéma des étapes de transfère de l'adsorbat au sein de l'adsorbant.....52

Figure V.3 : Classification des isothermes selon Brunauer.....53

Figure V.4 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et Smith.....54

CHAPITRE VI : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

Figure IV.1 : Microscope électronique à balayage PHILIPS modèle ESEM XL 30.....62

Figure IV.2 : Spectromètre d'absorption atomique (Analytik Jena 800D contr AA).....62

Figure VI.3 : Préparation de l'inoculum.....66

Figure VI.4 : Incubation.....67

Figure VI.5 : Principe de la méthode de diffusion par disques.....67

Figure IV.6 : Appareil (UV-VIS).....69

Figure IV.7 : Le Bain d'agitation.....70

CHAPITRE VII : LES RESULTATS ET LES DISCUSSIONS

Figure VII.1 : Base de Schiff synthétisée.....	72
Figure VII.2 : Spectres FTIR de (a) polystyrène chlorométhylé, (b) PSHAPDA.....	74
Figure VII.3 : Images SEM pour le PS chlorométhylDVB pur et le PS-HAPDA.....	75
Figure VII.4 : Thermogramme ATG de PS-HAPDA.....	76
Figure VII.5 : Variation de l'ion métallique adsorbé en fonction du temps.....	77
Figure VII.6 : Effet du pH sur l'absorption des ions métalliques.....	79
Figure VII.7 : Effet de la masse du métal sur la l'adsorption des ions métalliques.....	79
Figure VII.8 : Effet de la masse de résine sur l'absorption des ions métalliques.....	80
Figure VII.9 : Effet de la température sur l'absorption des ions métalliques.....	81
Figure VII.10 : Diamètre de la zone d'inhibition du PS-HAPDA et de ses complexes métalliques.....	83
Figure VII.11 : Courbe d'étalonnage.....	84
Figure VII.12 : Cinétique d'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.....	84
Figure VII.13 : Point isoélectrique du PS fonctionnel et de ses complexes métalliques.....	85
Figure VII.14 : Effet du pH sur l'adsorption de l'ASB par le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.....	87
Figure VII.15 : Effet de la concentration initiale de l'ASB sur l'adsorption par le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.....	88
Figure VII.16 : Effet de la température sur l'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes d'ions métalliques.....	89
Figure VII.17 : Effet du NaCl sur l'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.....	91
Figure VII.18 : Modélisation non linéaire de l'isotherme de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.....	92
Figure VII.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation de Langmuir.....	94
Figure VII.20 : Modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation de Freundlich.....	95
Figure VII.21 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Redlich-Peterson.....	97
Figure VII.22 : Modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation Sips.....	99
Figure VII.23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du 1 ^{er} ordre.....	101
Figure VII.24 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du 2 ^{ème} ordre.....	102
Figure VII.25 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intraparticulaire.....	103
Figure VII.26 : Tracés de l'équation de Van't Hauff pour l'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.....	106

LISTE DES SCHEMAS

CHAPITRE II : LES POLYMERES FONCTIONNELS ET LE PSDVB

Schéma II.1 : Ozonolyse du polystyrène.....	13
Schéma II.2 : Mécanisme général de modification du polystyrène par un rayonnement UV.....	14
Schéma II.5 : Synthèse du copolymère styrène/divinylbenzène réticulé.....	17
Schéma II.6 : Attaque nucléophile de l'atome de chlore en position benzylique.....	18
Schéma II.7 : Chloromethylation du copolymère PS-DVB.....	18
Schéma II.8 : Chlorométhylation de styrène par (CMME).....	19

Schéma II.9 : Chlorométhylation à base de chlorure de méthoxyacétyle.....	20
Schéma II.10 : Chlorométhylation de styrène à base de méthylal.....	20
Schéma II.11 : Chlorométhylation de styrène à base de paraformaldéhyde/acide chlorhydrique.....	20
Schéma II.12 : Modification du polystyrène-réticulé par base de Schiff Base (salicylaldehyde-dipropylenetriamine).....	22
Schéma II.13 : Fonctionnalisation du copolymère styrène/divinylbenzène.....	22
Schéma II.14 : Modification du copolymère styrène/divinylbenzène.....	22

CHAPITRE IV : LES PROTEINES

Schéma IV.1 : la liaison peptidique.....	41
Schéma IV.2 : Interaction électrostatique entre le groupe amino de la lysine et la fonction carboxylique de l'acide aspartique.....	48

CHAPITRE VI : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

Schéma VI.1 : La synthèse de la base de schiff.....	63
Schéma VI.2 : La synthèse du polymère fonctionnel.....	63
Schéma VI.3 : Complexation du polymère fonctionnel.....	64

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : LA POLLUTION DES EAUX ET LES METAUX LOURDS

Tableau I.1 : Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées.....	8
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

CHAPITRE III : LES MICROORGANISMES ET LES POLYMERES

Tableau III.1 : les deux groupes de bactéries.....	25
-----------------------------------------------------------	----

CHAPITRE V : LE PROCESSUS D'ADSORPTION

Tableau V.1 : Les différences entre l'adsorption physique et chimique.....	51
-----------------------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE VII : LES RESULTATS ET LES DISCUSSIONS

Tableau VII.1 : Aspects des produits de départ et final.....	73
Tableau VII.2 : Propriétés générales des produits synthétisés.....	73
Tableau VII.3 : Valeurs expérimentales de l'Analyse élémentaire de la résine fonctionnelle.....	75
Tableau VII.4 : pHi du polystyrène fonctionnel et de ses complexes métalliques.....	85
Tableau VII.5 : Paramètres liés à l'isotherme de Langmuir d'adsorption.....	93
Tableau VII.6 : Paramètres liés à l'isotherme de Freundlich d'adsorption.....	96

Table VII.7 : Paramètres liés à l'isotherme d'adsorption de Redlich – Peterson.....	98
Tableau VII.8 : Paramètres liés à l'isotherme SIPS d'adsorption.....	100
Tableau VII.9 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BSA sur des polymères fonctionnels.....	104
Tableau VII.10 : Paramètres qui caractérisent l'étude thermodynamique	107

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE D'ABREVIATIONS

SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : LA POLLUTION DE L'EAU ET LES METAUX LOURDS

I.1. Introduction	5
I.2. La répartition de l'eau dans le monde.....	5
I.3. Les usages de l'eau	5
I.4. La pollution de l'eau	6
I.5. Les métaux lourds	6
I.5.1. Définition.....	6
I.5.2. Les sources des métaux lourds	7
I.5.3. L'impact des métaux lourds sur la santé et l'environnement	7
I.5.4. Les normes de potabilité et de rejet industriels	7
I.5.5. Les métaux lourds objet de l'étude	8
I.6. Les procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds.....	9
I.6.1. Les méthodes chimiques	9
I.6.2. Les méthodes physiques.....	9
I.6.3. Les méthodes biologique	9

CHAPITRE II : LES POLYMERES FONCTIONNELS ET LE PSDVB

II.1. Introduction	11
II.2. La modification de surface.....	11
II.2.1. La modification de surfaces par des méthodes chimiques	11
II.2.1.1. L'Hydrolyse acide ou basique.....	11
II.2.1.2. L'Attaque oxydante	12
II.2.1.3. L'Aminolyse.....	12
II.2.2. La modification physique de surface	13
II.2.2.1. La modification de surface par ozonolyse.....	13
II.2.2.2. L'irradiation par les rayons UV	13
II.2.2.3. L'irradiation par faisceau d'électrons	14
II.2.2.4. Le traitement par plasma	14
II.2.3. La modification de surface par greffage.....	15
II.2.3.1. Le Processus de greffage.....	15
II.2.3.2. Le greffage physique	15
II.2.3.3. Le greffage chimique	16
II.3. Le copolymère styrène / divinylbenzene chlorométhylé.....	17
II.3.1. Introduction	17
II.3.2. La synthèse du PS-DVB	17
II.3.3. Les procédés de modification du copolymère styrène divinylbenzène	18

SOMMAIRE

II.3.3.1. Introduction	18
II.3.3.2. La chlorométhylation du copolymère styrène divinylbenzène	18
II.3.4. Les procédures de Chlorométhylation	19
II.3.4.1. La chlorométhylation avec le chlorométhyl méthyl éther (CMME)	19
II.3.4.2. La chlorométhylation par production de CMME in-Situ.....	19
II.3.4.3. La chlorométhylation à base de formaldéhyde	19
II.3.4.4. La chlorométhylation à base de chlorure de méthoxyacétyle	19
II.3.4.5. La chlorométhylation à base de méthylal.....	20
II.3.4.6. La chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/acide chlorhydrique.....	20
II.4. Les procédés de synthèse du styrène chlorométhylé.....	21
II.5. La modification chimique du Poly(styrène/DVB) réticulé	21
II.6. L'Application des microsphères macroporeuses du copolymère St-DVB.....	21

CHAPITRE III : LES MICROORGANISMES ET LES POLYMERES

III.1. Introduction.....	24
III.2. Les bactéries	24
III.2.1. La classification des bactéries.....	25
III.2.2. La structure bactérienne	25
III.2.3. Les différentes formes bactériennes	27
III.2.4. La croissance bactérienne	27
III.3. La Définition de biofilm	27
III.3.1. L'Etapes de formation d'un biofilm.....	27
III.3.2. Les Facteurs favorisant la formation d'un biofilm	28
III.3.3. La résistance antibactérienne.....	28
III.4. Les polymères antimicrobiens	29
III.4.1. Introduction.....	29
III.4.2. La définition et rôle des Polymères antimicrobiens.....	29
III.4.3. Les facteurs influant les effets antibactériens des polymères	29
III.4.4. Les interactions bactérie-polymère.....	30
III.5. La réactivité des bactéries vis à vis des métaux	30

CHAPITRE IV : LES PROTEINES

IV.1. Introduction	32
IV.2. La composition des protéines	32
IV.3. Les structures de protéines.....	33
IV.4. Les principaux types de protéines.....	34
IV.5. Les rôles des protéines.....	34
IV.5.1. Les rôles structuraux	34
IV.5.2. Les rôles fonctionnels vitaux	34
IV.5.3. Les rôles en l'apport énergétique	35
IV.6. L'albumine.....	35
IV.6.1. Définition	35
IV.6.2. Les propriétés de l'Albumine.....	35
IV.7. L'albumine de sérum bovin (ASB)	35
IV.7.1. Les compositions et propriétés physico-chimiques de ASB.....	35
IV.7.2. La structure de la ASB.....	35

SOMMAIRE

IV.7.3. La dénaturation de la protéine	36
IV.8. L'adsorption des protéines	37
IV.8.1. Les facteurs affectant l'adsorption des protéines	37
IV.8.1.1. Les propriétés des protéines	37
IV.8.1.2. Les paramètres externes affectant l'adsorption des protéines.....	47
IV.8.2. Les différents types d'interactions entre protéines	48

CHAPITRE V : LE PROCESSUS D'ADSORPTION

V.1. Introduction	42
V.2. La définition du processus de l'adsorption	42
V.3. La classification de l'adsorption	42
V.3.1. La physisorption	42
V.3.2. La chimisorption	43
V.4. Le mécanisme d'adsorption.....	43
V.5. Les principaux facteurs opératoires affectant l'adsorption	52
V.6. Les adsorbants	44
V.6.1. Les adsorbants industriels	44
V.6.2. Les bioadsorbants	45
V.6.3. Les adsorbants à base de polymères	45
V.7. Les Isothermes d'adsorption	53
V.7.1. La Classification des isothermes d'adsorption	53
V.7.1.1. La Classification de Brunauer, Emmett et Teller.....	53
V.7.1.2. La Classification de Giles et al	54
V.7.2. La modélisation des isothermes d'adsorption	54
V.7.2.1. Le Modèle d'isotherme de Langmuir	54
V.7.2.2. Le Modèle d'isotherme de Freundlich	55
V.7.2.3. Le Modèle d'isotherme de Sips	55
V.7.2.4. Le modèle de Redlich et Peterson	56
V.7.3. La cinétique d'adsorption	56
V.7.3.1. Définition	56
V.7.3.2. Les modèles de cinétique d'adsorption	57
V.7.3.2.1. Le modèle de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)	57
V.7.3.2.2. Le modèle de pseudo-second ordre	57
V.7.3.2.3. Le modèle de diffusion intraparticulaire	49
V.7.4. La thermodynamique de la'adsorption	50

CHAPITRE VI : MATERIELS ET METHODES

VI.1. La synthèses et caractérisations du polymère synthétisé	52
VI.1.1. Les produits et réactifs.....	52
VI.2. Les souches Bactériennes utilisées.....	52
VI.3. Les méthodes de caractérisation	52
VI.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	52
VI.3.2. L'analyse élémentaire	53
VI.3.3. Le microscope électronique à balayage	61
VI.3.4. La caractérisation par analyse thermogravimétrie	62
VI.3.5. La spectrophotométrie d'absorption atomique.....	62

SOMMAIRE

VI.4. La synthèse du St/DVB fonctionnel	63
VI.4.1. Le mode opératoire	63
VI.4.1.1. La préparation de la base de Schiff (HAPDA)	63
VI.4.1.2. La fonctionnalisation de la résine par la base de Schiff.....	63
VI.4.2. L'Etude de l'adsorption des métaux divalents M(II) sur le polymère fonctionnel.....	64
VI.4.2.1. Les paramètres opératoires affectant l'adsorption des ions métalliques sur le polymère fonctionnel.....	56
VI.4.2.2. L'effet de temps d'incubation.....	64
VI.4.2.3. L'effet de pH.....	64
VI.4.2.4. L'effet de masse de résine.....	64
VI.4.2.5. L'effet de la masse du métal.....	64
VI.4.2.6. L'effet de la température.....	65
VI.5. L'activité antibactérienne	65
VI.5.1. La préparation du bouillon nutritif Mueller Hinton	65
VI.5.2. La revivification des souches bactériennes	66
VI.5.3. La préparation de l'inoculum.....	66
VI.5.4. La préparation des milieux de culture avec des suspensions bactériennes.....	66
VI.5.5. Le dépôt de résines	67
VI.5.6. L'incubation	67
VI.5.7. La lecture des résultats	67
VI.6. L'étude de l'adsorption de l'ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes.....	68
VI.6.1. Les produits et réactifs.....	68
VI.6.2. La méthode de dosage	68
VI.6.2.1. La spectroscopie UV-visible.....	68
VI.6.2.2. La courbe d'étalonnage	69
VI.6.2.3. Le point isoélectrique du polymère fonctionnel et de ses complexes métalliques	69
VI.6.3. L'étude des effets des paramètres opératoire sur l'adsorption d'ASB	69
VI.6.3.1. L'effet de pH	70
VI.6.3.2. L'effet de temps d'incubation	70
VI.6.3.3. L'effet de concentration de BSA.....	70
VI.6.3.4. L'effet de la température de la solution.....	70
VI.6.3.5. L'effet de la force d'ionique	70
CHAPITRE VII : LES RESULTATS ET LES DISCUSSIONS	
VII.1. Les synthèses	72
VII.1.1. La synthèse de la base de Schiff	72
VII.1.2. La synthèse du polymère fonctionnel	72
VII.1.2.1. Les propriétés physiques du produit synthétisé	72
VII.1.3. Les résultats de la caractérisation	74
VII.1.3.1. L'analyse par spectroscopie infrarouge.....	74
VII.1.3.2. L'analyse élémentaire	75
VII.1.3.3. La Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
VII.1.3.4. La Stabilité thermique du polymère	76
VII.2. L'adsorption des métaux lourds sur le PSHAPDA	77
VII.2.1. L'effet du temps	77

SOMMAIRE

VII.2.2. L'effet du pH	78
VII.2.3. L'effet de la masse du métal.....	79
VII.2.4. L'effet de la masse de la résine PS-HAPDA.....	80
VII.2.5. L'effet de la température	81
VII.3. L'activité antibactérienne	82
VII.4. L'adsorption de l'ASB sur le PSHAPDA et ses ions métalliques	83
VII.4.1. La courbe d'étalonnage	83
VII.4.2. Les paramètres affectant l'adsorption de l'ASB sur PSHAPDA et ses ions métalliques	84
VII.4.2.1. L'effet du temps de contact	84
VII.4.2.2. L'effet du ph de la solution.....	85
VII.4.2. 3. L'effet de la concentration initiale de l'ASB.....	88
VII.4.2.4. L'effet de la température	89
VII.4.2.5. L'effet de la force ionique	90
VII.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption	91
VII.5.1. L'isotherme de Langmuir.....	93
VII.5.2. L'isotherme de Freundlich	95
VII.5.3. L'isotherme de Redlich et Peterson	96
VII.5.4. L'isotherme de Sips	98
VII.6. L'étude cinétique.....	100
VII.6.1. Le modèle du pseudo premier ordre	100
VII.6.2. Le modèle du pseudo second ordre	102
VII.6.3. Le modèle de diffusion intraparticulaire.....	103
VII.7. L'étude thermodynamique.....	105
Conclusion générale	109
Références	115

Introduction
Générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement est un problème mondial susceptible de dégrader les écosystèmes terrestres. Il est donc plus que jamais urgent aujourd'hui de limiter la détérioration de la sphère abiotique (air, eau et sol) et de la sphère biotique (plantes, animaux et microbes), qui interagissent selon des cycles et tout dommage causé à l'un d'eux affecte l'autre [1]. En effet, l'agriculture intensive, l'industrialisation et la mondialisation ont modifié l'équilibre du système écologique en introduisant des composés organiques et métalliques extrêmement nocifs pour l'environnement et la vie des humains et des animaux. De nombreux contaminants ont pollué l'environnement, notamment des ions inorganiques, des polluants organiques, des éléments radioactifs, des polluants gazeux et des nanoparticules [2].

Comme l'air, l'eau nous est un corps très familier et en telle abondance que son existence nous paraît des plus ordinaires, ce liquide universel est indispensable à toute activité économique, il est utilisé pour des usages multiples qu'ils soient domestiques; industriels ou agricoles; son appellation générale est eau naturelle.

Cette eau est utilisée et souillée dans la nature et devient de plus en plus contaminée par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorant, phénols ...) et agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de la dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [3]. En particulier, des métaux lourds sont souvent retrouvés dans les effluents industriels en provenance de divers types d'industries comme l'industrie automobile ou pétrochimique, l'agriculture, le domaine des peintures et celui des piles [4]. Or, certains de ces métaux lourds sont toxiques et même parfois cancérigènes. Ils sont souvent non biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants [5], notamment lorsqu'ils sont présents sous la forme de cations métalliques hydratés. Les métaux lourds ont une influence négative sur l'environnement et peuvent avoir des répercussions catastrophiques sur la santé humaine en raison de leur forte toxicité et de leurs effets néfastes, notamment l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb et le mercure [6]. L'exposition des personnes à ces métaux a été considérablement renforcée par le développement industriel lié aux exigences de diverses technologies [7]. Il est donc devenu indispensable de développer des procédés faciles à mettre en œuvre, peu coûteux et permettant une réelle élimination de ces métaux lourds contenus dans des solutions aqueuses polluées. Le développement de techniques permettant de traiter ces eaux polluées pour en retirer les contaminants est donc, logiquement, devenu un enjeu écologique et sanitaire important.

Compte tenu des impacts environnementaux très nocifs de la pollution métallique, ainsi que de son influence sur l'équilibre écologique et la santé humaine en particulier, il est crucial d'assainir les sources industrielles de ces effluents contaminés avant de les rejeter dans l'environnement. Diverses procédures de traitement ont été testées et évaluées à cet effet, notamment la précipitation, l'osmose inverse, la filtration membranaire, les techniques électrochimiques et l'adsorption [8].

L'adsorption est considérée comme une alternative viable à ces technologies pour éliminer les contaminants métalliques en raison de sa grande efficacité, de ses faibles coûts d'exploitation et de sa facilité d'utilisation [9]. Ce ci ne peut être matérialisé que par la présence d'adsorbants solides efficaces notamment les polymères qui ont trouvé leur application dans le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques et inorganique, en particulier ceux qui sont caractérisés par des groupements fonctionnels acides N-H et S-H et contenant (O, N, S et P) atomes donneurs, ces polymères ont la possibilité de former des liaisons datives avec les différents ions métalliques.

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 étant donné que c'est elle qui entre en premier lieu 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 en la préparation du 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 on peut citer les ions de Cuivre, de Nickel, de Zinc, de Cobalt et de Plomb contenus dans des milieux aqueux, 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. Et en fin le domaine d'adsorption des protéines qui est un processus important dans le développement de systèmes d'administration de médicaments, d'implants médicaux et d'autres applications biomédicales.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante : Le premier chapitre, qui est une analyse des données bibliographiques, traite dans un premier temps, une partie consacrée à la description, avec un bref rappel bibliographique de la répartition de l'eau dans le monde et ses usages; puis des généralités résumant la définition de la pollution, en particulier la pollution de l'eau et ses différentes sources. Une autre partie traite la pollution par les métaux lourds, leur toxicité et leurs normes de rejet.

Le deuxième chapitre présente une bibliographique approfondie sur les diverses méthodes qui permettent de moduler la fonctionnalisation des surfaces de polymères, nous révélons le mécanisme de polymérisation du polystyrène, ses types, ses propriétés et ses applications ; puis la synthèse du copolymère S/DVB chlorométhylé, les différentes techniques de synthèse du PS réticulé et ses applications dans différents domaines.

Dans un troisième chapitre, nous exposons les microorganismes et les polymères. Une étude portant sur les bactéries, leurs types et leurs croissances, la résistance antimicrobienne et les différents polymères antimicrobiens, leur définition, leurs rôles ainsi que la réactivité des bactéries vis-à-vis les métaux lourds.

Le quatrième chapitre comporte d'un côté, une étude portant sur les protéines en particulier leurs structures, leur composition et leurs différentes classes, leurs principaux types et leurs rôles. Une attention est fixée sur le albumine sérum bovin (ASB) notamment en ce qui concerne, sa composition et ses propriétés physicochimiques, sa structure et sa dénaturation, et d'un autre côté une étude sur l'adsorption des protéines, les facteurs influençant les phénomènes et les différents types d'interactions ayant lieu entre les protéines sont abordés.

Dans le cinquième chapitre nous présentons le processus d'adsorption, la classification de l'adsorption, les facteurs affectant le processus d'adsorption et la modélisation des isothermes d'équilibre, de plus une étude cinétique et thermodynamique a été établie.

Le sixième chapitre porte sur les techniques et méthodes expérimentales utilisées tout au long de ce travail.

Les résultats des différentes études font l'objet de la dernière partie (chapitre VII), 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 des produits obtenus. Par la suite une évaluation pratique a été faite, en premier lieu, sur 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 ; Puis une autre évaluation pratique a été faite sur l'influence des différents paramètres pour l'étude de l'adsorption du ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes. Aussi, les résultats ressortissants de la modélisation des isothermes, des analyses cinétiques et thermodynamiques sont aussi discutées dans ce chapitre.

Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées pour de futurs développements à l'issue des résultats de ce travail.

Chapitre I :

La Pollution de l'eau

Les Métaux lourds

les eaux souterraines, les glaciers, les lacs et les rivières, ainsi que des masses d'eau de différents types, qualités et origines. Globalement surexploitée et polluée par les activités humaines, l'eau est devenue au fil des décennies un bien fragile. Dans un contexte mondial de raréfaction, la qualité et la disponibilité de la ressource en eau sont devenus des enjeux majeurs, tant en matière de santé publique que d'environnement, voire de stabilité géopolitique dans certaines régions du globe. [14]

D'une manière générale, l'eau est d'une importance biologique et économique, elle est à la fois un aliment, un médicament, une matière première industrielle, énergétique et agricole. [15] Par conséquent, la plupart des gros problèmes auxquelles l'humanité est confrontée ces dernières années sont liées à la quantité et qualité de l'eau. Elle doit être préservée et protégée de tout type de polluant. [16]

I.4. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est l'altération de la qualité de l'eau par l'introduction d'éléments, de substances et/ou d'organismes externes dans les eaux souterraines ou de surface, qui modifient ses propriétés biologiques, physiques et chimiques à la suite de causes naturelles ou anthropiques, entraînant la perturbation de l'écosystème aquatique, on distingue :

1. Pollution naturelle ;
2. Pollution domestique ;
3. Pollution urbaine ;
4. Pollution agricole ;
5. Pollution industrielle.

I.5. Les métaux lourds

I.5.1. Définition

Bien qu'il n'y ait pas de définition précise de ce qu'est un métal lourd, il a été décrit par la littérature comme un élément naturel avec un poids atomique élevé et une densité supérieure ou égale à 5 g/cm^3 , qui est au moins cinq fois supérieure à celle de l'eau. [17] Les métaux lourds peuvent être classés comme toxiques, essentiels et non essentiels. Cependant, ils deviennent nocifs avec une exposition à long terme ou dépassant certaines concentrations seuils. En général, les métaux lourds ne sont pas dégradables et certains d'entre eux étaient toxiques même à l'état de traces. [18]

Les métaux ont des applications très diverses et jouent un rôle important dans la société humaine dominée par l'industrie. Certains métaux ont des effets physiologiques et biochimiques d'importance critique dans les fonctions des systèmes biologiques, et soit leur déficience ou leur excès peut entraîner une perturbation du métabolisme et donc à diverses maladies. [19]

I.5.2. Les sources des métaux lourds

Généralement, les principales sources de métaux lourds dans l'eau peuvent être classées en deux catégories, qui sont les occurrences naturelles et les activités artificielles ou anthropiques. [20]

Les processus naturels produisent un grand nombre d'ions métalliques à partir de phénomènes géographiques tels que les éruptions volcaniques, l'altération des roches, la lixiviation dans les rivières, les lacs et les océans en raison de l'action de l'eau. [21]

La pollution par les métaux lourds a également émergé de manière significative en raison des activités anthropiques, principalement des fonderies, des mines de métaux et d'autres industries liées aux métaux, ainsi que des métaux emportés par diverses sources telles que les décharges, les excréments, le bétail, les ruissellements et les automobiles. Les métaux lourds peuvent également résulter de l'utilisation d'engrais, de pesticides et d'insecticides utilisés en agriculture. L'activité volcanique naturelle, l'évaporation des métaux du sol et de l'eau, l'érosion des sols, la corrosion des métaux peuvent augmenter la pollution par les métaux lourds car ils ne sont pas biodégradables [2]. Ainsi, ils se répartiront en se diffusant dans l'air, en s'immergeant dans les sols ou l'eau, pour finalement atteindre les humains et les animaux.

I.5.3. L'impact des métaux lourds sur la santé et l'environnement

La toxicité, la non biodégradabilité, l'accumulation biologique et le caractère cancérigène des métaux lourds, qui constituent une menace importante et un impact négatif à la fois sur toutes les formes de vie, y compris l'être humain, les animaux et les plantes, font de leur présence globale dans l'eau une préoccupation environnementale majeure. [22] De plus, comme ils sont toxiques, les métaux lourds provoquent des maladies et des affections telles que le cancer du poumon et des cancers d'autres organes respiratoires, des reins et de la vessie, des dommages au cerveau et aux organes reproducteurs, ainsi que des troubles cardiaques et immunitaires. [23]

I.5.4. Les normes de potabilité et de rejet industriels

Le gouvernement algérien a mis en œuvre de nombreux textes réglementaires en matière d'environnement régissant les limites de rejet des effluents dans l'environnement y compris les systèmes aquatiques et leur préservation contre la pollution, néanmoins, on distingue :

- ✓ **Loi n° 01 - 19 du 12 décembre 2001** relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.
- ✓ **Loi n° 03-10 du 19 juillet 2003** relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.
- ✓ **Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006** définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- ✓ **Loi n° 05-12 du 4 août 2005** relative à l'eau. La présente loi a pour objet de fixer les principes et les règles applicables pour l'utilisation, la gestion et le développement durable des ressources en eau en tant que bien de la collectivité nationale.
- ✓ **Décret exécutif n° 09-209 du 11 juin 2009** fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou

dans une station d'épuration. Dont les limites maximales de certains métaux sont démontrées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration. [24]

Métaux lourds	Aluminium	Argent	Arsenic	Béryllium	Cadmium	Chrome trivalent	Chrome hexavalent	Chromates	Cuivre	Cobalt	Fer	Magnésium	Mercur	Nickel	Plomb	Zinc et composés
Valeurs Limites Maximales (mg/l)	5	0,1	0,1	0,05	0,1	2	0,1	2	1	2	1	300	0,01	2	0,5	2

I.5.5. Les métaux lourds divalents objet de l'étude

Le cuivre est un métal de transition typique, largement présent dans la nature et le troisième métal le plus utilisé au monde, appartenant au groupe des métaux. [25] Le cuivre, qui est généralement considéré comme un métal lourd très dangereux. [26] Il est largement utilisé dans la galvanoplastie, les peintures et les colorants, le raffinage du pétrole, les engrais, les mines et la métallurgie. Sur le plan de la santé humaine, c'est un élément essentiel requis par l'homme et joue un rôle crucial dans la synthèse des enzymes, le développement des os et des tissus [27],

Quant au Zinc, c'est un élément mineur nécessaire à presque tous les êtres vivants. [28] C'est un métal blanc bleuté, fragile, brillant, à l'état solide à température ambiante. [29] Le zinc est un minéral important que l'homme considère aujourd'hui comme étant d'une excellente importance biologique pour la santé humaine. [30] Le zinc est largement utilisé dans l'industrie de galvanisation, de la peinture, des batteries, des engrais et des pesticides, etc... [31]

Concernant le Nickel, il est le vingt-quatrième minéral le plus répandu sur terre ; il est considéré comme l'un des métaux traces qui présentent un danger majeur pour la santé publique et l'écologie. [32] Il est d'apparence blanc argenté, avec différents états de valence compris entre -1 et +4. Les principaux procédés de fabrication contribuant à la contamination par le Ni dans l'environnement sont ceux utilisés pour fabriquer des batteries, la fabrication de certains alliages, l'industrie de l'imprimerie, le revêtement métallique, [33]

En ce qui concerne le plomb métallique, il s'agit d'un élément chimique non dégradable considéré comme la substance la plus dangereuse du groupe des métaux lourds dans les écosystèmes. [34] Il s'agit d'un élément de couleur bleuâtre-grisâtre présent naturellement en quantités infimes sur le sol de la planète. [35] Dans l'environnement, les principales sources de rejet de plomb comprennent la galvanoplastie, la fabrication de peintures et de colorants, des matériaux plastique, des tissus. [34,36]

Le cobalt se trouve sous forme de divers sels dans l'environnement. Dans l'environnement, Il peut se former sous l'effet d'une activité anthropique. Dans le corps humain, cet élément nous pouvons le trouver dans le cœur, le foie, les reins et la rate. Il a été abondamment utilisé en médecine nucléaire et dans la production de vernis, de semi-conducteurs, de stabilisants de résine, de peintures et de produits de polissage, ainsi que dans l'industrie du placage. [37]

I.6. Les procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

Les procédés employés pour éliminer les métaux lourds des eaux contaminées se classent en :

I.6.1. Méthodes chimiques

1. La neutralisation ;
2. La précipitation ;
3. Le traitement électrochimique.

I.6.2. Méthodes physiques

1. La filtration membranaire ;
2. La méthode d'échange d'ions ;
3. La coagulation et floculation ;
4. L'adsorption.

I.6.3. Méthodes biologique

1. Traitement aérobie ;
2. Traitement anaérobie.

Chapitre II :

Les Polymères fonctionnels

et le PSDVB

CHAPITRE II : LES POLYMERES FONCTIONNELS ET LE PSDVB

II.1. Introduction

Les polymères fonctionnels constituent une classe importante de composés de grande activité dans différents domaines. Ils sont produits par l'intégration des groupements fonctionnels dans une matrice polymérique [38], et en contenant des fonctions chimiques chélatantes ils procèdent à l'enlèvement des ions métalliques toxiques trouvés fortement dans les eaux usées. Ces groupes fonctionnels peuvent être liés de façon covalente à une matrice de polymère en tant que groupes indépendants ou intégrés dans des unités répétitives du squelette du polymère par polymérisation d'un monomère approprié contenant le groupe chélateur nécessaire. [39]

II.2. La modification de surface des polymères

II.2.1 La modifications de surfaces par des méthodes chimiques

Ce type de modification de surface implique la réaction entre un produit chimique plus ou moins réactifs en solution et en surface. Les réactions d'hydrolyse acide ou basique ainsi que les attaques oxydantes et l'aminolyse constituent les grandes méthodes de modification chimique de surfaces.

II.2.1.1 L'Hydrolyse acide ou basique

Dans le cas des polyesters, les groupements hydroxyles et acides carboxyliques sont générés par hydrolyse de liaisons esters. [40] Ce traitement chimique des matériaux polyesters conduit à une augmentation de l'hydrophilie et de la rugosité de surface. [41] Afin d'incorporer des fonctions réactives sur les surfaces, l'hydrolyse basique sur des films de PET a été créée à la surface, des fonctions acides carboxyliques et alcools, celles-ci étant ensuite oxydées en fonctions acides carboxyliques (Figure 1). [42]

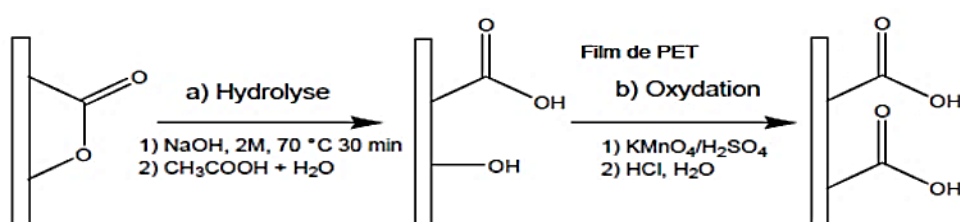


Figure II.1 : a) Hydrolyse du PET, b) Oxydation du PET. [43]

Le poly (méthacrylate de méthyle) est un polymère biocompatible qui a fait l'objet de nombreuses études de fonctionnalisation en surface pour des applications biomédicales. La Figure 2, montre l'hydrolyse des groupements esters du PMMA en surface réalisée en milieu acide ou basique pour créer des fonctions d'acide carboxylique. [44]

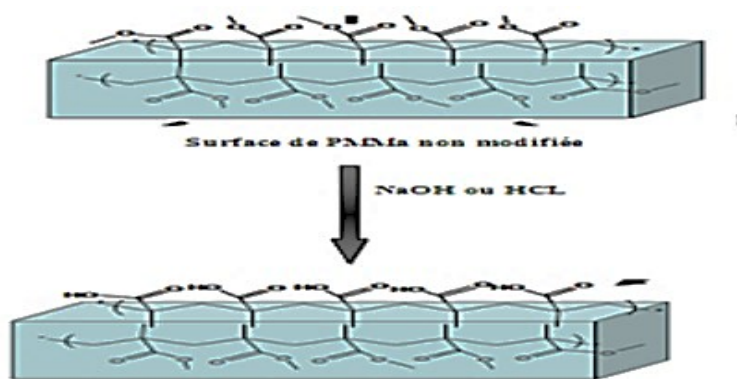


Figure II.2 : Hydrolyse acide ou basique d'une surface de PMMA. [45]

II.2.1.2 L'attaque oxydante

L'oxydation des polyoléfines par l'acide chromique ou le permanganate de potassium dans l'acide sulfurique est un prétraitement permettant d'incorporer sur des polymères chimiquement inertes (polyéthylène (PE), polypropylène (PP), PET) des fonctions alcool, cétone, acide ou encore ester, [46] ceci est mis en évidence par la découverte de l'hydrophilie des surfaces de ces polymères suite à l'apparition de fonctions acides carboxyliques et cétones après un traitement oxydant à l'acide chromique [47]

II.2.1.3 L'aminolyse

Comme l'hydrolyse, l'aminolyse est une réaction de dégradation de surface par coupure des chaînes de polyester. [48] Différents paramètres tels que la température, la concentration en diamine et le temps de réaction ont des effets importants sur le rendement de greffage de fonctions amine et sur la rugosité de surface. L'augmentant du temps de traitement améliore l'incorporation de fonctions amines mais dégrade de plus en plus la surface. En effet, la surface devient hétérogène et le diamètre des fibres diminue. [49]

Dans ce cadre, les résultats de recherches de Croll et Bech [49,50] ont montré une perte de poids des fibres de PET et de poly(acide lactique) (PLA) traitées par aminolyse impliquant une forte dégradation de surface et une modification des propriétés intrinsèques du matériau .

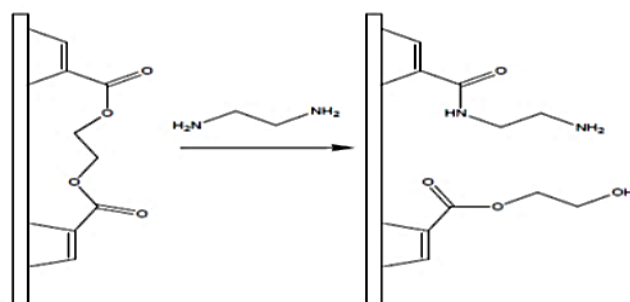


Figure II.3 : Réaction d'aminolyse sur des fibres de PET avec le 1,2-diaminoéthane. [43]

En dépit d'une grande variété de fonctions produites à la surface, les traitements chimiques ont quelques inconvénients, notamment un manque de maîtrise du nombre de fonctions greffées et des difficultés à reproduire les résultats. [51]

II.2.2 La modification de surface par des méthodes physique

De nombreuses techniques de modification physique de surface ont été développées au cours des trente dernières années. Ces techniques permettent d'incorporer des fonctions réactives à la surface d'un matériau polymérique qui peuvent aussi, lors d'une deuxième étape, être utilisées pour greffer de manière covalente des molécules ou des chaînes de polymères. L'intérêt de ces traitements physiques est multiple.

II.2.2.1 La modification de surface par ozonolyse

L'action de l'ozone sur les polymères est un processus d'oxydation dont les mécanismes sont complexes car ils dépendent de nombreux paramètres, mais qui s'avère efficace en pratique. [52]

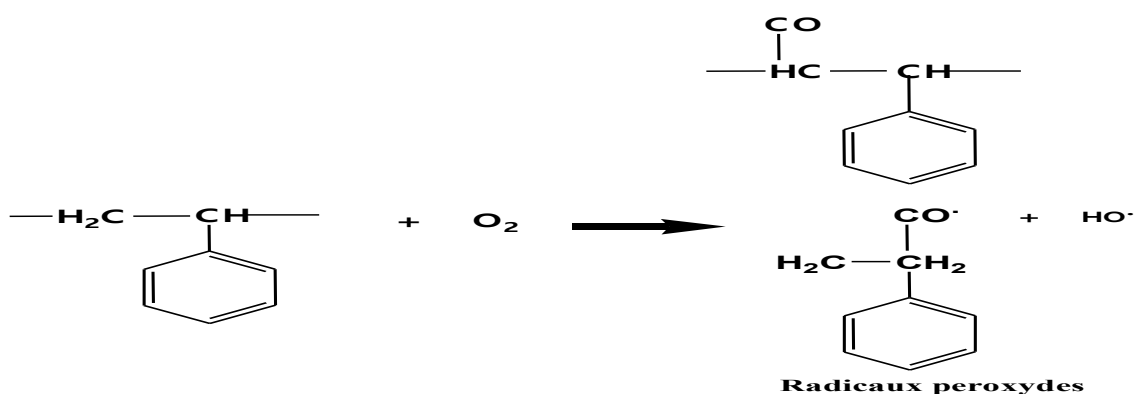


Schéma II.1 : Ozonolyse du polystyrène. [53]

Pour augmenter l'hydrophilie du polystyrène par la technique ozonolyse, en 2009, Kobayashi et al [53] ont décrit à travers le schéma 1, la présence du groupe carbonyle sur la surface de ce polymère.

II.2.2.2 L'irradiation par les rayons UV

Cette technique présente l'intérêt d'être simple à l'utilisation et peu coûteuse. [54] Différentes modifications de surfaces des polymères peuvent être réalisées par les rayons UV : (i) à un rayonnement de 200 à 400 nm principalement utilisé pour la fonctionnalisation, une pénétration dans la majeure partie du polymère aura lieu à plus de 500 nm ce qui peut endommager la structure de le polymère ; (ii) à une longueur d'onde <200 nm et en présence de différents gaz (O₂,NH₃) l'incorporation de l'oxygène ou de groupes azotés à la surface du polymère est possible, entraînant des changements en mouillabilité [55], (iii) un rayonnement ultraviolet extrême (plus court 10–120 nm) provoque l'ablation de surface et la carbonisation du polymère. [56] Le travail de Yusilawati et al [57] expose le greffage de la gélatine par irradiation UV sur des surfaces de polystyrène.

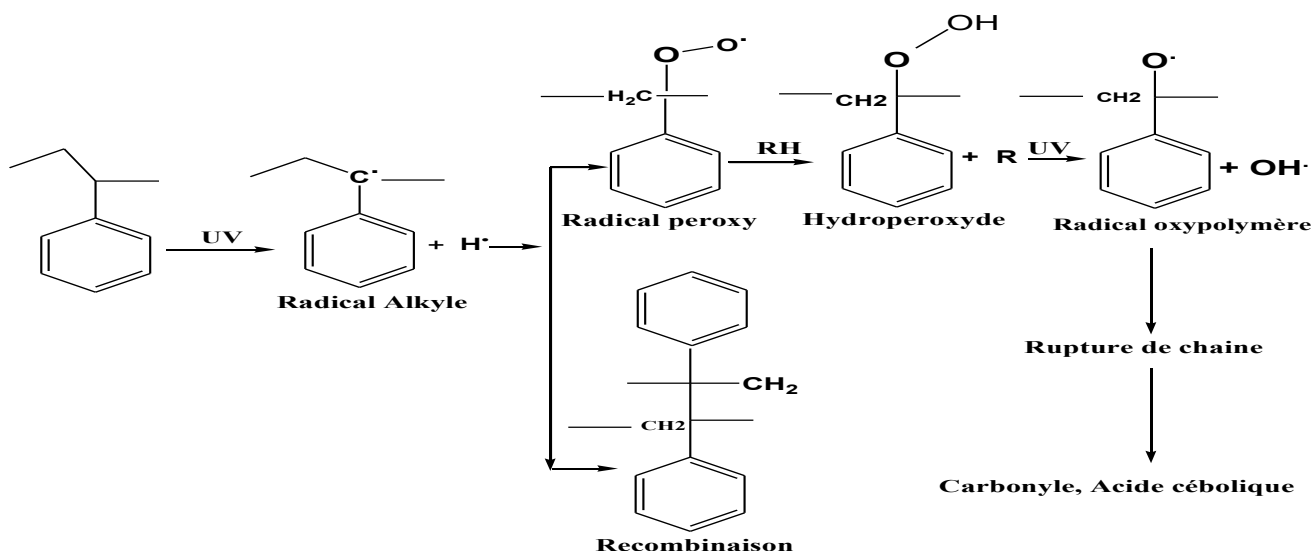


Schéma II.2 : Mécanisme général de modification du polystyrène par un rayonnement UV. [58]

II.2.2.3 L'irradiation par faisceau d'électrons

L'irradiation par faisceau d'électrons constitue une approche simple et efficace pour pénétrer dans la couche de polymère. Dans ce processus, la réaction de réticulation qui produit un réseau 3D réduit la taille des pores de la membrane. L'utilisation d'un faisceau d'électrons pour réticuler les polymères rompt les liaisons au sein du polymère, qui peuvent ensuite rejoindre les chaînes adjacentes pour produire une structure en forme de réseau [59]. Soumis à un faisceau d'électrons, les matériaux polymériques ne se réticulent pas tous; certains d'entre eux se détériorent par scission de chaîne [60].

II.2.2.4 Le traitement par plasma

L'ajout de groupes polaires par traitement plasma à une surface de polymère constitue une autre méthode efficace pour augmenter son hydrophilie, sa mouillabilité et sa polarité et ainsi peut modifier son énergie de surface. [61] Pour modifier les propriétés de surface des polymères, l'emploi de gaz plasmagènes (He, Ar, N₂ ou O₂) est une technique régulièrement utilisée. Ce processus génère des radicaux libres à la surface, qui réagissent avec les espèces excitées présentes dans les gaz plasmatiques. La figure 4 présente la modification de la surface d'une membrane par polymérisation plasmatique d'allylamine positive pour remédier aux insuffisances des membranes commerciales. [62]

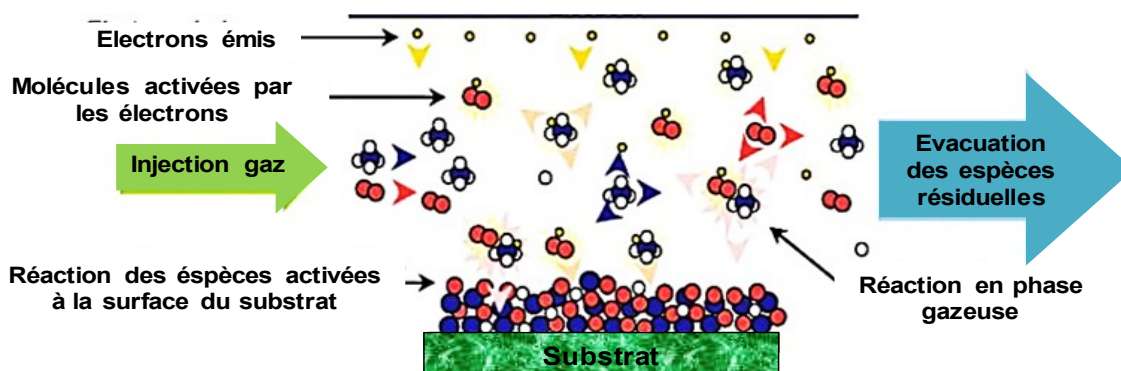


Figure II.4 : Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid. [63]

II.2.3 La modification de surface par greffage

II.2.3.1 Le processus de greffage

C'est une technique dans laquelle des monomères sont modifiés sur une chaîne de polymère par liaison covalente. Ses avantages consistent, le contrôle élevé du greffage localisé sur la surface cible, la simplicité de modification et la stabilité chimique plus élevée. [64]

II.2.3.2 Le greffage physique

Une méthode possible pour améliorer l'hydrophilie de la surface et la résistance antisalissure de la membrane est le greffage physique de chaînes de polymères hydrophiles. [65] on distingue trois techniques physiques de greffage pour l'altération de la surface.

