

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret  
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

## Mémoire

Présenté par

**FERS FRAIHA**

Pour obtenir le diplôme de

**Master**

Spécialité: Chimie des polymères

Sujet :

***EFFET ANTIBACTERIEN ET FIXATION DES  
IONS  $Ag^+$  PAR DES RESINES AYANT DES FONCTIONS  
COOH ET CHO VIS-A-VIS  
Escherichia coli***

Soutenue le 02 Juillet 2012

Devant le jury:

Mr	B. KHATEMI	Mca	Président	U. Ibn Khaldoun Tiaret
M <sup>me</sup>	DRISSI	Mca	Examinatrice	U. Ibn Khaldoun Tiaret
Mr	M. CHAIB	Pro	Directeur de Mémoire	U. Ibn Khaldoun Tiaret

# Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université « Ibn Khaldoun » de Tiaret au laboratoire de chimie des polymères.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à mon directeur de thèse Pr. M. CHAIB pour m'avoir initié à l'approche scientifique critique des travaux de recherches et m'avoir fait bénéficier de son expérience, de sa rigueur scientifique et sa disponibilité sans limitation aucune. Qu'il trouve ici le témoignage de ma plus vive gratitude. Qu'il sache à tout jamais, je lui en suis profondément reconnaissante

Je remercie vivement, M<sup>r</sup>. B.KHATEMI maître de conférences à l'université de Tiaret pour l'honneur qu'il nous a fait pour présider le jury.

Mes profonds remerciements vont également à M<sup>me</sup> Drissei (MCB) à l'université de Tiaret d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Enfin, ma gratitude va aussi à l'équipe de l'unité du laboratoire pédagogique de chimie que m'a aidé à la réalisation de cette étude et pour leur soutien moral.

## ***Résumé***

Ce travail s'inscrit dans le cadre de traitement des eaux par les matériaux polymères. Deux résines à base de P- Hydroxybenzaldéhyde et d'acide -P-Hydrobenzoïque sont synthétisées par réaction de polycondensation avec le formaldéhyde en milieu basique. Les résines obtenues ont été caractérisées par analyse spectroscopique IR et par mesure des viscosités intrinsèques.

Les résines obtenues sont testées pour leur capacité d'échange ionique en vue d'élimination d'un élément -trace et toxique l'argent. Cette capacité est évaluée cinématiquement par dosage par précipitation de AgCl (étude quantitative) et par dosage photométrique UV-Vis (étude qualitative).

L'étude de la fixation montre une bonne capacité d'échange ionique de la résine comportant des fonctions acides sur sa structure macromoléculaire, par conséquent ; elle peut être adaptée dans le domaine de traitement des eaux.

**Mots clés :** résine p-hydroxybenzaldéhyde/formaldéhyde, résine acide p-hydroxybenzoïque/formaldéhyde, résines échangeuses d'ions, ion toxique, traitement des eaux.

## Abstract

Polymers are new materials used in the field of treatment of water. In this work two resins are synthesized by reaction of polycondensation of p-hydroxybenzoic acid and p-hydroxybenldehyd in basic medium catalysed. The structure of obtained resins is confirmed by IR spectroscopy and by measurment of viscosity.

The obtained resins are tested for their capacity of fixation of toxic ion ( $\text{Ag}^+$ ). This is evaluated by precipitation dosage and UV-Vis dosage.

The study of cinematic fixation on the two resins shows a better capacity of fixation by ion ex-change process of  $\text{Ag}^+$  on APHBF having carboxylic acid functional group than PHBF. So resins with carboxylic acid functional group are pferecialy used in water treatment.

**Key Word :** p-hydroxybenzaldehyde/formaldehyde resin, acide p-hydroxybenzoique/formaldehyde ion exchange resin, toxic metal, water treatment.

## ملخص

هذا العمل يهتم بالاعتماد على طرق جديدة في مجال معالجة المياه. لقد اهتمنا في هذا المجال بتحضير اللدائن المحتواة على وظائف هيدروكسيل وكربسيل المحددة بواسطة طرق التحليل المطيافية تحت الحمراء و اللزوجة اللدائن المتحصل عليها استعملت لازالة المعادن الثقيلة (الفضة) من المياه الملوثة و النتائج المتحصل عليها تؤكد أن الراتنج الذي يحتوي على وظيفة حمض كربو كسيلبي يملك قدرة أعلى في تثبيت هذا العنصر الضار.

الكلمات الجوهرية: اللدائن , حمض هيدروكسي بنزويك /فورملاهد , هيدروكسي بنزالدهيد/فورملاهد اللدائن

## Liste de tableau

Tableau I.1 : Applications des principaux polymères .....	03
Tableau I.2 : Fonctionnalité des principaux groupements fonctionnels .....	04
Tableau II.1 : Rapporte les résins échangeuses d'ions commercialement disponibles .....	18
Tableau III. 1 : Caractéristiques bandes d'absorption de PHB .....	22
Tableau III.2 : Assignements des bandes IR du AHBF.....	23
Tableau III.3 : Résultats de calculs des différentes viscosités de APHB.....	23
Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres caractérise la cinétique de fixation de l'argent sur la resin PHBF .....	28
Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de l'argent sur la résine APHBF.....	30

## Liste de figure

Figure I.1: Quelques composés phénoliques issus de polyphénols .....	06
Figure I .2: La résine PCF.....	07
Figure 1.3 : La résine p-aminophénol/formol .....	07
Figure 1.4 : Résine acide p-hydroxybenzoïque/formol.....	08
Figure 1.5 : Résine p-hydroxybenzaldéhyde/formol.....	10
Figure III.1 : Spectre IR de la résine PHB .....	21
Figure 111.2 : Spectre IR de la résine APHB .....	22
Figure 111.3 : Variation de $\epsilon$ en fonction de $\lambda$ du polymère AHBF .....	24
Figure 111.4 : Représentation de $\epsilon$ en fonction de $\lambda$ du polymère PHBF .....	25
Figure IV -I : Cinétique de fixation de l'argent sur la résine APHB en fonction de la concentration en précipité .....	29
Figure IV-1 : spectre UV-Vis d'absorption des ions $Ag^+$ sur APHBF .....	29
Figure IV-2 : Cinétique de fixation de l'argent sur la résine PHBF en fonction de la masse en précipité .....	31
Figure IV-2 : spectre UV-Vis d'absorption des ions $Ag^+$ sur PHBF .....	31

# SOMMAIRE

Introduction générale

## CHAPITRE I POLYMERES

Introduction.....	01
I- Classification des polymères.....	01
I-1-Structure chimique des polymères et Caractéristiques physiques.....	02
I-2-Usages des polymères .....	03
I-3-Processus de production des polymères .....	04
I-3-1-Processus chimique de synthèse des polymères.....	04
I-4-Reactions de polymérisation.....	05
I-4-1-Polycondensation .....	05
I-4-2-Polyaddition .....	05
phénoliques et ses dérivées.....	05
I-5-Sources des polyphénols.....	06
I-5-1-Applications des aldéhydes et des acides carboxyliques dans la fabrication de polymères.....	07
I-5-2-Acide hydroxybenzoïque.....	08
I-5-3-P-hydroxybenzaldehyde .....	09

## CHPITRE II LA polymère antimicrobien et résine et résine echongisuse des ions

Introduction.....	11
II-1-Polymeres antimicrobiens .....	11
II-1-1-Modes d'actions des agents microbiens .....	11
II-1-2-Facteurs influant les effets antibactériens des polymères .....	12
II-1-3-Particularite d'un polymère antimicrobien .....	12
II-1-4-Interactions bactérie-polymère.....	12
II-2-Mecanisme d'action des polymères .....	13



II-2-1 -Polymères bioactifs.....	13
II-3-Application du procédé des résins échangeuses d'ions dans le traitement des eaux .	14
II-3-1-Métaux lourds .....	14
II-3-2-Sources des métaux lourds .....	14
II-3-3-Toxicité des métaux lourds.....	15
II-3-4-Impact sur la santé.....	16
II-3-5-Ecotoxicité de l'argent .....	16
II-3-6-Mécanisme de toxicité des métaux lourds.....	17
II-4-Resins échangeuses d'ions .....	17

### **Chapitre III : synthèse et caractérisation** Introduction ...19

I- Synthèse et caractérisation des résins p- hydroxybenzaldéhyde formaldéhyde et acide p-hydroxybenzoïque/ formaldéhyde .....	19
I-1 Produit .....	19
I.2.Matériels utilisés.....	20
1.1.3. Synthèse de la résine p-HydroxyBenzaldéhyde /Formaldéhyde (PHBF).....	20
11.1.4 Synthèse de la résine acide p-HydroxyBenzoïque/Formaldéhyde (APHB) .....	20
II. Caractérisation chimique et physique .....	21
II.1. Caractérisation par IR .....	21
II.1.1. Caractérisation de PHB par IR .....	21
11.1.2. Caractérisation de APHB par IR.....	22
II.2.Détermination de la viscosité intrinsèque de PHB .....	24
II-3- Conclusion .....	26
IV. Fixation des cations Ag <sup>+</sup> par les résins p-hydroxybenzaldéhyde formaldéhyde et acide p-hydroxybenzoïque/formaldéhyde.....	27

IV.1.dosage par précipitation de AgCl .....	27
IV.2.dosage par photométrie UV-Vis.....	28
IV.3.Resultats et discussion	28
IV.3.1. Résultats de la fixation de l'argent sur la resin APHBF .....	28
IV.3.2. Discussion des résultats .....	30
IV.3.1. Résultats de la fixation de l'argent sur la résine PHBF .....	30
IV.3.2. Discussion des résultats .....	32
Conclusion générale .....	33

## **Introduction générale**

L'eau est au centre de préoccupations d'administration et d'organismes de plus en plus nombreux pour des raisons d'augmentation des besoins, d'évolution qualitative de la demande des usagers de contraintes réglementaires renforcées en particulier par les processus d'harmonisation mondiale, et enfin par une réelle évolution de la mentalité citoyen-usager-consommateurs. Ces modifications de la perception des cours d'eau se traduisent par la prise en conscience qu'il n'y a pas autre chose qu'un gisement du matériau eau. C'est donc l'écosystème aquatique qui est maintenant compris et géré comme un ensemble riche, complexe, interactif et fragile<sup>1</sup>.

Depuis au moins deux millénaires, l'eau naturelle a vu sa qualité se dégrader peu à peu et elle aujourd'hui contaminée au point que ses usages sont extrêmement restreints ou qu'elle peut être même nocive à l'être humain. Certes, cette dégradation est liée au développement socio-économique mais l'être humain a sa part de responsabilité dans l'augmentation de la pollution<sup>2</sup>.

La pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, par les métaux lourds et les microorganismes pathogènes constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

La présence des métaux toxiques tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, dans les déchets déversés dans la nature notamment dans les rivières menace les espèces aquatiques et végétales.

