

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de BATNA 1
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat troisième cycle

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

Hamoudi LAMRAOUI

Thème :

**Etude des Propriétés Physico-Chimiques du Polychlorure de Vinyle Modifié
par Greffage de Méthacrylate de Glycidyle.
- Application à la Préparation de Supports Solides Réactifs -**

Soutenue le 16/05/ 2024

Devant le Jury :

Hamada HABA	Professeur	Université de Batna-1	Président
Noura BENBELLAT	Professeur	Université de Batna-1	Rapporteur
Laid MAKHLOUFI	Professeur	Université de Bejaia	Examineur
Rachid SMAIL	Professeur	Université de Batna-2	Examineur
Abdelatif MESSAOUDI	Professeur	Université de Batna-1	Examineur
Farida YAHIAOUI	M.C.A	Université de Batna-1	Examinatrice

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وقل صدق زكريا عندما

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ وَبِهِ نَسْتَعِينُ وَعَلَى نَبِيِّنَا ﷺ أَفْضَلُ الصَّلَاةِ وَأَزْكَى التَّسْلِيمِ

الحمد لله أن يسّر لنا بفضلِهِ إنجازَ هذا العملِ وسخّرَ لنا من الأسبابِ والوسائلِ ما

أعاننا على إتمامهِ، فله الحمد على توفيقهِ وله الشكر على إحسانهِ .

هذا وما كان فيه من صوابٍ وتوفيقٍ فمن الله وحده وما كان فيه من زللٍ أو

نسيانٍ فمن نفسي ومن الشيطان ..

Dédicace

*Je dédie ce travail à la mémoire du regretté **Pr. Tahar BENDAIKHA**, reconnaissant de son rôle fondateur. Bien que le destin ait décidé qu'il ne le terminerait pas avec nous, son influence demeure vivante dans nos mémoires.*

A ma mère et mon père pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien-être. Je les remercie pour tout le soutien moral, les encouragements et l'amour qu'ils m'ont apporté. Que Dieu leur accorde la santé, le bonheur et une longue vie.

A mes chères sœurs, chers frères, et toute ma famille.

A tous mes collègues et mes amis ...

Remerciements

Ce travail de recherche en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en troisième cycle LMD, spécialité chimie des matériaux, a été réalisé sous la direction du **Pr. BENBELLAT Noura** au sein du Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (LCCE) de la Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna-1.

Avant tout, je dois remercier ALLAH, le Tout-Puissant, pour m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pour finir ce travail.

Je tiens à présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, Madame la Professeur **BENBELLAT Noura**, pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse. Vous avez toujours été de bons conseils et je vous remercie pour votre sympathie, votre gentillesse et vos encouragements, veuillez bien accepter l'expression de ma gratitude.

Je tiens également à témoigner toute ma gratitude envers Monsieur le Professeur **HABA Hamada**, Doyen de la Faculté des Sciences de la Matière de l'université de Batna 1, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **MAKHOULFI Laid**, Professeur à l'université de Bejaia, Monsieur **SMAIL Rachid**, Professeur à l'université de Batna 2, Monsieur **MESSAOUDI Abdelatif**, Professeur à l'université de Batna 1 et Madame **YAHIAOUI Farid**, Docteur à l'université de Batna 1, d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Je voudrais également associer mes remerciements à Madame **ABERKANE Fairouz**, docteur à l'université de Batna 1, pour son aide et ses bons conseils et pour les techniques qu'elle m'a apprises à la paillasse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **MAJDOUB Mustapha**, professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, ainsi qu'à Monsieur **SAKLI Naoufel**, Mlle **BHIRI Fatma**, et à toute l'équipe du laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés de l'université de Monastir, Tunisie, pour leur aide et leurs précieux conseils pendant mon stage.

Je tiens également à adresser mes salutations et mon respect à tous les enseignants qui m'ont fait profiter de leur savoir tout au long de mon parcours d'étude.

J'adresse mes remerciements particuliers au docteur **AOURAGH Abdelatif**, professeur **DJABALLAH Yassine**, professeur **BITAM Fatma**, madame **AGAGUENA Amel** et madame **KHALDI Faiza**.