1. Grafting-to

L'approche du procédé « grafting-to » (figure 1a), révèle que les chaînes de polymère préformées sont attachées à la surface du substrat par liaison covalente sans impliquer la réaction de polymérisation. Dans certains cas, une réaction de condensation se produit entre les groupes fonctionnels des chaînes terminales des polymères et les sites réactifs compatibles produits de manière arbitraire sur la surface du substrat. [66] Ce greffage est considéré comme une technique simple car il peut être réalisé en une seule étape.

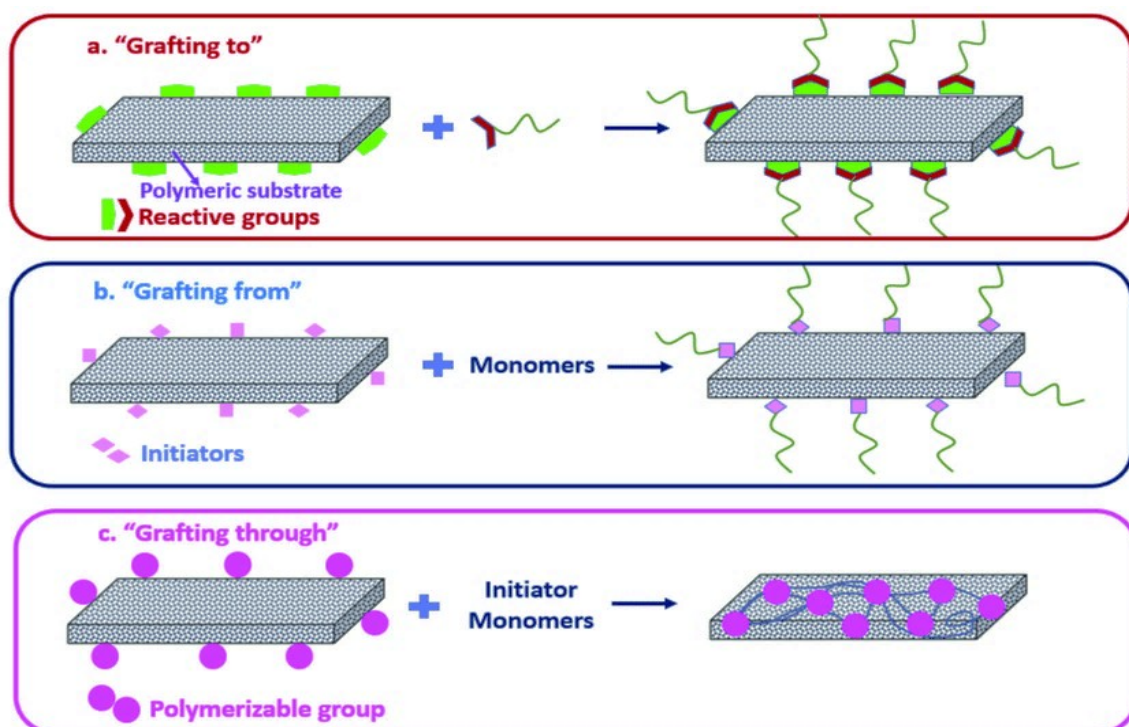


Figure II.5 : Stratégies de greffage de polymères. [67]

2. Grafting-from ou graft polymerization

Grafting-from est un processus dans lequel les monomères s'étendent progressivement à partir des sites de greffage sur le squelette du substrat pour générer des chaînes latérales de différentes longueurs, comme illustré sur la figure 1b. Pour faciliter la formation d'une couche de polymère de haute densité, des monomères sont injectés dans les emplacements préliminaires de la surface pendant la procédure de greffage. [68]. Les sites d'initiation de surface requis pour le greffage par polymérisation peuvent être produits en utilisant un initiateur chimique, une irradiation UV/gamma ou un plasma. [69]

3. Grafting-through

Une autre méthode pour produire des chaînes latérales bien définies est le greffage à travers (grafting-through). Fréquemment, un macromonomère fonctionnalisé avec des radicaux acrylates et un monomère à bas poids moléculaire vont copolymériser. Le nombre de chaînes greffées est influencé par leur activité de copolymérisation et le rapport des concentrations molaires monomère/macromonomère. Au cours de la réaction, ce rapport de concentration change, provoquant un positionnement aléatoire des branches et la création de copolymères greffés avec différents nombres de branches. [67]

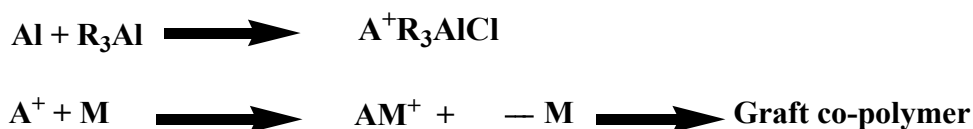
II.2.3.3 Le greffage chimique

1. Initiateurs de radicaux libres

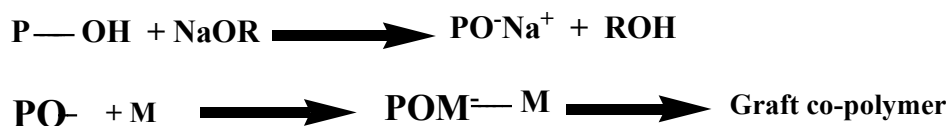
Le greffage par polymérisation radicalaire est une technique intéressante pour modifier des surfaces. En utilisant des processus tels que le faisceau ionique, l'irradiation ionique et le traitement par plasma, le radical principal peut être produit soit directement, soit par le transfert d'électrons à partir d'un initiateur de radicaux libres. Ces derniers peuvent être produits par la dégradation hémolytique de produits chimiques tels que les photoinitiateurs ou le peroxyde en utilisant la chaleur ou la lumière, ou par un processus redox impliquant un oxydant et un réducteur approprié. [70]

2. Initiateurs ioniques

Il est également possible que le greffage ait lieu au niveau ionique. À cette fin, une variété d'initiateurs différents est utilisée, comme des suspensions de métaux alcalins dans un liquide de base de Lewis, des composés organométalliques ou du naphthalène de sodium. Les ions carbonium se forment tout au long de la chaîne de polymère lorsque l'alkylaluminium (R_3Al) et le squelette du polymère sous sa forme halogénure ($AlCl$) réagissent. La réaction se déroule selon un mécanisme cationique comme indiqué ci-dessous :



Dans le même contexte, un procédé anionique peut également être utilisé. Le processus chimique suivant se produit lorsque l'ammoniac de sodium ou le méthoxyde de métaux alcalins se combine avec le monomère pour créer le copolymère greffé ($PO-Na^+$). [71]



II.3. Le copolymère du styrène divinylbenzene chlorométhylé

II.3.1. Introduction

Les polymères sont des molécules géantes de poids moléculaire élevé, appelées macromolécules, qui se construisent par polymérisation en liant entre elles un grand nombre de petites molécules appelées monomères. Ils contiennent généralement du carbone et de l'hydrogène avec, parfois, d'autres éléments comme l'oxygène, l'azote, le chlore ou le fluor. [72] Les polymères peuvent avoir une structure chimique, des propriétés physiques, un comportement mécanique, des caractéristiques thermiques différentes, etc., [73] ils sont sous forme de caoutchoucs, plastiques et fibres. [74]

Les polymères sont très appréciés pour leurs plus larges domaines d'application. Ils sont devenus un produit omniprésent et très demandé. La demande et le besoin de synthétiser de nouveaux polymères capables de résoudre les problèmes environnementaux sont en augmentation. [75]

II.3.2. La synthèse du copolymère PS-DVB

Il est issue de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène ; la réaction s'effectue par voie radicalaire en suspension et les initiateurs de radicaux sont, en général, l'AIBN ou le peroxyde de benzoyle. Le taux de réticulation de la résine est lié au pourcentage de divinylbenzène incorporé qui varie de 6 à 12% (schéma 4). [76] Les résines à base de styrènes sont principalement macroporeuses ceci est due à l'ajout d'un solvant inerte pendant la polymérisation permettant de créer des canaux artificiels. Deux types de résines styréniques macroréticulées coexistent (échangeuses d'anions, échangeuse de cations) et diffèrent par leurs porosités, qui sont dépendantes directement du taux de réticulation. [77]

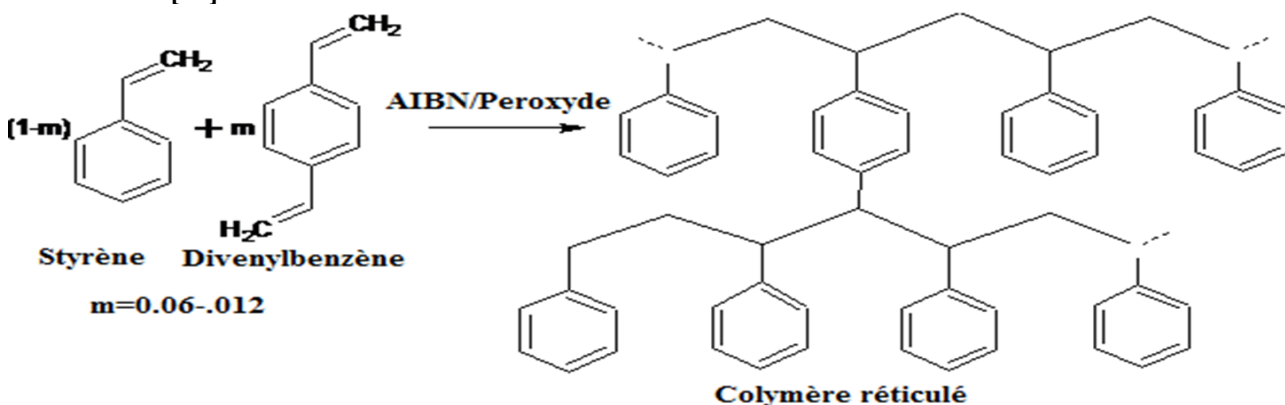


Schéma II.5 : Synthèse du copolymère styrène/divinylbenzène réticulé. [77]

II.3.3. Les Procédés de modification du copolymère styrène divinylbenzène

II.3.3.1. Introduction

La modification des particules du PS-DVB est souvent difficile à réaliser car elles ne présentent pas de groupements facilement modifiables. De ce fait, certains auteurs ont préféré préparer des particules polystyréniques en utilisant un monomère plus réactif que le styrène. En particulier, plus facilement modifiable ultérieurement, et ayant une régénération par simple filtration et une réutilisation des fonctions supportées, le chloro méthylstyrène est souvent substitué au styrène. [78] A l'heure actuelle, la plupart des polymères fonctionnels sont préparés à partir du (chlorométhyl) polystyrène. [79] La stabilité de ces polymères est affectée par le fait que les hétéroatomes des groupes fonctionnels sont reliés au squelette du polymère par une seule faible liaison benzylique, sujette à d'indésirables ruptures lors des réactions. En effet, comme le montre le schéma 5, les liaisons C-X sont relativement fragiles étant donné la stabilisation par résonance des charges partielles créées lors d'éventuelles ruptures. [80]

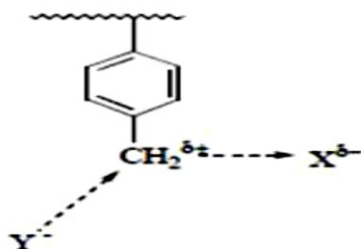


Schéma II.6 : Attaque nucléophile de l'atome de chlore en position benzylique.

II.3.3.2. Chlorométhylation du copolymère styrène divinylbenzène

La modification des copolymères styrène-divinylbenzène (S-DVB) par l'introduction de groupes chlorométhyle constitue la première étape de la plupart des voies utilisées pour la préparation de copolymères fonctionnalisés. [81] Elle consiste à greffer des groupements chlorométhylés « CH₂Cl » sur des noyaux aromatiques. L'importance de cette réaction réside dans le fait, qu'il est possible de substituer le groupement chlorométhylé par un autre groupement fonctionnel lequel est caractérisé par une grande réactivité. [82] Le catalyseur utilisés de types Friedel-Crafts le plus fréquemment utilisé est le ZnCl₂. [83]

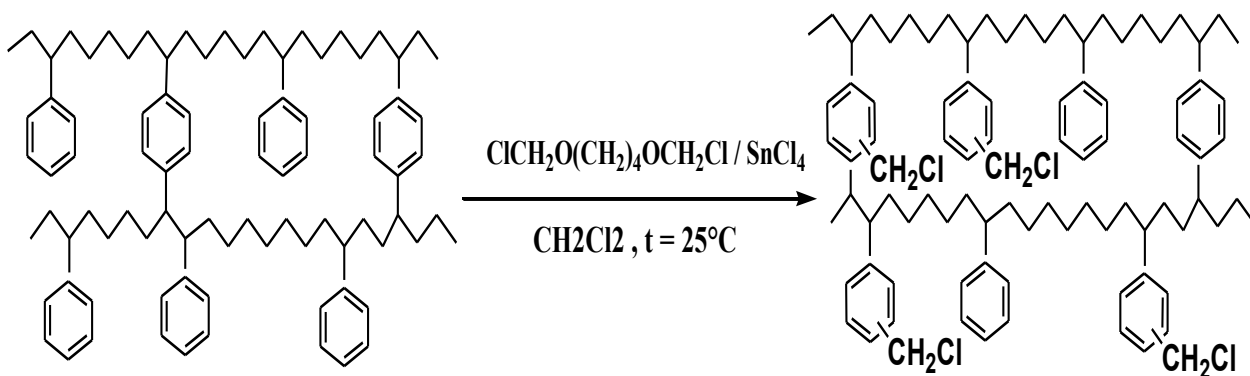


Schéma II.7 : Chlorométhylation du copolymère PS-DVB. [84]

II.3.4. Les procédures de chlorométhylation

Diverses procédures pour préparer les produits chlorométhylés ont été décrites :

II.3.4.1. La chlorométhylation avec le chlorométhyl méthyl éther (CMME)

Généralement, la réaction de chlorométhylation avec le Chlorométhyl méthyl éther (CMME) est facile et permet d'obtenir des supports ayant de bonnes caractéristiques, mais vu les dangers associés à l'utilisation de ce composé [85] de nombreuses recherches entreprises dans ce domaine ont abouti au développement de plusieurs autres méthodes, moins dangereuses et plus adaptées à des chlorométhylation ponctuelles à l'échelle de laboratoire.

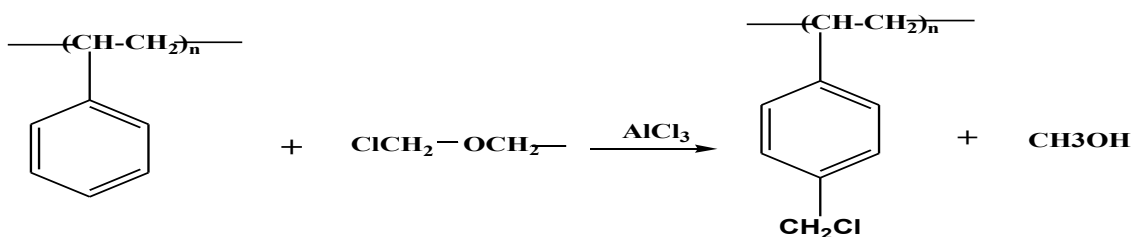


Schéma II.8 : Chlorométhylation de styrene par (CMME).

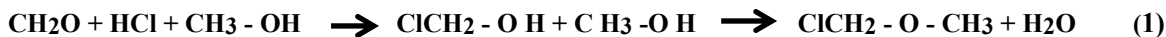
A cette échelle, la procédure de chlorométhylation varie légèrement mais garde dans l'ensemble la même succession d'étapes. Une teneur amplifiée en catalyseur, un temps de réaction prolongée et une température élevée sont les conditions qui donnent un taux de chlorométhylation important, mais qui favorisent aussi la réaction secondaire de réticulation.

II.3.4.2. La chlorométhylation par production de CMME in-Situ

Afin d'éviter l'utilisation directe du CMME, des méthodes ont été mises au point pour réduire les dangers des vapeurs de ce dernier ($T_{eb}=58^{\circ}C$).

II.3.4.3. La chlorométhylation avec le formaldéhyde

Il est connu depuis fort longtemps que le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique.



Dans le cas où le méthanol n'est pas présent, l'alcool chlorométhylé réagit sur lui-même pour donner le dangereux bichloro-méthyl éther (BCME) plus cancérigène que le CMME en raison de son caractère volatil ($T_{eb} = 55-57^{\circ}C$). [82,86]



II.3.4.4. La chlorométhylation avec le chlorure de méthoxyacétyle

Le chlorure de méthoxyacétyle (MAC) a été utilisé dans les recherches de Mc.Killop pour la chlorométhylation d'un certain nombre de composés aromatiques en présence d' $AlCl_3$ et dans des solvants comme le nitrométhane et le disulfure de carbone. Les résultats y afférents ont permis de

constater que cette méthode est particulièrement efficace pour les composés portant des groupements fortement attracteurs en position ortho ou para et que la réaction secondaire devient prédominante quand les substrats sont riches en électrons. [87]

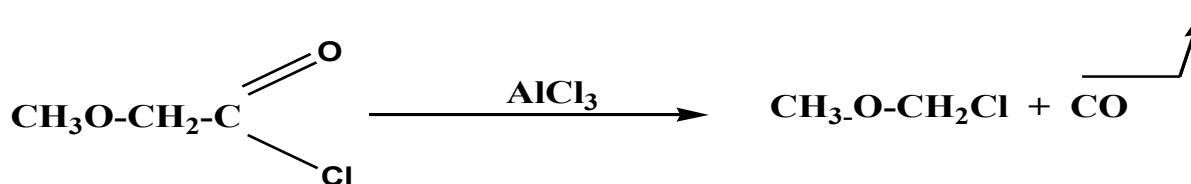


Schéma II.9 : Chlorométhylation par le chlorure de méthoxyacétyl.

II.3.4.5. La chlorométhylation avec le méthylal

Le diméthoxyméthane (méthylal) constitue l'un des réactifs le plus utilisé pour la chlorométhylation des substrats aromatiques. Cette réaction au moyen de méthylal a fait l'objet de plusieurs travaux comme la chlorométhylation de Galeazzi qui constitue une autre alternative à l'utilisation du CMME. Elle est basée sur l'utilisation du méthylal en combinaison avec le chlorure de thionyl (SOCl_2). [88] en suivant les mêmes étapes que celles de la réaction avec le CMME, la manipulation est réalisée en présence d'un catalyseur d'acide de Lewis dans des conditions bien déterminées permettant d'avoir des taux de greffage élevés. Le schéma global de cette réaction est donné par l'équation ci-après (schéma 10).

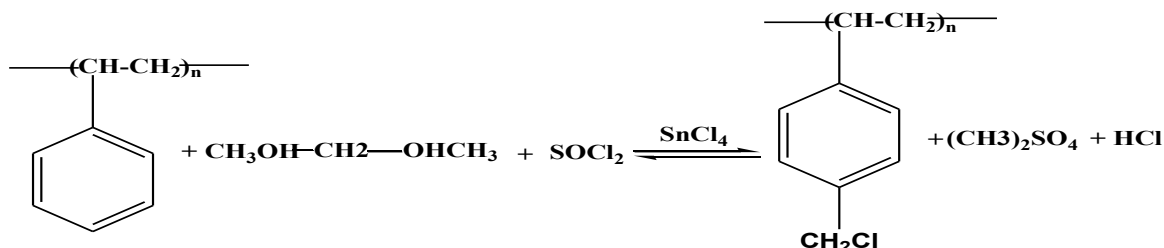


Schéma II.10 : Chlorométhylation de styrène par le méthylal. [89]

II.3.4.6. La chlorométhylation par le couple paraformaldéhyde/acide chlorhydrique

L'utilisation du paraformaldéhyde dans l'acide chlorhydrique concentré en présence de chlorure de Zinc comme catalyseur et l'acide acétique comme solvant s'est avérée comme une méthode qui convient le mieux à la réalisation industrielle. L'introduction de groupements chlorométhylés dans le noyau aromatique peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



Schéma II.11 : Chlorométhylation de styrène par le couple paraformaldéhyde/acide chlorhydrique.

Le principe de cette méthode est le même que celui qui a été proposé pour la méthode basée sur l'utilisation de formaldéhyde. A l'échelle de laboratoire, la procédure de chlorométhylation varie légèrement mais garde dans l'ensemble la même succession d'étapes. Les conditions qui donnent un important taux de chlorométhylation sont maintenues favorisant aussi la réaction secondaire de réticulation. Du point de vue économique c'est la méthode la plus rentable. [82]

II.4. Les procédés de synthèse du styrène-divinylbenzène

Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de polymérisation hétérogène sont disponibles pour la synthèse du polymère PSDVB, notamment il s'agit de [90] :

1. La polymérisation en suspension ;
2. La polymérisation en émulsion ;
3. La polymérisation en dispersion ;
4. La polymérisation par précipitation ;
5. La polymérisation en émulsionensemencée.

II.5. La modification chimique du Poly(styrène/DVB) réticulé

Afin d'obtenir des copolymères fonctionnels, le squelette styrénique peut être modifié chimiquement, soit par copolymérisation de monomères fonctionnels ou bien par modification chimique de copolymères, telles que la chloration la sulfonation, la nitration et la bromation. [91] Il a été 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. [92]

II.6. Application des copolymères microsphères macroporeuses St-DVB

Les matériaux solides macroporeux présentent un intérêt scientifique et technologique en raison de leur capacité à interagir avec les atomes, les ions et les molécules, non seulement à leur surface, mais dans la majeure partie des matériaux. Les copolymères macroporeux St-DVB ont été initialement développés pour les résines échangeuses d'ions en raison de la flexibilité des chaînes du réseau. Par la suite, les applications de ces matériaux ont été progressivement étendues à de nombreux divers domaines tels que les chromatographies liquides, les adsorptions et séparations, les supports de catalyse, les biotechnologies, les biomédicaments [93], les sciences colloïdales, les mousses de polymères, le garnissage de colonnes pour la chromatographie par perméation de gel, etc [90].

Notre laboratoire a étudié la fonctionnalisation de ce copolymère par différentes fonctions diamine, pour l'utilisation dans les traitements des eaux usées contaminées par les métaux lourds (Schémas 11 et 12). [94,95]

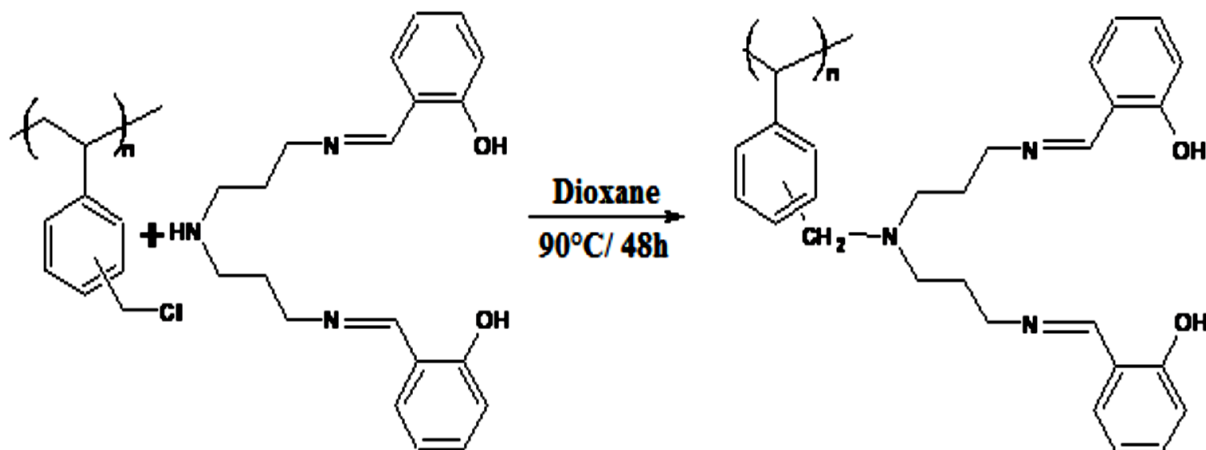


Schéma II.12 : Modification du polystyrène-réticulé par une base de Schiff le (salicylaldehyde-dipropylenetriamine). [94]

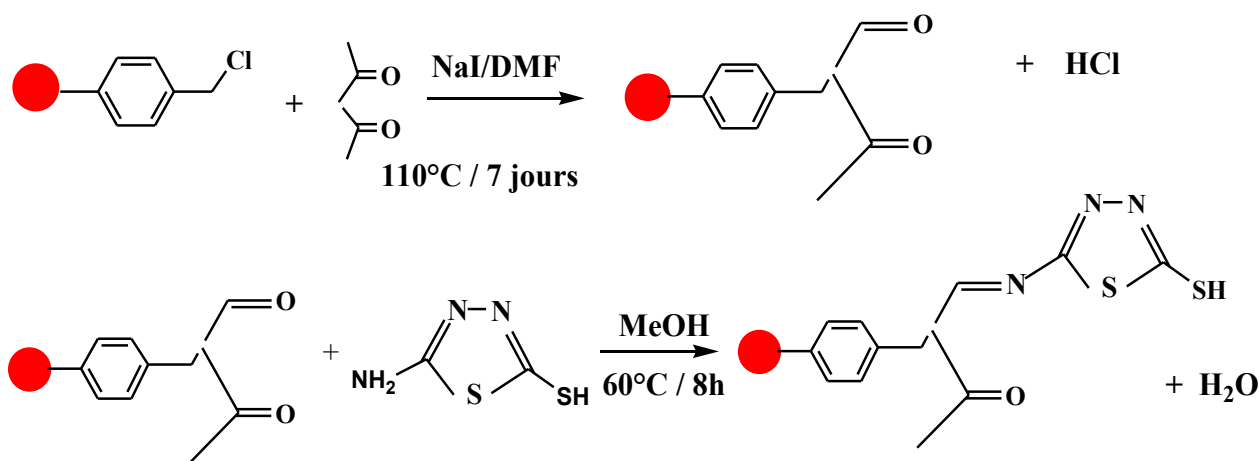


Schéma II.13 : Fonctionnalisation du copolymère styrène/divinylbenzène. [95]

On trouve l'utilisation de ces polymères dans la purification des protéines présentés par le schéma 13, Mekhalif et ces collègues [96], ont modifié la résine copolymère styrène / divinylbenzène par l'introduction de la molécule (BCP), pour l'étude de son affinité avec l'albumine humaine (HSA).

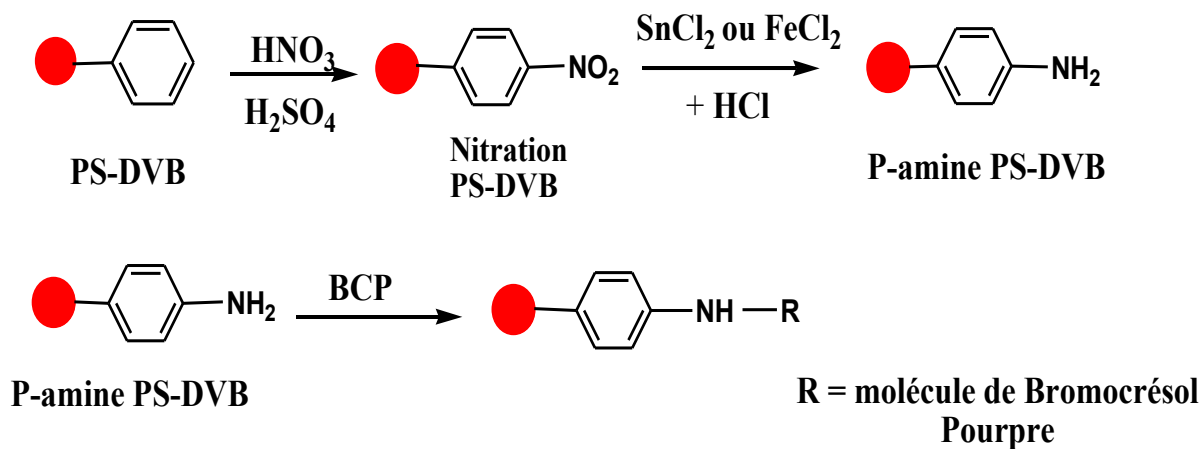


Schéma II.14 : Modification du copolymère styrène/divinylbenzène. [96]

Chapitre III :
Les microorganismes
et
Les polymères

CHAPITRE III : LES MICROORGANISMES ET LES POLYMERES

III.1. Introduction

Les maladies infectieuses, provoqués par les virus, les bactéries et les eucaryotes parasites, constituent un problème de santé publique qui se présente, depuis ces dernières décennies, avec une ampleur et des caractéristiques nouvelles. L'hygiène et les antibiotiques ont constitué des armes d'une remarquable efficacité dans la maîtrise de ces maladies infectieuses. [97] L'augmentation du taux de mortalité associé à des maladies infectieuses est directement liée à plusieurs microbes présentant une résistance aux médicaments antimicrobiens. [98]

Il existe deux types d'organisation des cellules selon les micro-organismes :

- ✓ **Les cellules procaryotes** (du grec pro, avant, et karyon, amande, organisme à noyau primitif) sont celles des bactéries. Elles ont une morphologie plus simple et sont dépourvues de noyau. Elles se répliquent rapidement par division cellulaire ou scissiparité. [99]
- ✓ **Les cellules eucaryotes** (du grec eu, vrai, karyon, amande) ont un noyau entouré d'une enveloppe, leur morphologie est plus complexe et elles sont habituellement plus grandes que les cellules procaryotes.

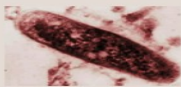
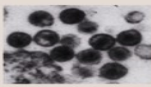


microorganisme	bactérie	virus	protozoaire	champignon
Photo				
Taille	1 μm	0,01 μm	10 à 100 μm	10 μm
Organisation	1 cellule sans noyau	Une capsule Matériel génétique	1 cellule à noyau	1 cellule à noyau et paroi épaisse

Figure III.1: Images microscopiques des différents micro-organismes. [100]

III.2. Les bactéries

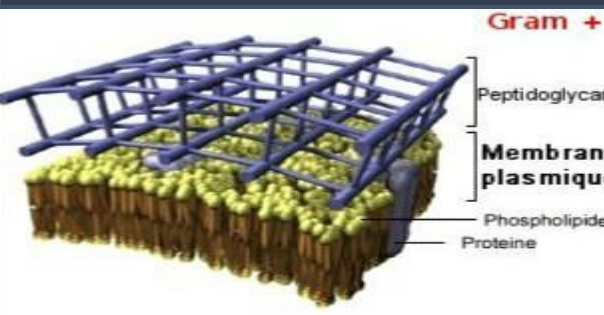
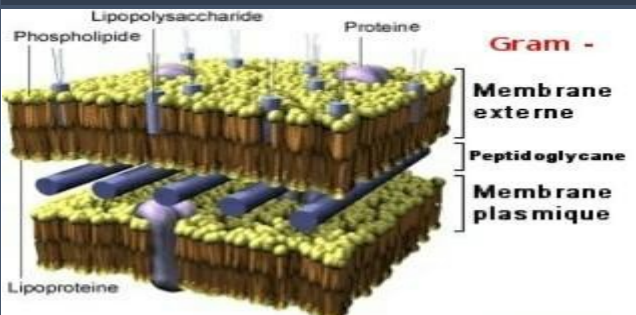
Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes, car ils ne possèdent pas de membrane nucléaire ni d'appareil mitotique et n'ont qu'un seul chromosome, elles ne disposent pas de mitochondrie par contre elle contient dans leur cytoplasme de nombreux ribosomes (constituée de protéines et de brins d'ADN). [101]

III.2.1. La classification des bactéries

Les bactéries se présentent en deux catégories distinctes, différenciées l’une de l’autre par la nature de leur paroi, on distingue (tableau III.1) :

1. **Les bactéries dites Gram-positif (G+)** ont une paroi bactérienne d’une épaisseur de 15 à 80 nm formée par des peptidoglycanes, un polymère constitué d’une partie glucidique et d’une partie peptidique.
2. **Les bactéries dites Gram-négatif (G-)** elles possèdent une paroi bactérienne bien plus fine (2 nm) mais ont une membrane supplémentaire autour du peptidoglycane composé de phospholipides et de lipopolysaccharides.

Tableau III.1: les deux groupes de bactéries sont mis en évidence par la coloration de gram

Bactéries à gram positif		Bactéries à gram négatif	
 <p>Gram +</p> <p>Peptidoglycan Membrane plasmique Phospholipide Proteine</p>		 <p>Gram -</p> <p>Lipopolysaccharide Phospholipide Proteine Membrane externe Peptidoglycane Membrane plasmique Lipoprotéine</p>	
Dotées d’une simple paroi avec une grande quantité de peptidoglycane.		Composées de moins de peptidoglycane mais pourvues d’une membrane externe supplémentaire.	
Coques	Bacilles	coques	Bacilles
Staphylocoques : <ul style="list-style-type: none"> • S. aureus • S.epidermidis Streptocoques : <ul style="list-style-type: none"> • S. pneumoniae • S. pyogenes Entérocoques : <ul style="list-style-type: none"> • E. faecalis • E. faecium 	Bacillus : <ul style="list-style-type: none"> • B. anthracis • B. cereus Clostridium : <ul style="list-style-type: none"> • C. difficile • C. tetani 	Neisseria : <ul style="list-style-type: none"> • N. meningitidis • N. gonorrhoeae 	Enterobactéries : <ul style="list-style-type: none"> • E.coli • Salmonella • Shigella • Yersinia Pseudomonas Legionella H. influenzae

III.2.2. La structure des bactéries

Pour les constructions des bactéries, on distingue des structures constantes, présentes chez toutes les bactéries et des structures dont la présence est facultative et caractérisent certains groupes bactériens, supplémentaires comme les substances de réserve. Dans le cytoplasme, on trouve l’appareil nucléaire diffus non entouré par une membrane. La membrane cytoplasmique qui entoure le cytoplasme possède deux feuilletts phospholipidiques contenant des protéines. Au-dessus de la membrane cytoplasmique, on trouve la paroi (sauf chez les mycoplasmes) qui forme une enveloppe rigide.

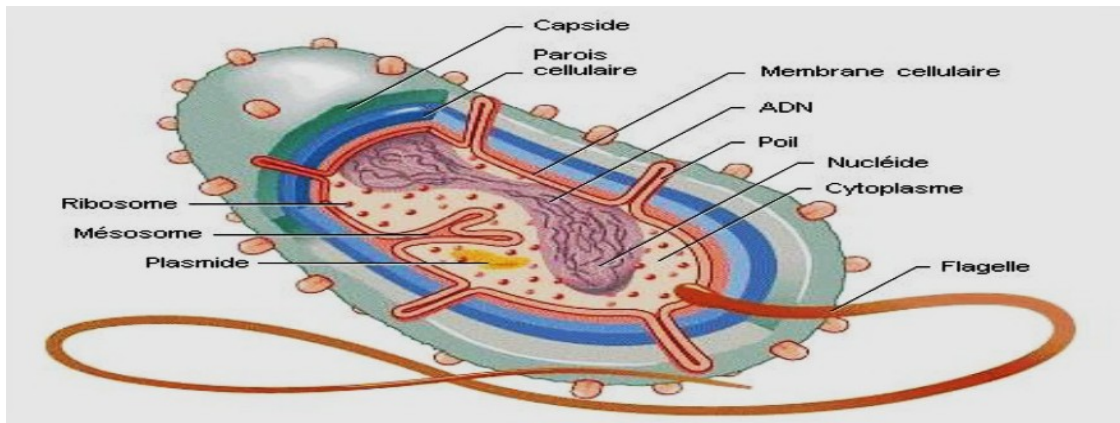


Figure III.2 : Structure générale d'une bactérie. [100]

Les structures facultatives, quant à elles, peuvent être comme la capsule, des appendices (les flagelles et les pile) ou des structures génétiques (les plasmides). [100]

➤ **La paroi cellulaire**

C'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, responsable de la forme des cellules. On peut distinguer deux grandes classes de bactéries, caractérisées par une architecture distincte de la paroi cellulaire qui les entoure. Ainsi, chez les bactéries Gram (+), la paroi cellulaire est constituée de peptidoglycane, c'est la couche principale dont l'épaisseur est beaucoup plus importante. Chez les bactéries Gram (-), la paroi cellulaire est constituée de trois couches, les deux premières sont composées de phospholipides et de protéines, formant la membrane externe. Sous cette membrane se trouve la troisième couche de la paroi, constituée d'un mince feuillet de peptidoglycane. [102]

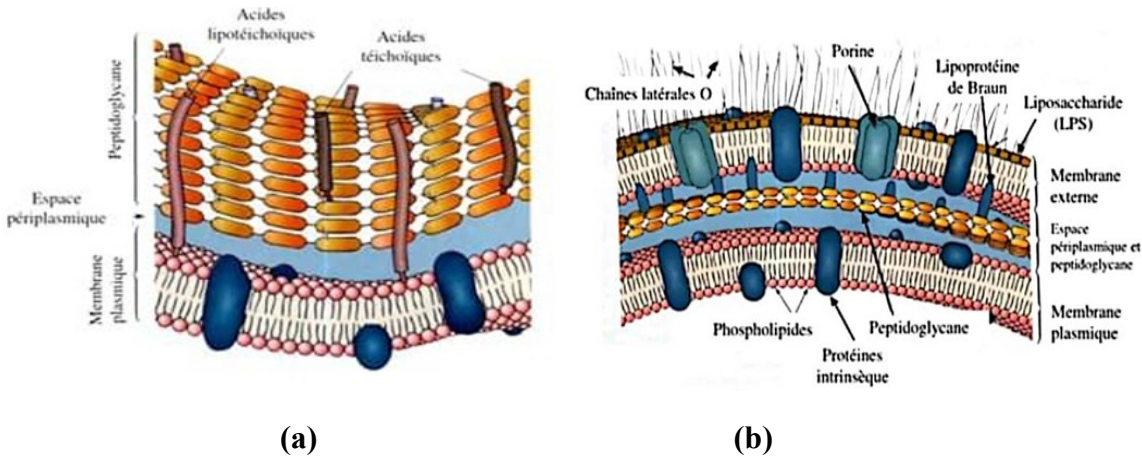


Figure III.3: Paroi des bactéries Gram positif (a) et Gram négatif (b) [102]

III.2.3. Les différentes formes de bactéries

On distingue généralement des formes sphériques (coques ou cocci), cylindriques (bacilles) et spiralées (voir Figure ci dessous). [103]

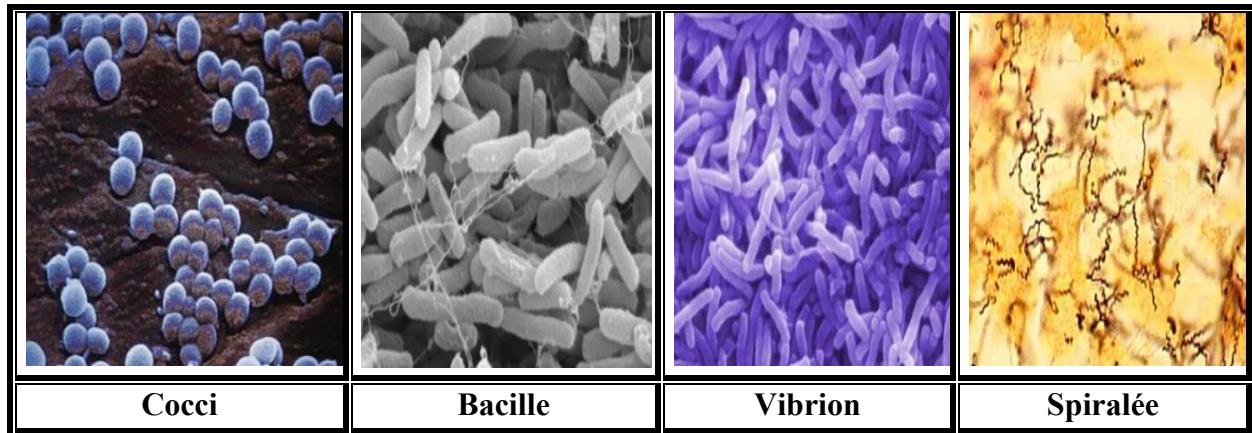


Figure III.4 : Différentes formes de bactéries.

III.2.4. La croissance bactérienne

Les bactéries sont cultivées sur différents substrats ou milieux de culture en fonction de leurs exigences. Trois milieux complexes sont souvent utilisés: le bouillon nutritif, le bouillon au Soja et la gélose. Les milieux solidifiés sont particulièrement importants parce qu'ils permettent d'isoler différents micro-organismes les uns des autres de manière à obtenir des cultures pures [101] Sur un milieu solide, lorsque la quantité de bactéries est faible, chaque bactérie va pouvoir se multiplier sur place jusqu'à former un amas de bactéries visible à l'œil nu, que l'on appelle colonie. En milieu liquide, les bactéries se dispersent librement et leur multiplication se traduit par un trouble, le plus souvent homogène. [104]

III.3. La définition du biofilm

Le biofilm est une communauté de microorganismes (bactéries, champignons, autres) fixée à une surface et maintenue par la sécrétion d'une matrice adhésive et protectrice. [105]. Il se développe sur virtuellement toutes les surfaces ou les plans de travaux (béton, métal, plastique), provoquant ainsi la contamination des aliments. [106]

III.3.1. Les étapes de formation d'un biofilm

La formation d'un biofilm se réalise en plusieurs étapes :

1. Le transfert des bactéries de la phase liquide vers le support solide par diffusion ou par convection liée au flux dynamique de la solution aqueuse ou aux mouvements actifs grâce aux flagelles de certaines espèces bactériennes.
2. L'adhésion initiale des micro-organismes avec la surface. Elle est réversible et est en général de courte durée.

3. L'adhésion irréversible ; cette phase est plus lente que la précédente en formant de colonie à la surface avec des attachements par leurs organelles.
4. La colonisation avec deux étapes de maturation : l'une primaire marquée par une croissance en surface (biofilm de 10 µm), puis une autre secondaire repérée par une croissance en multicouches donnant un biofilm important (100 µm).
5. La dispersion/dissolution par rupture des liaisons intercellulaires. [107]

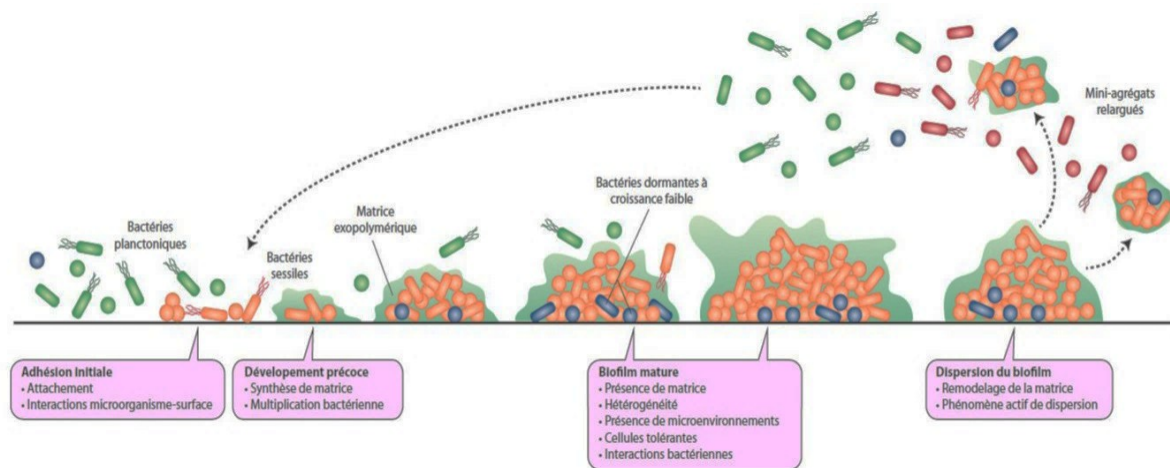


Figure III.5 : La formation du biofilm. [108]

III.3.2. Les facteurs favorisant la formation d'un biofilm

L'attachement des micro-organismes à une surface est un processus complexe, prenant en compte un grand nombre de variables [109]:

1. **Les propriétés des surfaces** : Texture, rugosité, présence d'aspérités, hydrophobicité et la présence préalable d'un film protéique recouvrant la surface;
2. **Les propriétés du milieu aqueux environnant** : Vitesse du flux, présence d'un flux laminaire ou non, pH, température, cations (Ca^{2+} , Na^{2+} , Fe^{3+} ...), le fer, les nutriments, sources de carbone disponibles, disponibilité du milieu en oxygène et la présence d'agents antimicrobiens;
3. **Les propriétés des cellules** : Hydrophobicité de la surface des cellules, présence de fimbriae, de flagelles et rôles des exopolysaccharides.

III.3.3. La résistance antibactérienne

L'utilisation massive des antibiotiques dans la médecine moderne a entraîné l'émergence de phénomènes de tolérance et de résistance limitant l'efficacité des soins. [110] Par ailleurs, les bactéries ont la capacité à s'adapter aux changements de leur environnement en développant des mécanismes pour se protéger des attaques. [111] La dissémination des pathogènes résistants aux médicaments est l'une des plus sérieuses menaces pour la santé publique. [112]

Plusieurs mécanismes sont souvent impliqués dans la résistance des bactéries aux antibiotiques, il est très nécessaire de les classer selon quatre actions, elles :

- ✓ Empêchent l'accès à la cible de l'antibiotique ou la modifient ;
- ✓ Dégradent l'antibiotique ou modifient l'antibiotique ;
- ✓ Éjectent rapidement l'antibiotique.