Face à la multiplication des pollutions qui dégradent leur qualité, les eaux potables et résiduaires sont traitées chimiquement, afin de les débarrasser des microorganismes pathogènes et de leur donner une qualité physico-chimique acceptable. Beaucoup de recherches concernent le traitement des effluents industriels en général et la rétention des métaux lourds et des microorganismes en particulier<sup>3</sup>.

Le développement de matériaux polymères qui représentent des propriétés antimicrobienne et échangeurs d'ions sont extrêmement importants car ils offrent l'avantage de réduire la toxicité des agents à bas poids moléculaire utilisés dans le

traitement des eaux. La découverte des propriétés de ces matériaux a conduit ultérieurement à une expansion commerciale relativement importante.

Ces matériaux sont souvent d'origine naturelle. De nouvelles voies de modifications permettent d'envisager l'obtention de polymères fonctionnels à hautes performances ce qui ouvre de nombreuses perspectives d'application nouvelles. Leurs propriétés particulières de modifications de surface rendent ces produits indispensables dans de nombreuses applications, telles que la santé, l'hygiène, la chirurgie (implants), la peinture, le bâtiment, l'agriculture, et la protection de l'environnement contre la pollution<sup>4</sup>.

Dans le cadre de développement de polymères performant et applicables dans le domaine de traitement des eaux, une étude de l'activité antibactérienne et de la fixation d'un élément trace (l'argent) par deux résines synthétisées au laboratoire ayant des fonctions acide (-COOH) et aldéhyde (-CHO) a été réalisée.

Ce travail se divise en trois chapitres, le premier est consacré à l'étude bibliographique des polymères et spécialement ceux comportant des fonctions acide et aldéhyde. Le deuxième s'intéresse aux polymères antimicrobiens leurs actions et leurs mécanismes d'actions ainsi qu'au polymère présentant la propriété d'échanges ioniques.

Le troisième est destiné à la synthèse et la caractérisation de deux résines porteuses de fonctions aldéhyde et acide ainsi qu'à l'étude cinétique de la fixation des ions  $\text{Ag}^+$  sur les résines synthétisées.

## Introduction

Les polymères sont des substances chimiques naturelles ou synthétiques qui ont connus un essor spectaculaire au cours du XX<sup>e</sup> siècle. Aujourd'hui ils sont valorisés pour leurs propriétés d'usage dans de multiples applications. L'intérêt scientifique et économique est donc très important à cause de leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis, de leur faible coût et de leurs propriétés thermiques, mécaniques, électriques...

Ces matériaux sont constitués de molécules dont la taille est plus grande que celle de la majorité des espèces moléculaire<sup>5</sup>.

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme tel que bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc.

La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore par Henri Bracon au début du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger. Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse<sup>6</sup>.

## I-Classification des polymères

\* *thermoplastiques*

\* *thermodurcissables*

\* *élastomères*<sup>7</sup>.

## I-1-Structure chimique des polymères et Caractéristiques physiques

Le mot polymère vient du grec (poly) signifiant plusieurs et (meros) parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes. Tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières <sup>8</sup>.

L'architecture d'un polymère est déterminée par sa fonctionnalité moyenne  $F$ .

- ❖ Si  $F=2$ , le polymère est linéaire parfait (et en général extrêmement cher).
- ❖ Si  $2 < F << 2.5$ , alors il possède une chaîne linéaire ramifiée.
- ❖ Enfin, si  $2,5 < F < 4$ , il s'agit d'une architecture en réseau (souple si  $F$  est proche de 3 et rigide si  $F$  est proche de 4).

Les polymères linéaires possèdent une certaine cohésion grâce à des liaisons physiques. Il existe donc pour eux des solvants. En les chauffant, on passe par une étape plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues). Ce sont des THERMOPLASTIQUES (TP).

Les polymères en réseau ont une cohésion due à des liaisons chimiques. Il n'existe donc pour eux ni solvant, ni phase fondue. Si on les chauffe, les quelques ramifications du réseau pendantes s'accrochent. Ce sont des THERMODURCISSABLES (TD).

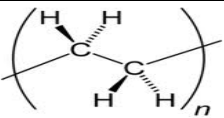
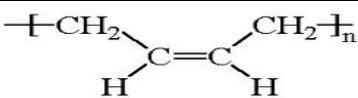
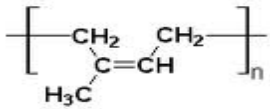
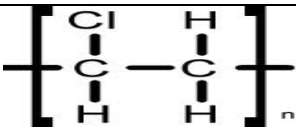
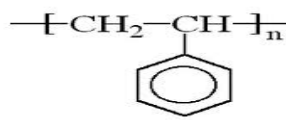
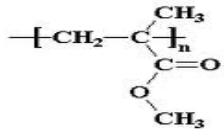
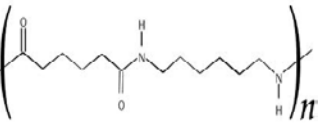
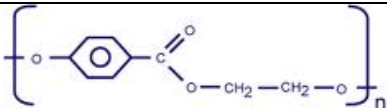
Les TP sont en général recyclables et facile à mettre en œuvre sous forme liquide. Les TD ne sont pas recyclables et leur mise en œuvre automatisée est plus complexe. Par contre, ils peuvent servir de matériaux structuraux <sup>9</sup>.

Suivant la température ( $T$ ), les propriétés mécaniques des polymères varient de plus, comme ils sont métastables, il y a donc une évolution de leur comportement en fonction du temps ( $t$ ).

## I-2-Usages des polymères

Les applications des polymères sont nombreuses, le tableau I.1 regroupe les principaux polymères et leurs domaines d'usage <sup>10</sup>.

**Tableau .I.1:** applications des principaux polymères.

polymère	Structure chimique	Application
Polyéthylène (PE)		Sacs, plastiques, tuyaux...
Polypropylène (PP)	$-\text{[CH}_2-\text{CH(CH}_3\text{)]}_n-$	Emballages alimentaires, tapis, moquettes...
Polybutadiène (PB)		Pneumatiques
Polyisoprène (NR ou IR)		pneumatique
Poly (chlorure de vinyle) (PVC)		Bouteilles, câbles, tuyaux, cartes à puce...
Poly(styrène) (PS)		Emballages alimentaires, matériaux isolants
Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)		Baignoires, feux arrière de véhicules, vitrages
Poly(hexaméthylène adipamide (Nylon 6,6)		Fibres
Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)		Emballages boissons

### I-3-Processus de production des polymères

Les polymères peuvent être produits par un processus électrochimiques ou chimique. La synthèse électrochimique est devenue une méthode très intéressante dans la fabrication de ces matériaux car elle est facile et rapide à manipuler. Elle offre une grande reproductibilité et stabilité. Ces réactions peuvent être réalisées à température et à pression ambiantes. La polymérisation de l'acide 4-hydroxybenzoïque est effectuée par ce processus <sup>7</sup>.

#### I-3-1-Processus chimique de synthèse des polymères :

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Cette réactivité chimique des monomères résulte de la présence sur ceux-ci de groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels d'autres molécules de monomère.

Une molécule de monomère comporte au moins un groupe fonctionnel et chaque groupe fonctionnel contient un ou plusieurs sites réactifs qui attribuent à la formation de liaison chimique avec une autre molécule de monomère.

Tableau I.2 expose les principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire <sup>8</sup>.

**Tableau I.2** : fonctionnalité des principaux groupements fonctionnels

Groupes	fonctionnalité
Groupes vinyle	2
Groupes hydroxyle	1
Groupes carbonyle	2
Groupes amine	1 ou 2



## I-4-Réactions de polymérisation :

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : la polymérisation en chaîne ou polyaddition (pour produire par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène) et la polymérisation par étapes ou polycondensation (pour synthétiser par exemple le polyéthylène téréphtalate).

### I-4-1-Polycondensation :

La polycondensation ou la polymérisation par étapes constitue une extension à la chimie macromoléculaire de réactions de condensation développée en chimie organique.

En chimie organique les réactions de condensation font intervenir des réactifs monofonctionnels. En polycondensation l'édification des macromolécules se fait au départ de monomères di-ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupement fonctionnel portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation <sup>9</sup>.

Lors d'une réaction de condensation une liaison s'établi avec élimination d'une petite molécule <sup>10</sup>.

### I-4-2-Polyaddition :

Le deuxième type de réaction est appelé **polymérisation en chaîne** et résulte de la Formation d'un centre actif A\* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère. Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation n+1.

Une **réaction de polyaddition** sans libération de sous produit est une réaction de Polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison (C=C, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle à 4 <sup>11</sup>.

### I-4-3-Résine phénoliques et ses dérivées

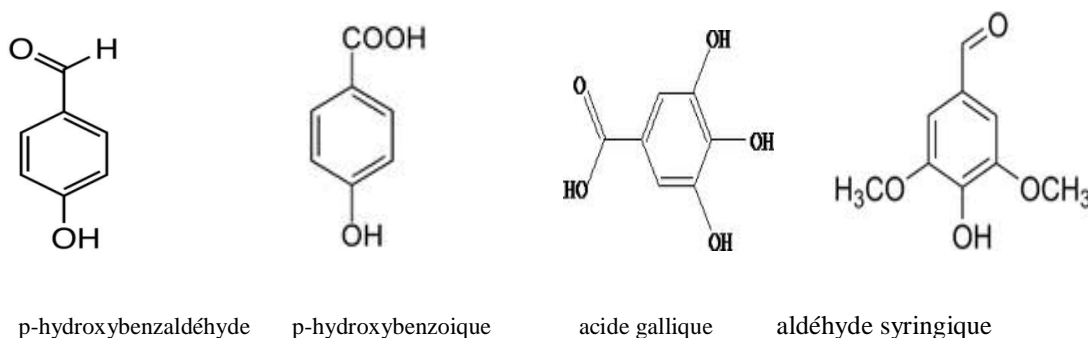
Les phénoplastes constituent encore jusqu'à présent la catégorie la plus importante de résines thermodurcissables. Les plus anciennement connues, ou bakélites, résultent de la condensation du phénol et du formol. Elles appartiennent à une famille plus générale, celle qui résulte de la condensation du formol avec les phénols (phénoplastes), l'urée ou la

mélatamine (aminoplastes). Il existe certes des différences assez sensibles de propriétés entre ces résines suivant que l'on condense le formaldéhyde avec l'un ou l'autre de ces produits, mais le schéma général de la réaction est le même et les résines que l'on obtient ont des usages voisins<sup>12</sup>.

Certains phénols monosubstitués peuvent être employés pour la synthèse des résines phénoliques. L'utilisation de phénols substitués permet de réduire la valence moyenne du précurseur et donc de réduire la densité de réticulation du matériau final ; ces modifications structurales correspondent à des caractéristiques mécaniques variées. Parmi les phénols substitués utilisés on trouve : crésol, p-aminophénol et le p-chlorométhylphénol et l'acide p-hydroxybenzoïque, p-hydroxybenzaldéhyde<sup>13</sup>.

