

Etude de la fonctionnalisation de l'acide polyacrylique par l'hydroquinone à l'aide de l'Uv-Vis. Etude de l'adsorption métallique

NABILA BENSACIA^{1,2}, SAAD MOULAY², IOANA FECHETE³, FRANCOIS GARIN³,

¹ Département de Génie des procédés, laboratoire de Génie Chimique, Université de Blida1, PB 270, Soumâa, 09000 Blida, Algérie.

² Département de Génie des procédés, laboratoire de chimie- physique moléculaire et macromoléculaire, Université de Blida1, PB 270, Soumâa, 09000 Blida, Algérie

³ Laboratoire européen des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse ECPM, CNRS UMR 7515 Université de Strasbourg.

Résumé - L'acide polyacrylique (PAA) a été synthétisé et modifié chimiquement avec le 1,4-hydroquinone (HQ) à l'aide de la réaction de Minisci. Un degré élevé de modification de 31% est obtenu sous les conditions : température de 70-80°C, temps de 5 h et un rapport [BQ]/[AA] de 1.25. Le HQ- PAA a été caractérisé par: CES, ¹³C RMN spectroscopie, MEB et RDX. Les polymères ont été réticulés par une nouvelle voie de réticulation en utilisant la décarboxylation oxydative de la réaction Minisci.

L'étude d'adsorption de cuivre et de cadmium par les résines étudiées a été faite en variant plusieurs facteurs tels que : pH, temps, température, quantité d'adsorbant et concentration initiale. La capacité maximale d'adsorption du cuivre a été trouvée de 17,17 mg/g cependant celle du cadmium est de 12.69 mg/g, ces résultats sont trouvés pour un pH de 5.4, un temps de 3 h et une température de 30 °C.

Mots clés : Adsorption métallique, Acide polyacrylique, Hydroquinone, Réaction de minisci.

I. Introduction

La contamination par métaux lourds existe dans les effluents des nombreuses industries. Ces derniers ne sont pas dégradables et ils s'accumulent dans la matière organique provoquant des maladies sérieuses [1]. Le cuivre et ses composés sont omniprésents dans l'environnement et ils sont rencontrés fréquemment dans les eaux de surfaces. Les ions cupriques sont les espèces les plus abondantes dans l'environnement et les plus toxiques. Cette toxicité provient essentiellement par les enzymes du fait que le cuivre possède une grande affinité pour les ligands qui contiennent des groupements azotés et sulfurés donneurs. En plus, l'acide nucléique peut contribuer aux actions toxiques du cuivre [2]. De nombreux processus sont disponibles pour l'élimination des ions des métaux lourds et réduire leurs pollution dans les écosystèmes tels que : la précipitation chimique, échange d'ions, adsorption par carbone, co-précipitation/adsorption et les procédés membranaires [3-4].

Néanmoins, la majorité de ces procédés sont coûteux ou difficiles à mettre en application [5]. La nouvelle alternative pour faire face à ce problème est l'utilisation des polymères adsorbants ou polyélectrolytes. Leur importance réside dans l'aptitude que possèdent les ligands localisés sur leur réseau macromoléculaire à capter les ions métalliques. La complexation des cations métalliques par des polyélectrolytes a fait l'objet de plusieurs travaux [6-7].

Auteur correspondance: Bensacia Nabila
Domaine de recherche: Environnement
Adresse: Laboratoire Génie Chimique, Département de génie des procédés, Université de Blida 1.
polyadsorption@yahoo.fr ou bensacia.nabila@univ-blida.dz

L'objectif de ce travail s'insère dans la même démarche de protection de l'environnement en étudiant l'élimination de cuivre/cadmium par l'acide polyacrylique (PAA) et l'acide polyacrylique modifié par le 1,4-benzoquinone (HQ-PAA) à partir des solutions contaminées.