III.4. Les polymères antimicrobiens

III.4.1. Introduction

Un grand nombre d'infections humaines d'origine hydrique sont causées par des micro-organismes qu'il s'agisse de bactéries (*Salmonella*, *Escherichia coli*, *Shigelle*, *Campylobacter*, ...), virus (virus de l'hépatite, rotavirus, adenovirus...) et de protozoaires (*Cryptosporidium*, *Giardia lamblia*, *Entamoeba histolytica*...).

D'un côté, ces micro-organismes sont soit naturellement présents dans les environnements aquatiques, soit transférés au sein de ces derniers via des sources d'origine fécale. D'un autre côté, les infections causées par ces microorganismes pathogènes représentent une des majeures préoccupations dans de nombreux domaines, en particulier dans les dispositifs médicaux, les médicaments, les surfaces hospitalières, les textiles, les emballages alimentaires et de stockage et dans des systèmes de purification de l'eau. [112,113]

III.4.2. La définition et le rôle des polymères antimicrobiens

Les polymères antimicrobiens contiennent des substances qui tuent les micro-organismes ou arrêtent leur multiplication et leur croissance. Les polymères antimicrobiens peuvent être conçus pour empêcher l'adhésion de microbes et/ou ont des groupes fonctionnels qui tuent les microbes, ou contiennent des nano-additifs qui détruisent les microbes. [114] Du naturel, les macromolécules, présentent une activité antibactérienne intrinsèque. [115] Dans de nombreux cas, les propriétés antibactériennes résultent de la structure chimique du polymère [116], mais la plupart des polymères synthétiques ont également besoin d'être fonctionnalisés pour leur conférer des propriétés antimicrobiennes.

III.4.3. Les facteurs influant les effets antibactériens des polymères

Les facteurs influençant l'effet antibactérien sont classés en deux catégories :

1. **Les facteurs dépendants des caractéristiques chimiques des polymères** : la concentration, la non volatilité, la structure tridimensionnelle, les groupements fonctionnels présents sur le squelette macromoléculaire et le haut poids moléculaire sont les facteurs majeurs qui déterminent l'efficacité du polymère en vue d'élimination des bactéries.
2. **Les facteurs dépendants du microorganisme lui-même** : ces facteurs engendrent la sensibilité et la structure cellulaire des microorganismes ainsi que leurs concentrations dans le milieu de survie (eau). [117]

III.4.4. Les interactions bactérie-polymère

Les interactions entre bactérie et les polymères peuvent être décrites par des forces de Van der Waal et les interactions de type électrostatiques ainsi que les forces des liaisons hydrogènes. La bactérie peut s'attacher à des surfaces variées c'est ce qu'on appelle adhésion bactérienne, elle constitue la première étape de la colonisation et le moyen par lequel la bactérie attaque une surface. Elle est possible grâce à des substances particulières sécrétées par la bactérie elle-même. Ces interactions sont influencées par les phospholipides de la membrane cellulaire de la bactérie. [118]

III.5. La réactivité des bactéries vis à vis des métaux

Certains métaux sont essentiels pour les microorganismes (K, Na, Mg, Ca...) et participent au fonctionnement des cellules. [118] En revanche d'autres éléments (Al, Ag, Cd, Sn, Hg...) sont toxiques pour les organismes, et malgré leur présence, certains microorganismes sont capables de survivre dans des milieux pollués, on parle souvent soit de tolérance soit de résistance. [120]

Les métaux lourds sont reconnus depuis des siècles comme des matériaux antimicrobiens efficaces, tuant les bactéries, les virus et les champignons, parmi d'autres microbes. [121]

Chapitre IV :

Les Protéines

CHAPITRE IV : LES PROTEINES

IV.1. Introduction

Les protéines sont des macromolécules complexes et variées, qui jouent plusieurs rôles cruciaux dans l'organisme. [122] Ces rôles sont très divers dont certains sont structurels, fonctionnels et d'autres réglementaires. [123] les protéines sont présentes en nombre chez les êtres vivants, Un être humain en synthétise au total environ 100 000 différentes sortes alors que chaque cellule en synthétise en moyenne 15 000 sortes. [124] Chacune de ces protéines a une forme tridimensionnelle et des propriétés chimiques qui lui sont propres.

IV.2. La composition des protéines

Les protéines sont des macromolécules dont la masse molaire peut largement dépasser 105 Da. Se sont des polymères linéaires constitués d'une succession d'acides aminés liés entre eux pour former des chaînes polypeptidiques qui confèrent à la protéine une structure tridimensionnelle complexe. [125] Les acides aminés (Figure 1) sont formés d'un carbone auquel sont lié un groupement basique (NH), un groupement acide (COOH) et une portion variant d'un acide aminé à l'autre. [122]

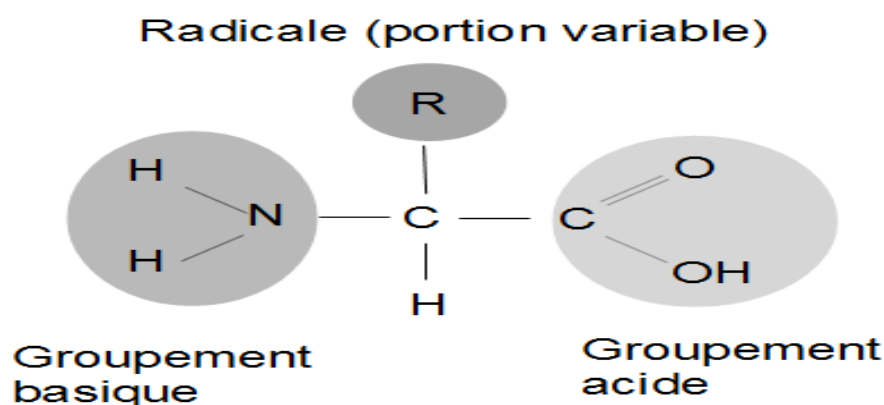


Figure IV.1 : Formule générale d'un acide aminé.

Il existe 20 acides aminés différents qui peuvent être combinés pour produire différentes protéines et ceux-ci dictent la fonction unique de la protéine et sa structure. La séquence d'acides aminés détermine la taille d'une protéine (grande ou petite). [126]

Quatre grands types d'interactions, représentées sur la figure 3, peuvent intervenir dans le repliement de la chaîne on peut citer les liaisons ioniques, les liaisons hydrogènes, les ponts disulfures et l'effet hydrophobe. [122]

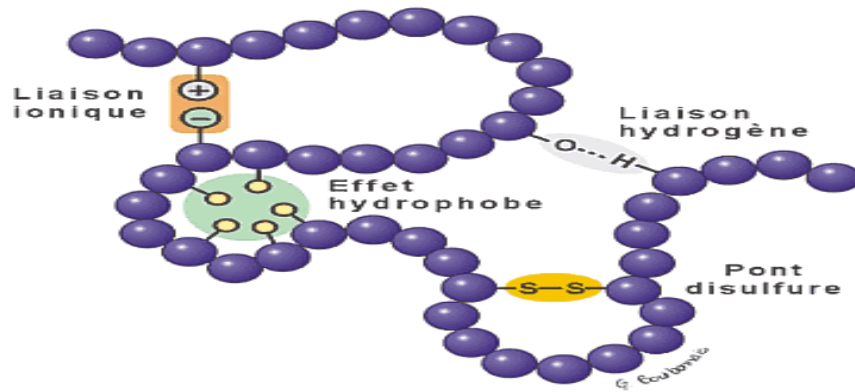


Figure IV.3 : Illustration des différentes interactions déterminant la structure des protéines.

IV.3. La structure des protéines

La réaction de condensation entre une fonction carboxylique (COOH) d'un acide aminé et la fonction amine (NH₂) d'un autre crée la chaîne polypeptidique (schéma 1).

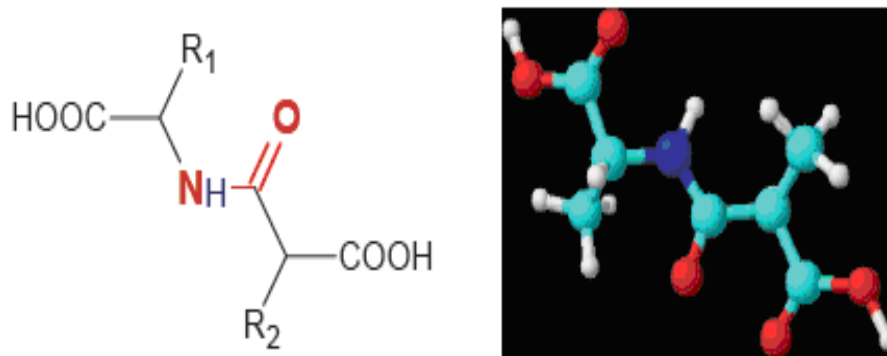


Schéma IV.1 : la liaison peptidique. [127]

Les chaînes latérales de cette structure sont composées d'un ensemble de radicaux R de chacun des acides aminés initiaux. La caractérisation physico-chimique des protéines repose sur les propriétés acido-basiques de certaines de ces chaînes notamment pour en prédire la charge. Les propriétés des protéines et leurs fonctionnalités sont liées à leur structure tridimensionnelle. Leur conformation est le résultat de plusieurs niveaux de structuration successifs [125] (Figure 4), on distingue :

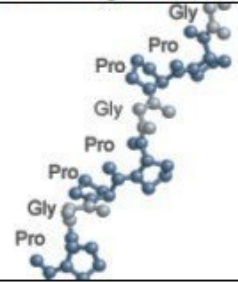
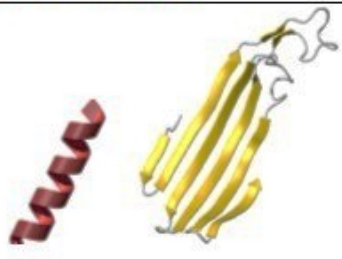

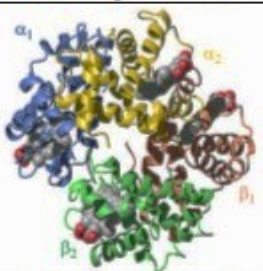
Structure primaire	Structure secondaire	Structure tertiaire	Structure quaternaire
			
<p>La structure primaire est la séquence des acides aminés.</p>	<p>Les structures secondaires sont les motifs que forment les acides aminés. On reconnaît principalement les structures en hélice α et en feuillet β.</p>	<p>La structure tertiaire se rapporte aux relations dans l'espace des différentes structures secondaires, hélices et feuillets.</p>	<p>Les protéines qui contiennent plus d'une chaîne polypeptidique présentent un niveau supplémentaire d'organisation : on parle de structure quaternaire.</p>

Figure IV.4 : Structures primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des protéines. [128]

IV.4. Les principaux types de protéines

Trois principaux types de protéines peuvent être pris en considération :

1. **Les protéines fibreuses** telles que le collagène et la kératine, qui jouent un rôle structural (plumes, arêtes, peaux,) [129];
2. **Les protéines membranaires** qui transportent des informations à travers les membranes cellulaires ;
3. **Les protéines globulaires**, dont le rôle pour l'organisme est régulateur et catalytique, qui forment une pelote relativement sphérique. [130]

IV.5. Les rôles des protéines

Sur le plan qualitatif, les protéines assurent de nombreux rôles :

IV.5.1. Les rôles structuraux

- ✓ Support mécanique et de soutien des tissus : le cas du collagène, protéine la plus abondante de l'organisme;
- ✓ Support mécanique à l'échelle cellulaire : le cas des protéines du cytosquelette (actine, tubuline...) responsables de la forme des cellules.

IV.5.2. Les rôles fonctionnels vitaux

- ✓ Catalyseur biochimique ;
- ✓ Transporteur sanguin;
- ✓ Transporteur et récepteur membranaire ;
- ✓ Médiateur chimique ;
- ✓ Maintien de l'intégrité de l'organisme ;
- ✓ Mouvement.

IV.5.3. Les rôles en l'apport énergétique

- ✓ 1 gramme de protéines apporte 4 kilocalories (kcal). Ce facteur de 4 kcal est appelé facteur d'Atwater obtenue à partir de la chaleur moyenne de combustion des protéines et le coefficient de digestibilité. [131]

IV.6. L'albumine

IV.6.1. Définition de l'albumin

L'albumine est la protéine la plus abondante dans le plasma de l'homme et d'autre mammifère tels que l'ASB et l'albumine de rat. [132] C'est une protéine globulaire synthétisée exclusivement par le foie à une vitesse de 1mg / kg de poids corporel / 24 h puis dirigée vers la circulation [133].

IV.6.2. Les propriétés de l'Albumine

L'albumine est la protéine majeure du compartiment circulatoire de l'organisme, son poids moléculaire est de 66 kDa représente environ 50 % des protéines plasmatiques, sa demi-vie est de l'ordre de 19 jours. Composée de 585 acides aminés, elle contient dans sa forme réduite, 17 ponts disulfures et un groupement thiol. [134] Elle est électro-négative elle a un pH voisin de 7,4 stable à 60°C pendant 10h, soluble dans l'eau distillée, coagulable sous l'action de la chaleur, des acides minéraux, de l'éther et de l'alcool. Elle précipite dans le sulfate d'ammonium. [135] Sa concentration varie entre 35 à 50 g/L. [136]

IV.7. L'albumine du sérum bovin (ASB)

La ABS est une protéine globulaire de forme sphéroïde (dimensions : 4 nm × 4 nm × 14 nm) avec une charge de surface négative globale de -18 à pH physiologique. [137] L'ASB est composée de 583 acides aminés créant 29 hélices α . [138] C'est une protéine globulaire hydrophile utilisée comme nutriment dans la culture de cellules. Elle a une large gamme d'applications biochimiques et pharmaceutiques car elle est biocompatible, abordable et facilement disponible [139], utilisée aussi comme une protéine modèle dans de nombreux domaine de recherche à savoir ; la médecine, la biologie moléculaire, l'environnement et l'agroalimentaire. [140]

IV.7.1. Les compositions et les propriétés physico-chimiques de l'ASB

La ABS est une glycoprotéine avec une masse molaire de 66430g/gmol, elle a un point isoélectrique dans la plage de pH de 4.60 à 5.70, est très soluble dans l'eau. [141] Elle forme des complexes insolubles avec les polyphénols. [142] Sa masse volumique (ρ) dépend très peu du pH. A pH 2 ; $\rho=1,406\text{g}/\text{cm}^3$ et dans les solutions aqueuses neutres ; $\rho=1,36\text{g}/\text{cm}^3$. [143]

IV.7.2. La structure de l'ASB

En fonction du pH, l'ASB existe sous trois formes connues. La forme normale (N) existe au-dessus de pH 4,5, à des niveaux de conditions physiologiques et a une forme compacte, triangulaire ou en forme de cœur (Fig. 6). À mesure que le pH baisse vers des conditions plus acides, en dessous du pH

4.0, la molécule de l'ASB devient plus linéaire (forme étendue (E)). Dans l'intervalle de pH de 4.0-4,5, il existe la forme (F) ; dans cette région, l'ASB se déplace rapidement de la forme N à la forme E. [144]

Une structure modèle de ABS, indique qu'elle est constituée de trois domaines homologues (I, II et III) Chaque domaine est à son tour le produit de deux sous-domaines, A et B. Les boucles de chaque domaine se composent d'un ordre de série : grand-petit-grand ; formant un triplet. [145,146]. Les principaux sites de liaison du ligand de la ABS sont situés dans les sous-domaines IIA et IIIA, qui sont appelés sites de liaison I et II (Fig.6). [146]

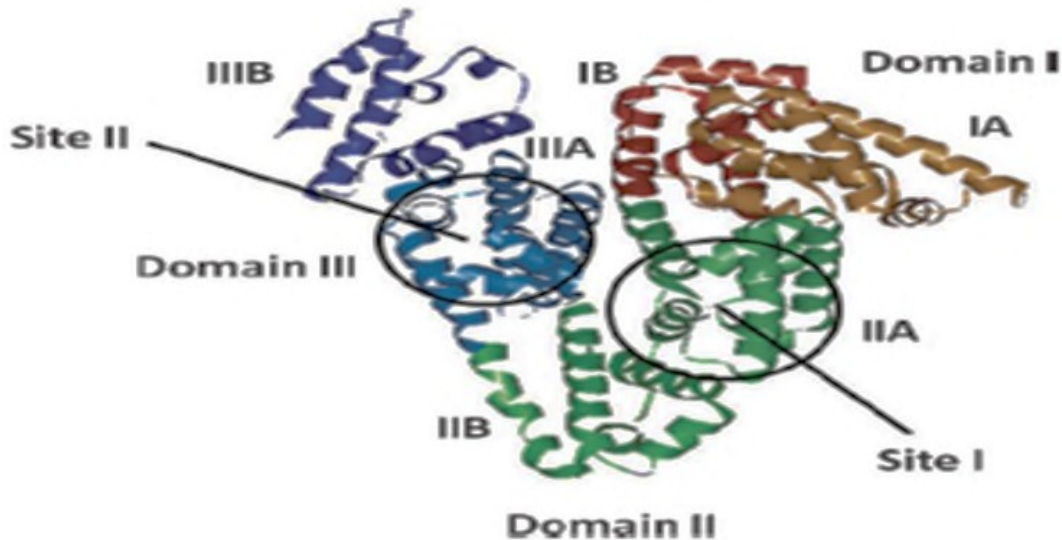


Figure IV.6 : Une représentation picturale de la structure du modèle ASB obtenue à partir d'une modélisation d'homologie indiquant les domaines et les sites de liaison. [146]

IV.7.3. La dénaturation de la protéine

La forme finale qu'adopte la protéine, sa structure tertiaire (ou quaternaire pour celles formées de plusieurs chaînes), dépend des forces responsables des liaisons reliant les radicaux des acides aminés constituant sa structure primaire. Dans certaines conditions, ces liaisons peuvent se défaire et la protéine perd sa structure tridimensionnelle, sa conformation chimique et ainsi sa structure caractéristique pliée. La protéine ne peut plus assurer sa fonction. Elle est dénaturée. Les trois principaux facteurs pouvant le provoqué ce phénomène sont:

- ✓ **La chaleur**, l'agitation thermique ayant pour effet de briser les faibles liaisons hydrogène reliant les radicaux de la chaîne ;
- ✓ **Un pH extrême**, la plupart des protéines se dénaturant en milieu trop acide ou trop alcalin ;
- ✓ **Un milieu très concentré en ions.**

IV.8. L'adsorption des protéines

La protéine s'adsorbe sur une surface au moyen de différentes interactions telles que les interactions ioniques, liaisons hydrogène, van der Waal, interactions hydrophobes, etc. [147] Ces interactions dépendent des résidus protéiques ainsi que des résidus/charges sur la surface, parmi d'autres facteurs affectant l'adsorption des protéines. [148]

IV.8.1. Les facteurs affectant l'adsorption des protéines

IV.8.1.1. Les propriétés des protéines

Les propriétés de surface des protéines et les conditions externes sont des facteurs clés pouvant affecter l'adsorption des protéines. [149]. L'adsorption sur les matériaux porteurs de base de Schiff se concentre à la fois sur les interactions de la surface et les protéines. [150] Ce processus dépend fortement du point isoélectrique des protéines ainsi que du pH de la solution des expériences. [151]

1. La masse moléculaire

D'un côté, les plus petites protéines ont tendance à diffuser davantage et à être adsorbées plus rapidement à la surface que les protéines plus grosses. D'un autre côté, les protéines de poids moléculaire plus élevé auront plus de séquences d'acides aminés et plus de domaines de liaison pour interagir avec les surfaces donc favorisant l'adsorption. [152]

2. Le point isoélectrique

Les protéines possèdent toutes des fonctions acides et des fonctions basiques et elles ont une charge nette moyenne (Z), soit positive, soit négative ou nulle en fonction du pH de la solution. Le point isoélectrique pI ou encore pHi est défini comme étant le pH pour lequel la charge nette de la protéine s'annule. La plupart des protéines globulaires ont des pI compris entre 4,5 et 6,5. Pour des conditions acides, les groupements aminés basiques sont ionisés, les groupements carboxyliques sont neutralisés et la protéine possède une charge nette Z positive. A des conditions plus basiques, l'inverse est observé. La protéine possède alors une charge nette Z négative (figure 7).

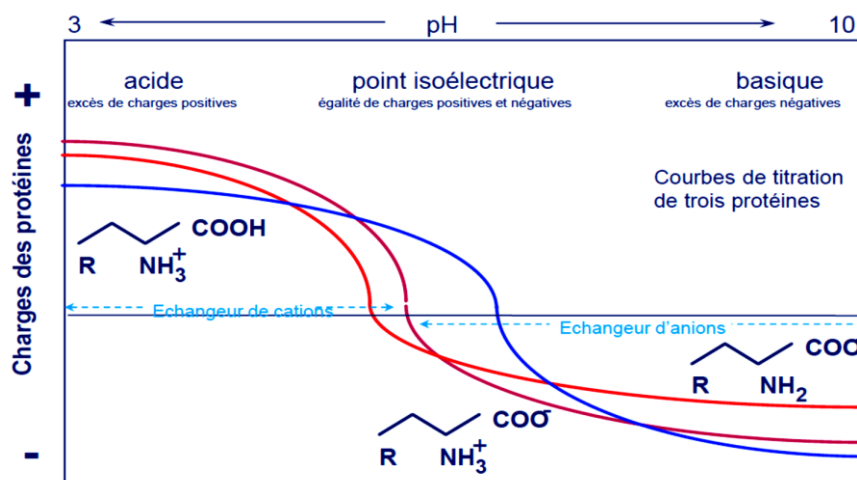


Figure IV.7 : Notion de point isoélectrique et effet du pH sur la charge d'une protéine.

3. Le repliement et stabilité des protéines

Les protéines sont généralement constituées d'une structure primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire et l'adsorption sur une surface peut entraîner une altération partielle ou significatif dans lequel les résidus d'acides aminés interagissent avec la surface, entraînant une déviation de l'état natif de la protéine, comme indiqué dans figure 8. [153] Ce déploiement de la protéine peut également entraîner une diminution ou une perte de sa bioactivité. [154]

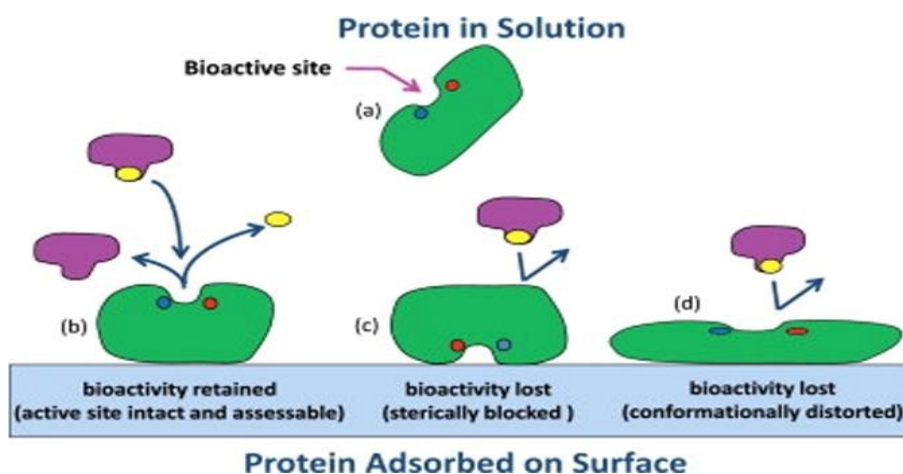


Figure IV.8 : Schéma de l'activité de la protéine lors de l'adsorption. [153]

4. La chimie des surfaces des protéines

La chimie de la surface détermine si une surface sera hydrophile. Le tableau 2 résume la nature de la surface en fonction de différents groupes fonctionnels. L'adsorption des protéines est favorable sur la surface hydrophobe en raison de l'augmentation de l'entropie provoquée par le remplacement des molécules d'eau par les protéines. [155]

Tableau IV.2 : Différents groupes fonctionnels de surface et leur nature hydrophobe/hydrophile affectant adsorption des protéines. [152]

Functional group	Properties	Effect on proteins and cells
-CH ₃	Neutral; hydrophobic	Has high affinity/binding with fibrinogen; binds strongly with IgG; promotes increased leukocyte adhesion and phagocyte migration
-OH	Neutral; hydrophilic	Has decreased affinity for plasma proteins; induces exposure of cell adhesive domains on fibronectin; increases differentiation of osteoblasts
-NH ₂	Positive; hydrophilic	Has high affinity for fibronectin; promotes increased myoblast proliferation; promotes differentiation of osteoblasts; promotes increased endothelial cell proliferation
-COOH	Negative; hydrophilic	Has increased affinity for fibronectin and albumin

Note: These are generalized observations and may vary depending on experimental conditions and the presence of other proteins in solution.

IV.8.1.2. Les paramètres externes affectant l'adsorption des protéines

1. Le pH de la solution

Le pH d'un tampon détermine l'état électrostatique des protéines dans ce tampon. Lorsque le pH de la solution est égal au point isoélectrique (IP) de la protéine (la protéine ne porte aucune charge nette). Cela favorise un bon emballage des protéines à la surface en minimisant la répulsion protéine-protéine. Mais à un pH plus élevé ($\text{pH} > \text{IP}$), les protéines sont chargées négativement et à un pH plus bas ($\text{pH} < \text{IP}$), les protéines sont chargées positivement. [156,152]

2. La température

La température peut modifier la structure et le repliement des protéines et donc affecter leur adsorption sur une surface. L'augmentation de la température accroît la vitesse de diffusion et favorise donc l'adsorption des protéines. [156] Cependant, une dénaturation des protéines peut également avoir lieu par l'augmentation de la température. Comme l'adsorption, la désorption se produit pareillement à une température plus élevée, en dépendant du type de protéines, du tampon et de la surface [157] (figure 9).

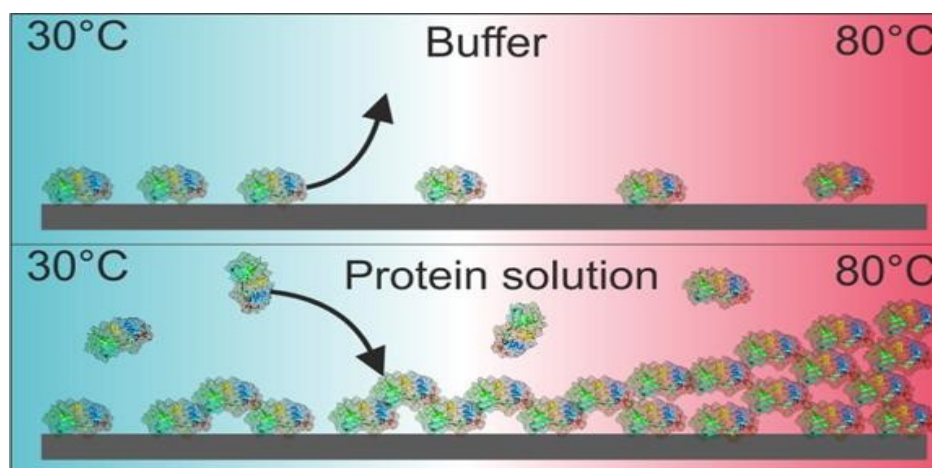


Figure IV.9 : Effet de la température sur l'adsorption des protéines. [158]

3. La force ionique

Plus la force ionique est grande, plus les interactions électrostatiques entre molécules chargées sont courtes. Cela signifie que l'adsorption des protéines chargées sur la surface chargée de manière opposée est inhibée, tandis que l'adsorption sur une surface chargée est amplifiée. [1153] Avec l'augmentation de la force ionique, la diffusivité latérale des protéines diminue. [159] De plus, des concentrations très élevées d'ions peuvent provoquer la précipitation des protéines. [160]

IV.8.2. Les différents types d'interactions entre protéines

1. Les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont à courte portée et se produisent lorsque deux atomes ou molécules se rapprochent l'une de l'autre. Ces interactions sont la somme des forces d'attraction ou

de répulsion entre les molécules, elles sont non covalentes et sont considérées comme des interactions attractives faibles qui deviennent seulement appréciables lorsque les molécules interagissantes sont neutres et non polaires. [161]

2. Les ponts d'hydrogène

Une liaison hydrogène implique l'interaction d'un atome d'hydrogène portant une charge partielle positive avec un atome électronégatif (azote, oxygène, ou un halogène) (Figure 10). De nombreuses liaisons hydrogènes sont fournies par des chaînes latérales polaires, par le groupement OH ou bien des groupements carboxyles des acides aminés. [162]

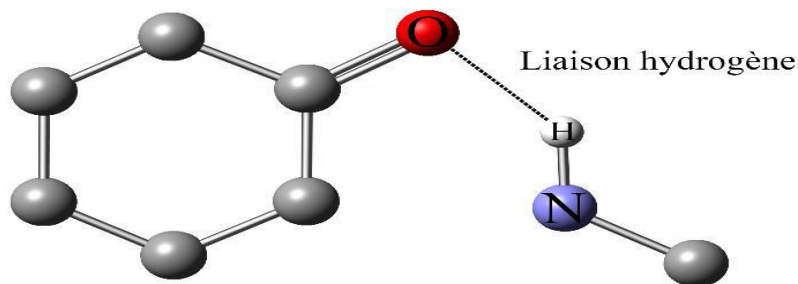


Figure VI.10 : Schéma d'un pont hydrogène.

3. Les interactions hydrophobes

L'effet hydrophobe est considéré comme la principale force motrice du repliement des protéines. [163] Les acides aminés sont constitués de chaînes latérales pouvant être polaires ou non polaires. Les résidus polaires sont hydrophiles et montrent de fortes interactions avec les molécules d'eau. En revanche, d'autres acides aminés sont constitués d'une longue chaîne d'atomes de carbone tendront à se regrouper dans un environnement non polaire formant des interactions « hydrophobes » entre eux et avec d'autres solutés non polaires. Ainsi une forte concentration de résidus hydrophobes tournés vers l'intérieur de la protéine avec très peu de résidus hydrophiles présents induit le repliement des protéines. [164]

4. Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques ont un rôle majeur dans la stabilisation, l'affinité des liaisons ainsi que les propriétés chimiques et la réactivité biologique des protéines. [165] Aussi, elles prennent place entre deux groupements chargés positivement et négativement. Ces charges peuvent être originaires de résidus chargés sur les chaînes latérales d'acides aminés chargés positivement ou négativement (Schéma 2).

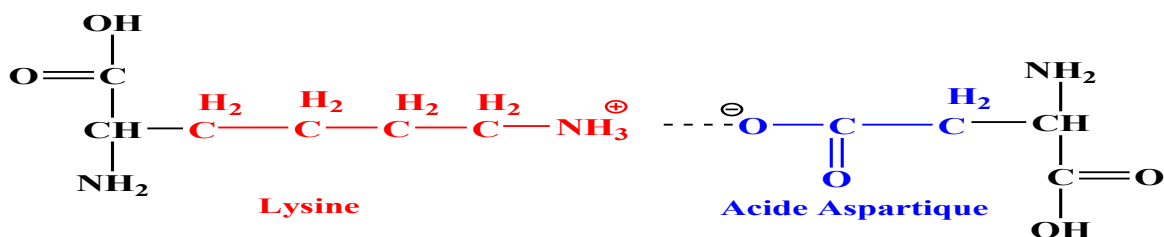


Schéma IV.2 : Interaction électrostatique entre le groupe amino de la lysine et la fonction carboxylique de l'acide aspartique.

Chapitre V :
Le Processus d'Adsorption

CHAPITRE V : LE PROCESSUS D'ADSORPTION

V.1. Introduction

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, le processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans le solide sans interagir. [166] L'adsorption joue un rôle très important dans la dépollution des eaux des rejets industriels. [167]

V.2. Définition

L'adsorption en solution aqueuse est définie comme une opération unitaire qui exploite l'attraction des solutés (atomes, molécules ou ions) dans un liquide vers une surface solide. [168] Dans ce processus, le solide est appelé adsorbant et le soluté est appelé adsorbat. Afin d'assurer le processus de traitement, les interactions de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat devrait se produire. La nature exacte de la liaison dépend des détails de l'espèce de l'adsorbant et adsorbat impliqués. [169] Elle sera favorisée sur des matériaux ayant une importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface.

V.3. La classification de l'adsorption

La classification de l'adsorption est souvent décrite comme physisorption et chimisorption. Cette classification dépend de la force de l'interaction entre le substrat et l'adsorbat. Cette interaction est déterminée au cours de l'étude de l'isotherme et de la cinétique. [170]

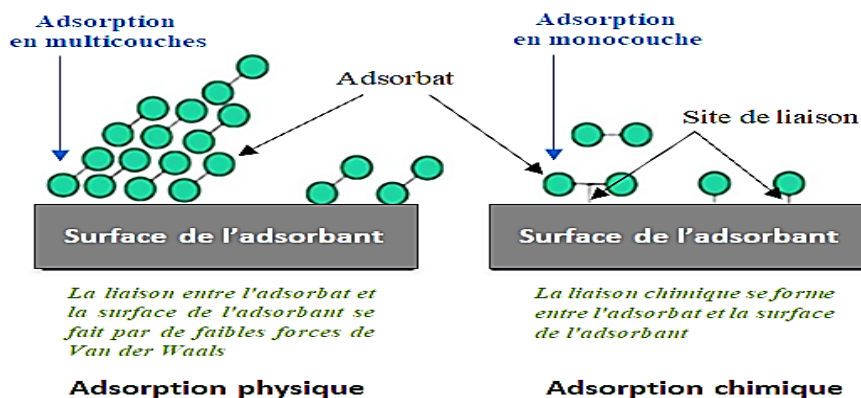


Figure V.1 : illustration schématique de l'adsorption physique et chimique. [171]

V.3.1 La physisorption

La physisorption est un terme général qui décrit toutes les interactions électrostatiques faibles, y compris Van Der Waals, liaison hydrogène et les interactions dipolaires entre l'adsorbant et l'adsorbat par lequel les interactions sont généralement compris entre 0,2 à 4 kJ/mol. [172] La physisorption a lieu à température basse et diminue avec l'augmentation de la température. [173]

V.3.2 La chimisorption

La chimisorption se déroule par échange ou partage d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, pour créer une liaison covalente ou ionique. [174] En d'autres termes, elle est basée sur les réactions chimiques entre l'adsorbat et les sites de surface de l'adsorbant. [175] La forte liaison chimique fournie par l'adsorbat et l'adsorbant rend plus difficile l'inversion et nécessite plus d'énergie que l'adsorption physique pour éliminer les molécules adsorbées. [176] Elle est fortement liée à la surface et à la température, car cela affectera l'efficacité de l'adsorption. [177]

Les différences entre physiosorption et chimisorption sont résumées dans le tableau 1.

Tableau V.2 : Les différences entre l'adsorption physique et chimique. [178]

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature de liaison	Faible interaction: liaison électrostatique, liaison van der Waals, liaison hydrogène/hydrophobe	Forte interaction : liaison covalente, liaison de complexation, échange d'ions
Vitesse d'adsorption	Réaction rapide (quelques minutes)	Réaction lente
Température	Favorisée à des faibles températures.	Favorisée à des hautes températures
Energie d'activation	Energie d'activation faible	Energie d'activation élevée
Nature du processus	Processus réversible.	Processus irréversible.
Couches	Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption.	Monocouche d'adsorption.

V.4. Le mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, un transfert de masse de la molécule se produit de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant (figure 2). Ce processus se déroule en plusieurs étapes au sein des particules d'adsorbant [178]:

- ✓ **La diffusion en vrac :** l'adsorbat diffuse de la phase liquide externe vers la phase liquide près de la surface de l'adsorbant.
- ✓ **La diffusion externe :** diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant.
- ✓ **La diffusion interne :** transfert de l'adsorbat de la structure poreuse à la surface externe de l'adsorbant vers le site actif interne.
- ✓ **La réaction d'adsorption au contact des sites actifs internes :** Une fois adsorbé, l'adsorbat est considéré comme immobile.

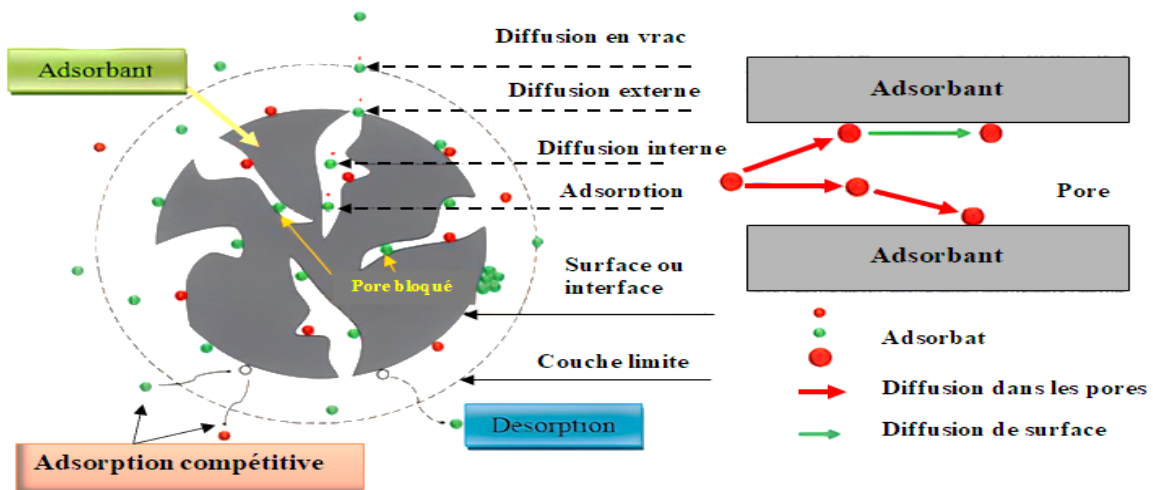


Figure V.2 : Schéma des étapes de transfert de l'adsorbat au sein de l'adsorbant. [179]

V.5. Les principaux facteurs opératoires affectant l'adsorption

Le processus d'adsorption en milieu aqueux, est affecté à différents degrés par plusieurs facteurs physico-chimiques. L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est contrôlée par certains paramètres, à savoir les paramètres opératoires tels que : le Ph de la solution, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température [180] et la concentration initiale du métal dans la solution. [181]

V.6. Les adsorbants

Les adsorbants peuvent généralement être classés en deux classes principales, organiques et inorganiques. [182] De nombreux adsorbants ont été utilisés sous leurs formes natives ou modifiées. Les charbons actifs (CA), les zéolites, les minéraux argileux, les oxydes métalliques nanométriques, et les divers adsorbants avancés ont été testés pour l'élimination de plusieurs métaux des eaux usées. [183]

V.6.1. Les adsorbants industriels

Le choix d'un adsorbant dépend principalement de son but d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques faciles, une bonne telles qu'une capacité d'adsorption importante, une régénération, une cinétique rapide, une bonne résistance mécanique, chimique et thermique et un faible coût. [184] Fréquemment, d'après la classification donnée par l'IUPAC, ils peuvent être classifiés en fonction de leur taille de pore (t_p) [185] :

- ✓ Microporeux : $t_p < 2 \text{ nm}$;
- ✓ Mésoporeux : $2 \text{ nm} < t_p < 50 \text{ nm}$;
- ✓ Macroporeux : $t_p > 50 \text{ nm}$.

V.6.2. Les bioadsorbants

La plupart des matériaux biologiques ont une certaine affinité vis à vis les polluants inorganiques et organiques, ce qui explique qu'il y a un grand potentiel de biosorption avec de nombreux types de biomatériaux. Plusieurs matériaux d'origine biologique ont été étudiés pour la préparation d'un biosorbant, incluent des populations microbiennes (bactéries, champignons, levures) [186], des algues [187], des boues activées [188], des déchets industriels, alimentaires et agricoles [189] et d'autres substances comme le chitosan, la cellulose, etc [190].

V.6.3. Les adsorbants à base de polymères

Ces dernières années, les adsorbants polymériques sont devenus un axe majeur de recherche sur l'adsorption. Cela est dû à leur stabilité et rigidité physiques et chimiques, ainsi que leur résistance à la chaleur et à l'environnement. De plus, en raison de leur flexibilité en matière de synthèse et de fonctionnalisation, ils ont une capacité d'adsorption élevée pour éliminer un large éventail de contaminants aux propriétés variables, en particulier les métaux lourds. [191] Les groupes fonctionnels de surface, tels que les groupes amino et hydroxyle, qui existent principalement sur les polymères, ont une forte affinité pour les ions de métaux lourds. [177]

V.7. Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbât/adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté d'adsorption dans un solvant donné à une température fixe. [192]

V.7.1. La classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue deux grandes classes principales proposées par Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al, 1938) et (Giles et al, 1974).

V.7.1.1. La classification de Brunauer, Emmett et Teller

La figure 1 illustre la forme de chaque type d'isothermes, selon la classification proposée par Brunauer, Emmett et Teller. [193]

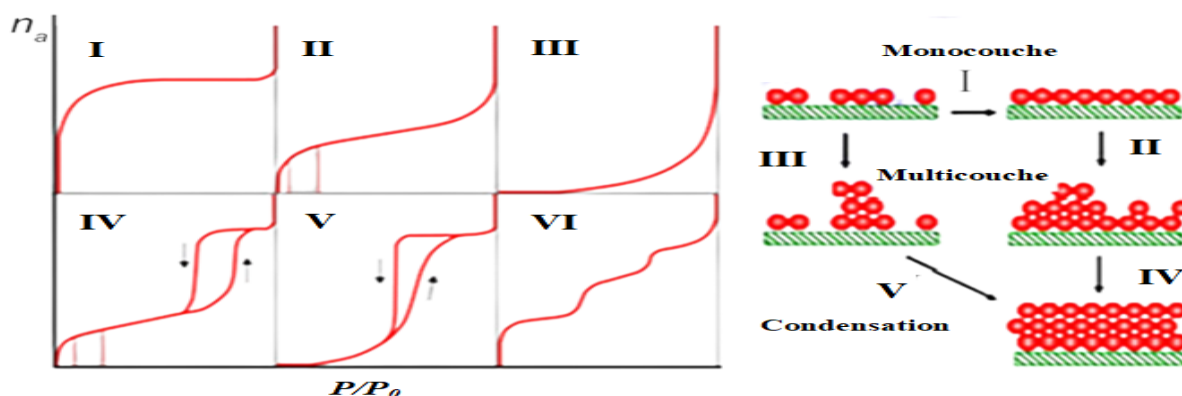


Figure V.3 : Classification des isothermes selon Brunauer. [193]

Avec :

$x = P / P_0$; P : pression à l'équilibre; P_0 : pression de vapeur saturante;

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

V.7.1.2. La classification de Giles et al

Pour classifier les différents types d'isothermes, Giles et al. (1974), ont basé sur la forme et la pente initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption pour distinguer les différences. Ces types sont présentés sur la figure V.4. [194]

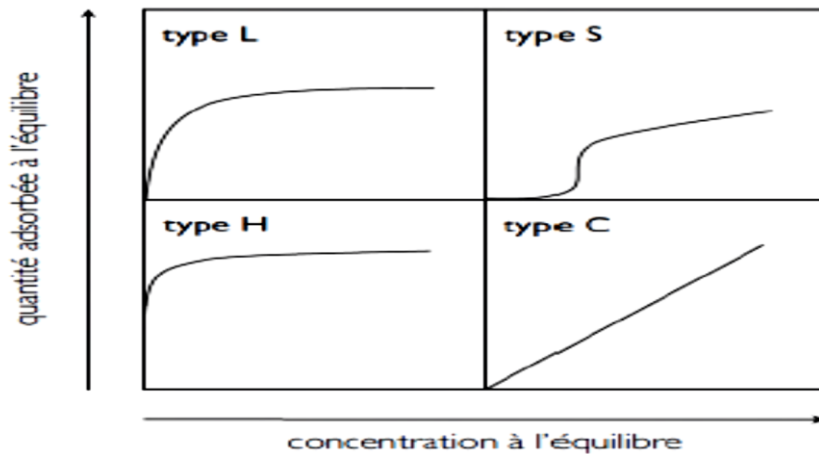


Figure V.4 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et Smith. [170]

On distingue l'existence de quatre formes d'isothermes : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

V.7.2. La modélisation des isothermes d'adsorption

V.7.2.1. Le modèle d'isotherme de Langmuir

Les modèles de Langmuir proposent que l'adsorption se produise sur des surfaces adsorbantes avec une structure de couche monomoléculaire dans laquelle tous les sites d'adsorption sont identiques et il n'y a pas contact entre les molécules adsorbées. [195]

L'équation de Langmuir est donnée comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

La forme linéaire de l'équation d'isotherme de Langmuir est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (2)$$

Où Q_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant (mg.g^{-1}) ;

Q_m est la capacité d'adsorption maximale théorique (mg.g^{-1}) ;

C_e est la concentration d'équilibre d'adsorbat (mg.L^{-1}) ;

K_L est la constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

Les valeurs de constantes Q_m et K_L et des coefficients de régression pour l'isotherme de Langmuir sont obtenus à partir du tracé de C_e/Q_e par rapport C_e .

L'importante caractéristique de l'isotherme de Langmuir est le facteur de séparation de la constante adimensionnelle ou paramètre d'équilibre, R_L , donné comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

La valeur de R_L donne une idée sur la forme de l'isotherme.