### I-5-Sources des polyphénols

Les polyphénols proviennent principalement de la dégradation de la lignine et de synthèses microbienne. La dégradation de la lignine se produit selon un schéma inverse de sa synthèse pour aboutir à la production de plusieurs composés aromatiques acides et aldéhydes de faible masse moléculaire dont certains sont présentés dans la figure I.1<sup>14</sup>.

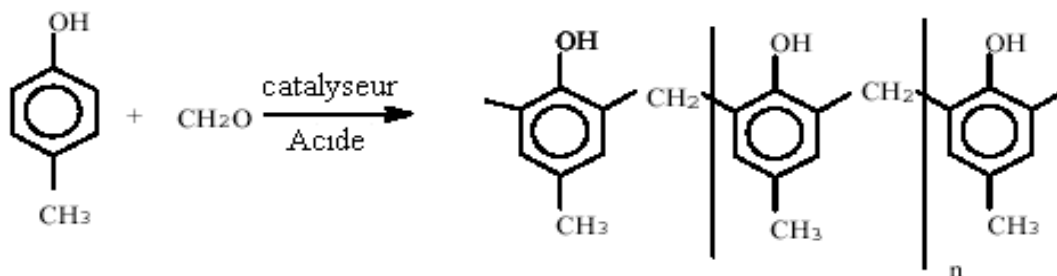


**Figure I.1.** Quelques composés phénoliques issus de polyphénols

Les phénoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde avec élimination d'eau et formation d'un réseau tridimensionnel. Le phénol et le formol sont les deux produits de base de loin le plus couramment utilisés, mais certains phénols substitués (crésol, résorcinol, etc.) peuvent conduire à des résines particulières<sup>15</sup>.

L'utilisation de phénols substitués permet de réduire la valence du précurseur et donc de réduire la densité de réticulation du matériau final, ces modifications structurales correspondent à des caractéristiques mécaniques variées<sup>16</sup>

Quelques dérivées des résines phénoliques sont représentées dans la figure I.1



Figure

I.2 : la résine (PCF)

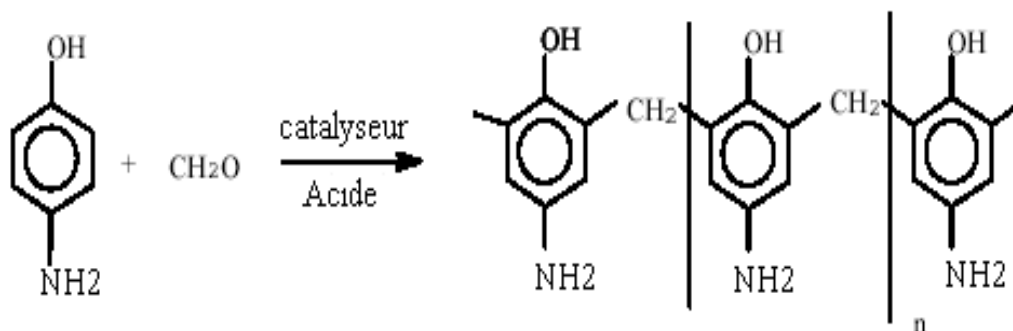


Figure I.3: la résine p-aminophenol/formol

### I-5-1-Applications des aldéhydes et des acides carboxyliques dans la fabrication de polymères :

On sait que les aldéhydes peuvent donner des produits de polymérisation sous des conditions bien déterminées. La polymérisation de quelques aldéhydes substitués avec des accepteurs  $\alpha$  sont même des réactions inévitables<sup>17</sup>.

Il existe des polymères à base de p-hydroxybenzaldéhyde qui ont été synthétisés par une réaction de polycondensation oxydative de ce dernier avec le peroxyde d'hydrogène dans une solution alcaline comme ils peuvent subir des réaction de polymérisation cationique<sup>18, 19</sup>

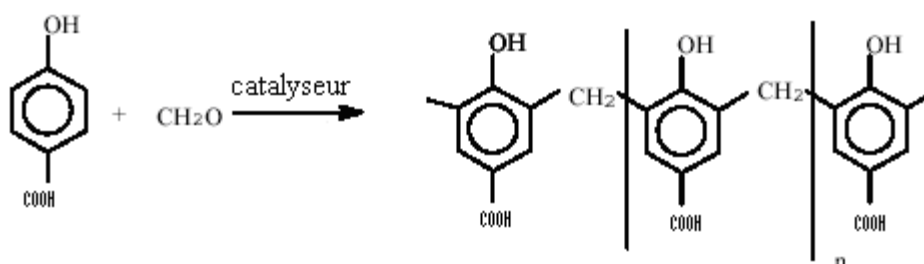
Les acides entre à leur tour dans la fabrication de polymères. Les polyesters font intervenir deux monomères un diol et un diacide carboxylique. L'obtention de polyamides nécessite l'introduction d'un monomère diacide carboxylique.

### I-5-2-Acide hydroxybenzoïque

L'acide hydroxybenzoïque est un composé organique aromatique, constitué d'un cycle benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol). L'acide hydroxybenzoïque existe sous la forme de trois isomères, en fonction de la position respective de ces groupes. Les acides hydroxybenzoïque et leurs dérivés forment une importante famille d'acides-phénols.

Chaque isomère correspond à une position (2, 3 ou 4) du groupe hydroxyle par rapport au groupe carboxyle (respectivement isomères ortho, méta et para). L'isomère *ortho* est connu sous le nom d'acide salicylique, utilisé comme médicament et précurseur de l'acide acétylsalicylique (aspirine). L'acide parahydroxybenzoïque ou PHB, isomère *para*, est connu pour ses esters<sup>20</sup>.

Nous allons s'intéresser dans notre étude à la polymérisation de l'acide parahydroxybenzoïque noté APhB. La figure montre que ce monomère peut être polymérisé suivant une réaction de polycondensation avec le formaldéhyde.



**Figure I.4 :** résine acide p-hydroxybenzoïque /formol

Ce monomère peut intervenir dans la synthèse de plusieurs polymères citons :

- ❖ **Vectra** qui est un copolymère d'acide p-hydroxybenzoïque avec l'acide-6-hydroxy-2-naphtoiq.

- ❖ *Xydar* qui est obtenu par une copolymérisation de PHB avec *p-p'*-biphénol et acide terephthalique. Ces deux polymères trouvent des applications dans la fabrication des fours microondes qui résistent la chaleur (plus de 240°C), des composants électroniques...<sup>21</sup>
- ❖ Copolymère PHB avec téréphtalate d'éthylène.
- ❖ Poly (acide hydroxynaphthoïque-co-acide hydroxybenzoïque).

### **I-5-3-P-hydroxybenzaldéhyde:**

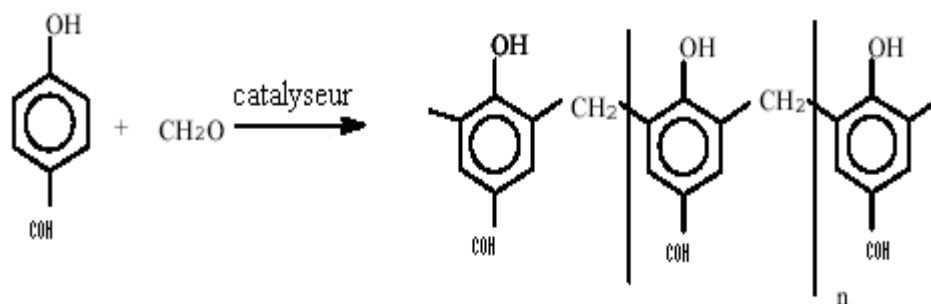
Des recherches sur l'étude de la photochimie des aldéhydes et de leur capacité à photoamorcer une polymérisation radicalaire, l'étude des aldéhydes en tant qu'amorceurs thermiques, avec l'étude des interactions entre des aldéhydes et des sels métalliques ou des sels d'iodonium et le développement industriel de formulations (ex: peinture) réticulables via les systèmes photochimique et/ou thermique développé avec des aldéhydes ont été réalisées. Les aldéhydes sont des photoamorceurs efficaces sous irradiation UV-B. De nombreux aldéhydes, notamment les aromatiques, sont meilleurs sous air grâce au cycle de photo-oxydation. Les aldéhydes ont la capacité d'amorcer une polymérisation cationique. De nombreuses applications industrielles ont vu le jour grâce à la recherche réalisée sur les aldéhydes et le système d'amorçage photo/thermique<sup>22</sup>.

Ces monomères aldéhydes sont adaptés dans les réactions de polymérisation, le 4-hydroxyoxime benzaldéhyde se copolymérise avec le formaldéhyde. Ils produisent un copolymère thermiquement stables<sup>23</sup>.

L'hydroxyaldéhyde est un composé organique aromatique, constitué d'un cycle phénolique substitué par un groupement aldéhyde L' hydroxybenzaldéhyde existe sous la forme de trois isomères, en fonction de la position respective de ces groupes.

Il y a trois formes mésomères :

- Le 2-hydroxybenzaldéhyde
- le 3-hydroxybenzaldéhyde
- le 4-hydroxybenzaldéhyde



**Figure I 5 :** résine p-hydroxybenzaldéhyde/formol

Chaque isomère correspond à une position (2, 3 ou 4) du groupe hydroxyle par rapport au groupe aldéhyde (respectivement isomères ortho, méta et para). L'isomère *ortho* est connu sous le nom d'aldéhyde salicylique<sup>24</sup>.

Le p-hydroxybenzaldéhyde peut aussi se condenser avec le formaldéhyde en une structure polymérique représentée dans la figure I.5

**Introduction :**

Les infections causées par les 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. Les maladies infectieuses tuent plus de personnes dans le monde que n'importe quelle autre cause, elles sont déclenchées par des germes (bactéries, virus, champignons ...), qui se trouvent partout même dans l'eau.

Par ailleurs la présence des métaux lourds dans les écosystèmes aquatiques est devenue aussi un problème de plus en plus épuisant il faut en imputer la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes ainsi que l'absence de réglementations concernant l'environnement.

L'utilisation de puissants systèmes qui contribuent à atténuer, combattre et / ou d'éliminer ces pollutions ; signifie une amélioration de l'état de bien-être. En ce sens, les polymères en raison de leurs propriétés intrinsèques sont largement et efficacement employés dans plusieurs domaines spécialement dans le traitement des eaux<sup>25, 26</sup>.

**II-1-Polymères antimicrobiens:**

La pollution fécale des eaux favorise la présence de microorganismes incluant *Escherichia coli*. Ils peuvent survivre dans l'eau pendant une longue période, cette présence causes plusieurs maladies qui peuvent nuire la santé publique<sup>27</sup>.