Je remercie évidemment tous mes collègues des deux laboratoires LCCE et LCMVAR ainsi que de la Faculté des Sciences de la Matière de l'Université de Batna 1, pour l'échange des conseils, en particulier : **Dr KHAOUA Oussama, LAARBI Younes et BOUHENTALA Bigued.**

Je ne saurais finir sans exprimer mes remerciements les plus sincères à mes chers parents, mes sœurs, mes frères et toute ma famille, leurs aides et leurs soutiens m'étaient les plus réconfortants durant tout le long de mes études.

Mes sincères remerciements vont également aux ingénieurs des laboratoires de la Faculté des Sciences de la Matière, ainsi qu'à tous les ingénieurs des laboratoires où j'ai effectué mes caractérisations.

Et je n'oublie pas à remercier tous mes amis avec qui j'ai partagé de bons moments.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

LISTES DES ABREVIATIONS

A	ATRP	Polymérisation Radicalaire Contrôlée par Transfert d'Atome
D	Đ	Dispersité
	DMF	N,N-Diméthylformamide
G	GMA	Méthacrylate de Glycidyle
H	HDA	Hexaméthylène diamine
	HCl	Acide chlorhydrique
I	IUPAC	Union Internationale de Chimie pure et Appliquée
K	K_D	Coefficient de Distribution
M	MEK	Méthyle Ethyle Cétone
	M_n	Masse molaire moyenne en nombre
	M_w	Masse molaire moyenne en poids
N	NET	Noir Eriochrome T
	NMP	Polymérisation Médinée par Nitroxydes
P	PBA	Bisphénol A
	PE	Polyéthylène
	PEBD	Polyéthylène Basse Densité
	PEHD	Polyéthylène Haute Densité
	PET	Polyéthylène Téréphtalate
	PGMA	Polyméthacrylate de Glycidyle
	PGMA-g-PVC	Polyméthacrylate de Glycidyle greffé sur le Polychlorure de Vinyle
	PGMA-g-PVC/HDA	Polyméthacrylate de Glycidyle greffé sur le Polychlorure de Vinyle et modifié par l'Hexaméthylènediamine
	PGMA-g-PVC/HYD	Polyméthacrylate de glycidyle greffé sur le Polychlorure de Vinyle et modifié par l'Hydrazine
	PGMA-g-PVC/HYD⁺	Polyméthacrylate de glycidyle greffé sur le Polychlorure de Vinyle modifié par l'Hydrazine et quaternisé par iodométhane
	PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentaméthyle-diéthylène-triamine
	POLYHIPEs	Polymères Poreux issus d'Emulsions à Haute Phase Interne
	PP	Polypropylène
	PS	Polystyrène
	PUR	Polyuréthane
	PVC	Polychlorure de Vinyle
	PVC-I	Polychlorure de Vinyle Iodé

Q	q_e	Capacité d'Adsorption à l'Equilibre
	q_t	Capacité d'Adsorption à temps t
R	R%	Pourcentage d'Elimination
	RAFT	Polymérisation par Transfert Réversible de Chaîne par Addition-Fragmentation
	RDRP	Polymérisation Radicalaire Contrôlée à Désactivation Réversible
S	SDS	Dodécyl Sulfate de Sodium
T	THF	Tétrahydrofurane
	TMS	Tétraméthylsilane
V	VCM	Monomère de Chlorure de Vinyle