Quand $R_L > 1$, il indique une isotherme défavorable, $R_L = 1$ indique une isotherme linéaire,

Pour $0 < R_L < 1$ indique un isotherme favorable, tandis que $R_L = 0$ indique une adsorption irréversible. [196]

V.7.2.2. Le modèle d'isotherme de Freundlich

Les modèles de Freundlich proposent que les molécules soient adsorbées sous forme de couche monomoléculaire ou structure multicouche sur des surfaces adsorbantes hétérogènes et qu'il y a un contact entre les molécules adsorbées. [197]

L'équation de Freundlich est donnée comme suit :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

La forme linéaire de l'équation isotherme de Freundlich est :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log } C_e \quad (5)$$

Où K_f est la constante de l'isotherme de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) ;

n_f est l'intensité de l'adsorption ;

C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

Q_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

$K_f (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ et n_f sont les constantes de Freundlich et représentent respectivement la capacité et l'intensité d'adsorption. Les valeurs de K_f et n_f sont obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé $\text{Log } Q_e$ par rapport à $\text{Log } C_e$. [196]

V.7.2.3. Le modèle d'isotherme de Sips

L'isotherme Sips est un modèle hybride qui rejoint les modèles de Langmuir et de Freundlich (Sips, 1948). Le modèle Sips peut décrire les systèmes homogènes ou hétérogènes à une large gamme de pressions. Lorsque C_e s'approche d'une valeur faible, l'isotherme Sips se réduit effectivement à Freundlich, tandis qu'à C_e élevée, il prédit la caractéristique de sorption monocouche de Langmuir. [198]

$$Q_e = \frac{Q_m K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (6)$$

La forme linéaire de l'équation isotherme de Sips est :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_S} \left[\frac{1}{C_e} \right]^{n_S} + \frac{1}{Q_m} \quad (7)$$

Où Q_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

Q_m est le maximum théorique de la capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) ;
 K_s (L.mg^{-1}) et n_s sont les constantes de Sips.

L'équation d'isotherme de Sips est caractérisée par le facteur d'hétérogénéité adimensionnel, n_s , qui peut également être utilisé pour décrire l'hétérogénéité du système lorsque n_s est compris entre 0 et 1.

Lorsque $n_s = 1$, l'équation de Sips se réduit à l'équation de Langmuir et implique un processus d'adsorption homogène. [199]

V.7.2.4. Le modèle de Redlich et Peterson

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration. C'est une équation empirique développée par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich. [200] Il est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir, ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations. [201]

Le modèle de Redlich et Peterson est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (8)$$

Cette équation peut être linéarisée en :

$$\text{Log}\left[\frac{C_e}{Q_e}\right] = \beta \text{Log } C_e - \text{Log } K_R \quad (9)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g^{-1}) ;

C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

K_R, α, β : constantes de Redlich-Peterson.

β doit varier entre zéro et un, il peut caractériser l'isotherme comme suit :

- ✓ Si $\beta=0$ l'isotherme est de Freundlich ;
- ✓ Si $\beta= 1$ l'isotherme est de Langmuir. [202]

V.7.3. La cinétique d'adsorption

V.7.3.1. Définition

La détermination de la cinétique d'adsorption est très importante pour choisir les conditions d'adsorption. Elle démontre également comment le temps de séjour du matériau adsorbé à l'interface de la solution affecte le taux d'adsorption. Les valeurs des paramètres cinétiques, déterminées à partir des modèles cinétiques prédit le taux d'adsorption. Les résistances au transfert de masse contraignent le transfert de masse de la solution vers les sites d'adsorption au sein des particules adsorbantes, qui déterminent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. [203]

V.7.3.2. Les modèles de cinétique d'adsorption

Il existe différents modèles cinétiques décrivant le phénomène d'adsorption à partir du modèle pseudo-premier ordre (de Lagergren), le modèle de pseudo-second ordre, modèle d'Elovich ou de diffusion l'intraparticule et modèle de Weber-Morris. [204]

V.7.3.2.1. Le modèle de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

L'équation du modèle de pseudo-premier ordre concerne l'adsorption dans un système liquide-solide. Il considère qu'un ion est adsorbé au-dessus d'un site d'adsorption. [205]

L'équation de Lagergren est donnée comme suit :

$$\frac{dQt}{dt} = K_1 (Qe - Qt) \quad (10)$$

La forme linéaire de l'équation du modèle de pseudo-premier ordre est :

$$\text{Log } (Qe - Qt) = \text{Log } Qe - K_1 t \quad (11)$$

Qe et Qt représentent la concentration de l'adsorbat sur l'adsorbant à l'équilibre et au temps t , respectivement (mg.g^{-1}) ;

K_1 est la constante du modèle du premier ordre (min^{-1}).

K_1 et Qe sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé $\text{Log } (Qe - Qt)$ en fonction de t .

V.7.3.2.2. Le modèle de pseudo-second ordre

L'équation du modèle de pseudo-second ordre est fondée sur la chimisorption et propose qu'un ion soit adsorbé au-dessus de deux sites d'adsorption. [206]. L'équation est donnée comme suit :

$$\frac{dQt}{dt} = K_2 (Qe - Qt)^2 \quad (12)$$

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2 Qe^2} + \frac{1}{Qe} \times t \quad (13)$$

Où Qe et Qt sont la concentration du produit adsorbé sur l'adsorbant à l'équilibre et à temps t , respectivement (mg.g^{-1}), K_2 est la constante du modèle du second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). K_2 et Qe sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé t/Qt en fonction de t .

V.7.3.2.3. Le modèle de diffusion intraparticulaire

Weber-Morris a observé que dans la plupart des processus d'adsorption, la concentration des adsorbats varie proportionnellement à la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$). [207,196]

L'équation est donnée comme suit [208] :

$$Qt = K_{int} t^{1/2} + C \quad (14)$$

Où Qt est la concentration de l'adsorbat au temps t (mg.g^{-1}) ;

K_{int} est la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$) elle est soustraite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

C est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées;

C est l'épaisseur de la couche limite (intersection).

V.7.4. La thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique est un élément indispensable pour prédire les mécanismes d'adsorption (par exemple, les mécanismes physiques et chimiques). [209] Généralement, une variation ou une transformation d'un système est accompagnée d'une variation de l'énergie libre de Gibbs' (ΔG°). [210]. Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois de la thermodynamique à l'aide des équations suivantes. [209] :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Log}K_c \quad (15)$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre ;

R : constante de gaz parfaite 8, 31447 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

T : température °K.

Dans le cas de molécules réagissant sur une surface, l'énergie de Gibbs est constituée de deux termes, un terme d'enthalpie (ΔH°) représentant l'énergie d'interaction entre la molécule et la surface d'adsorption, et un terme d'entropie (ΔS°) [211], indiquant la modification et l'arrangement de molécules en phase liquide et en surface. Ainsi, la relation liant ΔG° , ΔH° et ΔS° est comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

Où :

ΔH° (KJ.mol^{-1}) est la variation d'enthalpie.

ΔS° ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la variation d'entropie.

T (en Kelvin (K)) est la température absolue.

En général, le phénomène d'adsorption est toujours associé à un processus thermique qui peut être exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). [212]

Bien que le signe négatif de la valeur de ΔG° indique le phénomène spontané de la sorption du métal. Alors que le signe positif de la valeur de ΔG° , montre que le phénomène de la sorption est réversible. [213] La mesure de la chaleur d'adsorption, ΔH° , est le principal critère de distinction entre la chimisorption et la physiosorption dont les énergies libres varient respectivement de -20 à 0 kJ/mol et de -40 à -80 kJ/mol . [214]

Afin de déterminer les paramètres ΔG° , ΔH° et ΔS° on utilise l'équation de Van't Hoff. Cette équation bien connue est obtenue en substituant Eq. (15) dans Eq. (16):

$$\text{Log}K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (17)$$

La valeur de ΔG° est calculée de l'équation (16). La pente et l'intersection de la droite $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ sont utilisées pour évaluer les valeurs d'entropie (ΔS°) et d'enthalpie (ΔH°), respectivement.

Chapitre VI :
Matériels et Méthodes

CHAPITRE VI : MATERIELS ET METHODES

VI.1. La synthèse et caractérisations du polymère synthétisé

VI.1.1. Les produits et réactifs

Tous les produits chimiques, réactifs et matériaux utilisés tout au long de ce travail ont été obtenus auprès de sources commerciales et ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. Le chlorométhylpolystyrène (polymère de Merrifield) réticulé avec 5,5% de DVB ; une résine-C1 poreuse de 16 à 50 mesh, de 5,5 mmol /g, la diéthylènetriamine , l'hydroxyacétophénone, les sels d'ions métalliques suivants : acétate de nickel (II) tétrahydraté (99 %), acétate de cuivre (II) monohydraté (98 %), sulfate de cobalt (II) heptahydraté , acétate de zinc(II) déshydraté (99,5 %) et chlorure de plomb (II) et les milieux et bouillons de culture : Mueller Hinton (MH) ont été acquis auprès de Sigma Aldrich (Allemagne). L'acétate de sodium et l'acide acétique, obtenus de Monplet et Esteban SA – Panreac, ont été utilisés pour préparer un tampon d'acétate à différentes valeurs de pH.

VI.2. Les souches Bactériennes utilisées

Le matériel microbiologique est constitué de six souches bactériennes pathogènes, responsables de certaines maladies infectieuses graves. Les souches bactériennes utilisées dans ce travail sont Escherichia coli (*E. coli*, ATCC11303), Salmonella gallinarum (*S. gallinarum* ATCC700623), Pseudomonas aeruginosa (*P. aeruginosa*, ATCC27853), Bacillus cereus (*B. cereus*, ATCC10987), Micrococcus. luteus (*M. luteus*, ATCC27141), Staphylococcus aureus (*S. aureus*, ATCC25923).

VI.3. Les méthodes de caractérisation

VI.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 μm , sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation et sont quantifiées. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 μm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Elles sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer divers transits d'énergie de rotation. [215]

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge est divisé en trois zones [216]:

- ✓ Proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- ✓ Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- ✓ Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).

Dans notre travail, les analyses en infrarouge ont été menées sur un spectrophotomètre FTIR SHIMADZU IR Affinity-1- ayant une gamme spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} , le KBr est le support utilisé pour la préparation des pastilles contenant 1% en masse des particules concernées, avant de prendre le spectre chaque échantillon a été étuvé à 50°C .

VI.3.2. L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est la branche la plus ancienne de la chimie analytique organique. Les prises d'essai sont à l'échelle micro-analytique (1 à $3\text{ }\mu\text{g}$). Actuellement, divers types d'appareils peuvent effectuer, sur une même prise d'essai de composé organique, le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre. Ceci permet un dosage en série dont la durée est souvent inférieure à 15 minutes. Les principes généraux de minéralisation et de détection pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être décrits comme suit:

- ✓ Le dosage du carbone et de l'hydrogène : la substance est brûlée en présence d'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène. Le carbone est transformé en CO_2 et l'hydrogène en eau. Les catalyseurs utilisés sont (AgMnO_4 , CrO_3) et les catalyseurs de contact sont en platine ou en palladium.
- ✓ Le dosage de l'azote peut être effectué par la méthode de Dumas. C'est la méthode de référence applicable à toutes les molécules organiques azotées. Elle consiste en la destruction du composé à 800°C en présence de l'oxyde de cuivre avec formation de N_2 (gaz) et quelques molécules de N_xO_y . Les gaz sont entraînés par un courant de CO_2 . Leur passage sur du cuivre chauffé permet de réduire les N_xO_y en N_2 (gaz). La mesure du volume de N_2 après fixation de CO_2 et de H_2O sur les absorbants appropriés permet de déterminer le pourcentage massique de l'azote. [217]

Les analyses élémentaires liées à nos investigations ont été effectuées avec l'analyseur aLeco CHNS/O-932 (St. Joseph, MI, USA).

VI.3.3. Le microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, c'est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie successivement, ligne par ligne la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. [218] Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Le MEB fonctionne sous vide de l'ordre de 10^{-3}Pa , avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. [219] Cette analyse permet l'observation de la morphologie de surface (répartition et reliefs). [218] La morphologie de l'échantillon de polymère/polymère fonctionnel a été observée avec un microscope électronique à balayage PHILIPS modèle ESEM XL 30.



Figure IV.1 : Microscope électronique à balayage PHILIPS modèle ESEM XL 30.

VI.3.4. La 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. [220] Des mesures relatives à la stabilité thermique de la résine 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 une température environnementale de 40-600°C avec un appareil de type TGA Q500 V20.13 build 39 (Hullhorst, Germany).

VI.3.5. La spectrophotométrie d'absorption atomique

Des données d'absorption atomique ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique dédié Flamme acétylène de modèle Analytik Jena 800D contr AA.



Figure IV.2 : Spectromètre d'absorption atomique (Analytik Jena 800D contr AA).

VI.4. La synthèse du St/DVB fonctionnel

VI.4.1. Le mode opératoire

VI.4.1.1. La préparation de la base de Schiff (HAPDA)

La base de Schiff HAPDA a été synthétisée en ajoutant une solution éthanoïque d'O-hydroxyacétophénone (5,30 g, 2 moles, 10 ml d'éthanol) goutte à goutte dans de la diéthylènetriamine (20,12 g, 1 mole, 10 ml) dans un ballon à fond rond de 100 ml avec agitation à 65°C pendant 3h (Schéma 1). Le précipité obtenu avec un rendement 78% de couleur jaune a été lavé, filtré, séché et pesé.

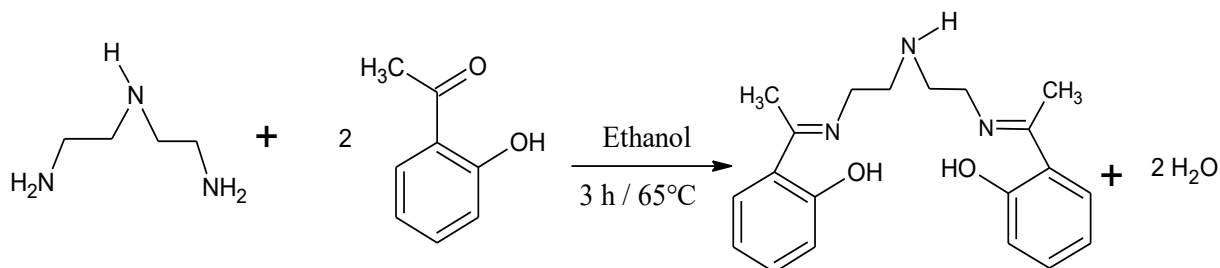


Schéma VI.1 : La synthèse de la base de schiff.

VI.4.1.2. La fonctionnalisation des particules du St/DVB par la base de Schiff

Pour favoriser la fixation des molécules de base de schiff sur la résine, Le PS-HAPDA a été synthétisé selon une procédure décrite par Kumar et Matthew [221] le chlorométhylpolystyrène disponible dans le commerce (0.40g , $2.64 \cdot 10^{-3}$ mol) est mis pour se gonfler dans 4 ml du N,N-diméthylformamide pendant 3h. Ensuite pour fonctionnaliser la résine, le HAPDA a ensuite été ajouté (en excès de 3 moles pour la capacité en chlore : 1.79 g de base de schiff solubilisé dans 17.9 ml de DMF) à la solution de résine gonflé, le mélange est porté sous agitation à 115 C° pendant 96 h (schémas 2 et 3), le mélange a été collecté par filtration et soigneusement purifié par extraction au Soxhlet avec du N,N-diméthylformamide pour 24h. Le nouveau polymère obtenue est filtré et séché puis pesé avec un rendement de 67%.

L'Analyse élémentaire obtenue était satisfaisante : Anal. Calculé pour $[\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2]$ C% 76,48, H % 7,25, N % 9,23, O % 7,04 ; trouvé : C % 77,34, H % 7,96, N% 8,60, O% 6,1.

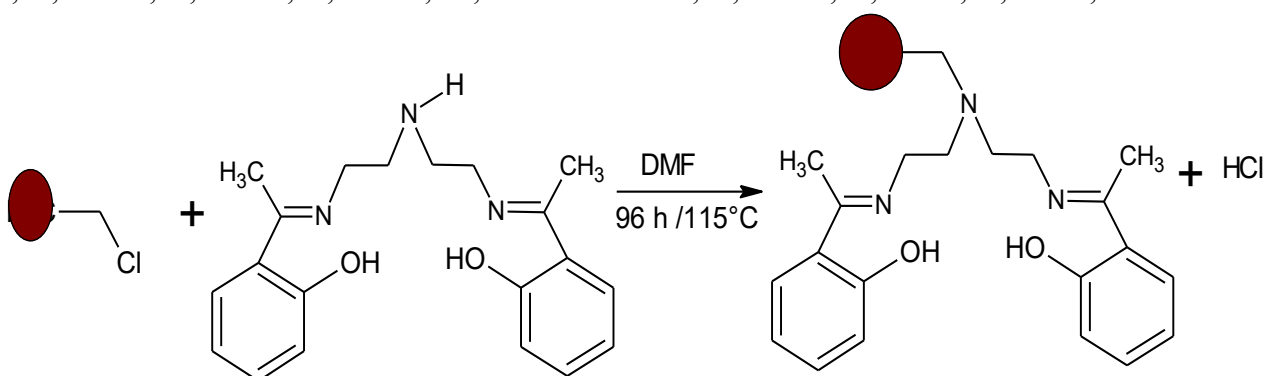


Schéma VI.2 : La synthèse du polymère fonctionnel.

VI.4.2. L'étude de l'adsorption des métaux divalents M(II) sur le polymère fonctionnel

Les caractéristiques de l'adsorption de la résine pour chaque ion métallique ont été étudiés par une technique d'équilibre en batch [222]. 0,100 g des échantillons de résine sèche dans 25 ml de solution tampon d'acétate de sodium de force ionique de 0,20M ont été placé pendant 2h pour s'équilibrer. On a ajouté 25 ml de solution d'ions métalliques contenant un total de 25 mg des ions de métal. Après agitation pendant un temps déterminé à 25°C, le mélange est filtré, et la quantité du métal résiduel dans le filtrat a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) (schéma3).

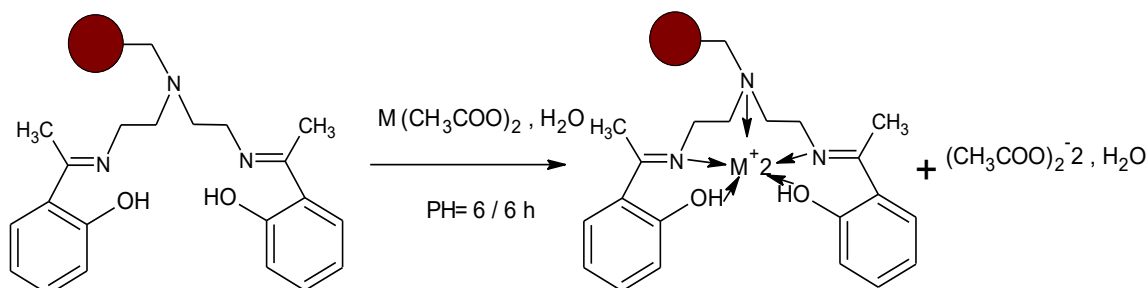


Schéma VI.3 : Complexation du polymère fonctionnel.

VI.4.2.1. Les paramètres opératoires affectant l'adsorption des ions métalliques sur le polymère fonctionnel

VI.4.2.1.1. L'effet de temps d'incubation sur l'adsorption des ions métalliques

L'effet du temps de contact sur le taux d'absorption des ions métalliques a été étudié dans des conditions de travail où le temps de contact variait de 0,08 à 24 h à 25°C.

VI.4.2.1.2. L'effet de pH sur l'adsorption des ions métalliques

Evaluer l'effet du pH sur l'étendue de l'absorption des ions métalliques, les conditions pH de la solution variait de 3,0 à 7,0 à un temps de contact fixe de 6h.

VI.4.2.1.3. L'effet de masse de résine sur l'absorption d'ions métalliques

De même, l'effet de la masse de la résine sur l'absorption des ions métallique a également été étudié en utilisant la même procédure en agitant des suspensions de 0,1, 0,2, 0,3, 0,6, 0,8 et 1,0 g du PS-HAPDA sec dans 25 ml de la solution tampon d'acétate à pH 6,0 pendant 2h. A cette solution, 25 ml de la solution tampon contenant 25 mg de M(II) a été ajoutée. Les mélanges ont ensuite été agités à 25°C pendant 6 h, puis filtrés, et la quantité d'ions métalliques résiduels dans la solution a été déterminée par AAS.

VI.4.2.1.4. L'effet t de concentration des ions métalliques

Pour évaluer l'effet de la masse des ions métalliques sur leur taux d'absorption par PS-HAPDA, des expériences similaires ont été effectuées. A cet effet, des solutions tampons contenant 0,10 g de polymère sec et des quantités variables d'ions métalliques à 25°C et un temps de contact fixe de 6 h ont été utilisées.

VI.4.2.1.5. L'effet de la température

De même, l'effet de la température sur les propriétés chélatrices du polymère a été étudié en mettant en suspension 0,10 g du polymère sec dans 25 ml de solution tampon d'acétate de sodium à pH 6,0 pendant 2h. Des échantillons de 25 ml de solutions métalliques ont été ajoutés et le mélange a été porté sous agitation continue à différentes températures de 5,0, 15,0, 30,0, 45,0 et 60,0 °C, pendant un temps fixe de 6 h. Les échantillons ont été filtrés, et la masse de métal restante dans la solution a été déterminée par spectrophotomètre d'adsorption atomique.

VI.5. L'activité antibactérienne

Les activités antibactériennes du (PS-HAPDA) et ses corrélatives complexes métalliques correspondants ont été examinées vis à vis trois souches Gram-négatives, **E. coli**, **S. Gallinarum** et **P. aeruginosa**, et trois souches Gram positives **B. cereus**, **M. luteus** et **S. aureus**. Les souches bactériennes ont été réactivées dans le bouillon nutritif (BN) et incubé à 37°C pendant 24h. Les différentes souches bactériennes ont été repiquées par la méthode de strie pour obtenir une jeune culture, qui a été utilisée pour préparer les inoculum bactériens d'une densité optique de 0,5 de Chlorure de sodium stérile McFarlandin (0,9 %). Des boîtes de pétri séchées (90 mm de diamètre) ont été inoculées avec les inoculum bactériens préparés préalablement à l'aide d'un coton-tige stérile. [223] Tous les échantillons de polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques (sous forme de billes), ont été déposés sur la surface de la gélose du milieu de culture de Muller Hinton. Ces boîtes de pétri séchées ont été incubées pendant 24 h à 37°C, et les diamètres de la zone d'inhibition autour des billes ont été évaluées en millimètres.

La technique utilisée pour ce test est celle décrite par Rummel et al, (1993). [224] 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 poreuse 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.

VI.5.1. La préparation du bouillon nutritif Mueller Hinton

Le bouillon de Mueller Hinton est utilisé comme milieu non sélectif pour la culture de très nombreux microorganismes de diverses origines, ainsi que pour déterminer les concentrations minimales inhibitrices par la méthode en dilutions. Pour la reconstitution du milieu, il suffit de mettre en suspension 38 g de la poudre du milieu dans un litre d'eau distillée et bien mélanger. Puis la dissoudre complètement en chauffant à l'aide d'un agitateur magnétique à plaque chauffante. Après refroidissement partiel, le milieu est réparti dans d'autres récipients) pour être stérilisé, en général dans un autoclave. Le temps et la température peuvent varier en fonction de la composition et du volume du milieu. Ils peuvent ensuite être conservés tels quels pour des utilisations ultérieures, ou coulés dans des boîtes de Pétri pour une utilisation immédiate. [225]

VI.5.2. La revivification des souches bactériennes

Chaque bactérie teste est revivifiée dans 9ml de bouillon nutritif. La turbidité du bouillon nutritif indique le développement de souches cultivées. A partir des cultures préparées précédemment, les souches sont repiquées. Pour chaque souche, une ansée de cette culture est ensemencée en stries sur une boîte de Pétri contenant du milieu gélose nutritif solide. Les cultures sont incubées dans une étuve à 37°C pendant 18 à 24 heures afin d'obtenir des colonies jeunes et isolées. [226]

V.5.3. La préparation de l'inoculum

A partir des jeunes cultures 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 10⁸ germes /ml. [227]

V.5.4. La 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 le milieu en surfusion dans des boîtes de Pétri à raison de 15mL par boîte. On laisse refroidir et solidifier puis, on réalise l'ensemencement par écouvillonnage à l'aide d'un coton-tige stérile contenant des suspensions microbiennes (figure VI.3.)



Figure VI.3 : Préparation de l'inoculum.

VI.5.5. Le dépôt des billes du polystyrène fonctionnalisés et ses complexes

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

VI.5.6. L'incubation

Pour les six bactéries, l'étape d'incubation des boîtes de Petrie dans l'étuve a eu lieu à 37°C pendant 24h représentée par la figure 4. [228]

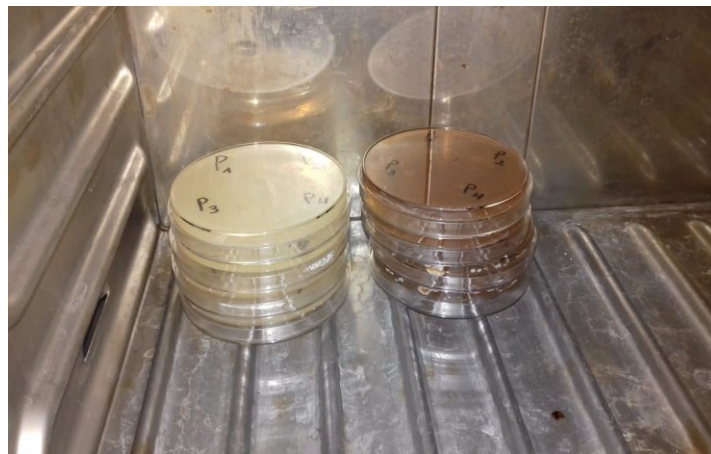


Figure VI.4 : Incubation.

VI.5.7. La 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 5. [225]

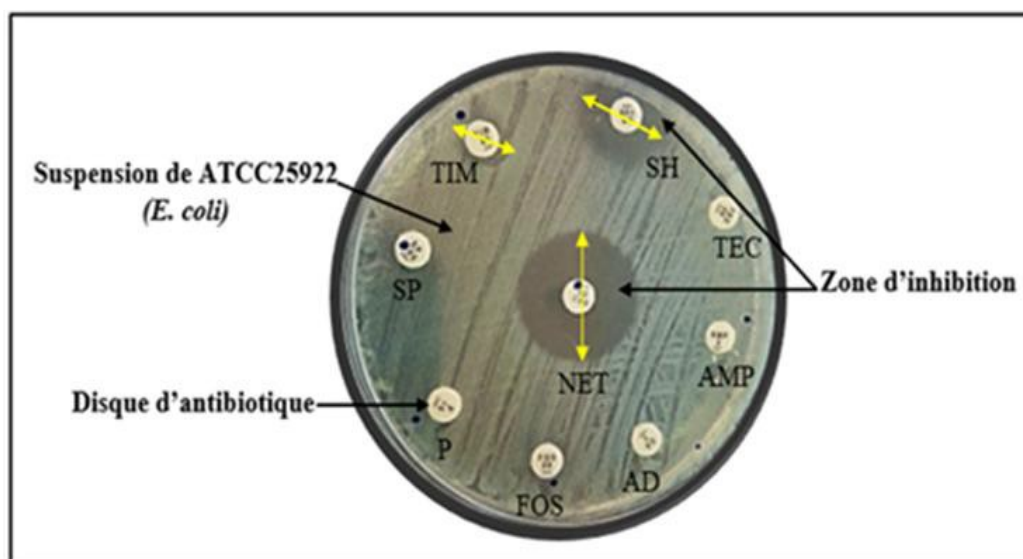


Figure VI.5 : Principe de la méthode de diffusion par disques de la souche de référence Echerichia coli ATCC 25922 aux antibiotiques.

VI.6. L'étude de l'adsorption de l'ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes métalliques

VI.6.1. Les produits et les réactifs

Diméthylformamide (DMF), 2-hydroxy acétophénone (C₈H₈O₂), Diéthylénetriamine (DETA) (C₄H₁₃N₃), Ethanol (CH₃OH), le chlorométhylpolystyrène divinylbenzène réticulé (PS-DVB), protéine albumine sérum bovin (BSA), acétate de sodium (CH₃COONa), chlorure de sodium (NaCl), Hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide chlorhydrique (HCl). Tous ces réactifs proviennent de SIGMA – ALDRICH.

Pour étudier les caractéristiques d'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnalisé et ses complexes métalliques, nous avons utilisé la méthode de l'équilibre en batch. Les produits d'adsorption ont été dissouts dans 5 ml de solution tampon d'acétate de sodium, où la concentration de BSA et la dose des résines ont été fixées à 2 mg et 1 mg respectivement, à un pH constant. La concentration des résidus de l'ASB a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV. Les effets du temps de contact, de la concentration initiale de l'ASB, de la température et de la force ionique sur le processus d'adsorption ont été testés sous agitation continue.

La quantité de l'ASB adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) et le pourcentage d'élimination ont été calculés à l'aide des équations suivantes :

$$Q_t = \frac{(C_t - C_0) V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Taux de suppression \%} = \frac{(C_t - C_0)V}{m} \quad (2)$$

C_0 (mg/g) est la concentration initiale de l'ASB ;

C_t (mg/g) est la concentration de l'ASB au temps t ;

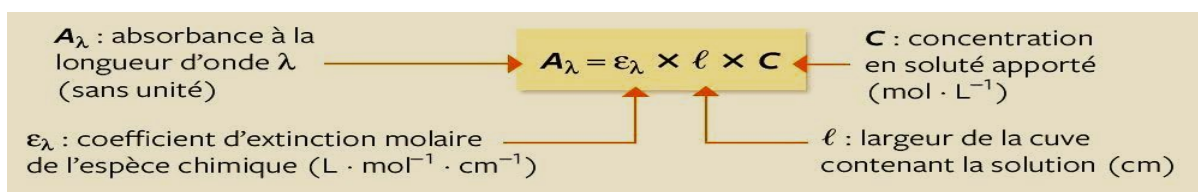
V (L) est le volume de la solution ;

m (g) est la masse d'adsorbant utilisé.

VI.6.2. La méthode de dosage

VI.6.2.1. La spectroscopie UV-visible

La spectrométrie UV-Visible est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer la densité optique ou l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière, lorsqu'un faisceau de rayonnement d'absorption monochromatique d'intensité I_0 traverse une solution, une absorption d'énergie a lieu de telle sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Lambert-Beer exprimée ci-dessous :



Avec :

A : absorbance ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

K : coefficient d'absorption massique spécifique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé ($g L^{-1}$) ;

l : épaisseur du réservoir

VI.6.2.2. La courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée de l'ASB 10^{-6} (mol/l). Par la suite, pour obtenir des solutions filles, des dilutions successives ont été réalisées en dissolvant $3,4 \cdot 10^{-4}$ g de l'ASB dans 5 ml d'eau distillée à température ambiante. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1800UV – Vis (Fig.IV.6). Dans tous les cas, l'absorbance a été maintenue dans une plage de balayage de 200 à 800 nm. Les données collectées permettent de tracer le spectre UV-visible représentant les variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde $A=f(\lambda)$. Un spectre UV-visible comprend toujours une longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale (A_{max}), la longueur d'onde maximale correspondant à notre cas est 278 nm.



Figure IV.6 : Appareil (UV-VIS).

VI.6.2.3. Le point isoélectrique du polymère fonctionnel et de ses complexes métalliques

Le point isoélectrique (pH_{pzc}) correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. [329]. En effet, pour un pH inférieur à pH_{pzc} , la charge nette d'adsorbant est positive et la surface attire les charges négatives, cependant, il est négatif au-dessus de pH_{pzc} , donc la surface attire des charges positives. [230] Ce paramètre est donc très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque des forces électrostatiques interviennent dans les mécanismes.

VI.6.3. L'étude des effets des paramètres opératoires sur l'adsorption de l'ASB

Les effets du temps de contact (5 min à 6 heures), de la valeur du pH (4,5 à 8), de la concentration initiale de l'ASB (4 à 0,5 mg), de la température (10 à 45°C) et de la force ionique (concentration de 0,025 à 1 M de NaCl) sur le processus d'adsorption ont été testés sous agitation continue à l'aide d'un Bain d'agitation (figure 7).



Figure IV.7 : Le Bain d'agitation.

VI.6.3.1. L'effet de pH

Pour l'optimisation du pH, une masse du polymère fonctionnel (1mg) a été introduite dans un volume (5mL) d'acétate de sodium (0.01M) qui contient 2 mg de l'ASB. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH ; 3, 3.5, 4, 4.5, 5,5.5, 6, 7 ; sous une température de 25°C pendant un temps d'incubation à 1h.

VI.6.3.2. L'effet de temps d'incubation

Pour étudier la cinétique d'adsorption de BSA sur le polymère fonctionnel à 25°C, un volume de 5ml de solution acétate de sodium (0.01 M) avec une quantité de (ASB 2 mg) est mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant de 1 mg à un pH fixe de 5, et ce, pour des intervalles de temps allant de 5 min à 6 heures.

VI.6.3.3. L'effet de concentration de l'ASB

Des solutions de concentrations (4, 2, 1, 0.6, 0.5 mg) de l'ASB introduites dans un volume 5 ml d'acétate de sodium sont préparées avec un PH fixé à 5, puis mises en contact avec l'adsorbant (1 mg) sous agitation à 25 °C pendant 1 h.

VI.6.3.4. L'effet de la température de la solution

L'effet de la température a été étudié dans un volume de 5 ml acétate de sodium avec 2 mg de l'ASB contenant 1mg de résine à un temps de contact fixe de 1h et pH de 5, avec une variation de température (10,25,35,45°C).

VI.6.3.5. L'effet de la force d'ionique

Différentes expériences ont été menées pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption de l'ASB par la résine fonctionnelle et ses complexes, en utilisant des solutions de NaCl à des concentrations (0.025 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.5 ; 1 M). Les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants, notamment PH = 5, (2mg /5ml solution de ASB), 1 mg de résine, avec un temps d'incubation 1h à 25°C.

Chapitre VII :
Les Résultats
et
Les discussions

CHAPITRE VII : LES RESULTATS ET LES DISCUSSIONS

VII.1. Les synthèses

VII.1.1. La synthèse de la base de Schiff

La base de Schiff a été préparée par une réaction d'addition nucléophile suivie d'une élimination d'une molécule d'eau (H_2O). Selon la réaction décrite dans le chapitre VI et illustrée par le schéma VI.1, les propriétés physiques de ce produit synthétisé montrent que son aspect est de couleur jaune foncé.



Figure VII.1 : la poudre de Base de Schiff synthétisée.



VII.1.2. La synthèse du polymère fonctionnel

La synthèse du polystyrène fonctionnel a été préparée par une réaction entre le copolymère styrène/divinylbenzène chlorométhylé et la base de schiff (HAPDA) avec élimination d'une molécule HCl ; justifiée par la réaction décrite dans la partie expérimentale, schéma VI.2.

VII.1.2.1. Les propriétés physiques du produit synthétisé

Le tableau VII.1 présente que, le passage du produit de départ au produit final montre une variation remarquable de couleur allant du blanc au jaune.

Tableau VII.1 : Aspects des produits de départ et final.

Produit	PS-Cl réticulé (DVB)	Polystyrène fonctionnel
Aspect		
	Blanc	Jaune

Le rendement

Par l'emploi de l'équation (I), on a procédé au calcul des rendements des réactions chimiques effectuées pour la préparation de la base de Schiff et de la résine.

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

Les résultats ont montré que la molécule de la base de Schiff (HAPDA) est synthétisée avec un rendement allant à **78%** par contre la deuxième molécule (PS/ HAPDA) présente un rendement de **67%** (Tableau 2).

Tableau VII.2 : Propriétés générales des produits synthétisés.

Composés	Rendement (%)	Nom général de la structure (IUPAC)
Base de Schiff	78	O-hydroxyacétophénone diéthylènetriamine
Résine	67	Polystyrène-supporté (HAPDA)
Monomère	2-[(1E)-N-{2-[(2-{(Z)-[1-(2-hydroxyphenyl) ethylidene] amino}ethyl)amino]ethyl} ethanimidoyl] phenone	

VII.1.3. Les résultats de la caractérisation

VII.1.3.1. L'analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse élémentaire et les spectres d'adsorption infrarouge fournissent des preuves satisfaisantes de modifications et permettent le calcul du degré de substitution ou de fonctionnalisation d'un polymère, exprimé en milliéquivalents par gramme de polymère.

La structure de la résine a été confirmée par spectroscopie infrarouge FTIR. Les résultats obtenus montrent que :

Dans la figure **2a**, la bande à 700 cm^{-1} est due à la présence de C-Cl dans le polystyrène chlorométhylé ; cette bande n'est pas observée dans le spectre IR du PS-HAPDA, ce qui confirme l'attachement de base de Schiff HAPDA sur le support polymérique. Les bandes à 1420 et 1620 cm^{-1} sont dues à l'étirement du CH_2 et $\text{C}=\text{C}$, respectivement. [231] De plus, le spectre FTIR montre également les pics d'étirement aliphatiques et aromatiques C – H à $2900\text{-}2950$ et 3100 cm^{-1} , respectivement. [232]

Dans la Figure **2b** du spectre IR du PS-HAPDA, la bande à 3450 cm^{-1} est attribuée aux vibrations phénoliques OH. La bande d'adsorption à 2922 cm^{-1} indique une liaison hydrogène intramoléculaire résultant de la vibration OH. De plus, les bandes qui apparaissent entre 1022 et 1220 cm^{-1} sont dues à l'atome aliphatique d'azote, tandis que la bande à 1626 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\text{C}=\text{N}$. Les bandes d'adsorption $\text{C}=\text{C}$ apparaissent à 1508 et 1457 cm^{-1} . [233,234]

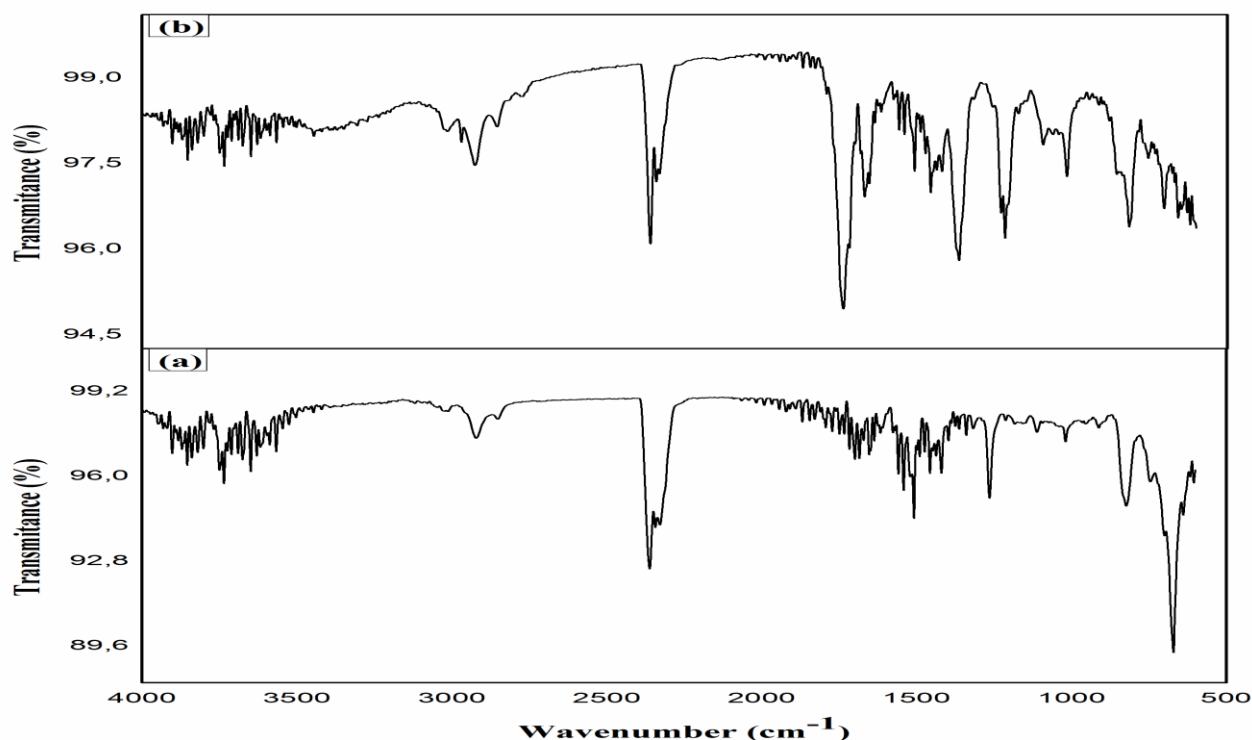


Figure VII.2: Spectres FTIR de (a) polystyrène chlorométhylé, (b) PSHAPDA

VII.1.3.2. L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a donné 8,04 mmol N/g de résine, ce qui correspond à des rendements de substitution de groupe chlorométhyle de près de 100 % et indique un déplacement total du chlore. 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 10 mg pour réaliser deux mesures cohérentes.

Les résultats inscrits dans le tableau 3, montrent que les valeurs expérimentales obtenues pour les atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote s'avèrent en parfait accord avec les valeurs établies théoriquement avec une précision absolue et qu'ils confirment l'établissement de la formule chimique du polymère synthétisé.

Tableau VII.3 : Valeurs expérimentales de l'Analyse élémentaire de la résine fonctionnelle.

Valeurs (%)	Analyse élémentaire			
	% C	% H	% N	% O
Théorique	76.48	7.25	9.23	7.04
Expérimentale	77.34	7.96	8.60	6.1

VII.1.3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures 2a et 2b montrent les caractéristiques de surface des billes du chlorométhylpolystyrène et du PS-HAPDA étudié à l'aide de micrographies SEM à un grossissement de 190X. Les résultats montrent une grande différence entre les surfaces des deux billes. La figure 2a montre une surface lisse, tandis que la figure 2b indique une certaine rugosité avec des changements de couleur; ces propriétés des surfaces des billes favoriseraient une meilleure adsorption de ions métalliques. Il convient également de noter que les billes du copolymère styrène chlorométhylé étaient de forme uniforme et sphérique avec des caractéristiques de rugosité après la fixation de la base Schiff.

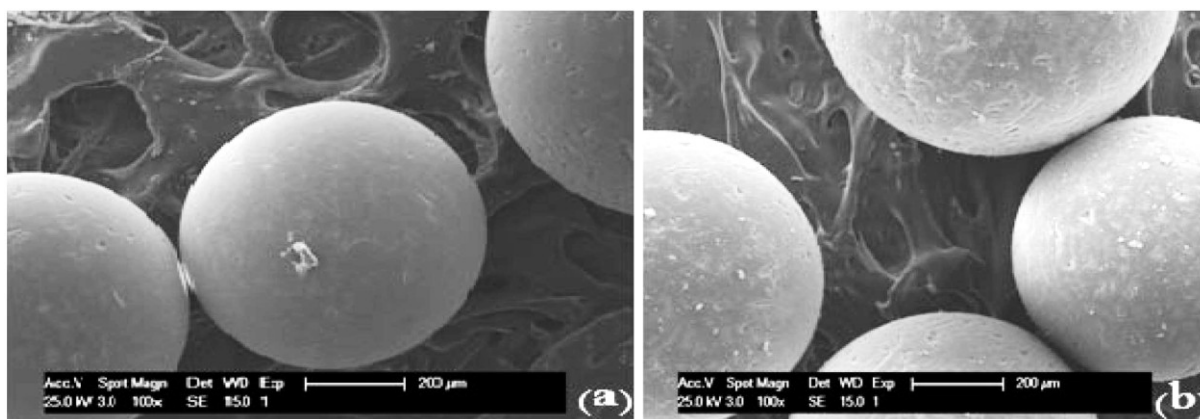


Figure VII.3: Images MEB pour (a) le PS/DVB chlorométhyl natif et (b) le PS/DVB-HAPDA.

VII.1.3.4. La stabilité thermique du polymère fonctionnalisé

ATG est une technique utilisée pour mesurer les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Dans l'ATG, le profil typique de perte de poids a été analysé pour déterminer la quantité ou le pourcentage de perte de poids à une température donnée, la quantité ou le pourcentage de résidus non brûlés à une certaine température finale et à la température de début/fin de diverses étapes de dégradation.

Dans notre recherche, la stabilité thermique du polymère synthétisé a été étudiée par ATG sous azote sec. Les résultats d'analyse thermique du PS fonctionnel sont représentés sur la figure 4 qui représente l'ATG thermogramme du PS-HAPDA. L'évolution de la perte de masse durant le traitement thermique de 50 à 700°C est caractérisée par deux étapes apparentes:

- ✓ La première étape de décomposition, accompagnée d'une perte de masse de 2,02% du poids de la résine, s'est produite sous une température de 100°C ;
- ✓ La deuxième et la principale étape de décomposition a eu lieu entre 297,94°C et 482,55°C, induisant une perte d'environ 85,68 % de sa masse, énonçant la dégradation des matières volatiles (carbone, hydrogène et oxygène). La masse résiduelle après avoir chauffé la résine à 700 °C représentait environ 12,30 % de son poids. Ces résultats indiquent que la résine préparée a une bonne stabilité thermique, conduisant à la possibilité d'être largement appliquée jusqu'à 250°C.