Le développement de ce qu'on appelle les polymères antimicrobiens est destiné à la prévention de l'adhésion bactérienne dans les matériaux cliniques. Leurs effets antibactériens ont été évalués dans le domaine du traitement des eaux polluées car les agents antibactériens à bas poids moléculaires présentent l'inconvénient d'être toxiques<sup>28</sup>.

**II-1-1-Modes d'actions des agents microbiens :**

Il existe deux modes d'action antibactérienne :

- effet bactériostatique : les cellules bactériennes ne sont pas tuées mais la reproduction est inhibée, cette dernière reprend avec suppression de l'agent antibactérien.

- Effet bactéricide : cet effet est abouti lors de la réduction du nombre de cellules bactérienne.

Les matériaux polymères ont été exploités pour réduire l'adhésion bactérienne en diminuant le contact bactérie-polymère sans exercer un effet bactéricide sur le microorganisme. Toutefois, des polymères d'ammonium quaternaires, guanidines... tuent les bactéries par contact direct<sup>29</sup>.

### **II-1-2-Facteurs influant les effets antibactériens des polymères:**

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

- **Facteurs dépendants sur les caractéristiques chimiques des polymères :** la concentration, le haut poids moléculaire, la non volatilité, la structure tridimensionnelle, les groupements fonctionnels présents sur le squelette macromoléculaire sont les facteurs majeurs qui déterminent l'efficacité du polymères en vu d'élimination des bactéries.
- **Facteurs dépendants sur le microorganisme lui-même :** ces facteurs engendrent la sensibilité et la structure cellulaire des microorganismes ainsi que leurs concentrations dans le milieu de survie (eau)<sup>30</sup>.

### **II-1-3-Particularité d'un polymère antimicrobien :**

La caractéristique la plus importante qui différencie les polymères antibactériens des autres agents est leur haut poids moléculaire qui leur procure la propriété d'être non-volatile, chimiquement stable, non pollueur et bonne durabilité. D'une façon générale, les propriétés antibactériennes des sont basées sur la constitution chimiques et la dimensionnalité des polymères. Quelques polymères sont antimicrobiens par leurs groupements fonctionnels.

Les polymères peuvent être rendus antibactériens en introduisant des groupements fonctionnels connus par leur effet biocide ou en utilisant des monomères ayant cette dernière propriété tels que le phénol ou l'acide benzoïque<sup>31</sup>.

### **II-1-4-Interactions bactérie-polymère**

Les interactions entre bactérie et polymère peuvent être décrites par des forces fondamentales comme les interactions de Van der Waal et les interactions de type



électrostatiques car la bactérie est chargée négativement à sur sa surface (membrane extérieure) ainsi que les forces des liaisons hydrogènes.

## **II-2-Mécanisme d'action des polymères :**

Le mécanisme d'action des polymères est aspécifique et inclus les bactéries à gram négatif et à gram positif, en contact le polymère antibactérien détruit la membrane extérieure de la bactérie par suite relâchement des constituants intracellulaires.

Au mécanisme de complexations est proposé pour les polymères comportant de l'argent par exemple sur leurs structures avec l'ADN et empêche le processus de transport des aliments vers la cellule bactérienne<sup>32, 33</sup>.

### **II-2-1-Polymères bioactifs:**

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.

Les interactions entre la bactérie et les matériaux solides sont influencées par les phospholipides de la membrane cellulaire de la bactérie, ainsi les protéines incluses dans la membrane conditionnent un certain nombre de réactions enzymatiques. Elles sont soit récepteur soit responsables de la formation de liaisons covalentes avec des particules étrangères à l'organisme<sup>34</sup>.

La répartition asymétrique des charges à la surface de la membrane bactérienne favorise certains sites d'adhésion bactérienne. Les polysaccharidiques contribuent à l'adhésion des bactéries à la surface des supports<sup>35</sup>. La sécrétion de protéines par la membrane contribue aussi à l'adhésion des bactéries aux surfaces, ces structures extracellulaires possèdent des propriétés adhésives, cette propriété est constatée lors de l'infection d'une cellule bactérienne par certains types de bactériophages par exemple<sup>36</sup>.

### **II-3-Application du procédé des résines échangeuses d'ions dans le traitement des eaux :**

#### **II-3-1-Métaux lourds**

Les métaux lourds sont des métaux formant des précipités insolubles avec les sulfures. D'autres définitions existent : métaux dont la masse est supérieure à 6g/ml, métal dont le numéro atomique est supérieur à 20.

Les métaux lourds sont réputés toxiques, alors que certains sont des oligo-éléments (Cu, Zn, Fe). C'est pourquoi le terme de métal lourd est souvent appliqué à tort à des éléments en raison de leurs toxicité de plus, certains éléments sont déclarés métaux lourds alors qu'ils sont des métalloïdes (Se et As) ou qu'ils ne sont pas lourds (Be, Al). De fait, il est préférable de les appeler les éléments-traces<sup>37</sup>.

#### **II-3-2-Sources des métaux lourds**

La présence des métaux lourds dans l'environnement est la cause d'une grande inquiétude car ce sont des substances qui posent des problèmes de toxicité aigue à long-terme spécialement le plomb.

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de ressources anthropogènes. Leur accès peut être le résultat soit de déversement effectué directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêt. Le mercure par exemple provient du dégazage des terres et des océans. Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement.

Les sources anthropogènes sont :

- Effluents d'extraction minières
- Effluents industriels
- Effluents domestiques et ruissellement orageux urbain
- Lessivage de métaux (décharges d'ordures ménagère et de résidus solides)

➤ Activités pétrochimiques...

Dans quelques pays africains, les activités minières sont à l'origine d'important apports de métaux lourds dans l'environnement citons par exemple le mercure en Algérie l'arsenic en Namibie et en Afrique du sud le cuivre en Zambie et l'étain au Nigéria et au zaïre<sup>38</sup>.

Dans ce chapitre on va s'intéresser à l'élément argent symbolisé par Ag.

L'argent est un des métaux qu'on nomme parfaits, à cause de la propriété qu'il a de ne point s'altérer ni dans le feu, ni à l'air, ni par la lumière, ni dans l'eau, il est d'un blanc brillant éclatant et lorsqu'il est parfaitement pur li n'a ni odeur ni saveur sensible<sup>39,40</sup>.

C'est un métal de transition. De tous les éléments, l'argent est le meilleur conducteur électrique à température ambiante<sup>41</sup>.

Les ions de métaux lourds comme le mercure, l'argent, l'arsenic, le zinc et le cuivre ont été utilisés pendant de nombreuses années comme germicides. Plus récemment on leur a substitué d'autres germicides moins toxiques et plus efficaces (beaucoup de métaux lourds sont bactériostatiques que bactéricides). Il y a quelques exceptions. On instille souvent une solution de nitrate d'argent à 1% dans les yeux des nouveau-nés pour éviter l'ophtalmie purulente.

À concentration élevée, tous les éléments trace présentent une toxicité plus ou moins forte qui dépend des conditions ambiante. En effet c'est sous forme dissoute que ces éléments manifestent leurs toxicités, alors que leur solubilité dépend de plusieurs facteurs environnement tels le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la présence d'anions...<sup>42</sup>.

### **II-3-3-Toxicité des métaux lourds**

La toxicité relative des métaux n'est pas identique pour tous les systèmes biologiques. Ainsi, une classification des éléments de nature métallique proposée par Wood [16] en fonction de leur toxicité :

- toxicité courants : As, **Ag**, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Se, Sn,
- toxicité rares Ba, Ga, Hf, Ir, La, Nb, Os, Re, Rh, Ru, Ta, Ti, Zr
- non toxiques : Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, Rb, Si, Sr,

Les métaux considérés comme toxiques présentent des caractères en commun les rendant dangereux pour les systèmes vivants :

- La non dégradabilité au cours du temps,
- Leur toxicité à faibles concentrations,
- L'accumulation au cours des transferts de matière le long de la chaîne trophique<sup>43, 44</sup>.

#### **I-3-4-Impact sur la santé**

Les métaux peuvent être intégrés biologiquement par plusieurs voies d'exposition, chaîne alimentaire, inhalation, contact cutané, ou muqueux, ingestion.

Une fois dans l'organisme, les métaux réagiront avec les milieux biologiques pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques, à l'origine de symptômes plus ou moins spécifiques. La multiplication des spéciations (forme physique, alliages, nanoparticules, complexes métallo-biologiques et leurs combinaisons rend l'éventail de symptomatologie très étendue.

La dispersion vaste des métaux aussi bien dans l'air que dans l'eau ou la nourriture entraîne la contamination de nombreuses populations.

Sur le court terme (toxicité aigue), les effets toxiques des métaux lourds diffèrent selon le type de contact, le composé et la concentration. Certains métaux ont un organe cible (le mercure attaque le système nerveux, et le cobalt cible le système respiratoire), d'autres ont une activité plus variée.

Le potentiel agressif long terme est important. L'effet biologique peut être retardé jusqu'à 30 ans sur une personne, cette agressivité est abordée selon deux angles :

- **L'impact individuel** : les métaux peuvent être responsables de pathologies chroniques et se révéler cancérogène, ils peuvent aussi causer l'hypofertilité, avortements et malformations embryonnaires.
- **L'impact sur l'espèce** : les effets à long terme sur les descendants ou sur des ensembles de population sont tardivement appréciables. Si la génotoxicité s'exprime sur les cellules germinales, le produit peut atteindre le capital génétique sur l'enfant à naître.

#### **II-3-5-Ecotoxicité de l'argent**

Les propriétés antibactériennes de l'argent (Ag) sont connues depuis très longtemps: il fut ainsi utilisé comme antibiotique dès le XIX<sup>ème</sup> siècle et nos ancêtres découvrirent très tôt que l'eau restait potable plus longtemps si elle était conservée dans des récipients en argent.

L'utilisation de l'argent comme antiseptique repose sur sa toxicité générale vis-à-vis des bactéries et assez faible vis-à-vis de l'homme. Mais l'argent est aussi un métal très toxique pour de nombreux organismes aquatiques. Persistant, il peut s'accumuler dans les sédiments et les organismes lorsque ses concentrations dans l'eau sont trop élevées. Comme pour d'autres métaux, la toxicité de l'argent dépend de la biodisponibilité de ses ions ( $\text{Ag}^+$ ) qui est elle-même influencée par la composition chimique de l'eau ou du milieu de culture. La présence d'agents complexant peut donc réduire cette toxicité en immobilisant les ions  $\text{Ag}^+$ . D'un autre côté, le potentiel toxique de l'argent est justement lié à sa forte affinité pour les groupements sulfhydryle, amine et phosphate qui conduit dans les organismes à la formation de complexes avec diverses biomolécules<sup>45</sup>.