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Exemples de ligands à base d'azote.	16
Figure I. 2. Les techniques de « grafting from » (a) et « grafting to » (b).....	17
Figure I. 3. La technique de « grafting through ».....	18
Figure I. 4. Capteurs électrochimiques à base de support de poly[2-(diméthylamino)éthyl éthacrylate] pour la détection de la mélamine.	21
Figure I. 1. Catalyseur à base du complexe de fer supporté sur le polyacrylonitrile (mPAN- Fe) pour la photodégradation du méthylène bleu, méthyle orange et rhodamine-6G.	22
Figure I. 6. La production globale du plastique (2022).....	24
Figure I. 7. Les étapes de production du PVC.....	24
Figure I. 8. Principaux domaines d'application du PVC.....	26
Figure I. 9. Les courbes ATG des polymères : PE, PP, PET, PS et PVC.....	26
Figure I. 10. Mécanismes de traitement par filtration membranaire : à exclusion de taille, b liaisons hydrogène, c interaction électrostatique.	34
Figure I. 11. Schéma graphique de la Physisorption (a) et de la Chimisorption (b).	35
Figure I. 12. Phénomènes d'adsorption (a) et d'absorption (b).....	36
Figure I. 13. Une illustration schématique des interactions principalement rapportées dans l'élimination de divers polluants par adsorption.	42
Figure II. 1. Film du (a) PVC et (b) PVC-I.....	45
Figure II. 2. Résine de PGMA-g-PVC/HDA	46
Figure II. 3. Macrosphères à base de PGMA-g-PVC.....	46
Figure II. 4. Spectrophotomètre à transformée de fourrier (JASCO FT/IR- 4700)	47
Figure II. 5. Spectrophotomètre UV-Visible (Thermo Fisher Evolution 220).....	48
Figure II. 6. Spectromètres RMN (a) Bruker Prodigy 400, (b) Bruker UltraShield 300	48
Figure II. 7. Diffractomètre (DRX) Rigaku MiniFlex 600.....	49
Figure II. 8. Microscope Phenom-World.....	49
Figure II. 9. Appareil ATG/DTG (TA Q600).....	50
Figure II. 10. Spectres FT-IR/ATR des polymères PVC, PVC-I et PGMA-g-PVC.....	53
Figure II. 11. Spectre RMN ¹ H du PVC (a) et PGMA-g-PVC (b).....	54
Figure II. 12. Images MEB du (a) PVC et (b) PGMA-g-PVC. L'échelle des images correspond à 200 µm	55

Figure II. 13. Images MEB et spectre EDX du copolymère PGMA-g-PVC	55
Figure II. 14. Thermogramme ATG/DTG du PVC	56
Figure II. 15. Thermogramme ATG/DTG du copolymère PGMA-g-PVC	57
Figure II. 16. Spectres FT-IR/ATR des polymères (a) PGMA-g-PVC et (b) PGMA-g-PVC/HDA.....	59
Figure II. 17. Images MEB et spectre EDX du copolymère modifié PGMA-g-PVC/HDA. L'échelle de l'image correspond à 200 μm	59
Figure II. 18. Diffractogrammes DRX du PVC et du PGMA-g-PVC/HDA.....	60
Figure II. 19. Spectre FT-IR/ATR du copolymères PGMA-g-PVC/HYD et PGMA-g-PVC/HYD ⁺	62
Figure II. 20. Spectres FT-IR/ATR du polymère PGMA-g-PVC/mélamine	63
Figure III. 1. Structure chimique du résorcinol.....	66
Figure III. 2. Structure chimique du NET.	67
Figure III. 3. Effet de la concentration initiale de résorcinol sur le pourcentage d'élimination (%R) et la capacité d'adsorption (q_e)du résorcinol.....	69
Figure III. 4. Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du résorcinol.	70
Figure III. 5. Modèles isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du résorcinol sur le copolymère PGMA-g-PVC/HDA.	71
Figure III. 6. Cinétique d'adsorption du résorcinol sur le copolymère PGMA-g PVC/HDA.	73
Figure III. 7. Effet du temps de contact sur l'élimination du résorcinol.....	74
Figure III. 8. Cinétiques d'adsorption du résorcinol selon (a) le modèle de pseudo-premier ordre et (b) le modèle de pseudo-second ordre.....	75
Figure III. 9. Effet de la température de la solution sur le pourcentage d'élimination du résorcinol et la capacité d'adsorption.	76
Figure III. 10. Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA	77
Figure III. 11. Pourcentage d'élimination du résorcinol, de l'hydroquinone, du phénol et du BPA de l'eau à l'aide du copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA.	79
Figure III. 12. Régénération de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA après cinq cycles d'adsorption/désorption du résorcinol par lavage acide et basique.	80
Figure III. 13. Mécanisme proposé de l'adsorption du résorcinol sur le PGMA-g-PVC/HDA.....	81