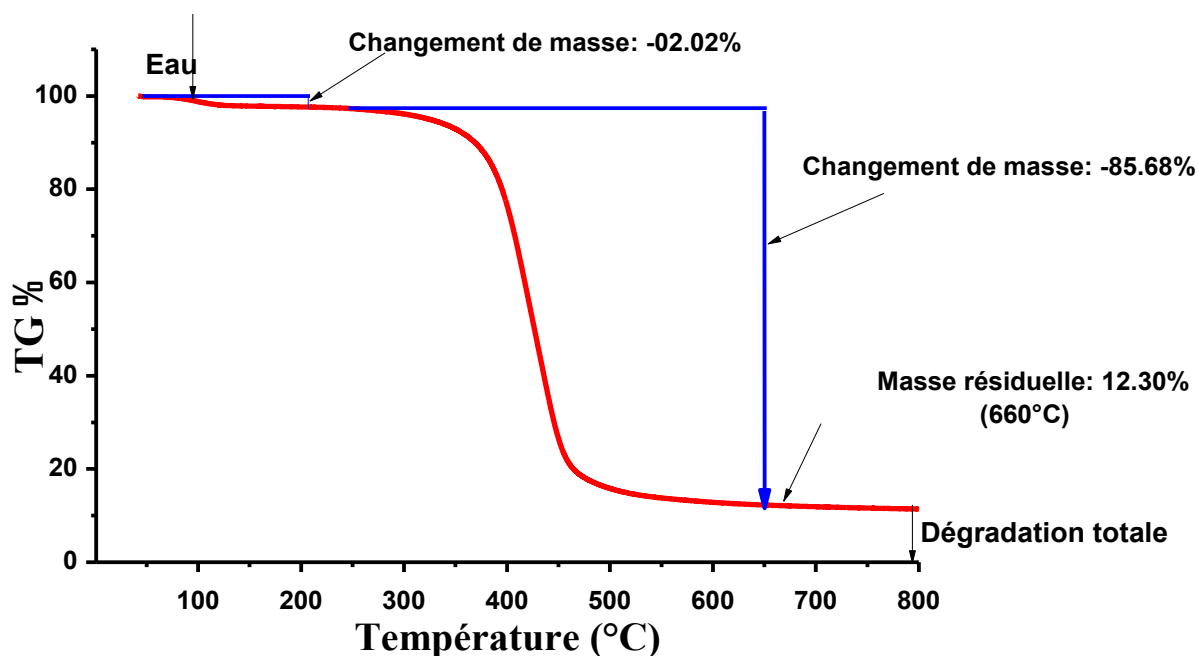


Figure VII.4 : Thermogramme ATG de PS-HAPDA.

VII.2. L'adsorption des métaux lourds sur le PSHAPDA

VII.2.1. L'effet du temps de contact

Un temps de contact adéquat est important pour déterminer l'efficacité de sorption maximale de l'adsorbant. La capacité d'adsorption de différents ions métalliques divalents Cu(II), Zn(II), Ni (II), Co(II) et Pb(II) a été évaluée en fonction du temps de contact afin de déterminer un temps optimal d'adsorption.

La figure 5 montre l'effet du temps de réaction sur l'élimination de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Co^{2+} des solutions de PS-HAPDA synthétisée, qui a été étudié par une technique d'équilibre discontinu en fonction du temps de contact à pH fixe. Les résultats révèlent que :

- ✓ La capacité d'adsorption de la résine vers les ions Cu(II), Zn(II), Ni (II), Co(II) et Pb(II) augmente avec l'augmentation du temps de contact, et atteint un maximum après 6h, ce qui est considéré comme le temps de contact optimal. Une prolongation supplémentaire du temps de contact n'a entraîné aucun changement observable dans la capacité d'adsorption. De plus, le processus d'adsorption peut être divisé en deux étapes :
- ✓ Une étape initiale relativement rapide : l'adsorption des ions métalliques sur la résine chélatrice est rapide pendant les 60 premières minutes, suivie d'une lente augmentation pour atteindre l'équilibre de sorption. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption rapide, au début, peut être attribuée à la disponibilité d'un nombre plus important de sites actifs ouverts capables de réaliser une complexation avec des ions métalliques ;
- ✓ Une autre ultérieure lente : avec un temps supérieur à 60 minutes, l'étape lente suivante s'ensuit car le nombre de sites de liaison disponibles diminue avec le temps. Par conséquent, le taux de sorption augmente lentement jusqu'à atteindre l'équilibre en raison de la formation de forces répulsives entre les métaux à la surface solide et dans la phase liquide. [235,236] Les résultats révèlent également que l'absorption des ions métalliques suit l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

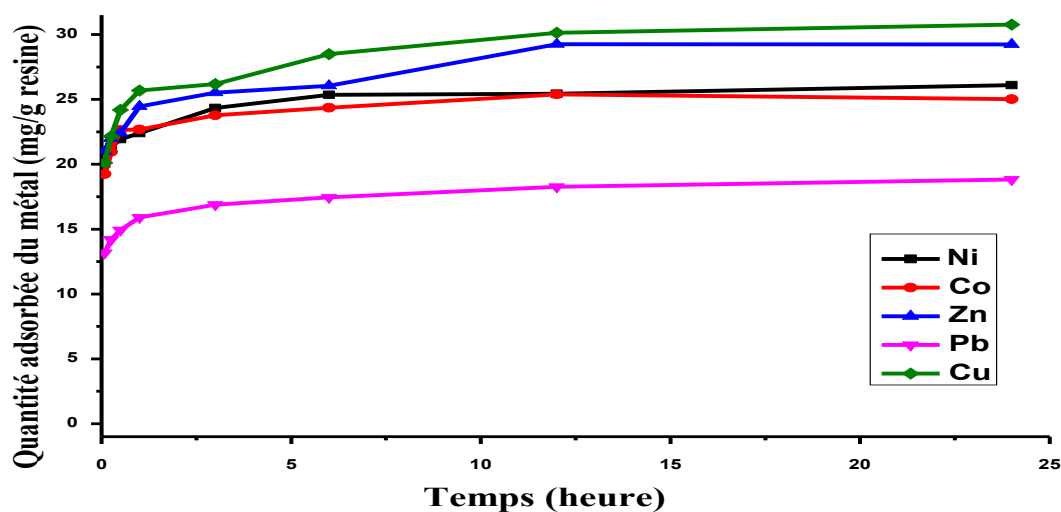


Figure VII.5 : Variation de la quantité adsorbée de l'ion métallique en fonction du temps.

VII.2.2. L'effet du pH

La dépendance de l'absorption des ions métalliques par le PS-HAPDA au pH, a été étudiée dans la plage de pH de 3,0 à 7,0 dans un mélange bien agité à température ambiante à un temps de contact fixe de 6 heures. La valeur du pH de la solution affecterait l'existence d'ions métalliques dans la solution, les changements dans la forme ionique des groupes fonctionnels de la surface de la résine et les effets compétitifs des ions hydrogène et des ions métalliques dans la solution.

La figure 6 montre l'effet de pH sur l'adsorption des ions métalliques qui indique que :

- ✓ La capacité d'adsorption de Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) et Pb(II) augmente avec l'augmentation du pH. Ce comportement pourrait s'expliquer par la nature du groupe chélateur, qui implique des formes protonées et non protonées dans l'intervalle de pH étudié. [237] Les résultats révèlent également qu'en augmentant le pH du milieu, les quantités d'ions métalliques absorbées par la résine augmentent jusqu'à un état stable à pH 6, atteignant leur maximum à ce pH. Par la suite, les quantités sont réduites en raison de l'augmentation de OH⁻ et de la précipitation de l'hydroxyde métallique (M(OH)₂) qui en résulte. [238,239]
- ✓ On observe également que l'ion Cu²⁺ présente une apparente sélectivité d'adsorption par le PS-HAPDA par rapport aux autres ions métalliques étudiés. Les quantités absorbées des différents ions tels que Zn²⁺, Ni²⁺ et Co²⁺ sont modérées ; cependant, l'absorption de Pb²⁺ est moindre à des valeurs de pH plus acides. Cela peut être dû à l'encombrement stérique des macromolécules dans des conditions acides plus élevées.
- ✓ À faible pH, la majeure partie de l'azote actif des groupes fonctionnels de la résine PS-HAPDA est présente sous forme d'espèces protonées chargées positivement, qui produit une répulsion électrostatique entre les cations métalliques et les groupes protonés, empêchant ainsi l'adsorption des ions métalliques sur l'adsorbant. De nombreux ions H⁺ et H₃O⁺ présents dans la solution aqueuse peuvent également entrer en compétition avec les ions métalliques pour l'adsorption.
- ✓ Par conséquent, à des valeurs de pH plus élevées les groupes amine dans la résine seront plus disponibles pour se lier par chélation aux ions métalliques. Les ions métalliques entrent favorablement en compétition avec les sites donneurs par rapport aux ions hydrogène. Ces résultats sont en accord avec les profils de pH de la plupart des polymères chélateurs ayant des sites de liaison N, O.
- ✓ Dans notre étude, le domaine de pH idéal pour l'adsorption de tous les métaux sur PS-HAPDA a été fixé à pH 6 ; les résultats étaient comparables à la littérature. [235, 240, 241] Ces résultats indiquent que le polymère nouvellement préparé, a la capacité la plus élevée envers Cu²⁺, Zn²⁺ ; Ni²⁺ et Co²⁺ et la plus basse vers Pb²⁺. Cela est dû aux rayons métal-ioniques dans lesquels les petits ions seraient mieux chélatés que les gros. Les légères différences dans la quantité d'ion métallique adsorbée par la résine pour Cu²⁺, Zn²⁺ ; Ni²⁺ et Co²⁺ pourrait être attribué à différents facteurs, notamment les constantes de stabilité métal-ligand, et la configuration stéréochimique des sites chélateurs actifs. [242]

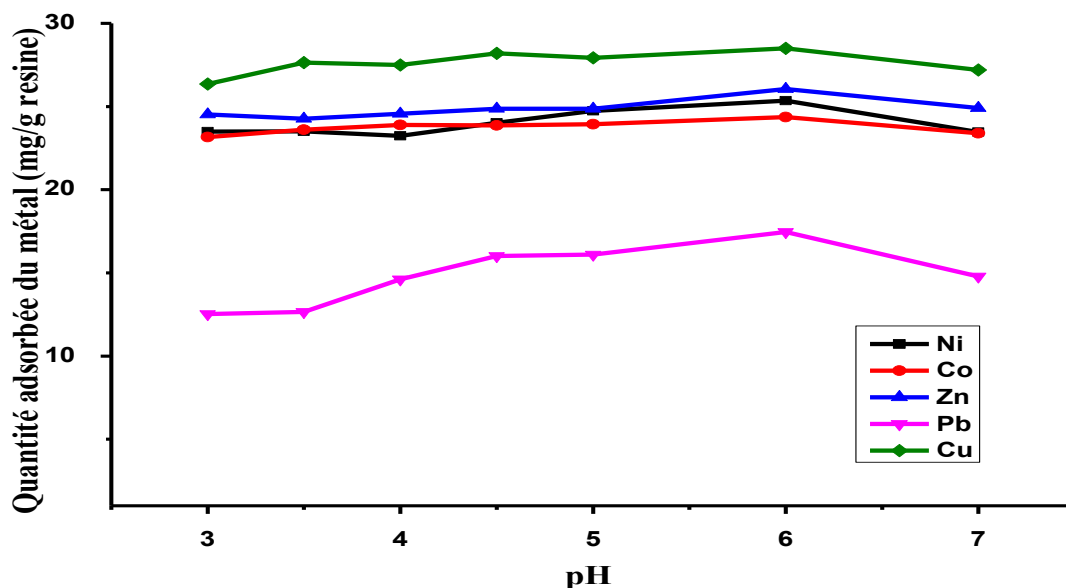


Figure VII.6 : Effet du pH sur l'absorption des ions métalliques.

VII.2.3. L'effet de la masse du métal

L'effet de la concentration des ions métalliques sur la capacité d'adsorption de la résine a été étudié à température ambiante, temps de contact de 6 h et un pH 6. La recherche consiste à suspendre avec agitation continue, 0,10 g de résine dans 25 ml d'une solution tampon d'acétate de sodium avec 25 ml d'une solution contenant différentes quantités d'ions métalliques (500, 600, 700, 800 et 900 ppm). La figure 6 illustre la capacité chélatrice de la résine envers les métaux lourds.

Les résultats obtenus montrent qu'avec une augmentation de la masse des ions métalliques, le degré d'adsorption a augmenté et a atteint un plateau au-delà duquel il n'y avait plus aucune augmentation de la quantité d'ions métalliques adsorbés. Cela pourrait être attribué à la saturation aux sites libres de coordination dans la résine avec l'ion métallique. [243,244]

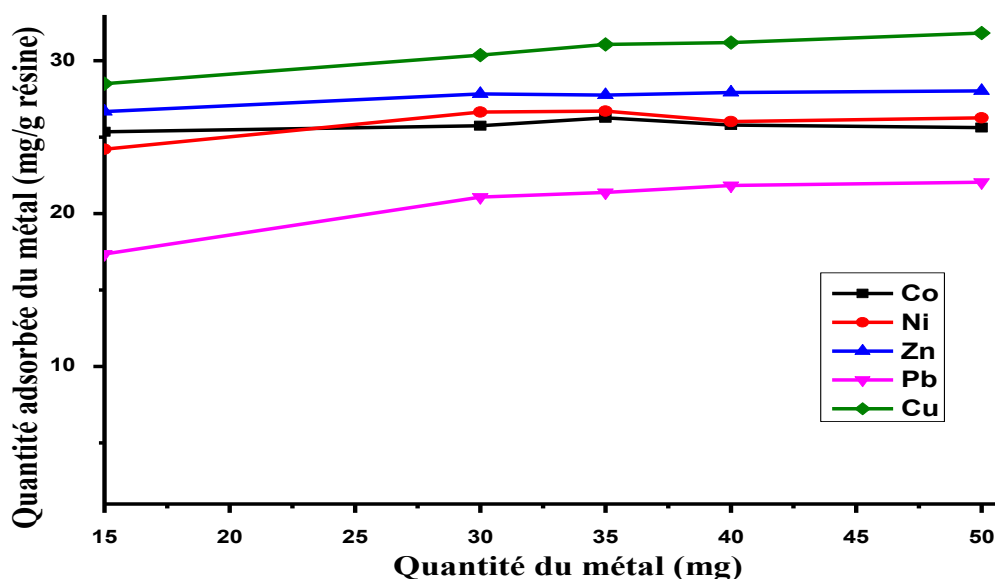


Figure VII.7 : Effet de la masse du métal sur la l'adsorption des ions métalliques.

VII.2.4. Effet de la masse de la resine PS-HAPDA

La quantité d'adsorbant est un autre facteur important dans l'efficacité d'élimination de l'adsorbat. La technique d'équilibre en batch a été utilisée pour étudier l'effet de la masse de la résine sur le taux d'absorption des ions métalliques; les quantités de résine sèche (0,1, 0,2, 0,3, 0,6, 0,8, 1,0 g) ont été mis en suspension dans 25 ml de la solution tampon d'acétate à pH 6,0 pendant 2 h. Puis, 25 ml de solution tampon contenant 25 mg d'ion métallique ont été ajouté à 25°C sous agitation continue pendant 6h. La figure 8 montre la dépendance de l'absorption des ions par rapport à la masse de résine et les résultats révèlent que :

- ✓ La capacité de d'adsorption de la résine PS- HAPDA augmente pour pour les ions métalliques étudiés avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre un point critique, après lequel un équilibre est atteint.
- ✓ L'augmentation observée de la capacité d'adsorption a été attribuée à l'augmentation au nombre de liaisons disponibles de sites d'interaction avec les ions métalliques lorsque la quantité d'adsorbant augmente. En plus, un état constant de la capacité d'adsorption est obsevé à en raison de la saturation de sites d'adsrbant. Dans tous les cas, les ions métalliques sont entièrement éliminés de la solution avec la présence de 0,4 g de résine PS-HAPDA. [245]

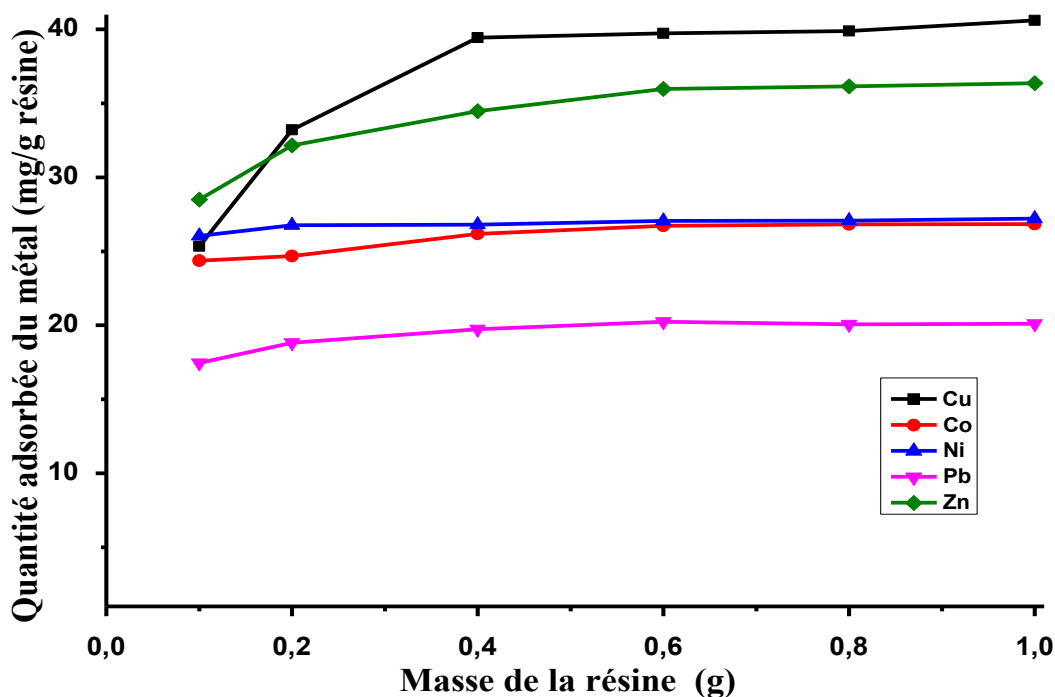


Figure VII.8 : Effet de la masse de résine sur l'absorption des ions métalliques.

VII.2.5. L'effet de la température

La température joue un rôle clé dans le processus d'adsorption. [246] Elle possède différents effets sur une série de processus chimiques et physiques, tels que l'adsorption-désorption, la précipitation-dissolution et l'oxydo-réduction des métaux lourds.

Par conséquent, les changements de température peuvent également entraîner des changements dans la quantité d'adsorption. Premièrement, l'augmentation de la température diminue la viscosité de la solution, ce qui, à son tour, améliore le taux de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe de l'adsorbant, ce qui entraîne une adsorption plus élevée. Deuxièmement, le changement de température peut affecter la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre. L'effet de la température sur le processus d'adsorption est lié aux paramètres thermodynamiques.

La figure 9 montre les quantités de Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) et Pb(II) adsorbées sur la résine PS-HAPDA à différentes températures. Les résultats indiquent que :

- ✓ La quantité de tous les ions métalliques adsorbés augmente au fur et à mesure que la température augmente. L'augmentation de l'adsorption des ions métalliques avec la température peut être due à l'augmentation de la mobilité des ions, produite par l'augmentation le nombre d'ions interagissant avec les sites actifs au niveau des surfaces adsorbantes. [247,233] Ainsi, il y a une amélioration du processus d'adsorption lorsque la température passe de 278 à 287K pour Zn(II), Ni(II), Co(II), et de 278 à 303K pour Cu(II) et Pb(II). Cependant, au-dessus de ces températures, une légère diminution est également constatée en raison de l'augmentation de l'énergie cinétique, qui provoque la désorption des ions métalliques des sites adsorbants. Par conséquent, l'augmentation de la température diminue les ions chélatés sur la surface du PS-HAPDA. Une autre raison de la diminution de l'adsorption est la faible interaction électrostatique entre les ions métalliques et l'adsorbant à des températures élevées, car le processus est exothermique. [248]

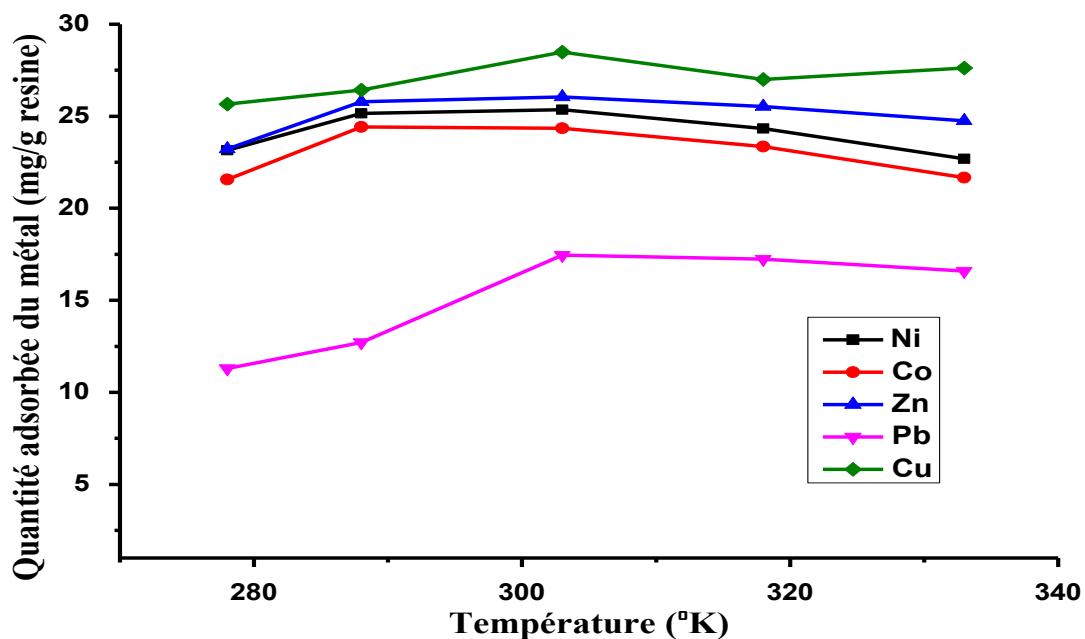


Figure VII.9 : Effet de la température sur l'absorption des ions métalliques.

VII.3. L'activité antibactérienne

Nous avons utilisé la méthode de diffusion sur gélose pour étudier l'activité antibactérienne du polymère et de ses complexes métalliques. Dans cette méthode, une technique intégrée pour les supports solides a été utilisée ; ainsi, la gélose nutritive a été fondue, puis versée dans des boîtes de Pétri, et homogénéisée avec une quantité de culture bactérienne obtenue dans un bouillon nutritif. Les composés testés (billes du PS-HAPDA) ont été introduits dans les boîtes et ont été incubés à 37°C pour 24h pour l'essai antibactérien. [249] Ainsi, la méthode de diffusion en milieu solide (milieu de Muller-Hinton) a été utilisée pour l'activité antibactérienne. [250]

Dans cette étude, l'activité antimicrobienne du PS-HAPDA et de ses complexes métalliques (PS-HAPDA-M²⁺) contre six souches bactériennes a été évaluée en utilisant la méthode de la concentration de plaque.

La figure 10 montre les résultats de l'activité antibactérienne des composés étudiés. Les résultats y présentés révèlent que PS-HAPDA-Pb²⁺ présente une bonne activité antibactérienne et maximale contre les bactéries Gram-positives, alors que PS-HAPDA-Cu²⁺ et PS-HAPDA-Zn²⁺ indiquaient une activité modérée contre *B. cereus* et *S. aureus* par rapport au PS-HAPDA, au PS-HAPDA-Co²⁺ et au PS-HAPDA-Ni²⁺, qui sont moins actifs contre les bactéries. La variation de l'activité dépend soit de l'imperméabilité des cellules bactériennes, soit des différences de ribosomes dans les cellules bactériennes. [251] Le mode d'action des résines peut impliquer la formation de liaisons coordonnées avec les centres actifs des constituants cellulaires, entraînant une interférence avec le processus cellulaire. D'autre part, de nombreux facteurs affectent l'activité biologique du PS-HAPDA et de ses complexes, notamment l'effet chélateur du monomère, la nature des donneurs d'atomes, la structure géométrique du complexe, la nature de l'ion métallique et la charge totale sur l'ion complexe et la nature des contre-ions qui neutralisent le complexe. [252]

- ✓ Rahal et al (2006) et Moulana et al (2017) ont exprimé qu'à cet égard, la chélation réduit la polarité de l'ion métallique principalement en raison du partage partiel de sa charge positive avec les groupes donneurs et éventuellement la délocalisation des électrons π au sein du système d'anneau chélateur formé lors de la coordination. Ce processus de chélation et de groupes libres -OH de la base de Schiff augmente ainsi le caractère lipophile de l'atome métallique central, ce qui favorise sa pénétration à travers la couche lipoïde
- ✓ de la membrane. Ceci est responsable de l'augmentation du caractère hydrophobe de la molécule et la liposolubilité lors de la traversée de la membrane cellulaire du micro-organisme [253,254] et permet le blocage des liaisons de sites aux métaux dans les enzymes des micro-organismes. [255]
- ✓ De plus, selon les travaux de Patel et al. (2007), l'atome métallique central est également favorisé par les groupes hydroxyles libres du PS-HAPDA, qui aident à son infiltration plus efficacement à travers la couche lipidique des micro-organismes. [256]
- ✓ Aussi, selon les travaux de Chauhan et ses coéquipiers (2004) les facteurs tels que la solubilité, la conductivité, le moment dipolaire et la perméabilité cellulaire peuvent également contribuer à l'activité accrue des complexes. [257-259]

- ✓ Egalement, nos résultats ont montré que l'activité biologique des échantillons contre les Gram-positifs est plus puissante que celle contre les Gram-négatifs. Ce contraste de sensibilité pourrait être lié à des différences dans les constitutions morphologiques de ces micro-organismes. Cela peut expliquer pourquoi les bactéries Gram-positives ont une paroi relativement épaisse composée de plusieurs couches. En revanche, les bactéries Gram négatif ne possèdent qu'une fine couche de peptidoglycane et une paroi cellulaire plus complexe avec deux membranes cellulaires, une membrane externe phospholipidique portant les composants structurels des lipopolysaccharides qui rendent la paroi cellulaire imperméable aux substances antimicrobiennes et une membrane plasmique. La membrane externe supplémentaire des cellules de bactéries Gram négatif est plus difficile à détruire. [260-262]

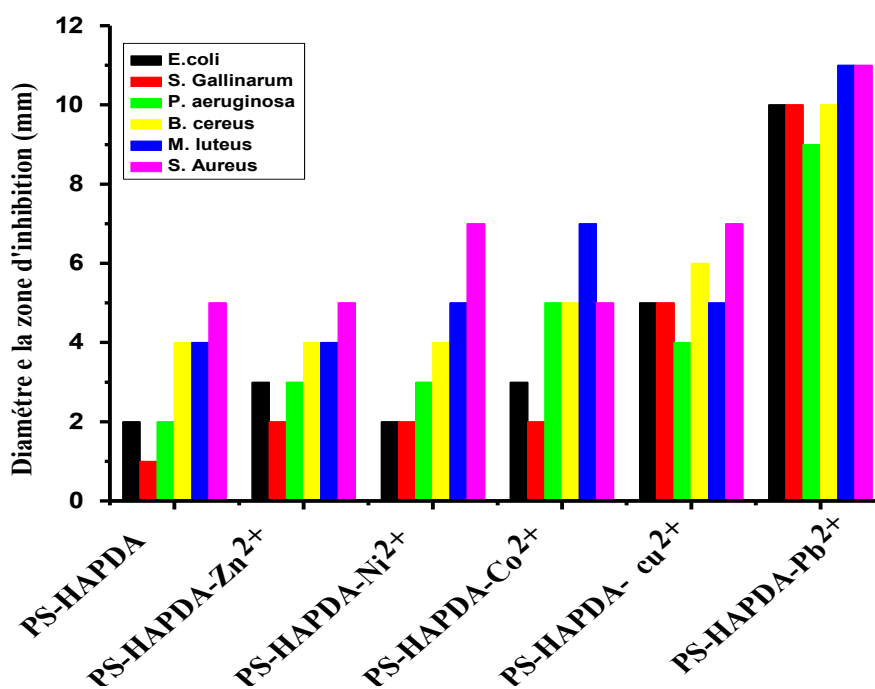


Figure VII.10 : Diamètre de la zone d'inhibition du PS-HAPDA et de ses complexes métalliques.

VII.4. Adsorption de l'ASB sur le PSHAPDA et ses ions métalliques

VII.4.1. Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère de concentration de 10^{-6} (mol/l) du sérum albumine bovine (l'ASB). Et pour obtenir des solutions filles, des dilutions successives ont été réalisées en dissolvant $3,4 \cdot 10^{-4}$ g de l'ASB dans 5 ml d'eau distillée. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre UV – Vis. Pour tous les échantillons, l'absorbance a été maintenue dans une plage de balayage de 200 à 800 nm. Les données collectées ont permis de tracer le spectre UV-visible représentant les variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde $A=f(\lambda)$. Pour estimer la teneur en ASB dans tout échantillon inconnu, une courbe d'étalonnage standard $A = f(c)$ a été tracée (figure 11).

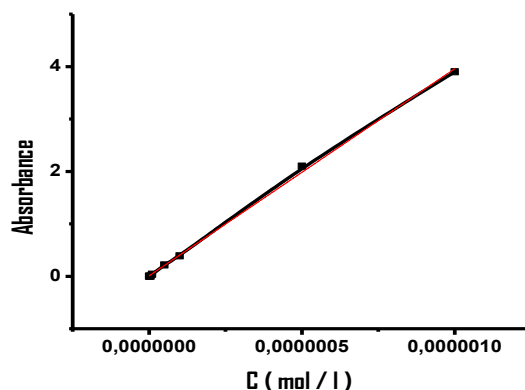


Figure VII.11 : Courbe d'étalonnage

VII.4.2. Les paramètres affectant l'adsorption de l'ASB sur le PSHAPDA et ses complexes

VII.4.2.1. L'effet du temps de contact

L'effet du temps de contact de l'adsorption de l'ASB sur la résine polystyrène et ses ions complexes métalliques a été déterminé en utilisant une solution de 5 ml avec 2 mg de l'ASB à un dosage d'adsorbant de 1 mg, pH 5 et température ambiante. La capacité d'adsorption a été calculée à des temps de contact allant de 5 min à 6 h et les résultats obtenus sont illustrés par la figure 12. Il ressort clairement de cette dernière qu'au stade initial (environ 30 min) du processus d'adsorption, la capacité d'adsorption présente une augmentation rapide et significative, et en conséquence, une augmentation supplémentaire du temps de contact a entraîné une lente amélioration. [263]

En fait, une capacité d'adsorption remarquable a été atteinte au cours des 30 premières minutes de la réaction. A ce niveau, l'ASB dans la solution était chélatée et occupée rapidement par les sites actifs du polymère par des forces électrostatiques, d'hydrogène et des interactions hydrophobes, dans lesquelles engendrent une adsorption rapide. [264] D'après l'allure de la figure, il semble que l'équilibre entre l'ASB et la résine polystyrène et ses complexes métalliques est atteint dans un intervalle de 60 min à 360 min, la pente était proche de zéro, presque (PS = 658,666 ; Zn (II) = 659,3 ; Pb (II) = 660,25 ; Co (II) = 659,533 ; Cu (II) = 659,216 ; Ni (II) = 659,6 mg/g) cela est dû à la saturation des sites adsorbants du polymère fonctionnel et de ses complexes métalliques. [265]

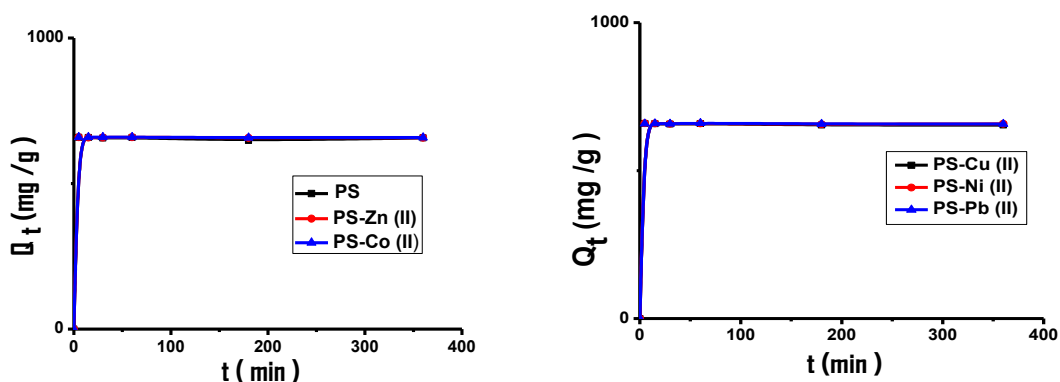


Figure VII.12 : La cinétique d'adsorption de l'ASB sur le PSHAPDA et ses complexes métalliques.

VII.4.2.2. L'effet du Ph de la solution

1. Le Point isoélectrique du polymère fonctionnel et de ses complexes métalliques

Le point de charge zéro est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels. Les résultats pH_{zpc} pour chaque échantillon (polystyrène fonctionnel et ses complexes d'ions métalliques (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II)) sont présentés dans le tableau 4. Les tracés extraits de la variation de pH_f-pH_i en fonction du pH_i représentés dans la figure ci-dessous (figure 13) montrent la valeur du pH_{zpc} de chaque matériau qui est donnée par l'intersection de la courbe (pH_f - pH_i) = f(pH_i) avec l'axe des abscisses.

Tableau VII.4 : pHi du polystyrène fonctionnel et de ses complexes métalliques

pH / Polymères	≤ pHi	pHi	≥pHi
PS- fonctionnel	Chargé +	6.5	Chargé -
PS-CU	Chargé +	4.2	Chargé -
PS-Zn	Chargé +	5.3	Chargé -
PS-Ni	Chargé +	5.3	Chargé -
PS-CO	Chargé +	3.6	Chargé -
PS - Pb	Chargé +	3.6	Chargé -

La figure 13 dévoile que pHi subdivise la surface des adsorbants en deux zones :

- Une première zone marquée par la gamme de faibles valeurs de pH (pH < pHi) ;
- Une deuxième zone repérée par la plage de pH supérieure (pHi < pH).

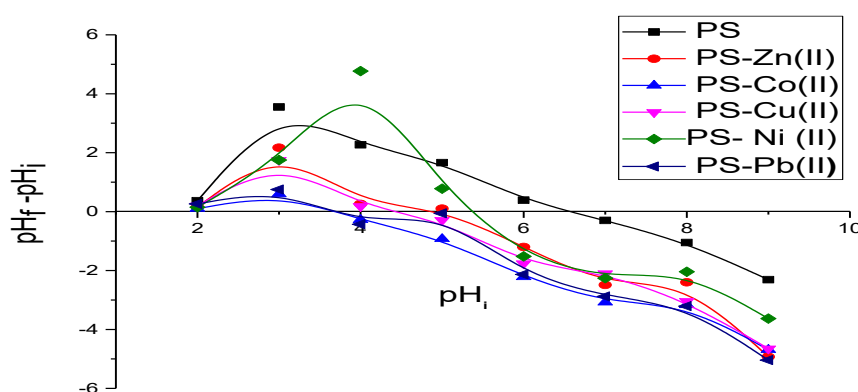


Figure VII.13 : Le point isoélectrique du PS fonctionnel et de ses complexes métalliques.

Les points isoélectriques mesurés du PS fonctionnel et de ses complexes métalliques en suspension à différents pH sont présentés sur la figure 13. Les résultats ont montré que toutes les résines ont une charge positive inférieure à pHi et une charge négative supérieure à pHi. La grande valeur du point isoélectrique peut grandement affecter l'adsorption de l'ASB. L'ASB est une protéine amphiphile en raison de la présence d'un groupe NH_2 et d'un groupe COOH dans sa structure moléculaire. Elle montre une différente nette charge selon le pH du milieu. Le point isoélectrique du sérum albumine bovine est $\text{pHi} = 4,7$. Cela indique que l'ASB a une charge positive inférieure à pHi 4,7 et une charge négative supérieure à pHi 4,7.

2. Influence du pH

L'effet du pH sur l'adsorption de l'ASB par le polystyrène fonctionnel et ses particules de complexes métalliques est illustré à travers la figure 14. Le pH est passé de 4 (inférieur au pH de l'ASB) à 4,7 (très proche de pHi l'ASB), et enfin à 8 (au-dessus du pH de l'ASB). Le tracé montre que le pH a un effet significatif sur l'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques. La quantité maximale adsorbée de l'ASB a été trouvée à des valeurs de pH proches du pHi de l'ASB (4,7) et avec l'augmentation du pH de 4,7 à 8, la quantité de l'ASB adsorbée sur les particules de polymères a diminué de manière significative. [266] Une explication possible de l'effet du pH sur l'adsorption peut être liée à la charge superficielle de l'ASB, du polystyrène fonctionnel et de ses particules de complexes métalliques. La figure 14, montre une illustration schématique de l'adsorption de l'ASB sur des billes de polymères dans différents milieux Ph (4, 4.5, 5, 5.5, 6, 7, 8). Elle peut être divisée en plusieurs régions de pH:

- ✓ **Dans la région de pH Inférieur 4,7 :** l'effet électrostatique est important en raison de la charge positive des particules adsorbantes et de l'ASB;
- ✓ **Dans la région pH = 4,7 :** dans cette plage de Ph (point isoélectrique de l'ASB), les billes de la résine adsorbante ont une charge positive tandis que l'ASB présente une charge de surface nette nulle. Les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant sont protonés par un excès de protons H^+ alors l'adsorbant attire les composés chargés négativement, et par conséquent, la répulsion électrostatique ne favorise pas l'adsorption de l'ASB sur les particules de résine ;
- ✓ **Dans région pH entre 4,7 et 7 :** cet intervalle, montre que l'interaction électrostatique est l'une des forces motrices de l'adsorption de l'ASB à la surface des particules fonctionnelles de polystyrène et de ses complexes métalliques. Dans cette section, l'ASB a une charge négative tandis que les particules de polymères ont une charge positive, ce qui peut favoriser l'adsorption de l'ASB sur les billes de polymères. Mais dans cette région, la différence nette entre les charges de surface de l'ASB et du PS fonctionnel ainsi que ses particules de complexes métalliques est relativement faible et, par conséquent, on s'attend à une adsorption amoindrie ;
- ✓ **Dans la région de pH Supérieur à 7 :** les particules des polymères et l'ASB ont une charge négative, ce qui entraîne également une diminution de l'adsorption de l'ASB sur le PS et ses particules de complexes métalliques, dans cette plage de pH, les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant sont déprotonés par la présence d'ions OH^- dans la solution, puis l'adsorbant attire les composés chargés positivement.

Selon certains chercheurs, Ceci a été mis en évidence comme suite :

- ✓ Peters (1985) a souligné que l'ASB a plusieurs formes isomères dans des milieux à différents pH et qu'elle a donc différentes teneurs en hélice α , avec une teneur maximale en hélice α à son point isoélectrique. [267] Cela signifie que les molécules de l'ASB sont dans les états les plus compacts et entraînent une répulsion intermoléculaire minimale, ce qui fait référence à une quantité d'adsorption plus élevée ;
- ✓ Bajpai (2000) a constaté qu'au point isoélectrique pI 4,7, l'ASB subit le changement minimum de conformation et que, par conséquent, l'adsorption de l'ASB sur l'adsorbant atteint un maximum. [268]
- ✓ Egalement Chun et al (2002) ont suggéré qu'au point isoélectrique de la protéine, la répulsion électrostatique entre la protéine et la surface de la membrane était minimisée et entraînait par la suite un flux plus important que celui à d'autres valeurs de pH. [269]

Dans nos cas, les résultats expérimentaux montrent identiquement que l'adsorption maximale de l'ABS sur les particules fonctionnelles de polystyrène et ses complexes métalliques s'est produite aux alentours du pI 4,7 et au-delà de ce PH, l'adsorption est moindre due à la répulsion entre l'ASB et les différentes résines chargées négativement. [270]

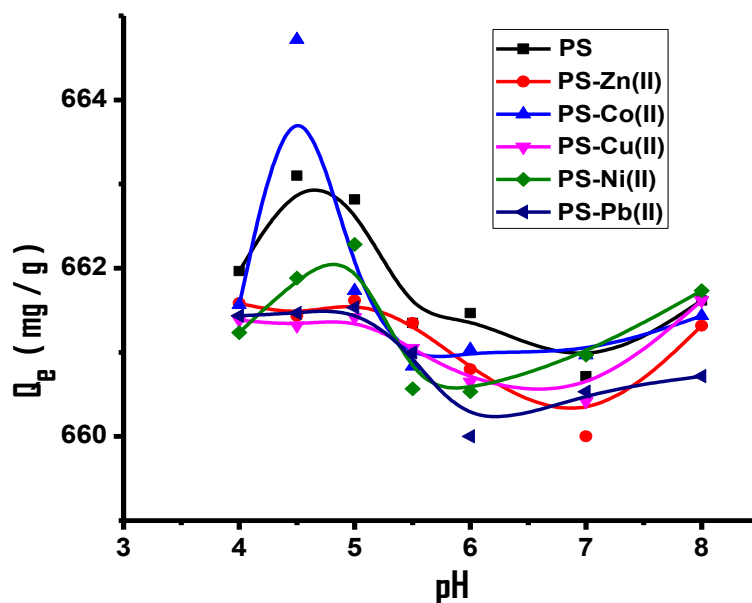


Figure VII.14 : effet du pH sur l'adsorption de l'ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes métalliques.

VII.4.2. 3. Effet de la concentration initiale de l'ASB

Pour examiner l'effet de la concentration initiale de l'ASB sur l'adsorption de l'ASB par le polystyrène fonctionnel et ses complexes d'ions métalliques, nous avons réalisé des expériences avec une concentration initiale de l'ASB variant de 0,025 mg à 2 mg. Les résultats sont représentés par la figure 15 qui montre la quantité de l'ASB adsorbée à l'équilibre en fonction du rapport solide/liquide. On observe que la quantité de l'ASB adsorbée diminue avec l'augmentation du rapport adsorbant/adsorbé. Ce comportement pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption. [271]

- ✚ D'une part, Nursel et al (2001) ont indiqué que la forme chélatée ions métalliques par des résines a une structure très compacte, ceci est dû à l'interaction interne entre l'ion métallique et le cycle aromatique de base de Schiff qui a provoqué le retrait. En raison de cette structure rétrécie, les molécules de l'ASB ne pénètrent pas facilement dans les polymères et interagissent moins avec le groupe de base de Schiff situé à l'intérieur des résines. Cependant, il existe une interaction plus élevée entre l'ASB et la forme chélatée de l'ion métallique sur la surface extérieure de ceux-ci par rapport à la forme simple en raison de l'affinité des ions métalliques chélatés. [272]
- ✚ D'autre part, Kondo et Higashitani (1992) ont découvert que les protéines à grosses molécules comme l'albumine sérique bovine (ASB) ont un maximum d'adsorption uniquement autour de leurs points isoélectriques, sans que la taille de l'adsorbé n'influence cette adsorption. Par rapport à l'adsorption des protéines avec de petites molécules (lysozyme), les propriétés de surface de l'adsorbant sont affectées. [273]

Dans notre étude, les capacités maximales d'adsorption de l'ASB pour les résines Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et PS sont respectivement 989,325 ; 989,3 ; 989,262 ; 988,775 ; 986,062 et 486,55 g de l'ASB/g sous forme chélatée de polystyrène et sous forme simple de polystyrène respectivement.

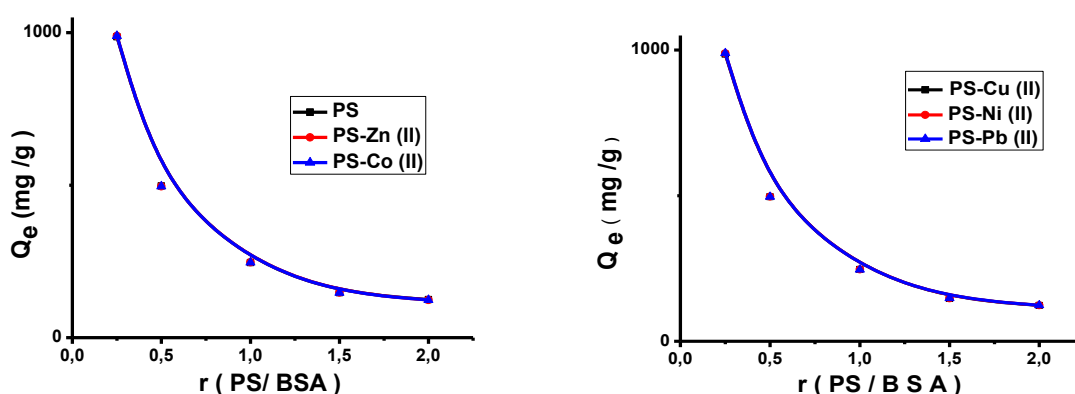


Figure VII.15 : effet de la concentration initiale de l'ASB sur son adsorption par le polymère fonctionnel et ses complexes métalliques.

VII.4.2.4. L'Effet de la température

Pour la caractérisation du mécanisme d'adsorption et l'obtention d'une efficacité d'adsorption élevée, l'un des paramètres les plus importants est la température. Par conséquent, comme le montre la figure 16, l'effet de la température sur l'adsorption de l'ASB a été étudié en faisant varier la température dans la plage de 10.0, 25.0, 35.0 à 45.0 °C.

Les résultats, représentés sur la figure 16, indiquent une augmentation de ce paramètre, conduisant à une amélioration de la capacité d'adsorption dans la plage de 10°C à 25°C, qui atteint la valeur maximale (PS = 662,816 ; Cu (II) = 661,416 ; Ni (II) = 661,416 ; Co (II) = 662,283 ; Pb (II) = 661,733 ; Zn (II) = 661,533 mg/g) cela est dû à la croissance des interactions entre l'ASB et les résines, ce qui laisse à suggérer que le système est passé par un processus endothermique. [274]

À des températures plus basses, les molécules de protéines peuvent acquérir une structure plus compacte, ce qui entraînera une plus grande adsorption. [268] Puis une chute rapide de l'adsorption est observée dans la plage de 30 à 45 °C. Cela indique que l'augmentation de la température affaiblit les interactions entre l'ASB et les résines [275], également à des températures plus élevées, la tendance des molécules de l'ASB à s'échapper de la surface vers la solution globale augmente, ce qui entraîne pareillement une diminution de l'adsorption.