II. partie expérimentale

II.1. Polymères et réticulation

Les polymères : le PAA et le HQ-PAA sont des polymères super adsorbants synthétisés et modifiés à l'aide de la réaction de MINISCI [8]. Tous les essais d'adsorption ont été étudiés avec le HQ- PAA de rapport (1,25/1) en raison de son taux de substitution maximum. Le PAA et le HQ-PAA se présentent sous forme d'une patte souple et malléable.

La réticulation : dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit (5g) de PAA ou de HQ-PAA, solubilisés dans 100 mL d'eau distillée, on ajoute à ce mélange 0,39 g de nitrate d'argent et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL. Le mélange est porté à une température de 70-80°C sous agitation. Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate de potassium. Au cours de la réaction le polymère se précipite au fond du ballon et il est récupéré par filtration, ensuite lavé plusieurs fois par l'eau et séché jusqu'à poids constant.

II.2. Caractérisation

Le poids moléculaire moyen en masse (M_w) des résines étudiées a été mesuré par chromatographie d'exclusion stérique. Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des polymères étudiés, ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 (rayonnement $K\alpha$, $2\theta = 0,154$ nm, 40 k, 100 mA). Les

expériences ont été effectuées directement sur les échantillons polymères finement découpés, dans la gamme de 2θ de 5° à 90° à la vitesse de balayage de $0,02^\circ/s$. Les ions métalliques en solution ont été dosés par un spectromètre d'absorption atomique de flamme de marque Buck Scientifique modèle 210 VGP équipé par une lampe de deutérium et un brûleur de 10 cm de longueur. Le spectromètre est alimenté par une installation air-acétylène. L'analyse par RMN du PAA et du HQ-PAA a été effectuée par un spectromètre Bruker 400MHz. La morphologie des polymères étudiés a été investie par un microscope électronique à balayage (MEB) JOEL JSM-6700F. Ce dernier est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) fonctionnant à une accélération de tension de 200 kV.

II.3. Les expériences d'adsorption

Les solutions des ions métalliques sont préparées à partir de nitrate de cuivre ou nitrate de cadmium et toutes les solutions sont conservées à l'abri de la lumière. Le pH des solutions a été ajusté par des solutions de HCl ou de NaOH. Le pH des différentes solutions varie de 2 à 5,4. Toutes les expériences sont réalisées à une vitesse d'agitation de l'ordre 300 tours /min. Les solutions sont préparées avec l'eau distillée fraîchement préparée.

La quantité de cuivre adsorbée par unité de masse de polymère (Q) est calculée à l'aide de l'équation (1) [6-7] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Avec :

C_0 et C_e sont respectivement la concentration initiale et à l'équilibre de cuivre dans la phase aqueuse en mg/l.

V : volume de la phase aqueuse en l.

W : la quantité du polymère en g.

III. Résultats et discussions

III.1. Modification chimique

Les conditions de décarboxylation de MINISCI [8,9] ont été appliquées pour la modification chimique de PAA par le 1,4-benzoquinone avec un rapport molaire de (1/1,25). Le taux de substitution (Ts) retrouvé est égal à 30,57%. Le Ts est calculé par les équations suivante :

$$Ts = \frac{n_{THB}}{(n_{THB} + n_{AAm})} \quad (2)$$

$$n_{AAm} = \frac{(m - n_{THB} * M_{VTHB})}{M_{AAm}} \quad (3)$$

avec: n_{HQ} est le nombre de moles de l'hydroquinone présents dans le HQ-PAA estimé par UV. n_{AA} est le nombre de moles de l'acide acrylique présents dans le HQ-PAA calculé par l'équation (3). m est la masse d'échantillon de HQ-PAA utilisé pour la mesure de l'UV benzénique de l'hydroquinone. M_{AA} et M_{VHQ} sont les masses moléculaires de l'acide acrylique et du vinylhydroquinone respectivement.