### **II-3-6-Mécanisme de toxicité des métaux lourds**

Le mécanisme de toxicité des métaux lourds correspond souvent à leur combinaison avec des groupes spécifiques de macromolécules. Les métaux comme l'arsenic réagissent avec les groupes oxygène/souffre de macromolécules par exemple les enzymes pour former des complexes métalliques<sup>46</sup>

La toxicité d'un métal résulte d'une interaction avec la biomolécule essentielle. Le métal peut bloquer des groupements de la molécule, déplacer des minéraux de leurs sites ou de modifier l'activité biologique des molécules.

### **II-4-Résines échangeuses d'ions :**

L'élimination de traces de métaux toxiques est devenue une importance primordiale pour la préservation de l'environnement ainsi que le développement de procédures analytiques fiables qui peuvent être appliquées pour la déqualification et la détermination de ces métaux à basses concentrations.

L'échange ionique a été utilisé depuis plusieurs années dans diverses applications telles que l'adoucissement et la désionisation des eaux, l'extraction de l'uranium, l'isolation et la purification des antibiotiques, en hydrométallurgie pour la séparation la purification des eaux usées et contrôle de pollution.

Résines échangeuses d'ions :

Des intérêts considérables ont développés dans le domaine de synthèse de résines échangeuses d'ions ayant des propriétés sélectives et contenant des groupes fonctionnels bien déterminés. Des résines à base de styrène et acide maléique ont été rapportées pour leurs haute capacité de fixer des ions métalliques tels que Cr, Fe, Ni, Cu, and Pb (Patel et al. 2008).

Des polymères acides comme le poly (acide méthacrylique) et le poly (acide acrylique) ont la tendance d'éliminer les cations  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et les  $Cr^{3+}$  à différents pH et différents rapports molaires polymère /métal. Le terpolymère acide salysilique-mélatamine avec le formaldéhyde possède une grande sélectivité pour les ions  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  que pour les cations  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et le  $Pb^{2+}$ . Les résines synthétisées par polycondensation du phénol ou des acides hydroxybenzoïques avec le formaldéhyde ont été aussi restituées. Polymères des dérivés phénoliques tels que hydroxybenzaldéhydes présentent une meilleure chélation avec les ions  $Cu(II)$  amenant à sa séparation d'un mélange d'ions  $Cu(II)$  et  $Ni(II)$  (Gurnule et al 2003)<sup>47</sup>.

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel est fixé un très grand nombre de groupements actifs ionisables ; ces groupements portant des charges électriques, retiennent à leur voisinage, par attraction électrostatique, les ions de charges antagonistes qui sont susceptibles d'être échangés. On distingue les résines cationiques et les résines anioniques<sup>48</sup>.

Le tableau II.1 rapporte les résines échangeuses d'ions commercialement disponibles.

Groupement fonctionnel	Matrice polymérique
$-C_6H_4SO_3H$	Polystyrène
$-CH_2SO_3H$	Phénolique
$-COOH$	Méthacrylique
$-OP(O)(OH)_2$	Polystyrène
$-COOH$	Acrylique
$-N(CH_3)_3 Cl$	Polystyrène
$-NR_2, -NHR, -NH_2$	Polystyrène
$-NR_3, -NHR, -NH_2$	Polystyrène
$-NR_2, -N^+R_3$	Epoxy-amine

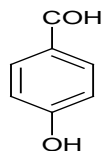
## Introduction

Les phénoliques montrent une très bonne tenue en température de déflexion située aux alentours de 180°C. Elles ne se décomposent que vers 300°C. Par contre elles ne résistent pas aux acides oxydants, tels que l'acide nitrique<sup>49</sup>. Leur comportement sous irradiation a été étudié par WILSKI dans le cadre d'une étude à long terme<sup>50</sup>.

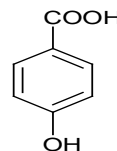
Ce chapitre est consacré à la :

- Synthèses des différentes résines ayant des fonctions aldéhyde et acide carboxylique.
- Caractérisations des résines préparées
- Etude de l'activité antibactérienne et de la fixation des ions  $\text{Ag}^+$  par ces résines.

Ces copolymères sont synthétisés par condensation des monomères suivants avec le formaldéhyde:



p-hydroxybenzaldehyde



acide p-hydroxybenzoïque

## I-Synthèse et caractérisation des résines p- hydroxybenzaldéhyde formaldéhyde et acide p- hydroxybenzoïque/ formaldéhyde

### I-1 Produit

- Acide p-hydroxybenzoïque ;
- Formaldéhyde (36%) ;
- Ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$  34%) ;
- P-HydroxyBenaldéhyde ;
- Eau distillée ;
- Diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les produits précédemment cités sont utilisés sans aucune purification préalable.

**I.2. Matériels utilisés :**

- Ballon tricol
- Réfrigérant
- ampoule à addition
- plaque chauffante+agitateur
- thermomètre
- barreaux magnétiques, burette.

**I.1.3. Synthèse de la résine p-HydroxyBenaldéhyde /Formaldéhyde (PHBF)**

Dans un montage à reflux, 0.05 mole de p-hydroxybenaldéhyde et 0,075mole de formaldéhyde diluée dans 10ml d'eau distillée sont introduits dans un ballon tricol en présence de 3,5g de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Le mélange est chauffé à environ  $90^\circ\text{C}$  pendant 3h sous agitation ; au cours du temps la solution devient limpide.

Après refroidissement, on remarque l'apparition de deux phases la phase organique est alors lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis est purifiée par précipitation dans l'eau distillée après solubilisation dans le DMSO. Le produit résultant de couleur marron et d'aspect visqueux est séché à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ , broyé et tamisé.

**I.1.4 Synthèse de la résine acide p-HydroxyBenzoïque/Formaldéhyde (APHB)**

0.05moles de PHBA est ajoutée à 0.075 moles de formaldéhyde diluée dans 10ml d'eau distillée. Le mélange est chauffé à reflux à  $90^\circ\text{C}$  pendant 3h. On obtient un précipité jaune clair visqueux.

Le précipité **APHB** est lavé plusieurs fois avec de l'eau froide.

Le produit est ensuite mis en solution dans le DMSO. Le produit en solution est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une burette sur le précipitant (eau) jusqu'à apparition d'un solide. On récupère le précipité par décantation. Le cycle dissolution-précipitation est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère pur. La résine est séchée à l'étuve, broyée et tamisée.

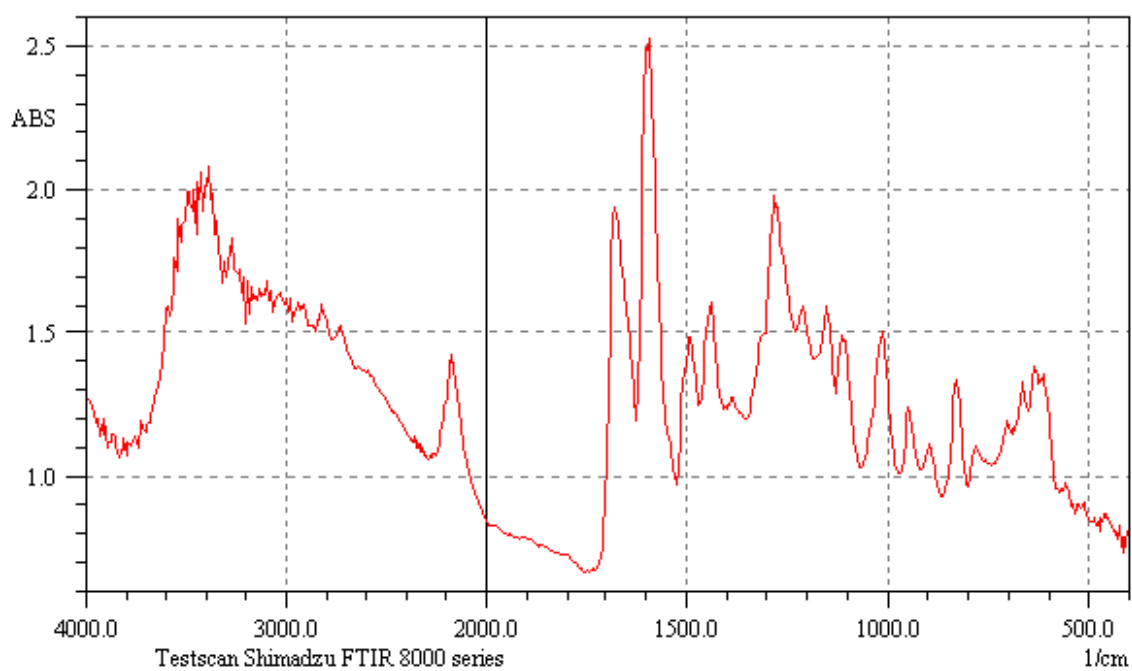


## II. Caractérisation chimique et physique

### II.1. Caractérisation par IR

#### II.1.1. caractérisation de PHBF par IR

La figure III.1 représente le spectre IR de PHBF réalisé sur un appareil FTIR MATTAN GN62 (IR liquide dans le DMSO) au laboratoire de physique à l'université IBN Khaldoun –Tiaret.



**Figure III.1.** Spectre IR de la résine PHBF

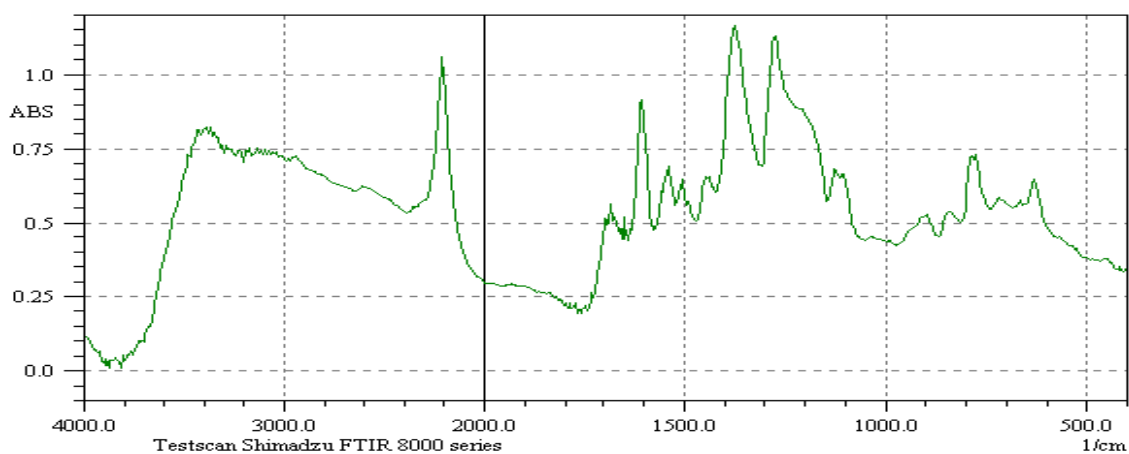
Les différentes bandes d'absorption de la résine PHBF sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : caractéristiques bandes d'absorption de PHBF

Groupement	liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration	Intensité de la bande
Alcools primaire	O-H	3500	Elongation	Forte et large
Aromatique	C-H	3100	Elongation	Faible
Alcools primaire	C-O	1080-1090	Elongation	Faible
Cycle aromatique	C-H	600-900	Déformation	Faible
Aldéhyde aromatique	C=O	1750	Elongation	Forte
Aldéhyde aromatique	C-H	2650	Elongation	
CH <sub>2</sub> aliphatique	C-H	2900	Elongation	Faible
Cycle aromatique	C-H	2080	Déformation	Faible

### II.1.2. caractérisation de APHBF par IR

Les différentes bandes d'absorption caractéristiques du spectre IR de APHBF indiqué dans la figure III.2 sont regroupées dans le tableau III.2.