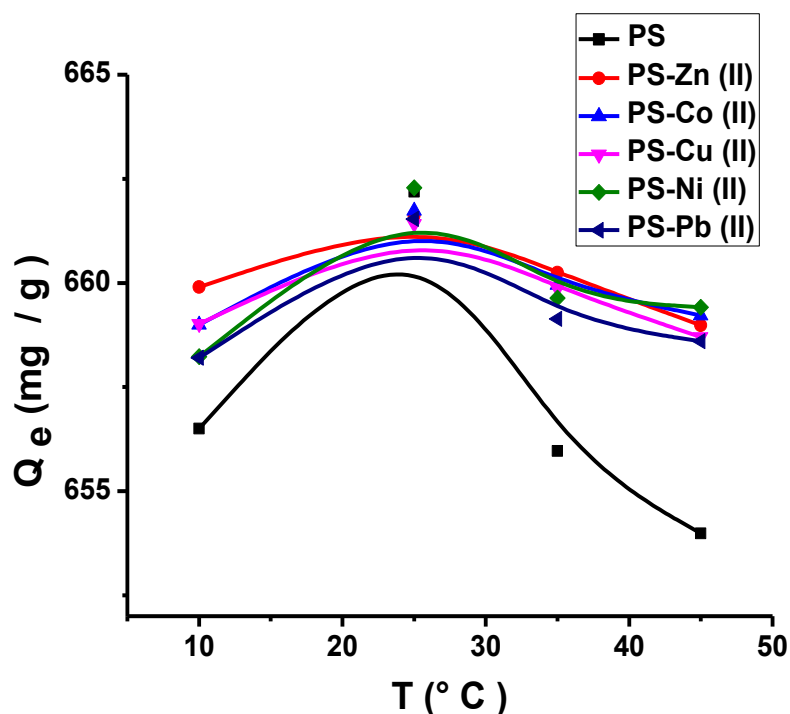


Figure VII.16 : effet de la température sur l'adsorption de l'ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes d'ions métalliques.

VII.4.2.5. L'effet de la force ionique

Pour l'analyse des effets du sel sur les performances d'adsorption de l'ASB par le PS fonctionnel et les complexes métalliques à un pH d'adsorption égal à 5 et à des concentrations de NaCl allant de 0,025 à 1 M, ont été utilisés.

L'influence de la force ionique sur l'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnel et ses surfaces de complexes métalliques a été étudiée à partir du tracé de la densité d'adsorption en fonction de la force ionique, comme le montre la figure 17.

Il ressort clairement des graphiques, que le rythme est le même et que l'adsorption de l'ASB diminue avec l'augmentation de la force ionique sur la surface de tous les polymères. L'adsorption est sensible au changement de force ionique, car l'interaction électrostatique joue un rôle important dans l'adsorption de la protéine sur la surface adsorbante, puisqu'un changement de force ionique peut provoquer une variation de la charge de la surface. Et pour indiquer, dans le cas du polystyrène cela s'appuie sur la diminution insignifiante du niveau d'adsorption avec augmentation de la force ionique sur la surface du polystyrène puisque la surface de ce dernier est inerte. [276]

- ✓ Dans le même contexte, Shirahama et Suzawa (1985) ont exposé qu'à des valeurs de force ionique élevées, les molécules de l'ASB sont entourées de plus d'ions provoquant la formation de structures plus compactes de molécules de l'ASB ce qui conduit à une plus faible adsorption de l'ASB sur les matrices des polymères. [277]
- ✓ Additivement, Mahdavinia et all (2017) ont exposé que par rapport aux molécules de l'ASB, les ions du chlore sont plus petits, leur mobilité est donc supérieure à celle des molécules l'ASB. Ainsi, la surface de l'adsorbant est plus accessible pour les anions Cl que pour celle des molécules de l'ASB; par conséquent, l'absorption des protéines diminue. [278] ceci est mis en évidence par les résultats de recherches menées par Wuke et Songjun (2007) qui ont révélé que, près du point isoélectrique, la liaison du Cl⁻ et de l'ASB peut diminuer la quantité d'adsorption. [279]
- ✓ D'un autre côté, Bajpai et Shrivastava (2001), ont exposé dans leurs travaux que les ions des sels peuvent interagir avec des groupes anioniques (tels que -COO⁻, -O⁻ et -S⁻) et cationiques (tels que -NH⁺, -NH₃⁺ et =NH₂⁺) de la molécule de protéine, et donc la modification du point isoélectrique de la protéine. [280]
- ✓ Alors que Ceci peut s'expliquer selon la théorie proposée par Gouy et Chapman (Osipow, 1972) lorsqu'un adsorbant solide est en contact avec des espèces adsorbées en solution, elles sont forcément entourées d'une double couche à diffusion électrique dont l'épaisseur est considérablement augmentée par la présence d'un électrolyte. Une telle expansion a empêché la particule adsorbante et les espèces protéiques de se rapprocher très étroitement et à travers la diminution de l'attraction électrostatique, cette expansion conduit à une diminution de l'absorption de l'adsorbat. L'ajout de sel réduit donc la quantité d'adsorption et l'élimination complète de la protéine de la surface adsorbante peut être obtenue pour des concentrations plus élevées de sel. La présence de petits ions modifie clairement l'équilibre de répulsion entre les molécules protéiques au sein de la couche adsorbée et la force d'attraction entre la surface et la protéine. [281]

- ✓ Aussi, ils ont révélé (Gouy et Chapman) que l'hydrophilie pourrait être le principal processus d'interaction impliqué dans l'adsorption des protéines sur les surfaces ; et en ce qui concerne les interactions hydrophobes, l'adsorption sur le polystyrène peut être associée à des changements d'entropie résultant de la déshydratation des molécules protéiques ou éventuellement à des changements structurels résultant de la conformation ou de la réorganisation de ces molécules (dans leur cas, la protéine est le lysozyme) lors de l'adsorption. [281]

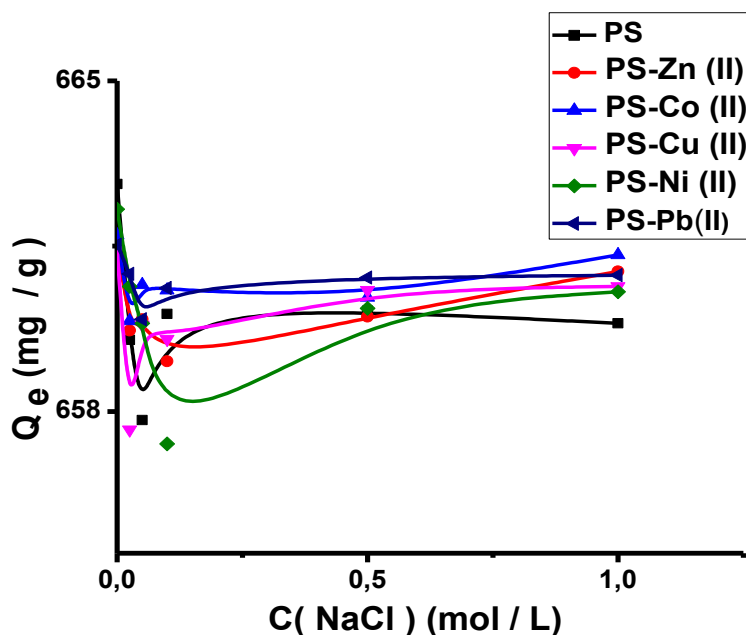


Figure VII.17 : Effet du sel (NaCl) sur l'adsorption de l'ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes métalliques.

VII.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption

L'analyse des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption à l'équilibre est importante pour développer des données précises qui pourraient être utilisées à des fins de conception d'adsorption. Dans ce cas, les courbes des isothermes d'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses ions métalliques Cu (II), Zn (II), Ni (II), Co (II) et Pb (II), ont été obtenues en traçant le poids de BSA adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (Q_e) par rapport à la concentration de l'ASB laissée dans la solution (C_e) à l'équilibre à Ph_5 et $25\text{ }^\circ\text{C}$, comme le montre la figure 18. Les résultats expérimentaux indiquent une augmentation de l'adsorption au fur et à mesure que la concentration de l'adsorbant augmente et montrent une dépendance non linéaire par rapport à la concentration à l'équilibre, ce qui correspond à un type « L » selon la classification de Giles. [282]

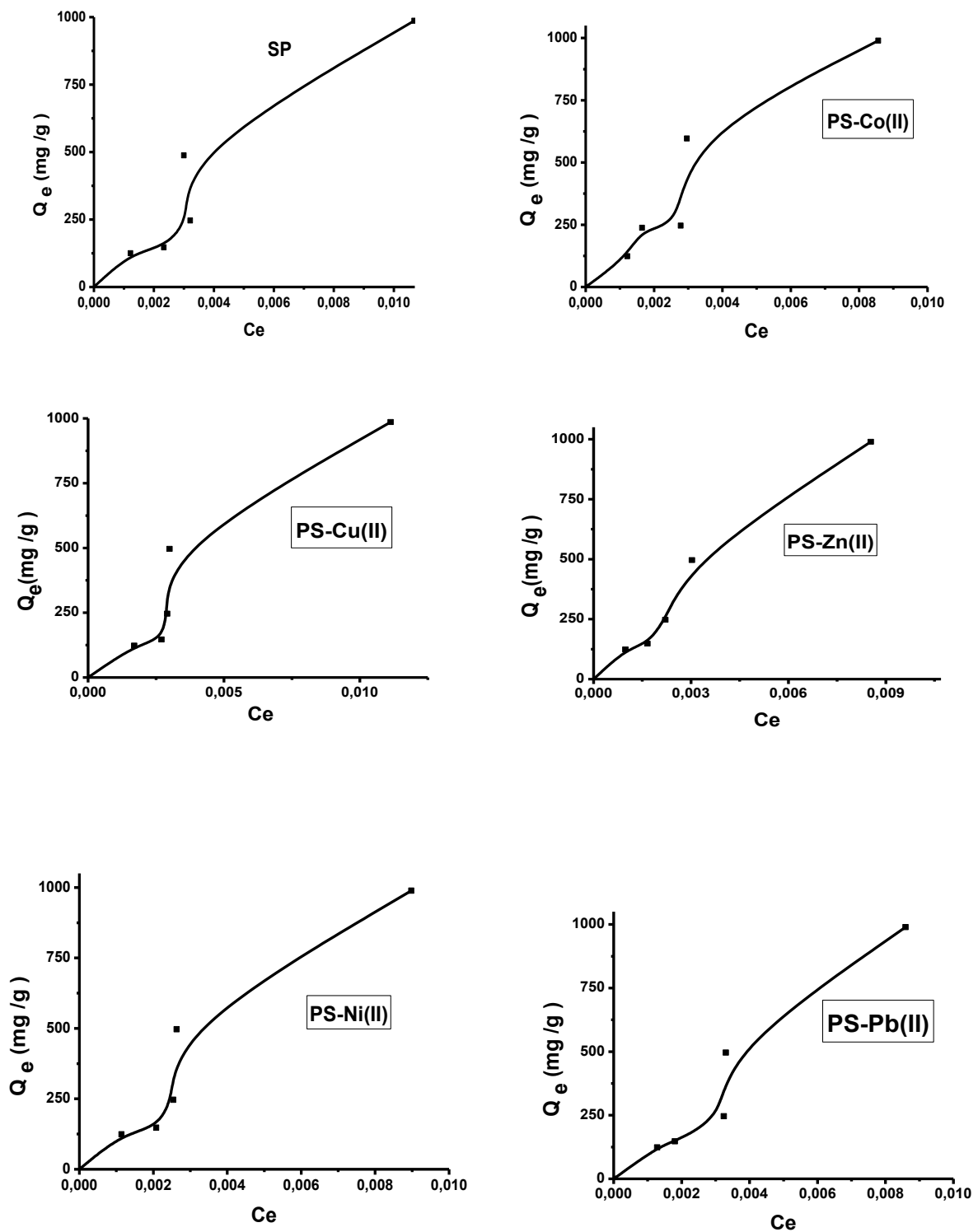


Figure VII.18 : Modélisation non linéaire de l'isotherme de l'ASB sur le polymère fonctionnel et ses complexes métalliques.

Les données expérimentales d'adsorption du polystyrène fonctionnel et de chacun de ses complexes d'ions métalliques ont été corrélées avec quatre modèles d'isothermes, notamment celui de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Sips. Le traitement des résultats expérimentaux à l'aide des différentes équations linéarisées a été réalisé.

VII.5.1. L'isotherme de Langmuir

Les données de la sorption ont été analysées selon la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir.

$$1/Q_e = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (1)$$

Les tracés de sorption spécifique (C_e/Q_e) en fonction de la concentration d'équilibre (C_e) pour les résines de PS, PS-Cu(II), PS-Ni(II), PS-Zn(II), PS-Co(II) et PS-Pb(II) sont présentés par la figure 19 et aussi les constantes d'isothermes linéaires (Q_m , K_L) et les valeurs des coefficients de corrélation sont exposées dans Tableau 5.

Tableau VII.5 : Paramètres liés à l'isotherme de Langmuir d'adsorption.

Isothermes Résines	Langmuir		
	Q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
PS	823,003	114.04	0.775
PS-Cu(II)	1023,325	5.86	0.840
PS-Zn(II)	1019,817	73.5	0.869
PS-Ni(II)	875,512	72.72	0.806
PS-Co(II)	819,635	11.96	0.978
PS-Pb(II)	781,708	2.86	0.943

Les valeurs des constantes, K_L , pour toutes les résines (PS, PS-Cu, PS-Zn, PS-Ni, PS-Co et PS-Pb) sont sensiblement différentes. La constante et la capacité de sorption Q_m du PS-Cu, PS-Co et PS-Pb sont supérieures à celles des autres matériaux.

Les ions métalliques chélatés provoquent une augmentation significative de la capacité d'adsorption de l'ASB sur les polymères, peut-être en raison des interactions spécifiques entre l'ASB et les ions métalliques pour compléter le nombre de coordination des ions. Il est clair que cette augmentation est due à la formation de chélate entre l'ion métallique et la molécule de l'ASB, ce qui signifie que l'ion métallique favorise l'adsorption de l'ASB. Sous forme chélatée, les résines sont très compactes et gonflables, elles sont très compactes et leur capacité de gonflement est très faible par rapport au polymère vierge.[283]

Les K_L du PS fonctionnel et du complexe métallique ionique du nickel sont très supérieurs à ceux du cuivre, du zinc, du cobalt et du plomb

Considérant les grandeurs comparatives des valeurs de R^2 qui présentent une valeur moyenne ($R^2 = 0,864$), suggère que l'isotherme de Langmuir ne fournit pas un modèle particulièrement bon pour la sorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes d'ions métalliques Cu (II), Zn (II), Ni (II), Co (II) et Pb (II). Le modèle de Langmuir n'est donc pas utilisable et s'écarte de la linéarité.

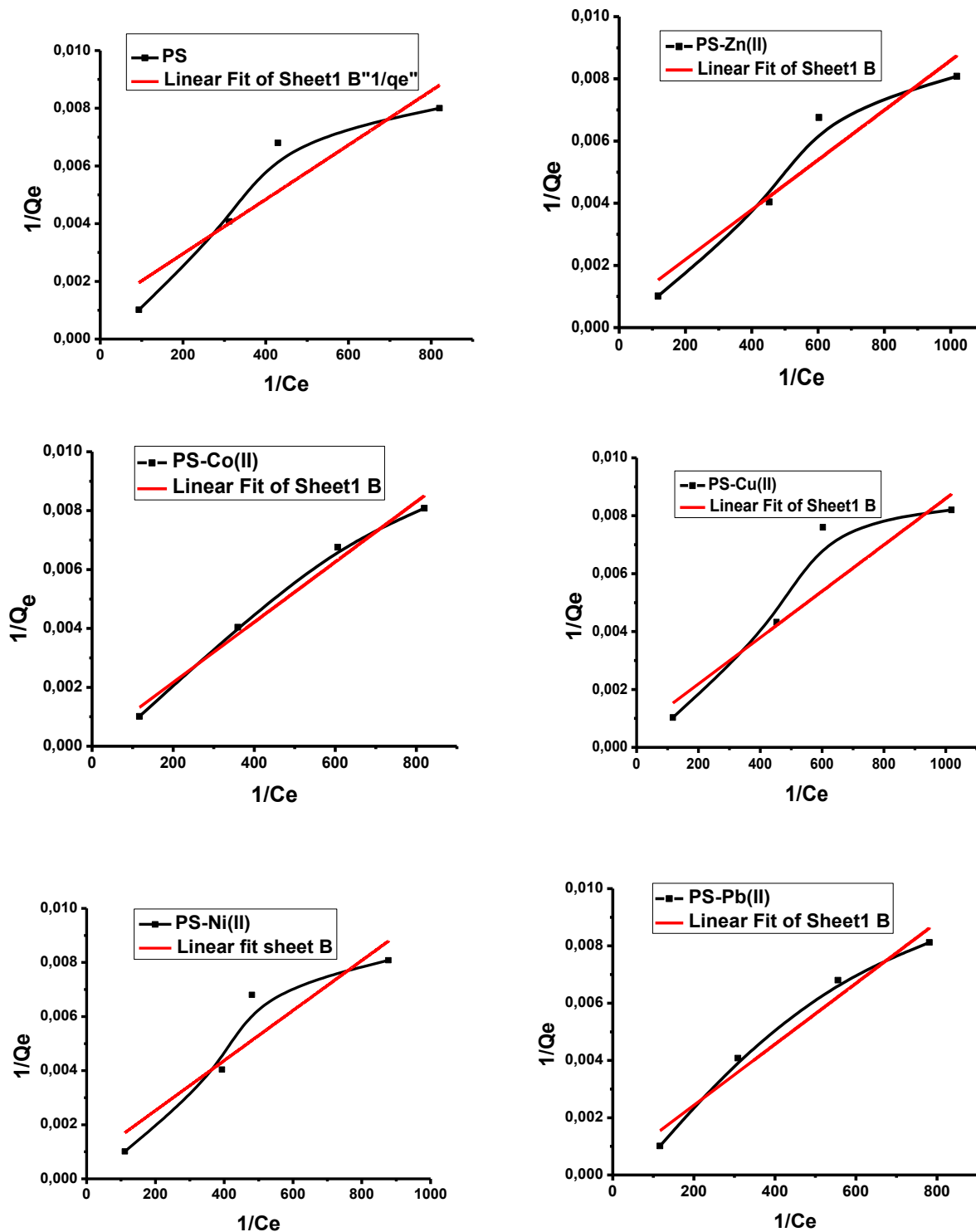


Figure VII.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation de Langmuir.

VII.5.2. L'isotherme de Freundlich

La forme linéaire de l'Eq (4) du modèle de Freundlich peut être considérée sous la forme suivante :

$$\ln(Q_e) = 1/n \ln(C_e) + \ln(k_f) \tag{2}$$

Les constantes $1/n$ et K_f peuvent être déterminées respectivement à partir de la pente ($1/n$) de l'équation linéarisée comprise entre 0 et 1 indique l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface.

Lorsque ($1/n$) s'approche de zéro ; la surface adsorbante devient plus hétérogène. ($1/n$) < 1 indique une isotherme de Langmuir normale, tandis que ($1/n$) > 1 montre une adsorption coopérative. Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et les cinq complexes métalliques modélisés par l'équation de Freundlich linéarisée sont présentés dans la figure 20. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau 6 dont les coefficients de corrélation (R^2) sont importants.

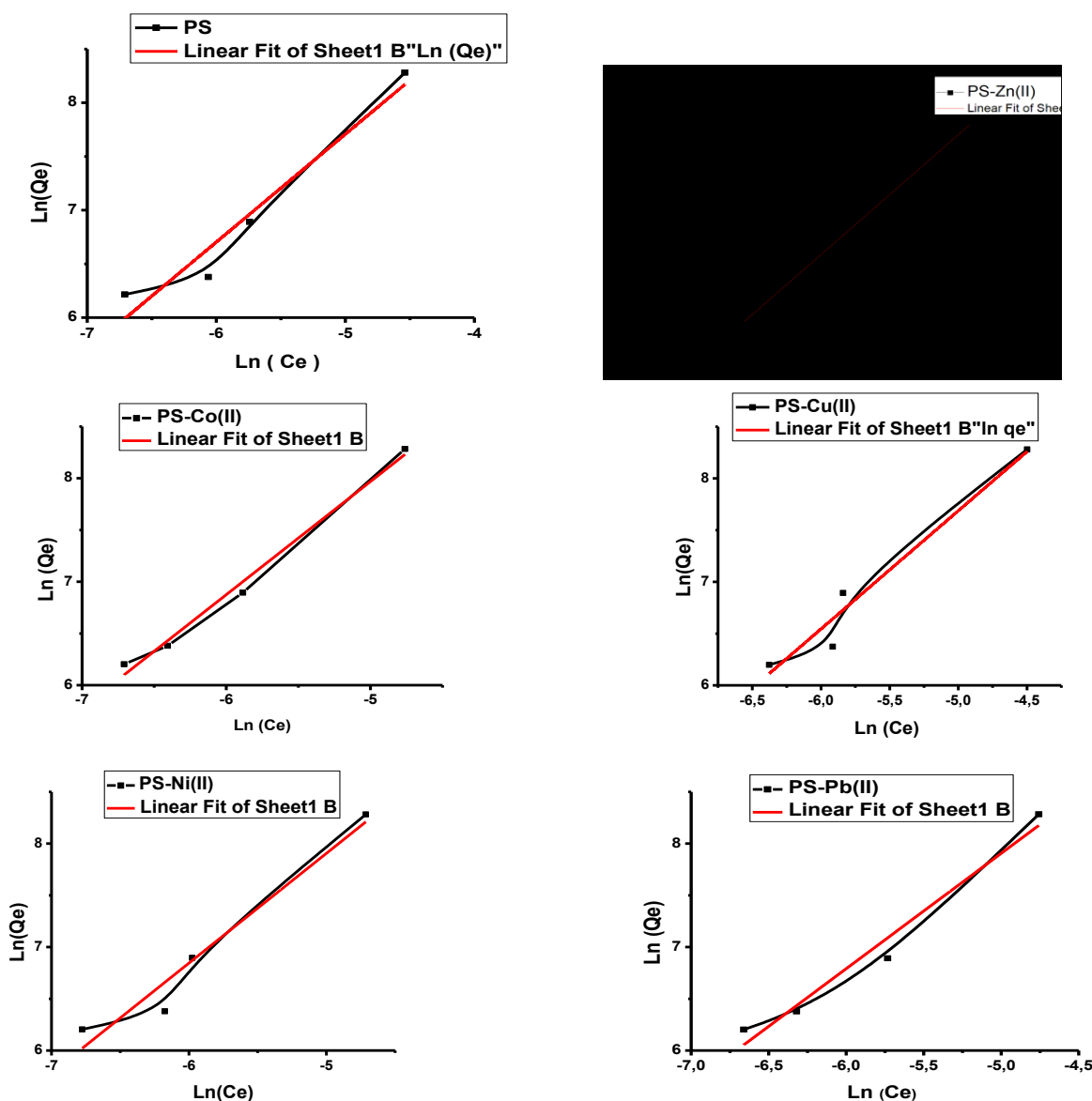


Figure VII.20 : Modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation de Freundlich.

Tableau VII.6 : Paramètres liés à l'isotherme de Freundlich d'adsorption.

Isothermes Résines	Freundlich		
	KF (mmol.g ⁻¹)	n((mmol.l ⁻¹) ⁻ⁿ)	R ²
PS	337729	0.996	0.992
PS-Cu(II)	660003	0.870	0.940
PS-Zn(II)	460468	0.990	0.962
PS-Ni(II)	545795	0.943	0.933
PS-Co(II)	680103	0.910	0.984
PS-Pb(II)	714972	0.900	0.957

La valeur de $1/n$ pour tous les adsorbats est supérieure à l'unité, indiquant une adsorption coopérative.

La constante de Freundlich K_f reflète la capacité d'adsorption de la protéine considérée sur le solide. La valeur de K_f est directement proportionnelle à la quantité de protéines absorbée.

Dans notre cas, les résultats obtenus de $\ln K_f$, égaux à 12,729 et 13,399; 13,039 ; 13,209 ; 13,429 ; 13,479 pour le PS fonctionnel et ses ions complexes métalliques de Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) respectivement, indiquent que nos adsorbants ont une bonne affinité avec l'ASB. De même, les valeurs de R^2 obtenues montrent clairement que les coefficients de corrélation sont très bons dans tous les cas (les valeurs de R^2 correspondant à ce modèle se situent dans la plage de 0,93 à 0,99) par rapport à ceux obtenus grâce à l'utilisation de l'isotherme de Langmuir.

Les travaux de Manel et al (2015) ont confirmé que globalement, le coefficient de corrélation (R^2) le plus élevé a été obtenu pour les données expérimentales utilisant l'isotherme multicouche finie [284], on peut donc voir que les données d'adsorption correspondent mieux à l'équation de Freundlich qu'au modèle de Langmuir.

VII.5.3. L'isotherme de Redlich et Peterson

L'équation linéarisée (Eq 6) peut être considérée sous la forme suivante :

$$\ln(ACe/Qe) - 1 = gR \ln(Ce) + \ln B \quad (3)$$

Les tracés logarithmiques linéaires ($\ln(ACe/Qe) - 1$ vs. $\ln(Ce)$) représentés par la figure 21, obtenues à partir des isothermes d'adsorption expérimentaux, ont donné les valeurs des constantes des isothermes.

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont présentés dans la figure 21 et les valeurs des paramètres du modèle et du coefficient de corrélation sont regroupées dans le tableau 7.

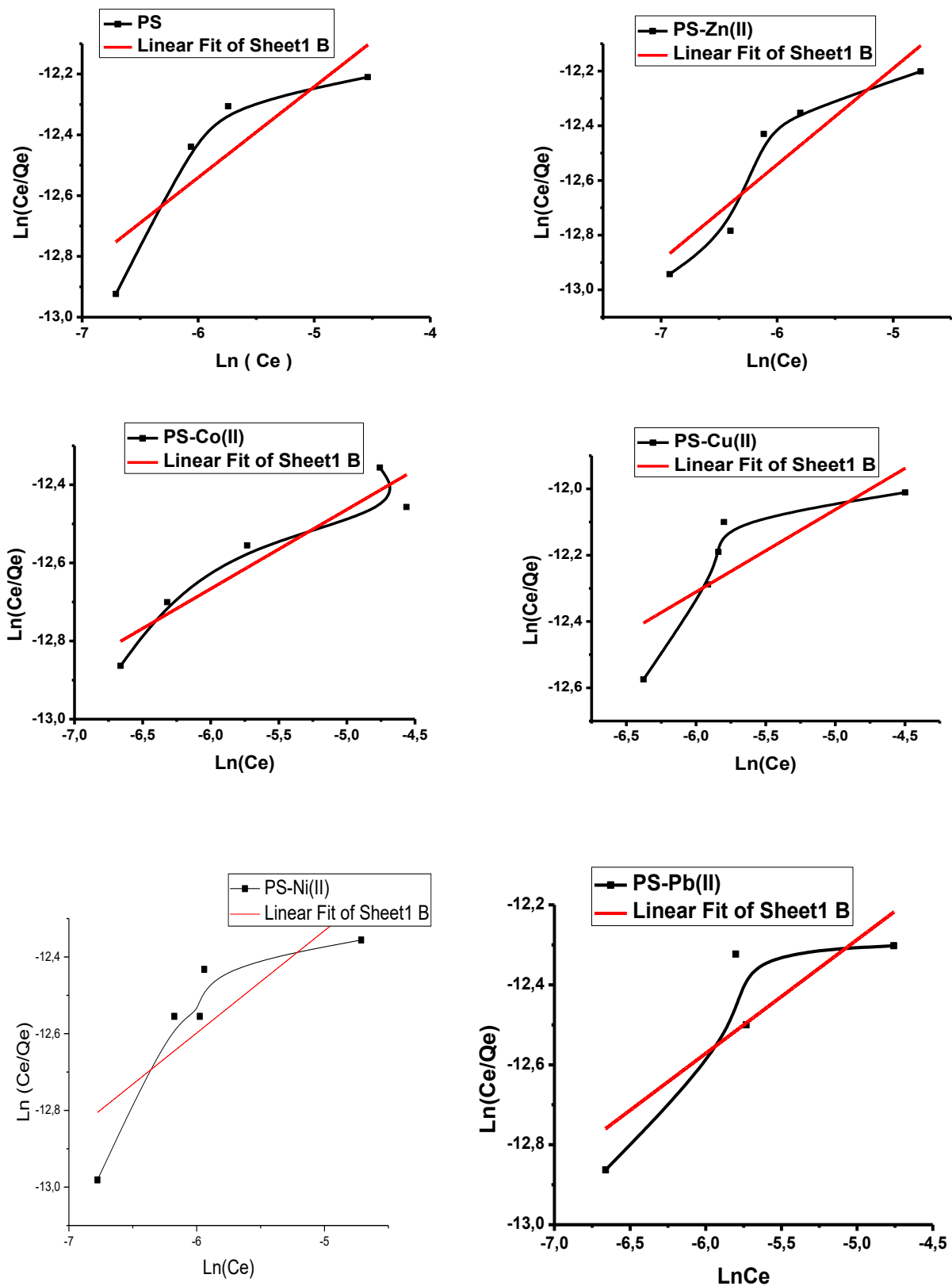


Figure VII.21 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Redlich-Peterson.

Tableau VII.7 : Paramètres liés à l'isotherme d'adsorption de Redlich – Peterson.

Isothermes Résines	Redlich - Peterson		
	B (L.mg ^{1-1/A})	gR	R ²
PS	0.29	2.16*10 ⁻⁵	0.603
PS-Cu(II)	0.24	1.99*10 ⁻⁵	0.528
PS-Zn(II)	0.35	2.95*10 ⁻⁵	0.784
PS-Ni(II)	0.26	1.68*10 ⁻⁵	0.583
PS-Co(II)	0.20	2.92*10 ⁻⁵	0.847
PS-Pb(II)	0.27	1.75*10 ⁻⁵	0.599

Pour exprimer l'effet de la température sur l'évolution de la constante d'équilibre, nous avons examiné le paramètre gR. Ce dernier, qui traduit en réalité la capacité de liaison, et qui doit être comprise entre 0 et 1, diminue et présente des valeurs très faibles de l'ordre de 10⁻⁵.

Le paramètre B est compris entre 0,20 et 0,35, pour tous les matériaux indiquant ainsi une adsorption hétérogène favorable. Le facteur d'hétérogénéité B, dépend des propriétés de surface et de la répartition des sites actifs ; par contre les valeurs de R² sont relativement plus faibles variant entre 0,528 et 0,847 par rapport à celles de l'isotherme de Freundlich et Langmuir. Nous pouvons donc conclure que le modèle de Redlich et Peterson à trois paramètres n'est pas adapté pour décrire le processus d'équilibre d'adsorption pour notre étude et s'écarte de la linéarité.

VII.5.4. L'isotherme de Sips

Pour définir les constantes Ks et ms du modèle Sips (Langmuir-freundlich), la forme linéaire de l'équation (5) peut être considérée sous la forme suivante :

$$\ln (Q_e / Q_m - Q_e) = 1/n \ln (C_e) + \ln K_s \quad \text{avec } 1/n = ms \quad (4)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹) ;

Q_m : Quantité maximale adsorbable (mg. g⁻¹) ;

C_e : Concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹) ;

K_s : constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption de Langmuir-Freundlich ;

ms dimensionless constant (heterogeneity parameter), varies between 0 and 1.

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation Sips sont présentés dans la figure 22 et les valeurs des paramètres du modèle et du coefficient de corrélation sont regroupées dans le tableau 8.

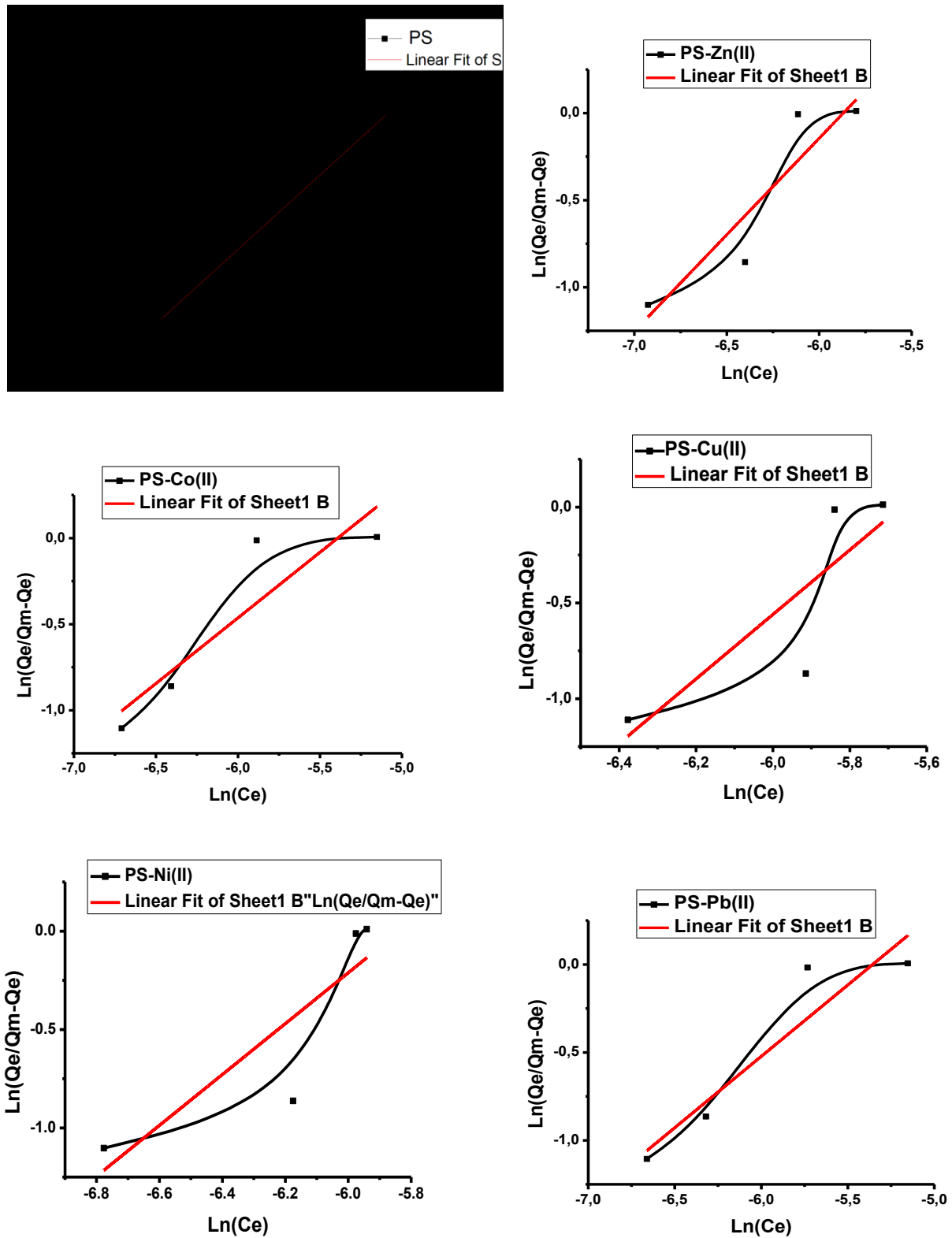


Figure VII.22 : Modélisation des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation Sips.

Tableau VII.8 : Paramètres liés à l'isotherme SIPS d'adsorption.

Isothermes Résines	SIPS		
	ms	KS($l^{\beta} \cdot \text{mmol}^{-\beta}$)	R ²
PS	1.10	503	0.721
PS-Cu(II)	1.68	1389	0.559
PS-Zn(II)	1.10	665	0.772
PS-Ni(II)	1.29	1881	0.634
PS-Co(II)	0.76	60.3	0.761
PS-Pb(II)	0.81	76.70	0.822

Les valeurs du paramètre d'hétérogénéité ms sont un peu élevées que celles du modèle de Redlich-Peterson. Lorsqu'on a examiné le paramètre ms, ce dernier, qui doit être compris entre 0 et 1. En revanche les valeurs de R² sont du même ordre de grandeur pour les modèles de Redlich et Peterson et sont relativement inférieures variant entre 0,559 et 0,822 par rapport à celles de l'isotherme de Freundlich et Langmuir. Nous pouvons donc conclure que le modèle SIPS à trois paramètres n'est pas adapté pour décrire le processus d'équilibre d'adsorption pour notre étude et s'écarte de la linéarité.

VII.6. L'étude cinétique

VII.6.1. Le modèle du pseudo premier ordre

Dans cette étude, la cinétique d'adsorption sur le polystyrène fonctionnel et sur ses complexes d'ions métalliques est utilisée pour comprendre le comportement de l'ASB. Les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre (équations 7 et 8) sont utilisés dans ce travail. Par l'intégration et l'application des conditions aux limites $t = 0$ et $Q_t = 0$ à $t = t$ et $Q_e = Q_t$, le modèle de pseudo premier ordre (Eq.7) prend la forme :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (5)$$

Le taux k_1 a été obtenu à partir de la pente des tracés linéaires de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t .

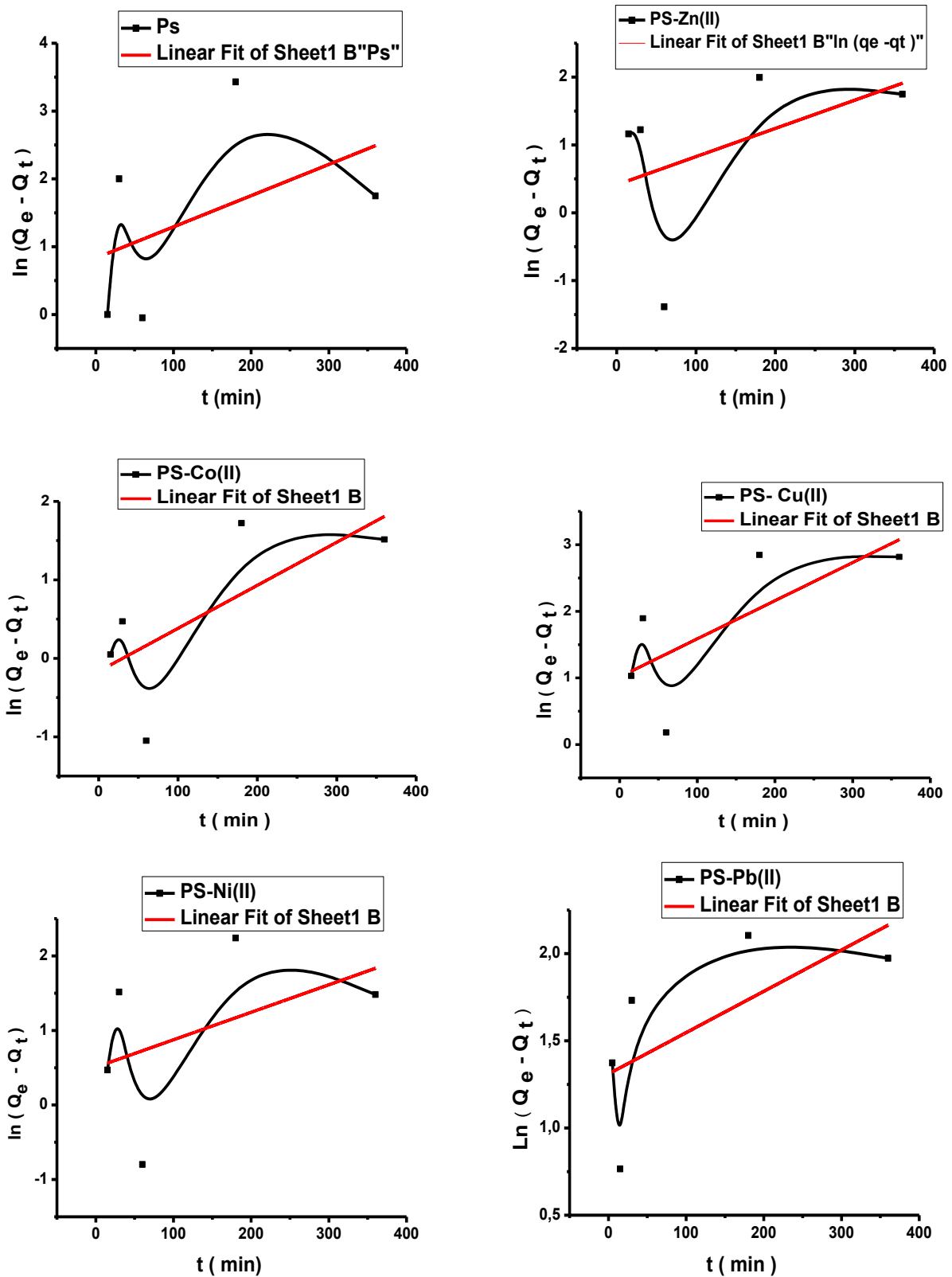


Figure VII.23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre.

VII.6.2. Le modèle du pseudo second ordre

Selon l'intégration et l'application des conditions aux limites $t = 0$ et $Q_t = 0$ à $t = t$ et $Q_e = Q_t$, le modèle de pseudo second ordre (Eq.8) prend la forme :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{6}$$

Le taux K_2 a été obtenu à partir de la pente du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t .

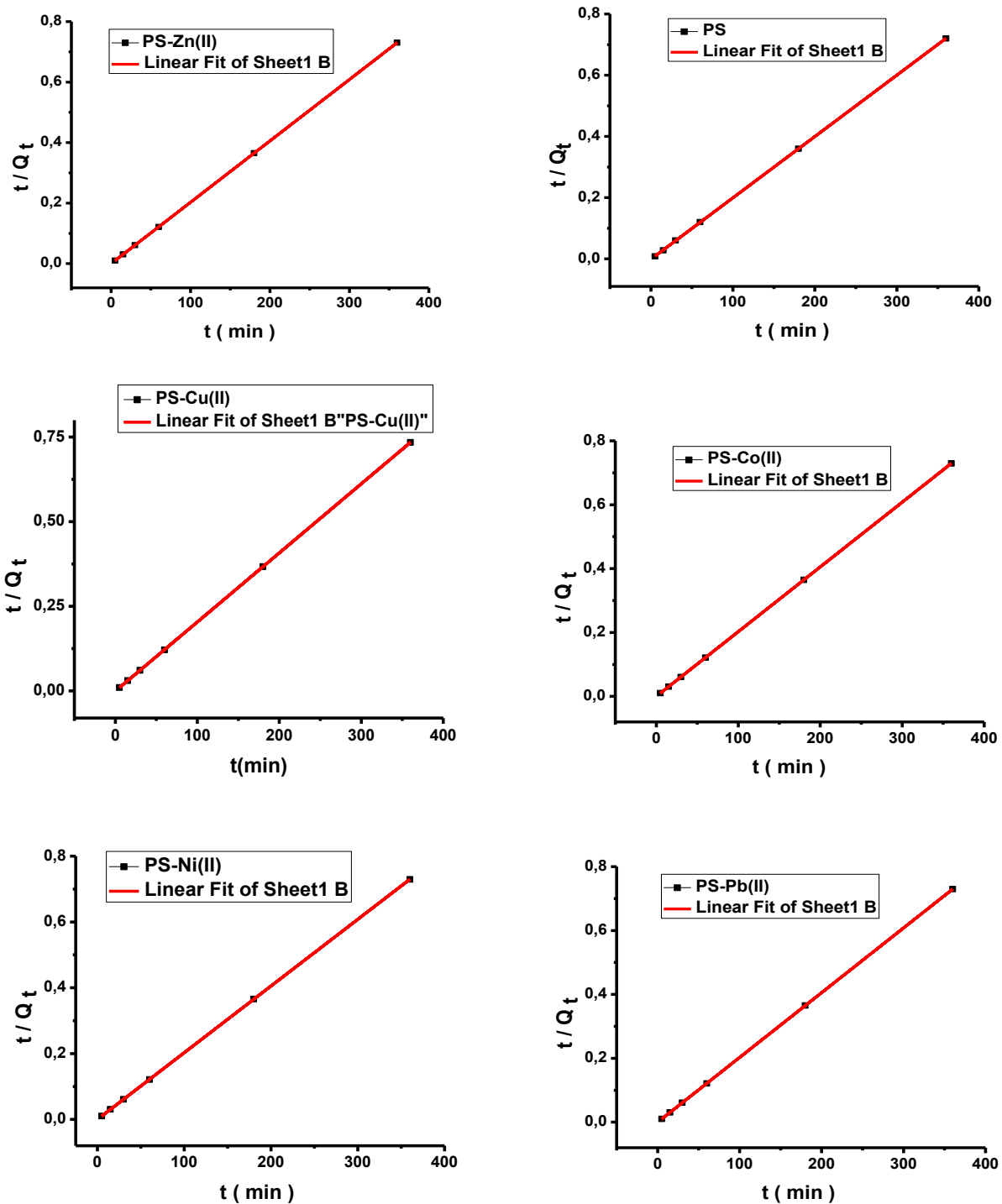


Figure VII.24 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du 2^{ème} ordre

VII.6.3. Le modèle de diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est l'une des nombreuses étapes du processus de sorption. C'est limitant lorsque le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps donne une droite qui passe par l'origine. [285] Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de Weber-Morris (diffusion intraparticulaire), l'équation de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$Q_t = k_i . t^{1/2} + C \tag{7}$$

k_i est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, en $mg.g^{-1}.min^{-1/2}$. Elle est soustraite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. $Q_t = f(t)$ c'est l'intersection de la ligne avec l'axe y. La valeur de C donne une idée de l'épaisseur de la couche limite.