III.2. Etude par la spectroscopie UV-visible

Les spectres UV obtenus et mesurés dans l'eau bidistillée du HQ-PAA sont représentés par la (Fig.1). Ces dernières montrent deux bandes à $\lambda_{max} = 200$

nm et $\lambda_{max} = 288$ nm correspondant respectivement à l'absorption du PAA/PAAm et la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'HQ. La présence de cette dernière bande prouve que la réaction a eu lieu, la réaction de Minisci, nous a permis de changer la structure chimique initiale du polymère ainsi que la réduction des fonctions cétones de la molécule benzoquinone en groupements hydroxyles, donnant ainsi de l'hydroquinone.

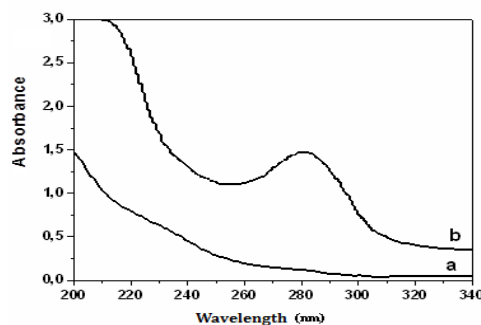


Fig1 : Spectres UV, a : PAA ; b : HQ-PAA

III.2.1. Effet de la variation du rapport molaire [unité de greffant]/[monomère] [BQ]/[AA]

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

La Fig.2 montre qu'un taux maximum en HQ est obtenu pour un rapport molaire de 1,25 ; un Ts de 30,57 % pour un temps de réaction de 3 h et de 31,54% pour un temps de 6 h. On remarque que la prolongation du temps de réaction de 3 à 6 h n'a pas amélioré le taux de substitution de manière significative.

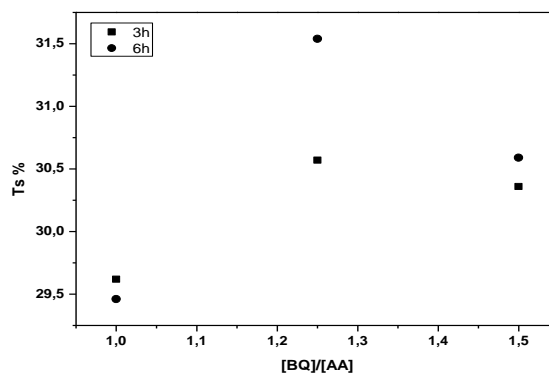


Fig.2: Ts du HQ-PAA en fonction du rapport molaire

III.2.2. Effet du temps de la réaction sur le taux de substitution d' HQ sur la matrice PAA

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

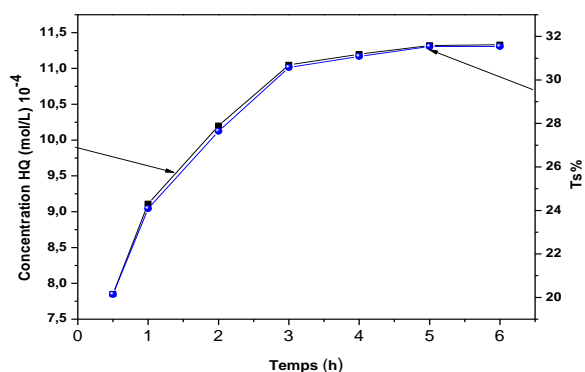


Fig 3.: Variation de Ts du HQ-PAA en fonction du temps [BQ]/[AA]=1,25

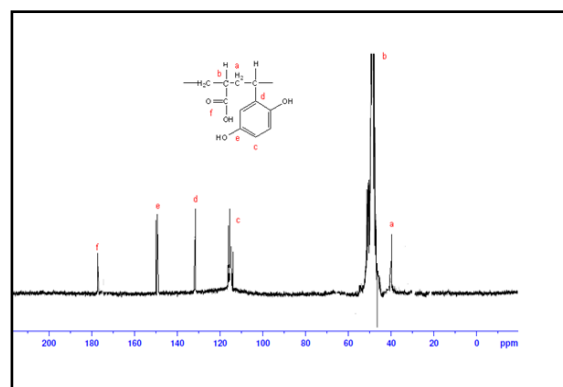


Fig. 6 Spectre C- RMN du HQ- PAA.