Figure III. 14. Effet de la concentration initiale du NET sur le pourcentage d'élimination (%R) et la capacité d'adsorption (q_e).....	82
Figure III. 15. Modèles isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du NET sur le copolymère PGMA-g-PVC/HYD ⁺	83
Figure III. 16. Effet du temps de contact sur l'élimination du NET.	84
Figure III. 17. Cinétiques d'adsorption du NET selon (a) le modèle de pseudo-premier ordre et (b) le modèle de pseudo-second ordre.	85
Figure III. 18. Effet de la température de la solution sur le pourcentage d'élimination et la capacité d'adsorption du NET.	86
Figure III. 19. Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD ⁺	87
Figure III. 20. Mécanisme proposé de l'adsorption du NET sur le PGMA-g-PVC/HYD ⁺	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Quelques propriétés mécaniques et thermiques du PVC.....	25
Tableau 2. Des supports solides réactifs à base de PVC.	30
Tableau 3. Les températures caractéristiques de l'analyse ATG/DTG du PVC.	57
Tableau 4. Les températures caractéristiques de l'analyse ATG/DTG du PGMA-g-PVC... ..	58
Tableau 5. Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA.....	72
Tableau 6. Comparaison de la capacité d'adsorption maximale de différents adsorbants pour l'élimination du résorcinol de l'eau.	73
Tableau 7. Les paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.....	75
Tableau 8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA.	78
Tableau 9. Variation de ΔH_0 et ΔS_0 avec la température.....	78
Tableau 10. Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD ⁺	84
Tableau 11. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD ⁺	87

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I. 1. Synthèse du nylon 6,6, l'un des polymères les plus courants synthétisés par polymérisation par étapes	9
Schéma I. 2. Mécanisme de la polymérisation en chaîne du poly(chlorure de vinyle)	10
Schéma I. 3. Mécanisme du procédé RAFT	13
Schéma I. 4. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	14
Schéma I. 5. Mécanisme général du procédé ATRP	15
Schéma I. 6. Polymérisation radicalaire du PVC	23
Schéma I. 7. Elimination de HCl durant la dégradation du PVC ^[99]	28
Schéma I. 8. Mécanisme de formation du naphthalène au cours.....	28
Schéma I. 9. Mécanisme d'oxydation du PVC.....	29
Schéma II. 1. Iodination du PVC.	51
Schéma II. 2. Polymérisation par greffage de GMA sur le PVC par ATRP.	52
Schéma II. 3. Modification du PGMA-g-PVC par le HDA.	58
Schéma II. 4. Modification du PGMA-g-PVC par le HYD.	61
Schéma II. 5. Réaction de quaternisation.	61
Schéma II. 6. Modification du PGMA-g-PVC par la mélamine.	62

TABLE DES MATIERES	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. Introduction.....	6
2. Polymères et polymérisation.....	6
2.1 Les homopolymères.....	7
2.2 Les copolymères	7
3. Réactions de polymérisation.....	9
3.1. Polymérisation par étapes.....	9
3.2. Polymérisation en chaîne.....	9
3.2.1 Polymérisation ionique.....	10
3.2.2 Polymérisation radicalaire.....	11
4. La polymérisation radicalaire contrôlée/vivante	11
4.1. La polymérisation par transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation (RAFT)..	12
4.2 La polymérisation médiée par le nitroxyde (NMP).....	13
4.3 La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)	14
5. Greffage de polymères par ATRP	17
6. Les supports solides réactifs	18
6.1. Supports solides réactifs à base de polymères.....	18
6.2. Applications des supports solides réactifs à base de polymères.....	19
6.2.1 Traitement des eaux.....	19
6.2.2 Analyse chimique	20
6.2.3 Catalyse	21
6.3 Avantages et inconvénients des supports solides réactifs	22
7. Polychlorure de vinyle	23
7.1. Propriétés et applications du PVC	25
7.2. Vieillissement du PVC.....	26
7.2.1. La déshydrochloruration.....	27
7.2.2. L'oxydation.....	28
7.3. Supports solides réactifs à base de PVC.....	29
8. Les polymères ioniques (polymères chargés).....	30