**Figure III.2.** Spectre IR de la résine APHBF

**Tableau III.2.** Assignements des bandes IR du APHBF.

Groupement	liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration	Intensité de la bande
Alcools primaire	O-H	3500	Elongation	Forte et large
Alcools primaire	C-O	1080-1090	Elongation	Faible
Cycle aromatique	C-H	600-900	Déformation	Faible
Acide	<b>C=O</b>	<b>1750</b>	Elongation	Forte
acide aromatique	<b>O-H</b>	<b>3450</b>	Elongation	Forte
CH <sub>2</sub> aliphatique	C-H	2900	Elongation	Faible
Aromatique	C=C	Vers 1600	Elongation	Forte
Aromatique	C-H	Vers 2000	Déformation harmoniques	Moyenne
Acide	<b>C-O</b>	<b>1200</b>	Elongation	Forte
Cycle aromatique	C-H	2080	Déformation	Faible

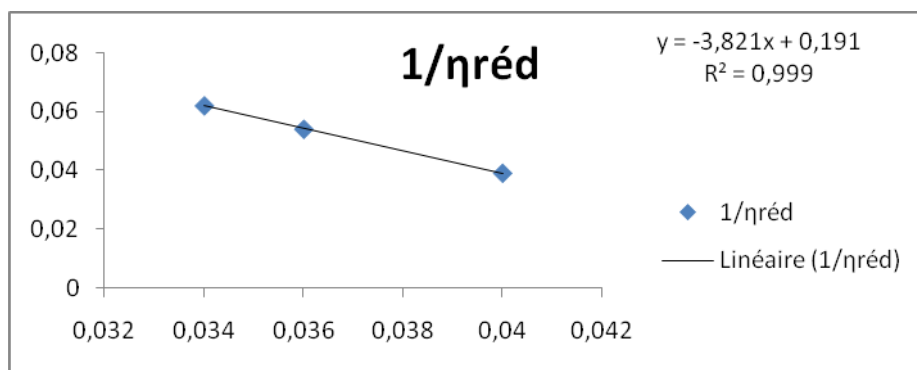
**La Variation Spécifique de APHBF**

La viscosité spécifique est calculée par la relation  $\eta_{sp}=t-t_0/t_0$  pour diverses concentrations du polymère et la viscosité réduite est définie par  $\frac{\eta_{spe}}{C}$ . Les résultats sont récapitulés dans le tableau III.3 avec t est le temps d'écoulement des solutions de polymères.

**Tableau III.3 :** résultats de calculs des différentes viscosités de APHBF

C <sub>polymère</sub> (g/ml)	<b>0.0016</b>	<b>0.00133</b>	<b>0.00114</b>
C <sup>1/2</sup>	0.04	0.036	<b>0.034</b>
t (s)	1726.16	1698.69	<b>1688.34</b>
$\eta_{spe}$	0.0412	0.0247	<b>0.0184</b>
$\eta_{red}$ (ml/g)	25.75	18.57	<b>16.14</b>
$\eta_{red}^{-1}$ (ml/	0.039	0.054	0.062

Selon FUOSS et STRAUSS la viscosité intrinsèque du polymère peut être déduite à partir de la relation  $\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}}$ , donc mathématiquement on peut la déterminer à partir du traçage de la courbe  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  (voir figure III.3).



**Figure III.3 :** Variation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère APHBF.

**Viscosité intrinsèque :** il s'agit de la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro.

D'après l'équation du graphe quand  $C \rightarrow 0$   $\eta_{int} = 5.24 \text{ ml/g}$ .

## II.2. Détermination de la viscosité intrinsèque de PHBF:

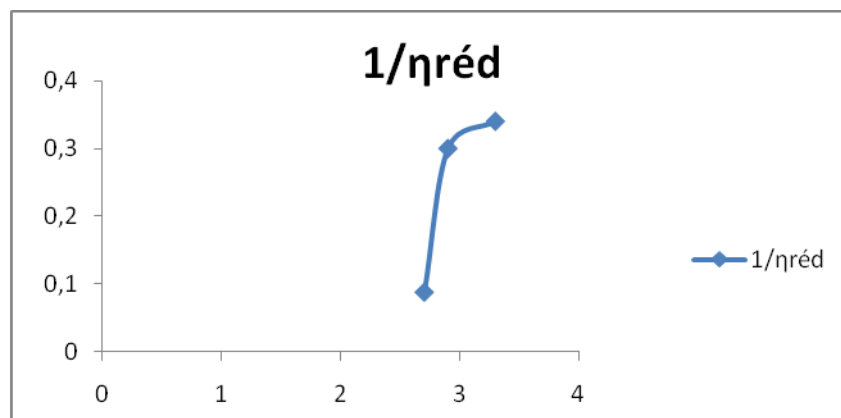
En suivant les mêmes étapes on peut tirer la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine p-hydroxybenzaldéhyde/formaldéhyde (PHBF).

Les différentes valeurs de la viscosité spécifique et de la viscosité réduite sont rassemblées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : résultats de calculs des différentes viscosités de PHBF

$C_{\text{polymère}}$ ( $10^{-4}$ g/ml)	4	3.3	2.9	2.3
$C^{1/2}$	0.02	0.018	0.017	<b>0.016</b>
$T$ (s)	1651.03	1659.36	1674.16	1668.08
$\eta_{\text{spe}}$	-0.004	0.00096	0.00098	0.0062
$\eta_{\text{red}}$ (ml/g)	-10	2.9	3.31	11.3
$\eta_{\text{red}}^{-1}$ (ml/	-0.1	0.34	0.3	0.088

Le tracé de la courbe  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère PHBF donne l'allure montrée dans la figure III.4



**Figure III.4** : Représentation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère PHBF.

De la courbe, on peut tirer par extrapolation à concentration nulle, la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine HBF  $\eta_{\text{intr}} = 1.15$  ml/g

On remarque que la viscosité des deux polymères est faible

**Conclusion**

Dans cette partie du travail nous avons abordé la synthèse des résines AHBF et HBPF mais également leur caractérisation par les différentes techniques d'analyse.

La seule technique spectroscopique disponible, confirme au moins l'existence de la fonction acide pour la résine acide p-hydroxybenzoïque/formaldéhyde et de la fonction aldéhyde dans la structure de la résine p-hydroxybenzaldéhyde.

#### IV. Fixation des cations $\text{Ag}^+$ par les résines p-hydroxybenzaldéhyde formaldéhyde et acide p-hydroxybenzoïque/formaldéhyde.

##### Matériel utilisé :

- Erlenmeyers ;
- Burette ;
- Entonnoir ;
- Papier filtre ;
- Barreau magnétique.

##### Produits utilisés

Solution de  $\text{AgNO}_3$   $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$  ;

$\text{HCl}$  (0.1M) ;

Solution de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $c = 0.1 \text{ mol/l}$ )

Résines APHBF et PHBF

##### Mode opératoire

L'étude de la fixation des ions  $\text{Ag}^+$  a été réalisée en suivant le protocole décrit en dessous :

0.1g de la résine APHBF et 0.05g de la résine PHBF sont mises séparément dans un erlenmeyer contenant une solution de l'électrolyte  $\text{AgNO}_3$  de concentration égale à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$  sous agitation tout en variant le temps d'agitation (voir tableau) puis la solution est filtrée sous vide. Le filtrat est destiné au dosage pour évaluer la concentration des ions d' $\text{Ag}^+$  non fixés par deux méthodes.

##### IV.1. dosage par précipitation de $\text{AgCl}$ .

Le **nitrate d'argent** a pour formule brute :  $\text{AgNO}_3$  son équation de dissolution dans l'eau est :  $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ .

Les ions  $\text{Ag}^+$  sont dosés par la méthode de Mohr. Quelques gouttes de solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sont ajoutées au filtrat puis on accède au dosage par  $\text{HCl}$  l'arrêt du dosage est marqué par le virement de la couleur de la solution du jaune au blanc et l'apparition d'un précipité blanc. Le volume de  $\text{HCl}$  est noté (voir tableau I). Le précipité est filtré, séché et

pesé. Les résultats de dosage des filtrats obtenus à différents temps sont rassemblés dans les tableaux IV-1 et IV-2 pour les résines APHBF et PHBF successivement.

#### IV.2. dosage par photométrie UV-Vis :

Cette méthode est adoptée dans notre cas pour la détermination qualitative de la fixation des ions  $\text{Ag}^+$ . Les courbes d'étalonnages ont été effectuées au laboratoire de physique. Faculté des sciences et de la technologie et des sciences de la matière de l'université de Tiaret par un appareil UV-Vis de type SP-3000 .

#### IV.3.Résultats et discussion

##### IV.3.1. Résultats de la fixation de l'argent sur la résine APHBF

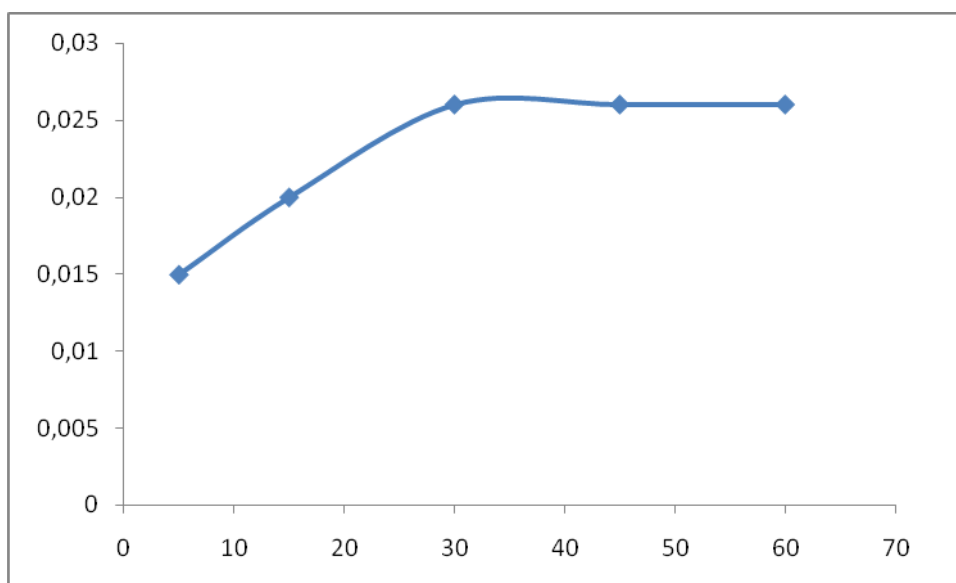
Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau IV-1 et la courbe cinétique correspondante représente la concentration en  $\text{Ag}^+$  en fonction du temps exprimé en mn est tracée sur la figure IV-1.