III.3.Caractérisation

Le poids moléculaire du PAA et HQ-PAA est de $2.54 \cdot 10^6$ et $1.54 \cdot 10^6$ g/mol (Fig.4). Lee et ses collaborateurs [10] ont montré que le diffractogramme de l'hydroquinone pur englobe plusieurs pics dans la gamme de 2θ de 8° à 50° , les plus intenses sont à 2θ égal à 20° , 22° et 27° . Les résultats trouvés (Fig.5) au cours de ce travail concordent avec ceux d'Antaya et ses collaborateurs [11], ce qui confirme l'existence des molécules hydroquinones dans la structure du HQ-PAA.. Le spectre c-RMN représenté par la Fig.6 révèle l'apparition des nouveaux pics dans le spectre de HQ-PAA ce qui indique la modification chimique du PAA. La Fig.7 représente la morphologie du HQ-PAA. .

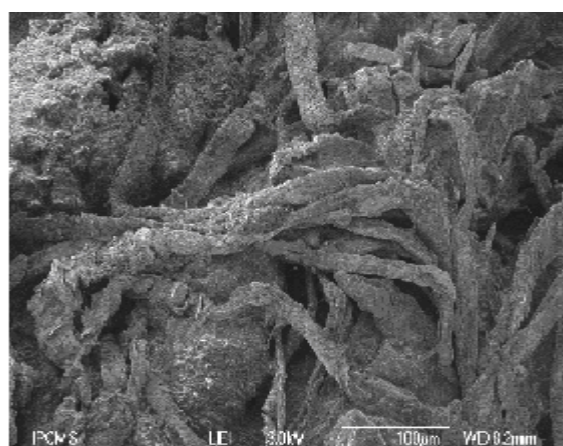


Fig. 7 HQ-PAA. x 230

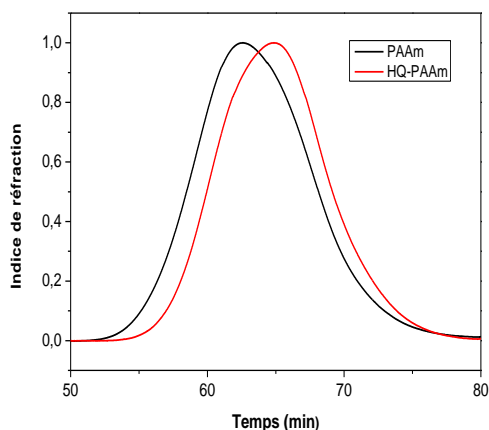


Fig. 4 Diffractogramme DRX : PAA- HQ-PAA.

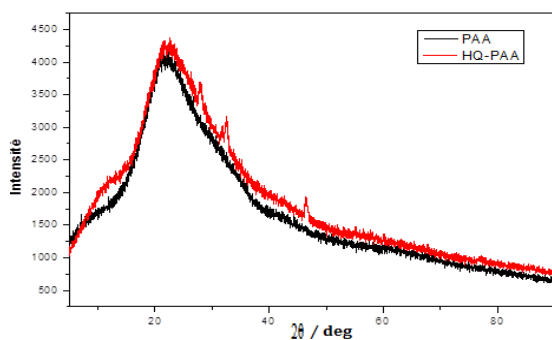


Fig. 5 Diffractogramme DRX : PAA- HQ-PAA.