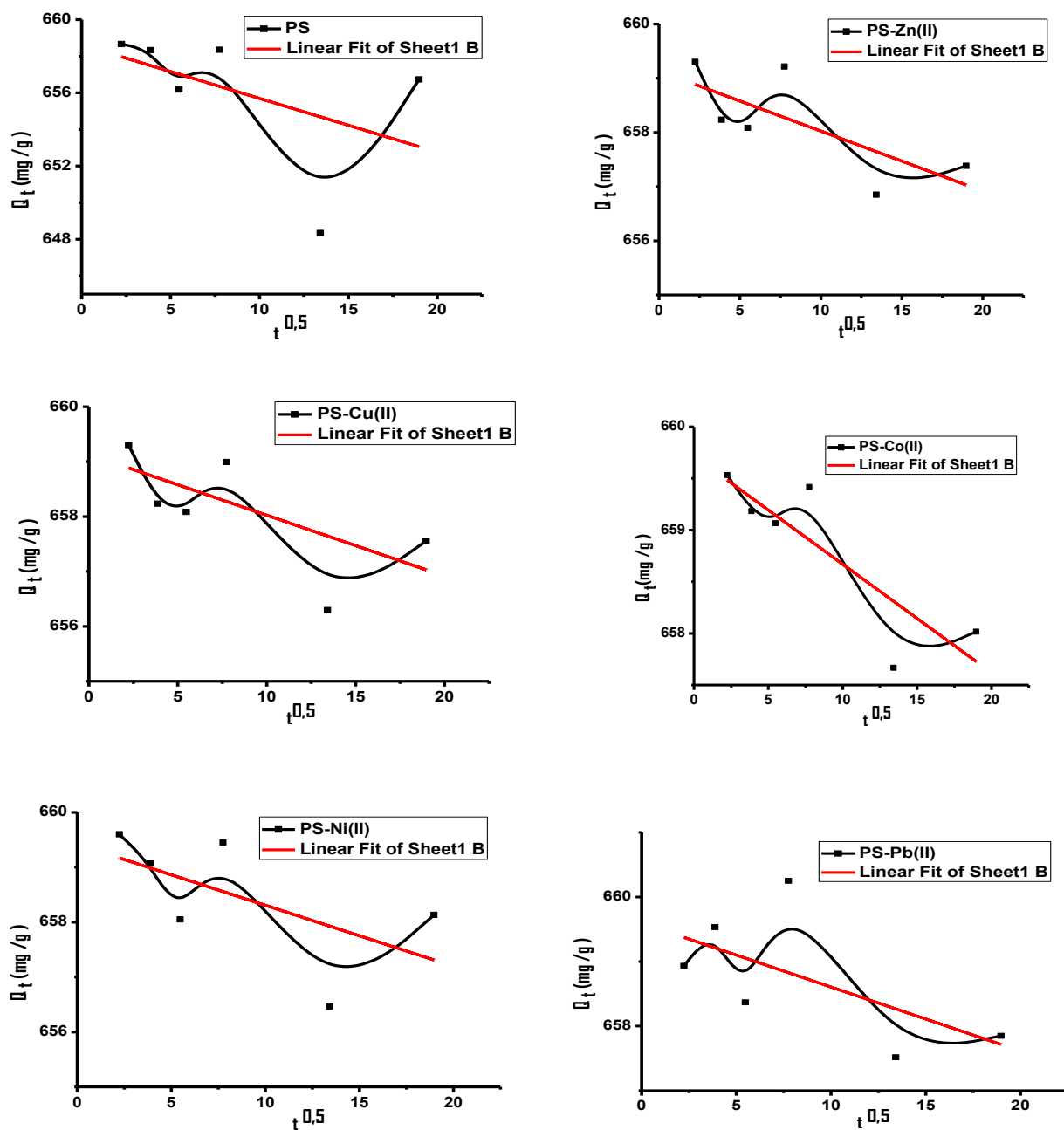


Figure VII.25 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire.

La cinétique de diffusion des protéines vers le polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques est représentée à travers la figure 25 qui montre la quantité adsorbée (mg/g) en fonction de la racine carrée du temps (en minutes). Le meilleur modèle applicable sera évalué à partir du coefficient de corrélation R^2 et de la valeur de la quantité maximale obtenue à partir de ces deux modèles et celle obtenue expérimentalement.

La représentation de t/Q_t en fonction du temps (t) a conduit à une meilleure représentation linéaire de ce processus. Il ressort clairement de ce tableau que le modèle de pseudo premier ordre ne s'adapte pas correctement aux données expérimentales car toutes les valeurs de R^2 sont inférieures à 0,95.

Par conséquent, le modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et tous ses complexes d'ions métalliques concorde bien avec les données expérimentales car toutes les valeurs de R^2 sont égales à 0,999. Comme le montre également le tableau 9, ces résultats révèlent que les coefficients de corrélation calculés R^2 sont plus proches de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo-second ordre par rapport à ceux du pseudo-premier ordre. [286]

La linéarisation de la cinétique de diffusion intraparticulaire par Weber-Morris montre que les lignes tracées ne passent pas par l'origine, démontrant que la diffusion de BSA dans les pores du polystyrène fonctionnel et de ses complexes métalliques n'est pas le seul mécanisme contrôlant la cinétique de sorption.

Les valeurs de k_1 et K_2 et les autres paramètres pour tous les modèles cinétiques pour toutes les résines sont répertoriées dans le tableau ci-après.

Tableau VII.9 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BSA sur des polymères fonctionnels.

Résines	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		La diffusion intraparticulaire			
	Qe (mg/g)	K1 (min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	C	Ki (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
PS	2.29	0.004	0.063	665,333	-9.06*10 ⁻⁴	0.9999	658,626	-0.88	0.03
PS-Cu(II)	2.74	0.006	0.35	653,333	-2.83*10 ⁻³	0.9999	659,833	-1.07	0.74
PS-Zn(II)	1.50	0.004	0.062	657,333	-0.01	0.9999	659,133	-0.32	0.41
PS-Ni(II)	1.66	0.003	0.06	658,666	-0.11	0.9999	659,416	-0.33	0.20
PS-Co(II)	0.84	0.005	0.32	658,666	-0.012	0.9999	659,716	-0.31	0.67
PS-Pb(II)	3.70	0.002	0.27	658,666	-8.59*10 ⁻³	0.9999	659,593	-0.29	0.21

VII.7. L'étude thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. [287]

Basé sur les concepts de base de la 1^{ère} et la 2^{ème} loi de la thermodynamique, l'énergie du système ne peut être ni produite ni détruite et la seule force motrice est le changement d'entropie. [288] Afin de mieux comprendre le mécanisme thermodynamique de l'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques de Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ et Pb²⁺, nous avons déterminé les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'enthalpie standard ΔS° , en tenant compte des équations suivantes citées ci-dessus :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

$$kC = Q_e/C_e \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln kC \quad (10)$$

$$\ln kC = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (11)$$

Où kC et R sont les constantes d'équilibre des gaz parfaits, Q_e et C_e sont respectivement la capacité d'absorption et la concentration du soluté en solution à l'équilibre.

Les tracés de la variation de $\ln kC$ en fonction de l'inverse de la température sont représentés par la figure ci-dessous (figure 26).

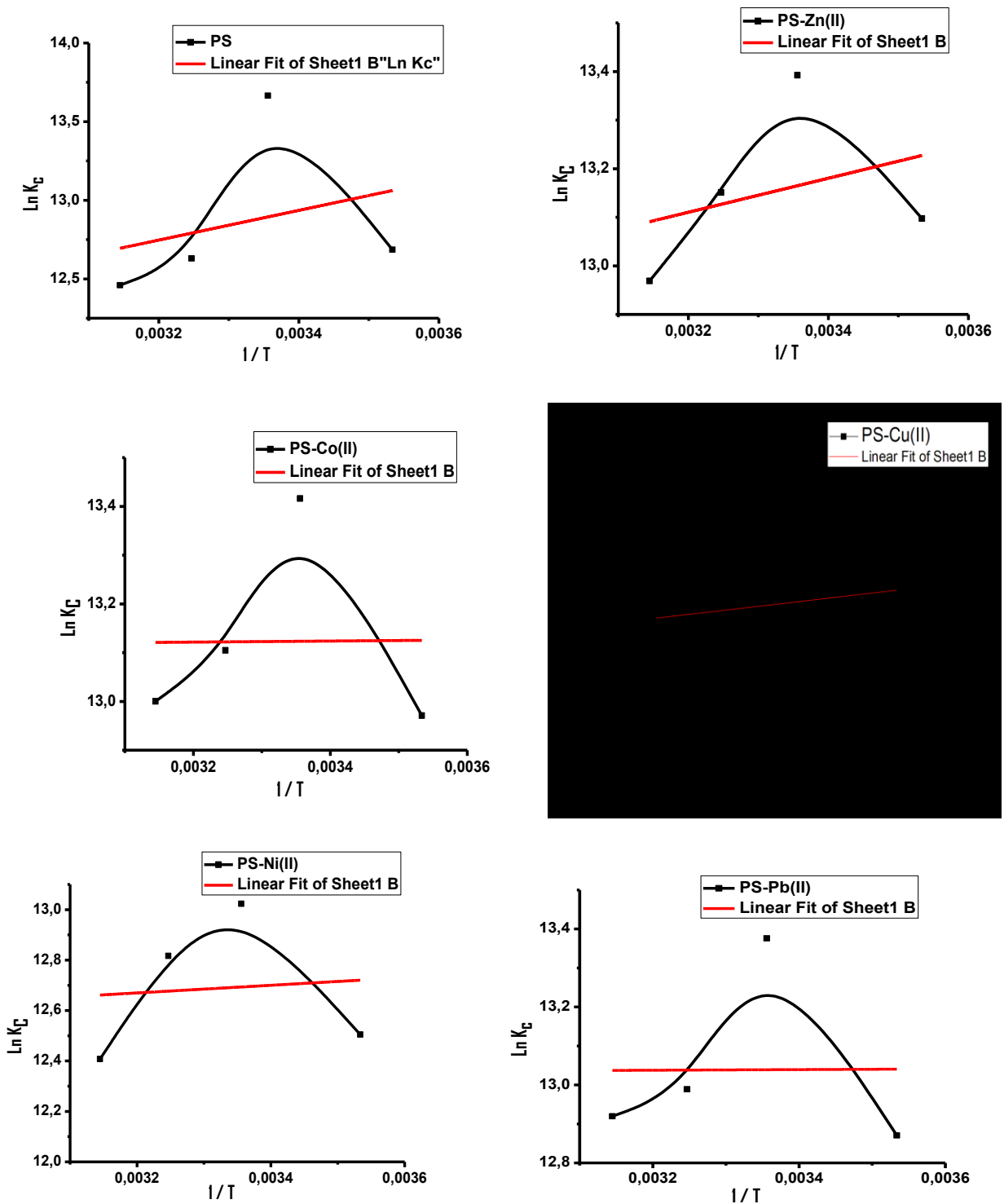


Figure VII.26 : Tracés de l'équation de Van't Hauff pour l'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes métalliques.

Les paramètres sont calculés à partir de cette figure, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation, ce qui permet de calculer ΔH° , ΔS° et donc ΔG° d'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnel préparé et ses complexes métalliques de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Pb^{2+} . Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés conjointement dans le tableau suivant (Tableau 10) :

Tableau VII.10 : Paramètres qui caractérisent l'étude thermodynamique.

Paramètres Résines	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			283K	298K	308K	318K
PS	-7.85	80.79	-29.8	-33.8	-32.3	-32.9
PS-Zn(II)	-2.91	99.55	-30.8	-33.1	-33.6	-34.2
PS-Co(II)	-0.09	108.69	-30.5	-33.2	-33.5	-34.2
PS- Cu (II)	-1.19	104.70	-30.5	-33.0	-33.5	-34.1
PS- Ni(II)	-1.25	101.21	-30.2	-33.1	-34.5	-34.0
PS-Pb(II)	-0.06	108.11	-30.2	-33.1	-32.3	-34.1

D'après les données inscrites dans le tableau 10, la valeur négative de ΔH° confirme que l'adsorption est exothermique. Ces faibles valeurs absolues du ΔH° des différents matériaux confirment que les interactions adsorbant-adsorbant sont d'ordre physique ($|\Delta H^\circ| \leq 40$ kJ mol⁻¹ (adsorption physique). [232]

Le signe positif des valeurs de changement d'entropie standard ΔS° montre que les molécules restent moins ordonnées (caractère aléatoire accru) à l'interface solide/solution pendant le processus d'adsorption. [289]

L'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnel préparé et ses complexes métalliques de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Pb^{2+} présente des valeurs négatives de ΔG° pour toutes les températures (283, 298, 303 et 318 K) examinées dans tous les cas, indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption et favorable quelle que soit la température, cela signifie que les forces d'attraction adsorbant-adsorbant sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans l'apport d'une source d'énergie externe.

On constate également que ΔG° devient plus négatif avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui confirme le fait que l'adsorption est mieux favorisée aux basses températures. [290]

Conclusion
Générale

Conclusion générale

Certains matériaux polymériques ne possèdent pas les propriétés de surfaces idéalement adaptées pour leur utilisation dans différents domaines. En effet, modifier et contrôler les propriétés de surfaces d'un matériau sans changer ses propriétés intrinsèques est un enjeu majeur dans de nombreux secteurs d'activités telles que la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds et la purification des protéines.

Les travaux opérés présents dans cette thèse ont été effectués en vue de réaliser deux principaux objectifs :

1/ le premier objectif se focalise sur la recherche et valorisation d'un matériau synthétique à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'élimination des ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Pb^{2+} en solution aqueuse, par l'évaluation et l'optimisation des paramètres opératoires en vue d'obtenir une meilleure efficacité et applicabilité au traitement des eaux.

Premièrement, l'eau est un acteur crucial de tous les aspects de notre vie. Elle joue un rôle majeur au niveau de l'hygiène et de la santé, de l'économie des pays et de la sécurité alimentaire, sans oublier la production et la politique. La Préservation de cette ressource en limitant sa contamination est devenue une préoccupation majeure pour tous, le public, les industriels, les scientifiques et les chercheurs ainsi que les décideurs au niveau national et même international. L'impact de la pollution sur les eaux et la santé humaine est une problématique mondiale toujours d'actualité. Développer de nouveaux outils de protection précoce et de prédiction des conséquences d'un ensemble de polluants tels que les métaux lourds constituent un défi majeur. Une solution probable à ce problème réside dans l'élaboration de nouveaux matériaux de plus en plus efficaces et économiques pour l'adsorption des métaux lourds.

Dans ce contexte, une première partie de l'étude réalisée est une contribution à une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique sur le polystyrène fonctionnel. A cet effet, de son importance dans ce travail, l'incorporation d'une base de schiff (orthodihydroxyacetophenone triéthylamine) dans une matrice polymérique tel que le PSDVB chlorométhylé, est le but de départ de ce travail pour l'optimisation d'un nouvel adsorbant (PSHAPDA) destiné à des fins de traitement des eaux contaminées par ces métaux lourds.

Après synthèse du polystyrène fonctionnel (PSHAPDA), la caractérisation a eu lieu par l'emploi de différentes méthodes à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier, l'analyse élémentaire, l'analyse thermogravimétrique (ATG), La caractérisation graphique par Microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) dont les conclusions émanant sont les suivantes :

- ✓ L'analyse spectroscopique IR a mis en évidence la présence de groupement fonctionnel caractérisant la matrice de départ, et ce, par l'absence de la bande caractérisant la liaison C-Cl dans le polystyrène chlorométhylé, ce qui confirme l'attachement de base de Schiff HAPDA sur le support polymérique ;

CONCLUSION GENERALE

- ✓ L'analyse élémentaire expose des rendements de substitution de groupe chlorométhyle de près de 100 % et indique un déplacement total du chlore. De plus, les valeurs expérimentales obtenues pour les atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote sont en accord avec les valeurs établies théoriquement et qu'ils confirment l'établissement de la formule chimique du polymère synthétisé ;
- ✓ L'analyse thermogravimétrique du polystyrène fonctionnel (PS-HAPDA) montre que la résine préparée a une bonne stabilité thermique, conduisant à la possibilité d'être largement appliquée jusqu'à 250°C ;
- ✓ La caractérisation graphique par Microscope électronique à balayage (MEB) a dévoilé que les billes du copolymère styrène chlorométhylé étaient de forme uniforme et sphérique avec des caractéristiques de rugosité après la fixation de la base Schiff.

Les essais d'adsorption des ions métalliques sur le polystyrène modifié, réalisés par le mode en batch comme l'influence de plusieurs paramètres, ont permis d'étudier le temps de contact, la concentration initiale en métal, la masse de polystyrène, le pH initial de la solution et la température sur la rétention des métaux lourds. Les principaux résultats obtenus par l'emploi de la SAA qui nous a permis d'identifier les facteurs externes au matériau, c'est-à-dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption, peuvent être résumés comme suit:

- ✓ L'adsorption des ions métalliques sur le polystyrène fonctionnel et ses complexes est rapide pendant les 60 premières minutes et qu'elle suit l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$;
- ✓ la quantité adsorbée des ions métalliques augmente avec la concentration initiale du métal jusqu'à atteindre l'équilibre ;
- ✓ L'efficacité d'adsorption dépend de la masse d'adsorbant ;
- ✓ La quantité adsorbée dépend du pH initial de la solution. Les résultats révèlent qu'en augmentant le pH du milieu, les quantités d'ions métalliques absorbées par la résine augmentent jusqu'à un état stable à pH 6 ;
- ✓ L'adsorption des métaux sur le polystyrène modifié et ses complexes est favorisée aux faibles températures.

Deuxièmement, les protéines biomolécules indispensables aux être vivants, sont des constituants exceptionnellement importants des cellules vivantes, du point de vue quantitatif (elles représentent en générale plus de la moitié du poids sec des cellules), et qualitatif, (les enzymes, catalyseurs biologiques indispensables au déroulement des réactions dans les cellules des organismes vivants). L'immobilisation des protéines sur des supports organiques ou inorganiques est à l'origine d'un grand nombre de travaux de recherche avec des applications extrêmement importantes en biologie, en pharmacie ou aussi en biochimie.

Parmi les techniques utilisées, on trouve les procédés d'adsorption qui tendent à se développer rapidement dans le domaine de la biologie et sont essentiellement utilisés pour l'élimination et la séparation des protéines. Une attention a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux polymériques naturels ou synthétiques. Dans ce contexte le polymère fonctionnel

CONCLUSION GENERALE

(PSHAPDA) préparée précédemment ainsi que ces complexes métalliques ont été utilisés dans l'étude du deuxième objectif cité ci-dessous.

2/ le deuxième objectif s'inscrit dans le cadre de l'applicabilité du PSHAPDA pour la purification d'une protéine issue du plasma, l'albumine ; en particulier le sérum albumine bovine (ASB). Il s'agit d'étudier l'adsorption et la modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption de BSA sur le polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques avec une approche thermodynamique sur le processus d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption de l'ASB sur le PS fonctionnel et ses complexes étaient étudiées à travers le mode en batch pour les différents paramètres expérimentaux à savoir : la concentration de l'adsorbat, la quantité de l'adsorbant, le p H du milieu, la salinité et la température du milieu à traiter. Cette étude nous a permis d'optimiser le processus d'adsorption dont les résultats obtenus nous ont rendu apte de porter les conclusions suivantes :

- ✓ En fait, une capacité d'adsorption remarquable a été atteinte au cours des 30 premières minutes de la réaction. A ce niveau, l'ASB dans la solution était chélatée et occupée rapidement par les sites actifs du polymère par des forces électrostatiques, d'hydrogène et des interactions hydrophobes, dans lesquelles engendrent une adsorption rapide.
- ✓ Le processus d'adsorption de l'ASB par le PS fonctionnel et ses complexes, un temps de contact de 30 mn est largement suffisant pour atteindre l'équilibre ;
- ✓ La quantité maximale adsorbée de l'ASB a été trouvée à des valeurs de pH proches du pHi de la BSA (4,7). Une explication possible de l'effet du pH sur l'adsorption peut être liée à la charge superficielle de l'ASB, du polystyrène fonctionnel et de ses particules de complexes métalliques et au-delà de ce pH, l'adsorption est moindre due à la répulsion entre la BSA et les différentes résines chargées négativement ;
- ✓ La quantité de BSA adsorbée diminue avec l'augmentation du rapport adsorbat/adsorbant. Ce comportement pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption et est démontré à travers les valeurs des capacités maximales d'adsorption de l'ASB pour les résines PS-Zn(II), PS-Co(II), PS-Pb(II), PS-Ni(II), PS-Cu(II) et PS sont respectivement 989,325 ; 989,3 ; 989,262 ; 988,775 ; 986,062 et 486,55 g de l'ASB/g;
- ✓ Une augmentation de la température, conduit à une amélioration de la capacité d'adsorption dans la plage de 10°C à 25°C, qui atteignent les valeurs maximale (PS = 662,816 ; PS-Cu (II) = 662,416 ; PS-Ni (II) = 662,283 ; PS-Co (II) = 661,733 ; PS-Pb (II) = 661,533 ; PS-Zn (II) = 661,616 mg/g) cela est dû à la croissance des interactions entre l'ASB et les résines, ce qui laisse à suggérer que le système est passé par un processus endothermique ;
- ✓ L'adsorption de l'ASB diminue avec l'augmentation de la force ionique sur la surface de tous les polymères.

Pour la modélisation cinétique d'adsorption de l'ASB sur le polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques, les paramètres correspondants aux isothermes et à la thermodynamique d'adsorption à l'équilibre indiquent que :

CONCLUSION GENERALE

- ✓ Selon le classement de GILES et Coll, les données expérimentales montrent que les isothermes sont de type L ;
- ✓ Il a été montré que le modèle de freundlich est parfaitement adapté aux données expérimentales pour décrire l'adsorption de BSA avec des coefficients de corrélations R^2 de l'ordre 0,9 ;
- ✓ L'étude de l'influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption de l'ASB sur PS fonctionnel et ses complexes a permis de préciser l'ordre des réactions. Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de l'ASB, avec des coefficients de corrélation de 0.999 ;
- ✓ La diffusion intraparticulaire par Weber-Morris de l'ASB dans les pores du polystyrène fonctionnel et de ses complexes métalliques, n'est pas le seul mécanisme contrôlant la cinétique de sorption ;
- ✓ L'étude thermodynamique nous a prouvé d'une part que le processus de fixation de l'ASB sur PS fonctionnel et ses complexes est spontané ($\Delta G^0 < 0$), exothermique ($\Delta H^0 < 0$) et que l'ordre de distribution des molécules de l'ASB sur l'adsorbant diminue (caractère aléatoire accru) par rapport à celui dans la solution ($\Delta S^0 > 0$) de plus ΔG^0 devient plus négatif avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui confirme que l'adsorption est mieux favorisée aux basses températures.

Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne du polymère synthétisé et de ses complexes métalliques a été étudiée par la technique de diffusion sur des billes avec un matériel microbiologique constitué de six souches bactériennes pathogènes, responsables de certaines maladies infectieuses graves, notamment les souches à gram négatif telles que *Escherichia coli* (**E. coli, ATCC11303**), *Salmonella gallinarum* (**S. gallinarum ATCC700623**), *Pseudomonas aeruginosa* (**P. aeruginosa, ATCC27853**), et les souches à gram positif telles que *Bacillus cereus* (**B. cereus, ATCC10987**), *Micrococcus luteus* (**M. luteus, ATCC27141**), *Staphylococcus aureus* (**S. aureus, ATCC25923**). Les résultats liés à l'activité antibactérienne ont montré des zones d'inhibition importantes qui se différencient d'une espèce de bactérie à une autre sur tous les matériaux polymériques. Par ailleurs, les bactéries à gram positif montrent des zones d'inhibition supérieures à celles observées chez les bactéries à gram négatif ceci est lié à des différences dans les constitutions morphologiques de ces micro-organismes particulièrement la paroi cellulaire. Les matériaux PS-HAPDA-Cu²⁺ et PS-HAPDA-Zn²⁺ indiquaient une activité modérée contre *B. cereus* et *S. aureus* par rapport au PS-HAPDA, au PS-HAPDA-Co²⁺ et au PS-HAPDA-Ni²⁺. Donc, on peut dire que le produit synthétisé est hautement antibactérien à un coût relativement bas par l'ajout de substrats inorganiques (Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺) et présente une convenance biologique.

Suggestions et perspectives

En perspectives de ce travail nous proposons :

- ✓ A savoir que pour être économiquement compétitif à l'échelle industrielle, Il serait souhaitable de réaliser des études expérimentales sur a régénération de l'adsorbant (PS-HAPDA) par le mode en batch pour optimiser le cycle de vie du matériau synthétisé (taux d'applicabilité au traitement des eaux) ;
- ✓ Etudier un mélange de métaux en solution aqueuse pour se rapprocher un peu plus des conditions réelles ;
- ✓ Etudier la sorption e d'autres polluants tels que les produits pharmaceutiques ;
- ✓ Explorer l'efficacité d'adsorption du polystyrène fonctionnel produite dans cette étude, vis-à-vis D'autres métaux lourds ;
- ✓ Une étude est nécessaire afin de définir l'influence de certains paramètres non pris en compte en mode en batch ;
- ✓ Elargir cette étude sur une autre protéine plasmatique.

Références

REFERENCES

Références

- [01]: Pratiksha, K., Tomar, S., & Sharma, P., Effects of Environmental Pollution on Human Health. *Agriculture & Food : e-Newsletter*, **2020**, 2(8), 982–983.
- [02]: Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R., Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*. **2020**, 6(9).
- [03]: TS. Anirudhan, SS. Sreekumari. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *J Environ Sci*. **2011**, 23 (12), 1989–1998.
- [04]: LR. Laus, T. G. Costa, B. Szpoganicz, V. T. Fávere, Adsorption and desorption of Cu (II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosane crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 183, 233-241.
- [05]: K.H. Lanouette, Heavy metals removal. *Chem. Eng.* **1977**, 84, 73-80. *Industrial Pollution Control Inc.*, Oct. 17.
- [06]: Dökmeçi, A. H., Environmental Impacts of Heavy Metals and Their Bioremediation. In M. K. Nazal, & H. Zhao (Eds.), *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*. Essay, *IntechOpen*. **2020**.
- [07]: Hubeny, J., Harnisz, M., Korzeniewska, E., Buta, M., Zieliński, W., Rolbiecki, D., Giebułtowicz, J., Nałęcz-Jawecki, G., Płaza, G., Industrialization as a source of heavy metals and antibiotics which can enhance the antibiotic resistance in wastewater, sewage sludge and River Water. *PLOS ONE*. **2021**, 16(6).
- [08]: Qasem, N. A., Mohammed, R. H., Lawal, D. U., Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*. **2021**, 4(1).
- [09]: Younas, F., Mustafa, A., Farooqi, Z. U., Wang, X., Younas, S., Mohy-Ud-Din, W., Ashir Hameed, M., Mohsin Abrar, M., Maitlo, A. A., Noreen, S., & Hussain, M. M., Current and emerging adsorbent technologies for wastewater treatment: Trends, Limitations, and environmental implications. *Water*. **2021**, 13(2), 215.
- [10]: Zeyneb Kılıç. *Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods*, *Journal of the Institute of Science and Technology*, **2021**, PP 1.
- [11]: Boualem Remini., *La problématique de l'eau en Algérie*, 2eme Edition, Office des Publications Universitaires, **2007**.Alger.
- [12]: Peter H. Gleick, Meena Palaniappan, Peak water limits to freshwater withdrawal and use, *Proceedings of the National Academy of Science*, **2010**, 10711155–11162.
- [13]: *Water – Facts and trends*, World Business Council for Sustainable development (**2005**).

REFERENCES

- [14]: Les industriels et l'eau : Des actions concrètes pour préserver la ressource et les milieux, agence française pour la biodiversité FENARIVE (Fédération Nationale des Associations de Riverains et Utilisateurs Industriels d'Eau), **2019**.
- [15]: Festy B, Harteman P, Ledran M, Levallois P, Payement P, Tricard D. Environnement et santé publique- Fondement et pratiques, chapitre 13 : qualité de l'eau, **2003**, pp 334.
- [16]: Unesco. the United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World. (2009). Paris/New York: UNESCO/Berghahn Books.
- [17]: Masindi, V.; Muedi, K.L. Environmental Contamination by Heavy Metals. *Heavy Metals*. **2018**, 10, 115–132.
- [18]: Abdullah, N., Yusofa, N., Lau, W.J., Jaafar, J., and A.F. Ismail. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.**2019**, 76(25), 17-38.
- [19]: Hazrat Ali, Ezzat Khan and Ikram Ilahi., Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*. **2019**, 1-14.
- [20]: Fu, L.; Li, J.; Wang, G.; Luan, Y.; Dai, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2021**, 217, 112207,
- [21]: Muhammad Zaim Anaqi Zaim, Mohd Sani Sarjadi, Md Lutfor Rahman., Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents; *Water*.; **2021**, 13, 2659.
- [22]: F. Ahmadijokani, H. Molavi, A. Peyghambari, A. Shojaei, M. Rezakazemi, T. M. Aminabhavi and M. Arjmand, *J. Environ. Manage.* **2022**, 316, 115214
- [23]: Ahmad, P., Alyemeni, M.N., Al-Huqail, A.A., Alqahtani, M.A., Wijaya, L., Ashraf, M., Kaya, C., Bajguz, A.,. Zinc oxide nanoparticles application alleviates arsenic (As) toxicity in soybean plants by restricting the uptake of as and modulating key biochemical attributes, antioxidant enzymes, ascorbate-glutathione cycle and glyoxalase system. *Plants*. **2020**, 9 (7), 1–18.
- [24]: Décret exécutif n° 09-209 du 17 Jomada Ethania 1430 correspondant au 11 juin **2009** fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration. *Journal Officiel de la République Algérienne* N° 36 du 21 juin **2009**, pp 17-18
- [25]: Mallik, A.K.; Kabir, S.F.; Bin Abdur Rahman, F.; Sakib, M.N.; Efty, S.S.; Rahman, M.M. Cu(II) Removal from Wastewater Using Chitosan-Based Adsorbents: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, 10, 108048.
- [26]: Feng, Z.; Feng, C.; Chen, N.; Lu, W.; Wang, S. Preparation of Composite Hydrogel with High Mechanical Strength and Reusability for Removal of Cu(II) and Pb(II) from Water. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 300, 121894.
- [27]: Varma, G.; Misra, A. Copper Contaminated Wastewater-An Evaluation of Bioremedial Options. *Indoor Built Environ.* **2018**, 27, 84–95.

REFERENCES

- [28]: Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., Schulin, R., Zinc and its importance for human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences: the Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences*, **2013**, 18(2), 144.
- [29]: Waleed Jadaa, Hamad Mohammed., Heavy Metals – Definition, Natural and Anthropogenic Sources of Releasing into Ecosystems, Toxicity, and Removal Methods – An Overview Study. *Journal of Ecological Engineering*. **2023**, 24(6), 249–271.
- [30]: Srinivas J, Purushotham A.V. Potsangbam Kumar Singh. A review on heavy metals contaminant in groundwater and their toxic effects on human health & environment. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*. **2023**. 16(2), 83-89
- [31]: Mukesh Parmar, and Lokendra Singh Thakur. Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*.**2013**, 143-157. Available online at www.ijpaes.com
- [32]: Sule, K., Umbaar, J., Prenner, E.J.. Mechanisms of Co, Ni, and Mn toxicity: From exposure and homeostasis to their interactions with and impact on lipids and biomembranes. *Biochimica et BiophysicaActa (BBA)-Biomembranes*, **2020**, 1862(8), 183250
- [33]: Hassan, M.U., Chattha, M.U., Khan, I., Chattha, M.B., Aamer, M., Nawaz, M., Khan, T.A., Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, 26(13), 12673–12688.
- [43]: Ara, A., Usmani, J. A., Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary toxicology*, **2015**, 8(2), 55–64
- [35]: Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. *Environmental Toxicology*, **2012**, 133–164
- [36]: Ince, M., Ince, O., Asam, E., Önal, A., Using food waste biomass as effective adsorbents in water and wastewater treatment for Cu (II) removal. *Atomic spectroscopy*, **2017**, 38(5), 142.
- [37]: Elham Aboli, Dariush Jafari, Hossein Esmaili., Heavy metal ions (lead, cobalt, and nickel) biosorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from Citrus limetta leaves. *Carbon Letters*.**2020**, 1-18.
- [38] : 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.
- [39] : Schmuckler, G., Native, M., Goldstein, S., proceeding internationale conference on theory and practice of ion exchange, S.C.I., Cambridge, 17,1,**1976**.
- [40] : Jiao, Y. P., Cui, F. Z., Surface modification of polyester biomaterials for tissue engineering, *Biomedical Materials*, 2, R24, (**2007**).
- [41] : M .Deldime, J. L. Dewez, Y. J.Schneider., reactivity assay of surface carboxyl chain ends of Poly(ethylene-terephthalate) (PET) film and track-etched microporous membranes using fluorine

REFERENCES

labeled and or H-3 labeled derivatization reagents –tandem analysis by X-Ray photoelectron-spectroscopy (XPS) and liquid scintillation-counting (LSC), *Applied Surface Science*, 90,1, (1995)

[42] : Roux, S., Demoustier-Champagne, S., Surface-initiated polymerization from poly (ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science part A*, 41, 1347, (2003)

[43] : J. Casimiro., Modifications de matériaux polymères pour des visées antibactériennes, thèse de doctorat en physique chimie, université paris-sud 11,301p, (2011)

[44] : M.Tanahashi, T.Yao, T. Kokubo, M. Minoda, T.Miyamoto, T.Nakamura, T. Yamamuro., Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: Improvement in its adhesion to substrate by NaOH treatment , *Journal of applied biomaterials*, (1994), 5, (4), 339-347.

[45] : A. Bousquet., Nouvelles stratégies d'élaboration contrôlée de surfaces Polymères, thèse de doctorat en chimie, Université Bordeaux, (2008).

[46] : J. A. Lee, T. J McCarthy. Polymer Surface Modification: Topography Effects Leading to Extreme Wettability Behavior, *Macromolecules*, 40, 3965, (2007).

[47] : E.Sheng, I.Sutherland, D. M. Brewis, R. J.Heath., Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9, 47, (1995).

[48] : Y. Gong, Y.Zhu, Y .Liu, Z. Ma, C. Gao, J. Shen., Layer-by-layer assembly of chondroitin sulfate and collagen on aminolyzed poly (L-lactic acid) porous scaffolds to enhance their chondrogenesis, *Acta Biomaterialia*, 3, 677, (2007).

[49] : L. Bech, T.Meylheuc, B. Lepoittevin, P. Roger., Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers by aminolysis and grafting of carbohydrates, *Journal of Polymer Science*, (2007), 45, 2172. (17).

[50] : T. I. Croll, A. J, Connor, G. W .Stevens, J. J. Cooper-White, Controllable surface modification of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by hydrolysis or aminolysis I: physical, chemical, and theoretical aspects, *Biomacromolecules*, 5, 463, (2004).

[51] : H. C. Kim, X.Jia, C. M. Stafford, D. H .Kim, T. J. McCarthy, M. Tuominen C. J. Hawker, T. P. Russell., A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates, *Advanced Materials*, 13, (11), 795-797, (2001).

[52] : L. Cen, K. G. Neoh, E. T.Kang., Surface Functionalization Technique for Conferring Antibacterial Properties to Polymeric and Cellulosic Surfaces. *Langmuir*.2003, 19, 10295.

[53] : 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.

[54] : Berthelot, Thomas et Baudin, Cécile., Procédé pour modifier chimiquement une matrice polymérique dans sa profondeur. fascicule de Brevet Européen. EP 2 424 926 B1.2019, 1-32.

[55] : K. Young-Jong, T. Yoshinao, M. Kuniaki, T. Yoshihiro and S. Hiroyuki., Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255(6): 3648-3654. 2009, 255, 3648–3654.

REFERENCES

- [56] : Dardan Hetemi, Jean Pinson., Surface functionalisation of polymers. *Chem Soc Rev.* **2017**, 1-13
- [57] : 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.
- [58] : 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) System, *Life and Environmental Sciences*, **2017**, 54, 59–64.
- [59] : Zheng, N., Xu, Y., Zhao, Q., Xie, T., Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem. Rev.* **2021**, 121 (3), 1716.
- [60] : Dissanayake, T.U., Wang, M., Woehl, T.J., Revealing Reactions between the Electron Beam and Nanoparticle Capping Ligands with Correlative Fluorescence and LiquidPhase Electron Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, 13 (31), 37553.
- [61] : Ma, C., Nikiforov, A., Hegemann, D., De Geyter, N., Morent, R., Ostrikov, K., Plasma-controlled surface wettability: recent advances and future applications. *Int. Mater.* **2022**. Rev. 1.
- [62] : Alemán, C., Fabregat, G., Armelin, E., Buendía, J.J., Llorca, J., Plasma surface modification of polymers for sensor applications. *J. Mater. Chem.* **2018**, B 6 (41), 6515.
- [63] : S. Petit-Biolleau., Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre, thèse de doctorat en génie des procédés et hautes technologies, université Pierre et marie curie, **2003**, P 297.
- [64] : Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E.P., Habibi, Y., Adhikari, B., Surface modifications of nanocellulose: From synthesis to high-performance nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, 119, 101418.
- [65] : Shen, C., Bian, L., Zhang, P., An, B., Cui, Z., Wang, H., Li, J., Microstructure evolution of bonded water layer and morphology of grafting membrane with different polyethylene glycol length and their influence on permeability and antifouling capacity. *J. Membr. Sci.* **2020**, 601, 117949.
- [66] : Wang, S., Wang, Z., Li, J., Li, L., Hu, W., Surface-grafting polymers: From chemistry to organic electronics. *Mater. Chem. Front.* **2020**, 4, 692–714.
- [67] : Deepa Suresh, Pei Sean Goh , Ahmad Fauzi Ismail, Nidal Hilal., Surface Design of Liquid Separation Membrane through Graft Polymerization: A State of the Art Review.. *Membranes* **2021**, 11, 832.
- [68] : Wang, W.L., Kawai, K., Sigemitsu, H., Jin, R.H., Crystalline lamellar films with honeycomb structure from comb-like polymers of poly (2-long-alkyl-2-oxazoline) s. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 627, 28.
- [69] : Liu, Z.M., Xu, Z.K., Wan, L.S., Wu, J., Ulbricht, M., Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by the immobilization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone): A facile plasma approach. *J. Memb. Sci.* **2005**, 249, 21–31.

REFERENCES

- [70] : He, Y., Liu, J., Han, G., Chung, T.S., Novel thin-film composite nanofiltration membranes consisting of a zwitterionic copolymer for selenium and arsenic removal. *J. Membr. Sci.* **2018**, 555, 299.
- [71] : Qi, Y., Zhu, L., Shen, X., Sotto, A., Gao, C., Shen, J., Polythyleneimine-modified original positive charged nanofiltration membrane: removal of heavy metal ions and dyes. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 222, 117.
- [72]: Aisbl, P., *Plastics the Facts: an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data Available online: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018>*
- [73]: Plastics Europe, *Plastics-the Facts 2018*. Information accessed at. <http://www.plasticseurope.org/application>.
- [74]: Guglielmi, G., In the next 30 years we'll make four times more plastic waste than we ever have. *Science.* **2017**.
- [75]: Ncube, L.K., Ude, A.U., Ogunmuyiwa, E.N., Zulkifli, R., Beas, I.N., An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries. *Recycling.* **2021**, 6, 12.
- [76] : Mercier, J. P., Maréchal, E. *Chimie des Polymères Traité des matériaux*, 1ère éd, **1993**, 13, pp 480.
- [77]: 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.
- [78]: V. Smigol, F. Svec et J. M. J. Fréchet., Uniformly sized poly(vinylphenol) porous beads : à versatile HPLC separation medium allowing fast switching between size-exclusion, normal phase, and reversed phase chromatography. *J. Liquid Chromatogr.* **1994**, 17, 259-276.
- [79]: K.W.Pepper, H.M.Paisley, M.A.Young, An-ion-exchange resins derived from styrene divinylbenzene.,copolymer *J.Chem.Soc.* **1953**, 4097.
- [80]: G.D.Darling, J.M.J.Fréchet., *Chemical Reactions on Polymers*, Vol.364, Chap.2, J.L.Benham, J.F.Kinstle Eds, ACS, Washington (**1988**).
- [81]: Teixeira, V. G., F. M. B. Coutinho, F. R. M. Petrocinio, A. S. Gomes., Determination of accessible chloromethyl groups in chloromethylated Styrene-Divinylbenzene copolymers. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16: 951–956.
- [82]: Gao, B., Liu, Q., Jiang, L., Studies on performing chloromethylation reaction for polystyrene by micellar catalysis in aqueous surfactant solutions, *Chemical Engineering and Processing.***2008**, V.47, 852–858.
- [83]: Fernyhough, C.M., Young, R.N., Ryan, A.J., Hutchings, L.R., Synthesis and characterization of poly(sodium 4-styrenesulfonate) combs., *Polymer.* **2006**, V.47, 3455-3463.
- [84] : Moj taba Abbasian , Ali Ghaderi, Hassan Namazi , Ali Akbar Ent ezami., Preparation of Anion-Exchange Resin Based on Styrene- Divinylbenzene Copolymer Obtained by Suspension Polymerization Method., *Polymer-Plastics Technology and Engineering.***2011**, V.50: 1606–1612.

REFERENCES

- [85] : Hu, Y.L., Lu, M., Ge, Q., Wang, P.C., Lu, T.T., A novel and efficient procedure for the preparation of 4,4'-bis(chloromethyl)biphenyl by chloromethylation of biphenyl catalyzed by PEG1000-DAIL under homogeneous catalysis in aqueous media., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2010**, V. 16, 615-619.
- [86]: Tongwen, X., Weihua, Y., Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization., *Journal of Membrane Science*. **2001**, V.190, 159–166.
- [87]: McKillop, A., Madjdabadi, F.A., Long, D.A., A simple and inexpensive procedure for chloromethylation of certain aromatic compounds. *Tetrahedron Letters*.**1983**, V. 24, 1933-1936.
- [88]: Bootsma, J. P.C., Eling ,B., Challa ,G., on the reaction of pendent vinyl groups during chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymers., *Reactive Polymers*.**1984**,V. 3 , 17-22.
- [89]: G.S. Bylina, T. A. Nikolaeva., halomethylation of polystyrene and seuentpyridination via a homolytic pathway. *Polym. Sci, Ser.*, **1997**, V. 39, Nos. 7 – 8, P 288.
- [90]: Vasu Chaudhary, Sweta Sharma., Effect of various synthesis parameters on styrene–divinylbenzene copolymer properties., *Journal of Porous Materials*.**2019**, 1-13.
- [91]: Ford, W.T., *Polymeric reagents and catalysts*, Ed. American Chemical Society : Washington, **1986**, 308, 1–16.
- [92]: Sherrington, D.C., Hodge, P., *Syntheses and separations using functional polymers*, Eds ; Wiley New York, Chichester **1988**, pp454.
- [93]: Qingquan Liu, Li Wang, Anguo Xiao., Research progress in macroporous styrene-divinylbenzene co-polymer microspheres. *Designed Monomers and Polymers*. **2007**,Vol. 10, No. 5, pp. 405–423.
- [94]: Charef, N., Arrar, L., Ourari , A., Zalloum R, M., Mubarak, M, S., Synthesis and Chelating Properties of Polystyrene Supported Schiff Base (N,N' disalicylidene propylene triamine) Resin Toward Some Divalent Metal Ions., *Journal of Macromolecular Science*. **2009**, 47, 177-184.
- [95]: Salim Madani, Noureddine Charef, Abdelkader Hellal, Daniel L. Garcia, Marta F. Garcia, Lekhmici Arrar, Mohammad S. Mubarak., Synthesis, density functional theory studies, and sorption properties toward some divalent heavy metal ions of a new polystyrene-supported 4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one polymer., *J. Appl. Polym. Sci*. **2019**, 1-9.
- [96]: Belattar, N., Mekhalif, T., Adsorption Property and Chromatographic Affinity of Dye- Like Poly (Styrene Sodium Sulfonate) Sorbent toward Human Serum Albumin., *Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. **2013**, 62, 482-487.
- [97]: Gérard Orth et Philippe Sansonetti., *Académie des sciences, la maitrise des maladies infectieuses. Un défi de santé publique, une ambition médico-scientifique*, (**2006**).
- [98]: F. Baquero., Gram-positive resistance: challenge for the development of new antibiotics, *The Journal of antimicrobial chemotherapy*. **1997**, 39, 1-6.