**Tableau IV-1** : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de l'argent sur la résine APHBF

C $\text{Ag}^+$ (mol/l)	$2.10^{-3}$				
Masse de la résine APHBF(g)	0.1				
Volume de la solution de $\text{Ag}^+$ (ml)	13				
Temps de contact (mn)	5	15	30	45	60
V (HCl) (ml)	2	1.4	3.5	3.5	3.5
masse du précipité	0.014	0.01	0.042	0.014	0.006
Concentration des ions $\text{Ag}^+$ (mol/ml) après dosage	0.015	0.01	0.026	0.026	0.026

On remarque d'après le tableau que la masse du précipité a diminué significativement à la trentième minute.

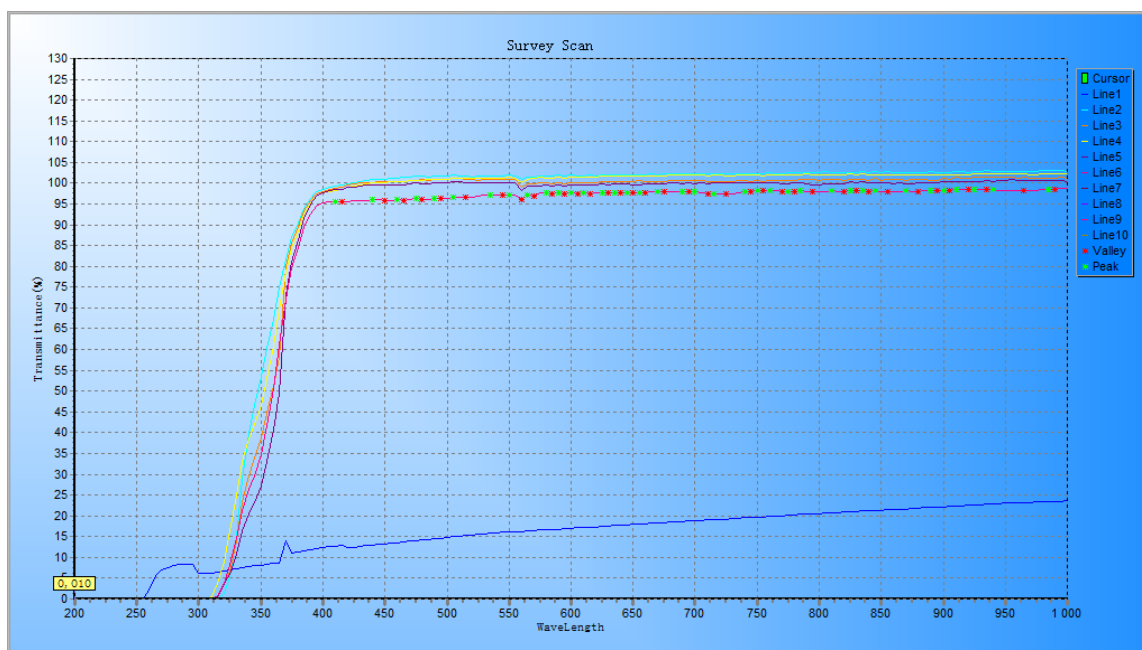




**Figure IV-1 :** Cinétique de fixation de l'argent sur la résine APHBF en fonction du temps

La diminution de la concentration initiale des ions  $\text{Ag}^+$  est confirmée qualitativement par le spectre UV-Vis exposé dans la figure IV-1.

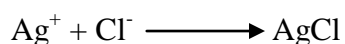
**Figure IV-1 :** spectre UV-Vis d'absorption des ions  $\text{Ag}^+$  sur APHBF



D'après le spectre on remarque la disparition de la bande située à environ 325 nm et Apparition d'une autre qui est très faible vers 600nm.

### IV.3.2. Discussion des résultats

Par dosage de précipitation il se forme le complexe AgCl d'après la réaction



L'adsorption observée est due à la présence des charges anioniques sur la surface de la résine APHBF, en effet la surface de cette dernière est constituée de groupements fonctionnels acides  $-\text{COOH}$ , qui peuvent céder leurs protons pour fixer les ions métalliques par ce qu'on appelle l'échange ionique.

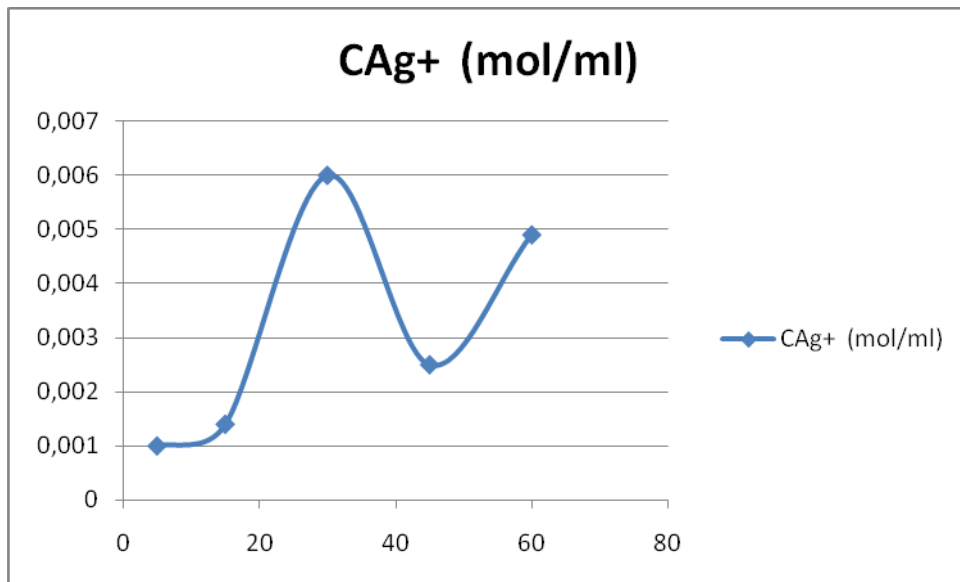
Le phénomène de fixation est mis en évidence, par spectroscopie UV-Vis. L'agent effectue une transition  $5s \rightarrow 4d$

Le pourcentage total de fixation est de 56%.

### IV.3.1. Résultats de la fixation de l'argent sur la résine PHBF

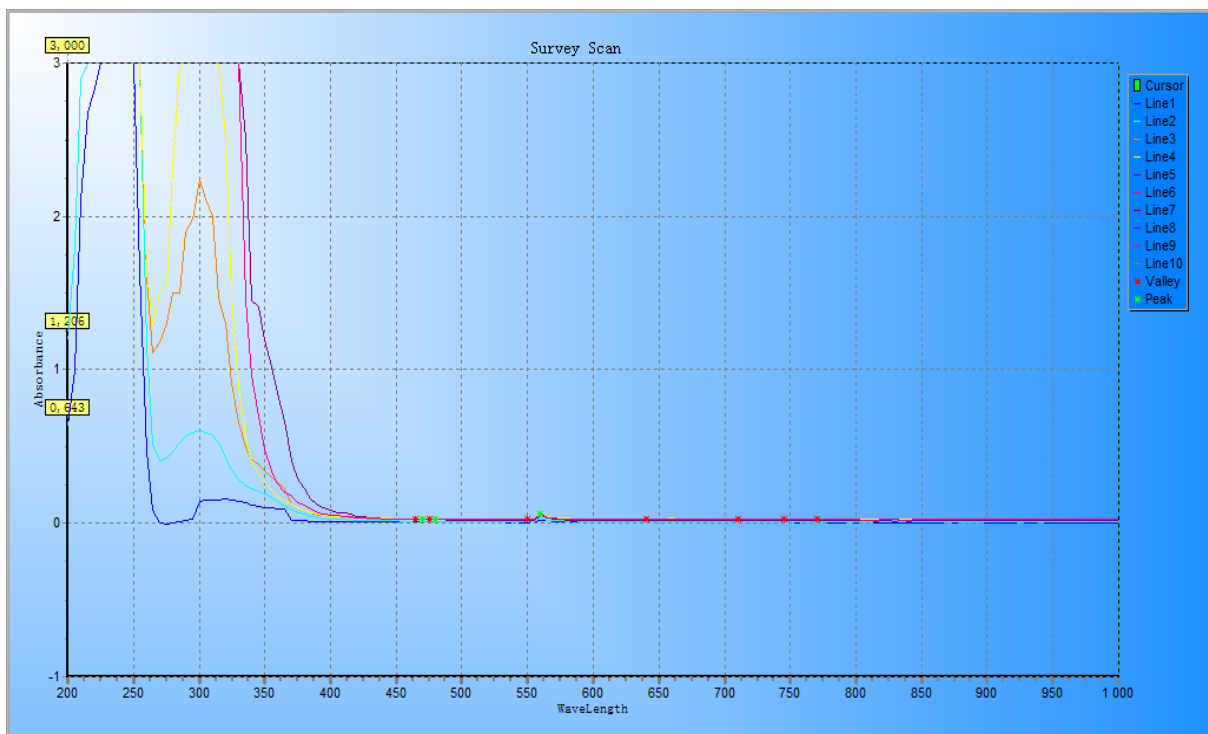
**Tableau IV-2** : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de l'argent sur la résine APHBF

C $\text{Ag}^+$ (mol/l)	2.10 <sup>-3</sup>				
Masse de la résine PHBF(g)	0.05				
Volume de la solution (ml)	16				
Temps de contact (mn)	5	15	30	45	60
V (HCl) (ml)	2	1.4	3.5	3.5	3.5
masse du précipité	0.014	0.01	0.042	0.014	0.006
Concentration des ions $\text{Ag}^+$ (mol/ml) après dosage	0.0093	0.0075	0.0056	0.02	0.02



**Figure IV-2 :** Cinétique de fixation de l'argent sur la résine PHBF en fonction de la masse en précipité

**Figure IV-2 :** spectre UV-Vis d'absorption des ions Ag<sup>+</sup> sur PHBF



Les résultats de l'étude cinétique de la fixation des ions  $\text{Ag}^+$  par la résine PHBF montre une diminution maximale de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  à 30 minutes. De même par dosage photométrique le spectre UV-Vis représenté dans la figure IV-2 Confirme l'existence d'une certaine diminution de la concentration en  $\text{Ag}^+$  par rapport à la concentration initiale.