III.4. Adsorption des ions métalliques

La capacité d'adsorption varie proportionnellement avec le pH (Fig.8), elle est égale à $17,17$ mg/g pour le HQ-PAA et $3,58$ mg/g pour le PAA. D'où le HQ-PAA adsorbe $4,79$ plus que le PAA cela s'explique par le fait que le PAA contient uniquement des groupements carboxyliques et adsorbe les ions du cuivre tandis que le HQ-PAA renforcé par des groupements dihydroxybenzène avec un taux de substitution de $30,57\%$ adsorbe pratiquement 5 fois plus important que le PAA. Le pH choisi dans notre étude est égal à $5,4$.

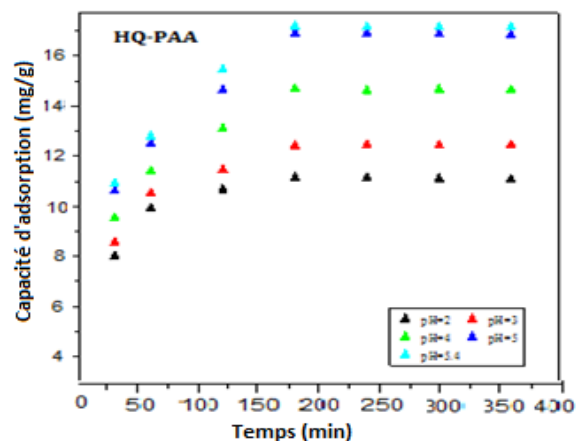


Fig. 8 Capacité d'adsorption du HQ-PAA en fonction du pH des ions Cu^{2+} . I=0; $C_0=50$ mg/L; V=50mL; m=0,1g

L'effet de la température de la solution a été étudié par la variation de cette dernière de 20 à 45 °C. Les données illustrées sur la Fig.9 montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur constante. Ces résultats sont en accord avec ceux retrouvés par G Kantipuly et collaborateurs [12]. mobilité des chaînes macromoléculaire du polymère ce qui favorise la complexation des ions de Cu²⁺.

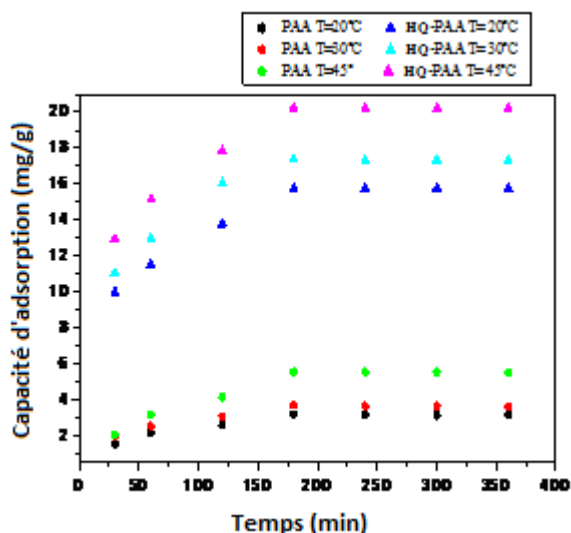


Fig. 9 Capacité d'adsorption du PAA et le HQ-PAA en fonction température pour les ions Cu²⁺. I=0; C₀=50 mg/L; V=50mL; m=0,1g.

L'adsorption des ions Cd²⁺ par les résines du PAA a été effectuée dans les mêmes conditions optimales que les ions de Cu²⁺. Le tableau 1 représente les résultats trouvés. Selon ces derniers, la capacité d'adsorption est dans l'ordre de: Cu²⁺ > Cd²⁺. Ce dernier concorde avec celui du copolymère réticulé de poly (acide acrylique-co-Kryptofix-22-DM) qui a montré le même ordre de capacité d'adsorption [13]. Cette constatation concorde avec l'ordre des constantes de liaison des ions métalliques avec des dérivés du catéchol [14].

Tableau 1 : Capacités d'adsorption du PAA et HQ-PAA pour les ions étudiés.