REFERENCES

- [99]: E.D.P. De Robertis, E.M.F. De Robertis, A. Lemonde, C. Delisle., *Biologie cellulaire et moléculaire*, Presses de l'Université Laval ,**1983**.
- [100]: Tony Hart, Paul Shears., *Atlas de poche de microbiologie*, 1er édition, MEDECINE SCIENCES-Flammarion, Paris, (**1997**) , pp 71-79.
- [101]: Prescott D.M., Willey J.M., Sherwood L.M, Woolverton C.J., *Microbiologie*. 5^{ème} Edition. (Traduction de Coyette J., Jeseleau J.P. et Perraud R). De Boeck Supérieur, Louvain-la-Neuve. (**2018**).
- [102]: Jacques Acar, Patrice Courvalin., *La fin de l'âge d'or des antibiotiques*. *La Recherche* **1998** ; 314 : 49-51
- [103]: Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.N., *Microbiology*. 4th Edition, the McGraw- Hill Companies, Inc., New York, **1999**, pp685.
- [104]: Nauciel C.,Vildé J L., *Bactériologie médicale,connaissance et pratique*. 2^{ème} Edition. Masson, Paris. (**2005**).
- [105]: Sutherland P-S., « Vie bactérienne communautaire (2), l'union fait la force: les biofilms ». *Trends Microbiol*. **2001**, 20-22.
- [106]: Prescott, Harley, Klein, wiley, Sherwood, woolverton. «*Microbiologie*». 3^{ème} edition. Edition de Boeck. **2010**, P: 946-969
- [107]: Tolker- nielse T., S .Molin. « *Spatial organization of microbial biofilm communities*». *Microb.Ecole*. **2003**, P: 10.
- [108]: Aumeran Claire, Balestrino Damien, Forestier Christiane., *Biofilms bactériens et santé*. *Encyclopédie de l'environnement*.**2020**,1-7.
- [109]: Donlan, R. M. and J. W. Costerton., "Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms." *Clin Microbiol Rev*, **2002**, 15(2): 167-193.
- [110]: Pasdar H., *Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Novel 1,3-Diethyl-1,3-bis (4-nitrophenyl)urea and Its Metal(II) Complexes*. *Molécules*. **2017**,22 (12). 2125.
- [111]: Witte W, Cuny C, Klare I, Nubel U, Strommenger B., Werner G., *Emergence and spread of antibiotic-resistant Gram-positive bacterial pathogens*. *International journal of medical microbiology*. **2008**, 298, 365–377.
- [112]: Betts, J W, Hornsey, M, Roberto M., *La ragione novel antibacterials: Alternatives to Traditional Antibiotics*. *Advances in microbial physiology*. (**2018**).
- [113]: C.Tabuc. *Flore fongique de différents substrats et conditions optimales de production des mycotoxines*. Thèse de Doctorat l'institut national polytechnique de Toulouse. **2007**, P16-18, 24-25, 38-43.
- [114] : Alexandra Muñoz-Bonilla, Marta Fernández-García., *Polymeric materials with antimicrobial activity*, *Progress in Polymer Science*, **2012**, Volume 37, Food and Agriculture Organization of the United Nations, *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain*.

REFERENCES

- [115] : Muñoz-Núñez, C.; Fernández-García, M.; Muñoz-Bonilla, A. Chitin Nanocrystals: Environmentally Friendly Materials for the Development of Bioactive Films. *Coatings*. **2022**, 12, 144.
- [116] : Borijhan, Q.; Dong, A., Design of nanoengineered antibacterial polymers for biomedical applications. *Biomater. Sci.* **2020**, 8, 6867–6882.
- [117] : Johannes Karl Fink., *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*, John Wiley and Sons, New Jersey, **2009**, pp. 59-70.
- [118] : Daniel Perrin., *Biologie appliquée à la chirurgie buccodentaire*, Elsevier Masson, **2005**.
- [119] : Beveridge, T.J., Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. *Annual review of microbiology*. **1989**, 43, 147-171.
- [120] : Wright, D.A., Welbourn, P., *Environmental Toxicology*. Cambridge environmental chemistry. Series 11. Cambridge University Press. Cambridge. 1^{ère} Edition. **2002**, P: 621.
- [121] : Zheng K, Setyawati MI, Leong DT, Xie J., Antimicrobial silver nanomaterials. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 357:1–17..
- [122]: G. A. Petsko, D. Ringe, C. Sanlaville, D. Charmot-Bensimon, D. Charmot., *Structure et fonction des protéines*. Biologie cellulaire et moléculaire. De Boeck Supérieur, **2008**.
- [123]: Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Walter, P., *Molecular Biology of the Cell*. New York: Garland Science. **2002**.
- [124]: T. E. Creighton. , *Proteins: Structures and Molecular Properties*. W.H. Freeman, **1993**.
- [125]: Bernal, J. D., General introduction structure arrangements of macromolecules. *Discussions of the Faraday Society*.**1958**, 25, 7-18.
- [126]: Krüger, M.; Linke, W. A., The giant protein titin: a regulatory node that integrates myocyte signaling pathways. *J Biol Chem* .2011, 286 (12), 9905-9912.
- [127]: Balme, S., *Spectroscopie de fluorescence dynamique confocale : réalisation du dispositif optique et application à l'étude de l'adsorption de protéines aux interfaces solide/liquide*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II. **2005**.
- [128]: L. Linderstrom., *Proteins and enzymes*. Stand for university, California: Press stand fort , **1952**.
- [129]: C. Brenden, J. Tooze., *Introduction to protein structure*, Second Edition, Garland Publishing, New York, **1999**.
- [130]: S. Berrada., *Biochimie appliquée dans les filières SBSSA, PLP Boite Ichnologies*, **2009** .
- [131]: Mcardle W. *Nutrition & performances sportives*. Bruxelles: De Boeck ,**2004**.
- [132]: Hirayma, K.; Akashi, S.; Furuya, M and ken-ichi., Rapid confirmation and revision of the primary structure of bouvin sérum albumin by ESIMS and frit-FAB LC/MS. *Biochemical and biophysical reseach communication*. **1990**, 137: 2639-646 p.

REFERENCES

- [133]: Hellec F., Kragh-Hansen U., de Foresta B., Maire M., Muller J. V., Detergents as probes of hydrophobic binding cavities in serum albumin and other water soluble proteins», *biophysical journal*. **2001**, Vol. 80, P. 2898-2911.
- [134]: Mira Jean-Paul, L'albumine endogène : un pouvoir anti-oxydant majeur. *Réanimation*. **2008**, Vol. 17-N6S.Elsevier Masson ED., P. 7-9.
- [135]: Weil J.H., *Biochimie générale*, Dunod ED. **2005**, P. 46-48.,
- [136]: Tamion F., Albumine dans l'état infectieux grave. *Annales françaises d'anesthésie et de réanimation*. **2010**, 29, P. 629-634.
- [137]: Somayeh Rahdar, Abbas Rahdar, Shahin Ahmadi, John F. Trant., Adsorption of bovine serum albumin (BSA) by bare magnetite nanoparticles with surface oxidative impurities that prevent aggregation., *J. Chem.* **2019**, 97: 577–583 dx.
- [138]: Majorek, K. A., Porebski, P. J., Dayal, A., Zimmerman, M. D., Jablonska, K., Stewart, A. J., Chruszcz, M., Minor, W., Structural and Immunologic Characterization of Bovine, Horse, and Rabbit Serum Albumins. *Mol. Immunol.* **2012**, 52, 174–182.
- [139]: Li, D.; Lu, X., Lin, H., Ren, F., Leng, Y., Chitosan/bovine serum albumin co-micropatterns on functionalized titanium surfaces and their effects on osteoblasts. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2013**, 24, 489–502.
- [140]: Huang, B. X.; Kim, H. Y and Dass, C., Probing Three-Dimensional Structure of bovine Serum Albumin by Chemical Cross-Linking and Mass Spectrometry. *Journal of American Society for Mass Spectrometry*. **2004**, 15 : 1237-1247 p.
- [141]: Dirceu Pereira dos Santos, Tito Lívio Moitinho Alves, José Carlos Pinto., Bovine Serum Albumin) and lysozyme on poly(vinyl acetate) particles. *Polímeros*. **2016**, 26(4), 282-290.
- [142]: Freitas, V., Mateus, N and Carvalho, E., Study of carbohydrate influence on protein tannin aggregation by nephelometry. *Food chemistry*.**2003**, 19, 910-915.
- [143]: Gekko, K., Kimoto. A, Kamayama, T., Effects of Disulfide bonds on compactness of protein molecules revealed by volume, compressibility and expansibility changes during reduction. *Biochemistry*. **2003**, 42, 13747-13753.
- [144]: Brittany E., GivensNina D., Diklich Jennifer, Fiegel Vicki H. Grassian., Adsorption of bovine serum albumin on silicon dioxide nanoparticles: Impact of pH on nanoparticle–protein interactions. *Biointerphases.*, 12,(2), June **2017**, 1-10.
- [145]: Papadopoulou, R. J., Green and Frazier, J., Interaction of Flavonoids with Bovine Serum Albumin: A Fluorescence Quenching Study Agriculture. *Food Chemistry*. **2005**, 53, 158-163.
- [146]: Satyajit Patra, Kotni Santhosh, Ashok Pabbathi, Anunay Samanta., Diffusion of organic dyes in bovine serum albumin solution studied by fluorescence correlation spectroscopy. *RSC Adv.*, **2012**, 2, 6079–6086.
- [147]: Pace, C. N., Fu, H., Lee Fryar, K., Landua, J., Trevino, S. R., Schell, D., Thurlkill, R. L., Imura, S., Scholtz, J. M., Gajiwala, K., Sevcik, J., Urbanikova, L., Myers, J. K., Takano, K., Hebert,

REFERENCES

- E. J., Shirley, B. A., Grimsley, G. R., Contribution of hydrogen bonds to protein stability. *Protein Sci.* **2014**, 23 (5), 652-661.
- [148]: Hlady, V. V., Buijs, J., Protein adsorption on solid surfaces. *Curr Opin Biotechnol.* **1996**, 7 (1), 72-77.
- [149]: Mesgari-Shadi, A., Sarrafzadeh, M.-H., Divband, B., Barar, J., Omidi, Y. Batch adsorption/desorption for purification of scFv antibodies using nanozeolite microspheres. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 264, 167–175.
- [150]: Yang, Y., Lu, Y.-T., Zeng, K., Heinze, T., Groth, T., Zhang, K., Recent Progress on Cellulose-Based Ionic Compounds for Biomaterials. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2000717.
- [151]: Matsui, M., Kiyozumi, Y., Mizushina, Y., Sakaguchi, K., Mizukami, F., Adsorption and desorption behavior of basic proteins on zeolites. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, 149, 103–109.
- [152]: Puleo, D. A., Rena, B., *Biological Interactions on Materials Surfaces: Understanding and Controlling Protein, Cell, and Tissue Responses.* Springer-Verlag . New York **2009**.
- [153]: Thyparambil, A. A., Wei, Y., Latour, R. A., Experimental characterization of adsorbed protein orientation, conformation, and bioactivity. *Biointerphases.* **2015**, 10 (1), 019002-019002.
- [154]: Latour, R. A., Perspectives on the simulation of protein-surface interactions using empirical force field methods. *Colloids Surf B Biointerfaces.* **2014**, 124, 25-37.
- [155]: Vasina, E. N., Paszek, E., Nicolau, D. V., Jr., Nicolau, D. V., The BAD project: data mining, database and prediction of protein adsorption on surfaces. *Lab on a chip.* **2009**, 9 (7), 891-900.
- [156]: Rabe, M., Verdes, D., Seeger, S., Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science.* **2011**, 162 (1), 87-106.
- [157]: Malmsten, M., Formation of Adsorbed Protein Layers. *Journal of Colloid and Interface Science.* **1998**, 207 (2), 186-199.
- [158]: Kiesel, I.; Paulus, M., Nase, J., Tiemeyer, S., Sternemann, C., Rüster, K., Wirkert, F. J., Mende, K., Büning, T., Tolan, M., Temperature-Driven Adsorption and Desorption of Proteins at Solid–Liquid Interfaces. *Langmuir.* **2014**, 30 (8), 2077-2083.
- [159]: Ramsden, J. J., Prenosil, J. E., Effect of Ionic Strength on Protein Adsorption Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry.* **1994**, 98 (20), 5376-5381.
- [160]: Duong-Ly, K. C., Gabelli, S. B., Salting out of proteins using ammonium sulfate precipitation. *Methods in enzymology.* **2014**, 541, 85-94.)
- [161]: Roth, C. M., Neal, B. L., and Lenhoff, A. M., Van der Waals interactions involving Proteins. *Biophysical Journal.* **1996**, 70, 977-987.
- [162]: Baker, E. N., Hubbard, R. E., Hydrogen-Bonding in Globular-Proteins. *Prog Biophys Mol Bio.* **1984**, 44, 97-179.
- [163]: Matthews, B. W., *Hydrophobic Interactions in Proteins*, In *Els.*, John Wiley & Sons, Ltd. **2001**.

REFERENCES

- [164]: Garrett, R. H., Grisham, C. M., Biochemistry, 4th ed., Cengage Learning, Boston. **2008**.
- [165]: Sharp, K., Electrostatic Interactions in Proteins, In Computational Approaches to Biochemical Reactivity (Náray-Szabó, G., and Warshel, A., Eds.). **2002**, pp 199-235, Springer Netherlands.
- [166] : C. Cardot., Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques, Ed. Ellipse. Paris, Marketing SA France ,**1999**, 256.
- [167] : A. Tahar, J. M. Choubert, P. Molle, M. Coquery., Matériaux adsorbant pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaire caractéristiques et éléments de choix, Décembre, Cemagref, **2011**.
- [168] : Gabelman, Alan, PE. Adsorption Basics: Part 1., Chemical Engineering Progress; New York, 2017, Vol. 113, 48-53.
- [169] : Erkey, C., Thermodynamics and Dynamics of Adsorption of Metal Complexes on Surfaces from Supercritical Solutions. **2011**.
- [170] : Abesekara, M.N., Kosvinna, K.N.R and Amarasinghe, B.M.W.P.K., Adsorption and desorption studies of Ni²⁺ ions on to coconut shell char. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. **2020**, 427, 012005.
- [171] : Hu X., Surface infrared spectroscopy: Physisorption, chemisorption and long-range coadsorbate interactions. The University of Wisconsin-Milwaukee. **2004**
- [172] : Sims, R. A., Harmer, S. L. and Jamie S. Quinton, J.S., The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide Polymers.**2019**, 11(3), 410.
- [173] : Milan, K., Adsorption, chemisorption, and catalysis. Chemical Papers. **2014**, 68.
- [174] : Kwon S., Fan M., Herbert F.M., Armistead D, Kathryn G.R, Berchtold A. and Manvendra K.D., Coal Gasification and Its Applications Chapter 10 - CO₂ Sorption. **2011**, 293-339
- [175] : Patel, H.. Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review. Applied Water Science. **2019**, 9, 45.
- [176] : Sarbu I. and Sebarchievici C., Solar Heating and Cooling Systems Chapter 5 - Solar Water and Space-Heating Systems Fundamentals, Experiments and Applications. **2017**, 139-206.
- [177] : Gao, X.; Guo, C.; Hao, J.; Zhao, Z.; Long, H.; Li, M., Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate-based adsorbent—A review and new perspectives. Int. J. Biol. Macromol. **2020**, 164, 4423–4434
- [178] : Crini, G.& Badot, P.-M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. **2007**, Presses Univ. Franche-Comté
- [179] : Hu Q, Pang S, Wang D., In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review, Separation & Purification Reviews. **2021**.

REFERENCES

- [180] : Crini, G.& Badot, P.-M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. **2007**, Presses Univ. Franche-Comté
- [181] : Hu Q, Pang S, Wang D., In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review, Separation & Purification Reviews. **2021**. [https://Doi: 10.1080/15422119.2021.1922444](https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444)
- [182] : Singh, N.B.; Nagpal, G.; Agrawal, S., Water purification by using Adsorbents: A Review. Environ. Technol. Innov. **2018**, 11, 187–240.
- [183] : Burakov, A.E.; Galunin, E.V.; Burakova, I.V.; Kucherova, A.E.; Agarwal, S.; Tkachev, A.G.; Gupta, V.K., Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. Ecotoxicol. Environ. Saf. **2018**, 148, 702–712.
- [184] : Sun, Lian-Ming, Francis Meunier et Gino Baron.. « Adsorption Procédés et applications ». Techniques de l'ingénieur Production des médicaments. **2005**, vol. base documentaire : TIB610DUO, no ref. article : j2731.
- [185] : Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. **2015**, 87.
- [186] : A. A. S. Al-Gheethi, J. Lalung, E. A. Noman, J. D. Bala, and I. Norli, “Removal of heavy metals and antibiotics from treated sewage effluent by bacteria,” Clean Technol. Environ. Policy. **2015**, vol. 17, no. 8, pp. 2101–2123.
- [187] : I. Anastopoulos and G. Z. Kyzas, “Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae,” J. Mol. Liq., **2015**, vol. 209, pp. 77–86.
- [188] : J. Tang, G. Xu, J. Xiao, and L. Spinosa, “Review on biosorption of heavy metals by activated sludge., Int. Conf. Multimed. Technol. ICMT. **2011**, no. 51038003, pp. 4550–4553, 2011,
- [189] : V. Mishra and S. Tadepalli, “Biosorption of toxic heavy metals on sawdust,” Clean - Soil, Air, Water. **2015**, vol. 43, no. 3, pp. 360–367.
- [190] : N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, “Water purification by using Adsorbents: A Review,” Environ. Technol. Innov. **2018**, vol. 11, pp. 187–240.
- [191] : Chua, S.F.; Nouri, A.; Ang, W.L.; Mahmoudi, E.; Mohammad, A.W.; Benamor, A.; Ba-Abbad, M., The emergence of multifunctional adsorbents and their role in environmental remediation. J. Environ. Chem. Eng. **2021**, 9, 104793.
- [192] : Chitour C.E., Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, O.P.U (Alger, **2004**)
- [193] : Brunauer S., Emmett P. H. et Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society. **1938**, 60(2), 309-319.
- [194] : Giles C.H., Smith D., Huitson A., A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Journal of Colloid and Interface Science. **1974**, Vol. 47 (3), pp.755-765.

REFERENCES

- [195] : Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*. **1918**, 40(9), 1361–1403.
- [196] : Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D., Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*. **2020**, 10(03), 166–182.
- [197] : Freundlich, H. Über die Struktur der Kolloidteilchen und über den Aufbau von Solen und Gelen. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **1928**, 61(10), 2219–2233
- [198] : Wang, J., & Guo, X., Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*. **2020**, 258, 127279.
- [199] : Kumara, N. T., Hamdan, N., Petra, M. I., Tennakoon, K. U., & Ekanayake, P. Equilibrium isotherm studies of adsorption of pigments extracted from Kuduk-Kuduk (melastoma), **2014**.
- [200] : Hossein Shahbeig, Nafiseh Bagheri, Sohrab Ali Ghorbanian, Ahmad Hallajisani, Sara Poorkarimi. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon, ISSN 1 746-7233, England, UK *World Journal of Modelling and Simulation*. **2013**, Vol. 9 No. 4, pp. 243-254.
- [201] : Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry* .**2017**, Article ID 3039817, 11 pages.
- [202] : A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of direct N Blue- 106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel : Adsorption isotherm and Kinetics studies. *Journal of Hazardous Materials*.**2009**, 165100-110,
- [203] : Worch, E., Adsorption kinetics. In *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. **2021**, pp. 140-186. essay, De Gruyter.
- [204] : Obradovic, B. Guidelines for general adsorption kinetics modeling. *Chemical Industry*.**2020**, 74(1), 65–70.
- [205] : Lagergren, S. Zur., Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*. **1898**, 24(4), 1–39.
- [206] : Ho, Y. S., & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. **1999**, 34(5), 451–465.
- [207] : Weber, W. J., & Morris, J. C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*.**1963**, 89, 31–60.
- [208] : Abedi, M., Salmani, M. H., & Mozaffari, S. A., Adsorption of CD ions from aqueous solutions by iron modified pomegranate peel carbons: Kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*.**2016**, 13(8), 2045–2056.
- [209] : Tran N. H., Chen H., Reinhard M., Mao F. et Gin K. Y. H., Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biologicalwastewater treatment processes. *Water Research*.**2016**, 104, 461-472.

REFERENCES

- [210] : Oliveira T. F., de Souza C. P., Lopes-Moriyama A. L. et da Silva M. L. P., In situ modification of MCM-41 using niobium and tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*.**2022**,127011.
- [211] : Farooq S., Al Maani A. H., Naureen Z., Hussain J., Siddiqa A. et Al Harrasi A., Synthesis and characterization of copper oxide-loaded activated carbon nanocomposite: Adsorption of methylene blue, kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Journal of Water Process Engineering*. **2022**, 47, 102692.
- [212] : Joshi P. et Manocha S., Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*.**2017**, 4(9), 10455- 10459.
- [213] : Tazerouti N. et Amrani M. , Adsorption du CR (VI) sur la lignine activée= Chromium (VI) adsorption in activated lignin. *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*. **2010**.
- [214] : Labidi A., Salaberria A. M., Fernandes S. C., Labidi J. et Abderrabba M. Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*. **2016**, 65, 140-148
- [215] : D. R. BROWNING. Méthodes Spectroscopiques. Masson. Paris. **1974**.
- [216] : George, W.O. and P.S. McIntyre, *Infrared spectroscopy*, **1987**: John Wiley & Sons Inc.
- [217] : DAR KEBIRA Fatma., Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre. Mémoire DE MAGISTER ; **2013**. pp 37-38
- [218] : L. Beaunier, M. Froment, J. Klein., Bordas, Paris. **1990**, PP. 65-107.
- [219] : Howard, W. T. M. *Biomimetic materials and design: biointerfacial strategies, tissue engineering, and targeted drug delivery*. New York, Marcel Dekker, Chap.10, **2002**, 679 p.
- [220] : Reece, D. A. “Development of conducting polymers for separations”, Thèse de Philosophie PhD, Université de Wollongong - New South Wales, Australia, **2003**. pp317. 5
- [221] : Kumar, V. G. S.; Mathew, B. Effect of the Nature and Degree of Crosslinking on the Catalase-Like Activity of Polystyrene- Supported Schiff Base-Metal Complexes. *J. Appl. Polym. Sci*. **2004**, 92, 1271–1278.
- [222] : Ahmad A, L, ilsmail, S, Bhatia, S. Water recycling from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology, *Desalination*, **2003**,157, 87-95.
- [223] : Bozkır, E.; Sarı, N.; Ögütçü, H., Polystyrene Containing Carbinolamine/Azomethine Potentially Useful as Antimicrobial Agent: Synthesis and Biological Evaluation. *J. Inorg. Organomet. Polym*. **2012**, 22, 1146–1155.
- [224] : Rummel, R. Van Gelderen, M. Koop, R. Schrama, E. Sansò, F. Brovelli, M. Migliaccio, F. Sacerdote, F. Spherical Harmonic analysis of satellite gradiometry. *PublGeodesy, New Series, Netherlands Geodetic. Commission, Delft*, **1993**, N°39.

REFERENCES

- [225] : Asmaa BENAÏSSA., Techniques d'Analyse Microbiologique, Université de Tamanrasset. **2020**, pp 10,53.
- [226] : Andriambololona T. antibacterial agents: in vitro and in vivo activities of DuP 105 and Dup 721. *Antimicrob Agents Chemother.* **2010**, 31 (11): 1791-7.
- [227] : 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.
- [228] : Joly, B., Reynaud, A. *Entérobactéries Systématique et méthodes de diagnostic*, Ed. Médicales internationales, ISSN 1625-9319, Paris, **2003**,5
- [229] : Wibowo,N.,Setyadhi,L.,Wibowo,D.,Setiawan,J., Ismadji,S.; *J. Hazardous Mater.***2007**,237, 242.
- [230] : Bounaas M, Bouguettoucha A, Chebli D, Reffas A, Harizi I, Rouabah F, Amrane A,2019, High efficiency of methylene blue removal using a novel low-cost acid treated forest wastes, *Cupressus semperirens* cones: Experimental results and modeling, *Particulate Science and Technology*, Vol: 37, Page: 504-513.
- [231]: Nath, N.; Pradhan, H. C.; Maharana, T.; Sutar, A. K. Polymer Supported Schiff Base Iron Complex for Epoxidation of Trans- Stilbene. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2017**, 8, 127–130.
- [232]: Nasrollahzadeh, M.; Nezafat, Z.; Sadat, N.; Bidgoli, S.; Shafiei, N. Recent Progress in Polymer-Supported Cobalt Complexes/ Nanoparticles for Sustainable and Selective Oxidation Reactions. *Mol. Catal.* **2020**, 484, 110775.
- [233]: 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. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* **2010**, 47, 177–184.
- [234]: Ahamad, T.; Nahid, N.; Parveen, S. Synthesis, Characterization and anti-Microbial Studies of a Newly Developed Polymeric Schiff Base and Its Metal-Polychelates. *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 1963–1972.
- [235]: Younes, A. A.; El-Maghrabi, H. H. Removal of Lead Ions from Wastewater Using Novel Schiff-Base Functionalized Solid-Phase Adsorbent. *Sep. Sci. Technol.* **2019**, 55, 1589–1602.
- [236]: Xiong, C.; Yao, C. Preparation and Application of Acrylic Acid Grafted Polytetrafluoroethylene Fiber as a Weak Acid Cation Exchanger for Adsorption of Er(III). *J. Chem. Eng.* **2009**, 155, 1125–1132.
- [237]: Abeer, A. M.; Said, I. B.; Hayssam, M. A.; Mervat, E. H.; Mohamed, Z. S.; Nader, A. A. Phytochemical Compounds of Branches from *P. halepensis* Oily Liquid Extract and *S. terebinthifolius* Essential Oil and Their Potential Antifungal Activity. *Processes* **2020**, 8, 330.
- [238]: Shah, T. B.; Patel, H. S.; Dixit, R. B.; Dixit, B. C. Chelates of Poly(8-Hydroxyquinoline-Dimethylolurea). *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2007**, 56, 729–741.

REFERENCES

- [239]: Naseem, K.; Farooqi, Z. H.; Begum, R.; Ghufraan, M.; Rehman, M. Z.; Najeeb, J.; Ahmad Irfan, A.; Al-Sehemi, A. G. Poly(N- Isopropylmethacrylamide-Acrylic Acid) Microgels as Adsorbent for Removal of Toxic Dyes from Aqueous Medium. *J. Mol. Liq.* **2018**, 268, 229–238.
- [240]: Ahmadi, A.; Gatabi, G.; Mohamadnia, Z. Preparation and Characterization of Zn(II) Ion-Imprinted Polymer Based on Salicylic Acrylate for Recovery of Zn(II) Ions. *Polímeros* **2016**, 26, 242–248.
- [241]: Namazi, H.; Heydari, A.; Pourfarzolla, A. Synthesis of Glycoconjugated Polymer Based on Polystyrene and Nanoporous β -Cyclodextrin to Remove Copper (II) from Water Pollution. *Int. J. Polym. Mater.* **2013**, 63, 1–6.
- [242]: Rahangdale, S. S.; Kamdi, D. D.; Khobragade, J. D.; Gurnule, W. B. Separation of Toxic Metals Ions from Waste Water Using Pyrogallol-Biuret-Formaldehyde Copolymer Resin. *IJBAT.* **2020**, 3, 274–283.
- [243]: Chen, Y.; Zhao, W.; Wang, H.; Li, Y.; Li, C. Preparation of Novel Polyamine-Type Chelating Resin with Hyperbranched Structures and Its Adsorption Performance. *R Soc. Open Sci.* **2018**, 5, 171665. DOI: 10.1098/rsos.171665.
- [244]: Wròbel, A. M. Gas Chromatography/Mass Spectrometry Study of the Low-Molecular-Weight Fraction of Plasma-Polymerized N,N'-Bis-(Dimethylsilyl)Tetramethylcyclodisilazane. *J. Macro. Sci, Part A: Pure Appl. Chem.* **1989**, 26, 743–759.
- [245]: Samal, S.; Das, R. R.; Acharya, S.; Mohapatra, P.; Dey, R. K. A Comparative Study on Metal Ion Uptake Behavior of Chelating Resins Derived from the Formaldehyde-Condensed Phenolic Schiff Bases of 4,40-Diaminodiphenylsulfone and Hydroxybenzaldehydes. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2002**, 41, 229–246.
- [246]: Tikhomirova, T. I.; Fadeeva, V. I.; Kudryavtsev, G. V.; Nesterenko, P. N.; Ivanov, V. M.; Savitchev, A. T.; Smirnova, N. S. Sorption of Noble-Metal Ions on Silica with Chemically Bonded Nitrogen-Containing Ligands. *Talanta* **1991**, 38, 267–274.
- [247]: Liu, Y.; Feng, Y.; Wang, R.; Jiao, T.; Li, J.; Rao, Y.; Zhang, Q.; Bai, Z.; Peng, Q. Self-Assembled Naphthylidene-Containing Schiff Base Anchored Polystyrene Nanocomposites Targeted for Selective Cu(II) Ion Removal from Wastewater. *ACS Omega* 2019, 4, 12098–12106.
- [248]: Darren, P. R.; John, D. W.; Bruce, B. J. Anomalous Adsorption of Copper(II) on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 564–569.
- [249]: Ali El-Dissouky, A.; Elassar, A. Z.; Bu-Olian, A. Z. Complex Formation, Metal Uptake, and Sorption Kinetics of a Chemically Modified Chlorosulfonated Polystyrene with Aminosalicic Acid. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 1827–1839.
- [250]: Nostro, A.; Germanò, M. P.; D'angelo, V.; Marino, A.; Cannatelli, M. A. Extraction Methods and Bioautography for Evaluation of Medicinal Plant Antimicrobial Activity. *Lett. Appl. Microbiol.* 2000, 30, 379–384.

REFERENCES

- [251]: Tadeg, H.; Mohammed, E.; Asres, K.; Gebre-Mariam, T. Antimicrobial Activities of Some Selected Traditional Ethiopian Medicinal Plants Used in the Treatment of Skin Disorders. *J. Ethnopharmacol.* **2005**, *100*, 168–175.
- [252]: Karaküçük, A.; Kocabas, E.; Sirit, A.; Memon, S.; Yilmaz, M.; Roundhill, D. M. Polymer Supported Calix[4]Arene Schiff Bases: A Novel Chelating Resin for Hg²⁺ and Dichromate Anions. *J. Macro. Sci, Part A: Pure Appl. Chem.* **2005**, *42*, 691–704.
- [253]: Rahal, J. J. Novel Antibiotic Combinations against Infections with Almost Completely Resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Acinetobacter* Species. *Clin. Infect. Dis.* **2006**, *43*, S95–S99.
- [254]: Moulana, Z.; Ghaemi, M.; Qasemi, S.; Ghassemi, K.; Hasanjani Roushan, M. R.; Tashakkorian, H.; Asgharpour, F.; Bazzar, M. Synthesis, Antibacterial Evaluation and Survey on the Thermophysical Characteristics of Novel Medically Applicable Polyamides Containing Pharmaceutically Outstanding Triazole Moieties. *J. Macromol. Sci, Part A: Pure Appl. Chem.* **2017**, *54*, 30–39.
- [255]: Esir, Í.; Mükerrerem, K.; Fatih, P.; Selahattin, S. Synthesis and Antimicrobial Activity of New Schiff Bases Having the –SiOR Group (R¹/CH₃ or CH₂CH₃), and Their Transition Metal Complexes. *Transit. Met. Chem.* **2005**, *30*, 1042–1047.
- [256]: Patel, M. M.; Kapadia, M. A.; Patel, G. P.; Joshi, J. D. Synthesis, Characterization, Ion-Exchange and Antimicrobial Study of Poly[(2-Hydroxy-4-Methoxy Benzophenone) Ethylene] Resin and Its Polychelates with Lanthanides(III). *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 746–757.
- [257]: Chohan, Z. H. Synthesis and Biological Properties of Cu(II) Complexes with 1,10-Disubstituted Ferrocenes. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **2004**, *34*, 833–846.
- [258]: Chohan, Z. H.; Supuran, C. T.; Scozzafa, A. Metalloantibiotics: Synthesis and Antibacterial Activity of Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Complexes of Kefzol. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2004**, *19*, 79–84.
- [259]: Kumar, D.; Chadda, S.; Sharma, J.; Surain, P. Syntheses, Spectral Characterization, and Antimicrobial Studies on the Coordination Compounds of Metal Ions with Schiff Base Containing Both Aliphatic and Aromatic Hydrazide Moieties. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2013**, *2013*, 1–10.
- [260]: Rĩmbu, C.; Danac, R.; Pui, A. Antibacterial Activity of Pd(II) Complexes with Salicylaldehyde-Amino Acids Schiff Bases Ligands. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2014**, *62*, 12–15. DOI: 10.1248/cpb.c12-01087.
- [261]: Neelakantan, M. A.; Marriappan, S. S.; Dharmaraja, J.; Jeyakumar, T.; Muthukumaran, K. Spectral, XRD, SEM and Biological Activities of Transition Metal Complexes of Polydentate Ligands Containing Thiazole Moiety. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2008**, *71*, 628–635.
- [262]: Bagihalli, G. B.; Patil, S. A.; Badami, P. S. Synthesis, Physicochemical Investigation and Biological Studies of Zinc(II) Complexes with 1,2,4-Triazole Schiff Bases. *J. Iran. Chem. Soc.* **2009**, *6*, 259–270.

REFERENCES

- [263] Ghenaatgar, A., Tehrani R., Khadir A.; Photocatalytic degradation and mineralization of dexamethasone using WO₃ and ZrO₂ nanoparticles: Optimization of operational parameters and kinetic studies. *J. Water. Process. Eng.* **2019**, 32, 1-8.
- [264]: Yang,Z., Chen,J., Yang,K., Zhang,Q., Zhang,B.; Preparation of BSA Surface Imprinted Manganese Dioxide-Loaded Tubular Carbon Fibers with Excellent Specific Rebinding to Target Protein. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, 182,196.
- [265]: Zhou, J., Wang, Y., Ma, Y., Zhang, B., Zhang, Q. ; Surface molecularly imprinted thermo-sensitive polymers based on light-weight hollow magnetic microspheres for specific recognition of BSA. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 265,273.
- [266]: W.K. Lee, J.S. Ko, H.M. Kim.; Effect of Electrostatic Interaction on the Adsorption of Globular Proteins on Octacalcium Phosphate Crystal Film; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**,70,77.
- [267]: Peters, T. JR.; Serum Albumin. *Adv. Protein .Chem.* **1985**, Volume 37, 161-245.
- [268]: Bajpai, A.K.; Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Glass Powder Surfaces Coated with Polyvinyl Alcohol. *J. Appl. Polym.Sci.* **2000**, 933-940.
- [269]: K.Y. Chun, P. Stroeve; Protein Transport in Nanoporous Membranes Modified with Self-Assembled Monolayers of Functionalized Thiols. *Langmuir.* **2002**, 4653, 4658.
- [270]: Vanessa, L.,Saman, H. pour ,Wolfgang Peukert ; Isoelectric Point of Proteins at Hydrophobic Interfaces. *Front. Chem.***2021**, vol. 9, 1-8.
- [271]: Patil,A.K., Shrivastava,V. S., Alternanthera bettzichiana Plant powder as Low Cost Adsorbent for Removal of Congo red from Aqueous Solution. *Int.J. ChemTech Res.* **2010**, 842, 850.
- [272]: Nursel, P., Bekir, S., Olgun, G.; A new specific metal ion chelated-poly(N-vinylimidazole) gel sorbents for albumin adsorption-desorption. *Macromolecular Symposia.***2001**, 329-339.
- [273]: Kondo, A., Higashitani, K.; Adsorption of Model Proteins with Wide Variation in Molecular Properties on Colloidal Particles. *J.Colloid Interface Sci.* **1992**,vol. 150, 344,351.
- [274]: Hwang, M.J., Kim, O. H., Wang, G.S., Moon, H., Microporous and Mesoporous Materials, **2013**, 81-86.
- [275]: GökhanDemirel, GökçenOzçetin, EylemTuran, TuncerCaykara; *Macromol. Biosci.***2005**, 1032, 1037.
- [276]: Onwu, F. K, Ogah, S. P. I.; Adsorption of lysozyme unto silica and polystyrene surfaces in aqueous medium. *Afr. j. biotechnol.* **2011**, 10, 3014, 3021.
- [277]: Shirahama, H., Suzawa, T.; Adsorption of bovine serum albumin onto styrene/2-hydroxyethyl methacrylate copolymer latex. *J.Colloid Interface Sci.***1985**, vol.104, 416-421.
- [278]: Mahdavinia, G. R., Soleymani, M., Etemadi, H., Mohammad S., Atlasi Z.; Model protein BSA adsorption onto novel magnetic chitosan/PVA/laponite RD hydrogel nanocomposite beads. *Int. J. Biol.Macromol.* **2018**, 107, 719–729.

REFERENCES

- [279]: Wuke, L., Songjun, L.; A study on the adsorption of bovine serum albumin onto electrostatic microspheres: Role of surface groups. *Physiochem.eng.Aspect*.**2007**, 159,164.
- [280]: Bajpai, A. K., Shrivastava, M.; adsorption dynamics of bovine serum albumin (bsa) onto binary interpenetrating polymer networks (IPNS) of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) J. *Macromol. Sci.-Pure App. Chem.* **2001**, A38 (11), 1123–1139.
- [281]: Osipow L. *Surface Chemistry: Theory and industrial Application*, Krieger, New York, **1972**, pp: 5-20.
- [282]: Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J.; Chem. Soc.* **1960**, 3973-3993.
- [283]: Nursel, P., Bekir, S., Olgun, G.; Metal ion promoted hydrogels for bovine serum albumin adsorption: Cu(II) and Co(II) chelated poly [(N-vinylimidazole)-maleic acid]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces.* **2005**, 42, 89-96.
- [284]: Manel, B., Chadlia, A., Mohamed, Kh., Eduardo, E.,Maria, J.T., Laurent, D., Laurence,R., Marylène,V. ,Abdelmottaleb, B. L.; Bovine serum albumin adsorption onto functionalized polystyrene lattices: A theoretical modeling approach and error analysis. *Prog. Theor.Exp. Phys.* **2015**, 1-25.
- [285]: Aloui, A.; Zertal, A.; Removal of paracetamol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. Third International Conference on Energy, Materials Constantine, Algeria. *Appl Energy Pollut.ICEMAEP*, **2016**, 242-247.
- [286]: Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M Vijayalakshmi, P., Sivanesan, P. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination.* **2010**, 52-60.
- [287]: Rytwo, G.; Ruiz-Hitzky, E.; Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 751–759.
- [288]: Turkan, K., Kadriye, B., Emmanuel, F.; Adsorption and interactions of the bovine serum albumin-double walled carbon nanotube system. *J. Mol. Liq.*, **2018**, 1-8.
- [289]: Nasuha, N., Hameed, B.H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.***2011**, 783-786.
- [290]: Belaid, J. D.; Kacha, S., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust. *Water Sci.* **2011**, 131-144.

الخلاصة :

يعتمد هذا العمل على تحضير، توصيف ودراسة امتزاز بوليمر وظيفي جديد [المدموم من البوليسترين أورتو-هيدروكسي أسيتوفينون ثنائي إيثيلين تريامين] تم اعداده عن طريق تطعيم قاعدة HAPDA شيف (هيدرو

كسي أسيتوفينون ثنائي إيثيلين تريامين) على البوليسترين كلورو ميثيل. تم تشخيص هذا البوليمر الجديد بواسطة FTIR، وتحليل العناصر، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتحليل قياس الوزن الحراري (TGA). ثم بعد ذلك تم دراسة الخواص المتميزة لهذا البوليمر بالنسبة لأيونات المعادن ثنائية التكافؤ (النحاس، الزنك، النيكل، الرصاص، الكوبالت) باستخدام تقنية التوازن تحت الرج تحت عوامل مختلفة مثل زمن الغمس، درجة الحموضة، كتلة المادة الصمغية، تركيز أيون المعدن و درجة الحرارة. وأظهرت النتائج أن هذا البوليمر يمكن استخدامه لإزالة المعادن الثقيلة من البيئة المائية. ثم قمنا بدراسة النشاط المضاد للميكروبات لهذه البوليمير ومعداته باستخدام مقياس الانتشار الحبيبي و قد أظهرت النتائج المتعلقة بالنشاط المضاد للبكتيريا أن جميع عينات PS-HAPDA و PS-HAPDA-M²⁺ تظهر تأثيرًا مضادًا للبكتيريا. ثم تمت دراسة الخواص المتميزة لألبومين المصل البقري (ASB) على البوليمر الوظيفي وأيونات المعدن الثنائي التكافؤ فيه المذكورة أعلاه باستخدام طريقة توازن تحت الرج. عن طريق تغيير عوامل مختلفة بما في ذلك وقت الاتصال، ودرجة الحموضة للمحلول، والتركيز الأولي لـ ASB، ودرجة حرارة وسط التحريك والقوة الأيونية. كشفت النتائج أنه يمكن استخدام هذا البوليمر كمادة ماصة فعالة لامتصاص ASB من المحلول المائي. كما أن قوة امتصاص الجزيئات العضوية (ASB) كبيرة، بالإضافة إلى ذلك، يرتبط ASB بشكل أفضل في البيئة الحمضية بجميع المواد الماصة. أما فيما يتعلق بنمذجة متساوي الحرارة لامتصاص ASB على الأسطح الصلبة للبوليسترين الوظيفي ومجمعاته المعدنية، فإن البيانات التجريبية ممثلة بشكل جيد من خلال نموذج فروندليتش (معامل الارتباط R² أكبر من 0.93). و أظهرت حركية امتزاز ASB على هذه الملمرات أن نموذج الدرجة الثانية المستعار يعطي أفضل توافق مع معامل ارتباط قريب من الوحدة (0.99) في جميع الحالات المدروسة. وتبين دراسة الانتشار داخل الجسيمات وفق نموذج ويبر موريس أن المنحنيات التمثيلية لا تمر عبر نقطة الأصل، ولذلك فإن انتشار ASB في مسام البوليمر ليس الآلية الوحيدة التي تتحكم في حركية الامتصاص. وقد أتاحت الدراسة الديناميكية الحرارية إلى تحديد أن العملية هي على التوالي عفوية وطاردة للحرارة وأنها بالفعل عملية امتصاص فيزيائي.

الكلمات الدالة: قواعد شيف؛ أيونات المعادن الثقيلة. الامتزاز؛ نشاط مضاد للجراثيم؛ امتزاز ASB، متساوي الحرارة.

Abstract:

This work based on the synthesis, characterization, study of the adsorption of a new polymer Functional [polystyrene - supported o-hydroxyacetophenonediylenetriamine polymer] prepared by grafting a HAPDA (hydroxyacetophenonediylenetriamine) schiff base onto chloromethylated polystyrene. This new polymer was characterized by FTIR, elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Then firstly, a study of the adsorbent properties of this polymer towards divalent metal ions (Copper, Zinc, Nickel, Lead and Cobalt) was carried out using the batch equilibrium technique under the variation of different parameters such as incubation time, pH, mass of the resin, the concentration of the metal ions and the temperature. The results obtained from this study revealed that this polymer could be used to remove heavy metals from the aquatic environment. The antimicrobial activity of this material and its complexes was studied using bead diffusion assay. The results related to the antibacterial activity showed that all PS-HAPDA and PS-HAPDA-M²⁺ samples exhibit an antibacterial effect. Before, another study of the adsorbent properties of bovine serum albumin (ASB) on the functional polymer and its divalent metal ions noted below was carried out using the batch balance method by varying different parameters in particular contact time, pH of solution, the initial concentration of ASB, the temperature of the stirring medium and the ionic strength. The obtained results revealed that this polymer could be used as an effective adsorbent material for the adsorption of ASB from aqueous solution. The adsorption power of ASB is very high; in addition, ASB binds better in an acidic environment to all adsorbents. Regarding the modeling of ASB adsorption isotherms on solid surfaces of functional polystyrene and its metal complexes, the experimental data obtained are well represented by the Freundlich model and the correlation coefficient R² is greater than 0.93. The study of intraparticle diffusion according to the Weber-Morris model shows that the curves do not pass through the origin; therefore, the diffusion of ASB in the pores of the resins is not the only mechanism, which controls the sorption kinetics. The thermodynamic study made it possible to determine that the process is respectively spontaneous and exothermic and that it is indeed a physisorption.

KEYWORDS: Schiff bases; heavy metal ions; adsorption; antibacterial activity; adsorption of ASB; isotherms.

Résumé :

Ce travail basé sur la synthèse, caractérisation, l'étude de l'adsorption d'un nouveau polymère Fonctionnel [polystyrène - supported o-hydroxyacetophenonediylenetriamine polymer] préparé par le greffage d'une base de schiff HAPDA (hydroxyacetophenonediylenetriamine) sur le polystyrène chlorométhylé. Ce nouveau polymère a été caractérisé par FTIR, analyse élémentaire, microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse thermogravimétrique (TGA). Ensuite, une étude des propriétés adsorbantes de ce polymère vis-à-vis des ions métalliques divalents (le Cuivre, le Zinc, le Nickel, le Plomb et le Cobalt) a été réalisée par l'emploi de la technique d'équilibre en batch avec la variation de paramètres tels que le temps d'incubation, le pH, la masse de la résine, la concentration des ions métalliques et la température. Les résultats obtenus ont révélé que ce polymère peut être utilisé pour éliminer les métaux lourds du milieu aquatique. À l'aide du dosage par diffusion des billes, l'activité antimicrobienne de ce matériau et ses complexes a été étudiée. Les résultats liés à l'activité antibactérienne ont dévoilé que tous les échantillons PS-HAPDA et PS-HAPDA-M²⁺ présentent un effet antibactérien. Puis une autre étude des propriétés adsorbantes du sérum albumine bovine (ASB) sur le polymère fonctionnel et ses ions métalliques divalents noté ci-dessus a été effectuée par l'emploi de la méthode d'équilibre en batch avec la variation de différents paramètres notamment le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale de ASB, la température du milieu d'agitation et la force ionique. Les résultats ont révélé que ce polymère pourrait être utilisé comme matériau adsorbant efficace pour l'adsorption de l'ASB d'une solution aqueuse. Aussi, le pouvoir d'adsorption de molécules organiques (ASB) est très grand, de plus le BSA se lie mieux en milieu acide sur tous les adsorbants. S'agissant de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'ASB sur les surfaces solides de polystyrène fonctionnel et ses complexes métalliques, les données expérimentales obtenues sont bien représentées par le modèle de Freundlich et le coefficient de corrélation R² est supérieur à 0,93. La cinétique d'adsorption de l'ASB sur ces résines expose que le modèle de pseudo second ordre donne le meilleur accord avec un coefficient de corrélation proche de l'unité (0,99) dans tous les cas étudiés. L'étude de diffusion intraparticulaire montre que les courbes représentatives ne passent pas par l'origine, donc, la diffusion de l'ASB dans les pores des résines n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique de sorption. L'étude thermodynamique a permis de déterminer que le processus est respectivement spontané et exothermique et qu'il s'agit bien d'une physisorption.

MOTS-CLÉS: Bases de Schiff; ions de métaux lourds; adsorption ; activité antibactérienne ; adsorption de l'ASB ; isothermes.