Il existe un autre facteur qui a influencé la capacité d'échange ionique est le faible poids moléculaire.

#### **IV.3.2. Discussion des résultats**

L'adsorption observée est due à la présence des charges anioniques sur la surface de la résine PHBF. Cette résine est constituée de groupements fonctionnels aldéhydes  $-\text{COH}$ , qui peuvent céder leurs protons pour fixer les ions métalliques par échange ionique.

Le phénomène de fixation est mis en évidence, par spectroscopie UV-Vis. Le pourcentage total de fixation est de 15.5%.

#### **Conclusion**

Nous constatons que la résine APHBF présente des propriétés d'échange ionique meilleure à celle de la résine PHBF en vue d'élimination des cations  $\text{Ag}^+$  avec un taux d'adsorption de 56% par rapport à un pourcentage de 15.5 % fixé par PHBF.

La formation de liaisons entre le métal et les résines PHBF et APHBF ont été assurées par la présence de sites actifs (groupement carboxylates  $-\text{COOH}$  et aldéhyde  $\text{COH}$ ).

D'après les cinétiques de fixation la quantité maximale a été observée à  $t = 30$  min

## Conclusion générale

Pour obtenir un nouveau matériau destiné à la dépollution des eaux contaminées par les microorganismes pathogènes et les éléments-traces nous avons synthétisé les résines p-hydroxybenzaldéhyde / formaldéhyde (PHBF) et acide p-hydroxybenzoïque / formaldéhyde (APHBF) à partir d'une réaction de polycondensation en milieu basique.

L'analyse spectroscopique (IR) remporté confirme principalement l'existence des groupements fonctionnels carboxyliques et aldéhydes sur la structure de APHBF et PHBF respectivement.

La détermination de la viscosité intrinsèque des résines synthétisées nous indique que les deux résines ont des viscosités faibles, donc elles possèdent de faibles masses moléculaires.

Les résines synthétisées sont destinées à une étude cinétique de la fixation des cations  $\text{Ag}^+$ . Elle a été évaluée par méthode de dosage par précipitation et par dosage photométrique (UV-Vis). L'étude réalisée expérimentalement a permis de calibrer des cinétiques de fixation d' $\text{Ag}^+$  sur la résine APHBF et PHBF. Cette fixation est maximale au bout de 30 minutes pour les deux polymères avec un pourcentage de 56% pour APHBF et de 15.5% pour PHBF.

On peut conclure que l'utilisation des résines comportant des fonctions acides carboxyliques est mieux adaptée dans le domaine de traitement des eaux par échange ionique. Cependant ce phénomène est influencé par le facteur poids moléculaire du polymère. Un polymère ayant un haut poids moléculaire comporte plus de sites actifs.

## Références

[1] Brigitte Genin, Christian Chauvin, Françoise Ménard, Cours d'eau et indices biologiques:

Pollution, méthodes, IBGN, Educagri Editions, 2003

[2] Jeanne Mager Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 2

International Labour Organization, 2000-53.18

[3] P.L. Nayaka and S.Lanka, Laboratory of polymer and fiber department of chemistry

Ravenshaw College.

[4] Encyclopedia of polymer science and engineering (EPSE) ;7,2<sup>e</sup> éd. New York, John Wiley

et sons, inc. (1987).

[5] Lucas F. Ferreira, Formation of novel polymeric films derived from 4-hydroxybenzoic

acide, Materials Chemistry and Physics, Volume 129, Issues 1–2, 15 September 2011,

Pages 46–52

[6] F. Rodriguez, Principles of polymer systems, 2<sup>nd</sup> Ed, McGraw Hill York, 1982 .P. 138

[7] H. STAUDINGER .Ber .53 .1073 .(1920) (b) H. STAUDINGER et J. Frisch ,helve,

chem. Acta 5, 785. (1922)

[8] Lucas F. Ferreira, Formation of novel polymeric films derived from 4-hydroxybenzoic

acid, Materials Chemistry and Physics, Volume 129, Issues 1–2, 15 September 2011, Pages

46–52

[9] F. Rodriguez . Principles of polymer systems , 2<sup>nd</sup> ed ,McGraw Hill York, 1982 .P. 138

[10] **P. Sigwalt** ; Chimie macromoléculaire-Macromolécules synthétiques ; Paris 1967 p.

179

[11] Guide to plastics, by the editor of modern plastics Encyclopaedia, Mc Graw-Hill Inc,

New- York, 1976

- [12] Sigwalt ; Chimie macromoléculaire-Macromoléculaires synthétiques ; Paris 1967-p. 179
- [13] Jean-marie Lehn ; Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, paris, 2002  
p.553-554
- [14] Raoul Calvet, Le sol: propriétés et fonctions, Volume 2, France Agricole Editions,  
2003– page53
- [15] Chevalier Michel ,Monographies. Phénoplastes ou phénols-formols : Monographs.  
Phenoplast or phenol-formaldehyde resins, Techniques de l'ingénieur. Plastiques et  
composites, 1991, vol. 3, n°A3435, pp. A3435.1-A3435.22
- [16] Michel Fontanille, chimie et physico-chimie des polymères, Yves Gnanou – 2010.
- [17] Reinhard Brückner, Mécanismes réactionnels en chimie organique: Méthodes  
synthétiques, stéréochimie et réactions modernes, De Boeck Supérieur, 1999 page 255.
- [18] Mart, H. Yürük, M. Şaçak, V. Muradoğlu, A.R. Vilayetoğlu, The synthesis,  
characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde, Polymer  
Degradation and Stability, Volume 83, Issue 3, March 2004, Pages 395–398.
- [19] Centre national de la recherche scientifique (France). Centre de documentation, Bulletin  
signalétique: Polymères, chimie et technologie, Volume 35, Numéros 8220 à 14967,  
Centre national de la recherche scientifique, Centre de documentation. 1974
- [20] CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification, Third Edition, 1984,  
ISBN 0-8493-0303-6.
- [21] George G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, 2004-page 159.
- [22] Adrien Criqui ; sous la direction de Xavier Allonas Etude de nouveaux systèmes  
amorçeurs photo/thermiques à base d'Aldéhydes pour la polymérisation sous air,  
Thèse de doctorat : Physique-Chimie : Mulhouse : 2010.
- [23] Narendra P. S. Chauhan, Rakshit Ameta a, Rameshwar Ameta b and Suresh C. Ameta.

Synthesis and Characterization of p-Hydroxybenzaldehyde Oxime based Terpolymers and their Biological Activities, *Malaysian Polymer Journal*, Vol. 5, No. 2, p 162-180, 2010.

[24] René Milcent, Chimie organique: Stéréochimie, entités réactives et réactions L'Editeur : EDP Sciences, 2007

[25] Alexandra Muñoz-Bonilla, Marta Fernández-García, Polymeric materials with antimicrobial activity, *Progress in Polymer Science*, Volume 37, Issue 2, February 2012

[26] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain.

[27] William A. Jury, Henry J. Vaux Jr, The Emerging Global Water Crisis: Managing Scarcity and Conflict Between Water Users, *Adv. Agron.* 95(2007) 1-76.

[28] A.P. Annachhatre, S.H. Gheewala, Biodegradation of chlorinated phenolic compounds, *Biotechnol. Adv.* 14 (1996) 35-56.

[29] Mirren Charnley, Marcus Textor, Canet Acikgoz, Designed polymer structures with antifouling-antimicrobial properties, *Reactive & Functional Polymers* 71 (2011) 329-334.

[30] Johannes Karl Fink, A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers, John Wiley and Sons, New Jersey, 2009, pp. 59-70.

[31] Sophie Duquesne, Carole Magniez, Giovanni Camino, Multifunctional barriers for flexible structure: textile, leather, and paper, Springer, New York, 2007.

[32] Liying Qian, Yong Guan, Beihai He, Huining Xiao, Modified guanidine polymers: Synthesis and antimicrobial mechanism revealed by AFM, *Polymer* 49 (2008) 2471-2475.



- [33] J.L. Clement and P.S. Jarrett, Antibacterial silver, *Met-based Drugs*, **1** (1994) 467–482.
- [34] Luciano Fonzi et al., anatomie microscopique de la dent et du parodonte, corrélation anatomo-clinique, texte de l'Atlas, PICCIN 1994-page 158
- [35] Dominique Peyramond, André Boibieu, les infarctions oséo-articulaires, John Libbey Eurotext, 2000- pages 11,12,26
- [36] Daniel Perrin, biologie appliquée à la chirurgie bucco dentaire, Elsevier Masson, 2005
- [37] Anne Tremel-Schaub, Isabelle Feix, Contamination des sols: Transferts des sols vers les plantes L'Editeur : EDP Sciences, 2005-page 10
- [38] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain, Comité des pêches continentales pour l'Afrique Food & Agriculture Org, 1994 pages 36, 37, 38.
- [39] Denis Diderot, Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences des arts et des métiers, Volume 20, Sociétés Typographiques, 1780 page 476.
- [40] Simon Morelot, Cours élémentaire théorique et pratique de Pharmacie-chimique, ou manuel du pharmacien-chimiste: contenant la définition des diverses opérations, Poignée, 1803 -page 332
- [41] Peter William Atkins, Loretta Jones, Chimie: Molécules, matière, métamorphoses, De Boeck Supérieur, 1998 –page 804.
- [42] Jean-Michel Gobat, Michel Aragno, Willy Matthey, Le sol vivant: Bases de pédologie, Biologie des sols, PPUR Presses polytechniques, 16 juil. 2010-page 400.
- [43] Wood, J. Les ions lourds, la pollution par les métaux. *La recherche*, 70, 1976.
- [44] F. Moriarty, *Ecotoxicology. The study of pollutants in ecosystems*. 2<sup>ème</sup> édition academic

press (Londres), (1990).

[45] Renata Behra ; Les nanoparticules synthétiques et leurs effets, Eawag News

67f/Octobre 2009

[46] Clive P. Page, Michael J. Curtis, Morley C. Sutter, Michael J. Walker, Brian B.

Hoffman, Pharmacologie intégrée, De Boeck Supérieur, 1997-page 528

[47] Patle, D.B., Gurnule, W.B. An eco-friendly synthesis, characterization, morphology and

ion exchange properties of terpolymer resin derived from p-hydroxybenzaldehyde.

Arabian Journal of Chemistry (2011), doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.013

[48] F. Brénon-Audat, F. Rafflegeau, D. PrévotEAU ; Chimie inorganique et générale.

[49] M.Chevalier « Monographie Techniques de l'ingénieur-les phénoplastes » Vol3,A

3435,p10.

[50] H.P Gilfrsh S.Rosinger H.Wilski ; Radiation physics chemistry, vol 38 , n°5,

p431 ; (1991)

[51] Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher-John Plummer, Pierre Decroly ,

Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques, PPUR presses

polytechniques, 2001-page 27.