Concentration initiale=50 (mg/L)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	
	PAA	HQ-PAA
Cu ²⁺	3,58	17,17
Cd ²⁺	2,88	12,69

IV. Conclusion

Ce travail a été consacré d'une part à la synthèse du PAA et sa modification chimique en appliquant les conditions de décarboxylation de la réaction de MINISCI afin d'obtenir le HQ-PAA. De par son importance dans ce travail, le greffage des groupements hydroxybenzène dans le polymère étudié a été mis en évidence, par le biais de différentes techniques connues comme: l'UV-

visible, la diffraction par rayons X, la spectroscopie de résonance nucléaire ¹³C, la chromatographie à exclusion stérique, le microscope électronique à balayage. La caractérisation de HQ-PAA a montré la substitution des groupements carboxyliques dans le PAA par des groupements hydroquinones dans le HQ-PAA. L'étude de l'adsorption des ions métalliques sur notre nouveau polymère le HQ-PAA a montré un très bon comportement pour l'élimination des ions d'une part et l'efficacité des groupements hydroquinone d'autre part.

Références

- [1] N. Bensacia and S. Moulay, "Functionalization of polyacrylic acid with tetrahydroxybenzene via a homolytic pathway: application to metallic adsorption," *International Journal of Polymeric Materials*, 61, (2012), 699–722
- [2] J.Aaseth, T.Norseth. Handbook on the Toxicity of Metals. Amsterdam, Netherlands (Elsevier, 1986).
- [3] KO.Adebowale ,EI. Unuabonah ,BI. Olu-Owolabi, Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay, *Chemical Engineering Journal*, 136, (2008) 99-107.
- [4] N. Atar ,A. Olgun , S.Wang , Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixedbed system studies, *Chemical Engineering Journal* (2012) 1-7.
- [5] I.Bulgariu, A.Ceica,L. Lazar , I.Cretescu I.Balasanian , Equilibrium and kinetics study of nitrate removal from water by purolite A100 Resin, *Roumanian Journal of Chemistry*, 61,(2010), 1136-1141.
- [6] N.Bensacia , I.Fechete , S.Moulay , O.Hulea ,A.Boos, F.Garin , Kinetic and equilibrium studies of lead (II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with -COOH, *Comptes Rendus Chimie*, 17,(2014) , 869-880.
- [7] S.Moulay ,N. Bensacia , F.Garin, I.Fechete , A.Boos Polyacrylamide-based sorbents for the removal of hazardous metals, *Adsorption Science and Technology*, 81 (2013), 691-709.
- [8] F.Bertini, T.Caronna, R.Galli, F.Minisci, O.Porta, "New processes for the homolyticallykylatio of protonated heteroaromatic basis", *ChemicalIndustria (Milan)*, 54, ,(1972), 425-426.
- [9] S.Moulay,R. Mahdaoui, "Hydroquinone/catechol-bearing polyacrylic acid: Redox polymer", *Reactive and functional polymers*, 61, (2004), 265-275.
- [10] J.W.Lee., K.J.Choi., Y.Lee, J.H.Yoon , *Chemical Physics Letters*, 528, (2012), 34-38.
- [11] H. Antaya, M.Richard-Lacroix., C.Pellerin, "Electrospinning as a new method for preparing pure polymer complexes", *Macromolecules.*,43,(2010), 4986-4990.
- [12] G.Kantipuly, S.Katragadda, A.Chow , "Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals", *Talanta.*,37, (1990), 491-517.
- [13] SS.Yilmaz , M.Kul. D.Özdemir, R.Abbasoglu , "Synthesis of a novel crosslinked superabsorbent copolymer with crown ether and its sorption capability", *European Polymer Journal*, .43, (2007), 1923-1932.
- [14] VT.Athavale , L.H Prabhu., D.GVartak, "Solution stability constants of some metal complexes of derivatives of catechol". *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 28, (1966), 1237-1249.