8.1.	Applications des supports solides réactifs à base des polymères ioniques.....	31
8.1.1.	Adsorption et échange ionique	31
8.1.2.	Membranes ioniques.....	31
8.1.4.	Supports pour réactions chimiques.....	31
9.	Techniques de traitement des eaux usées	32
9.1.	Filtration membranaire	33
9.2.	Coagulation/floculation	34
9.3.	Échange d'ion.....	34
9.4.	Adsorption	35
9.4.1.	Types d'adsorbants	36
9.4.2.	Matériaux polymères pour applications d'adsorption.....	36
9.4.3.	Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	37
9.4.4.	Isothermes d'adsorption.....	38
9.4.5.	Cinétique d'adsorption.....	39
9.4.6.	Thermodynamique d'adsorption.....	40
9.4.7.	Mécanisme d'adsorption	41

**CHAPITRE II. SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET FONCTIONNALISATION
DU POLY(GLYCIDYL METHACRYLATE- greffé -POLY CHLORURE DE VINYLE)...**43

1.	Introduction.....	44
2.	Méthodes de synthèse	44
2.1.	Synthèse du PGMA-g-PVC.....	44
2.1.1.	Réaction d'iodination du PVC	44
2.1.2.	Synthèse du PGMA-g-PVC par ATRP	45
2.2.	Préparation des supports solides réactifs à base de PGMA-g-PVC	45
2.2.1.	Modification du PGMA-g-PVC par la mélamine	45
2.2.2.	Modification du PGMA-g-PVC par le HDA	46
2.2.3.	Préparation des macro-sphères de PGMA-g-PVC	46
3.	Méthodes de caractérisation	47
3.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT/IR)	47
3.2.	Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).....	48
3.3.	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	48
3.4.	Diffraction des rayons X (DRX)	49
3.5.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	49

3.6.	Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG).....	50
4.	Synthèse et Caractérisation du PGMA-g-PVC.....	51
4.1.	Caractérisation des polymères par la spectroscopie IR	53
4.2.	Caractérisation des polymères par la spectroscopie RMN ¹ H.....	54
4.3.	Analyse morphologique du PVC et PGMA-g-PVC	55
4.4.	Etude de la stabilité thermique des polymères PVC et PGMA-g-PVC.....	56
5.	Préparation des supports solides réactifs à base de PGMA-g-PVC	58
5.1.	Modification du PGMA-g-PVC par le HDA.....	58
5.2.	Préparation, Fonctionnalisation et Caractérisation des macro-sphères de PGMA-g-PVC par l'hydrazine	60
5.3.	Fonctionnalisation et Caractérisation du copolymère PGMA-g-PVC par la mélamine.....	62
6.	Conclusion.....	63
CHAPITRE III. APPLICATIONS DES SUPPORTS SOLIDES REACTIFS DANS LE TRAITEMENT DES EAUX.....		65
1.	Introduction.....	66
2.	Adsorption du résorcinol de l'eau par le PGMA-g-PVC/HDA.....	67
2.1.	Effet de la concentration initiale du résorcinol sur l'adsorption	68
2.2.	Effet du pH de la solution sur l'adsorption.....	69
2.3.	Isothermes d'adsorption	70
2.4.	Étude cinétique d'adsorption.....	73
2.4.1.	Effet du temps de contact sur l'adsorption	74
2.4.2.	Modèles cinétiques d'adsorption.....	74
2.5.	Étude thermodynamique.....	75
2.5.1.	Effet de la température de la solution sur l'adsorption	75
2.5.2.	Paramètres thermodynamiques.....	76
2.6.	Sélectivité et régénération de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA	78
2.6.1.	Sélectivité de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA	78
2.6.2.	Régénération de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA.....	79
2.7.	Mécanisme d'adsorption du résorcinol sur le PGMA-g-PVC/HDA.....	80
3.	Élimination du noir eriochrome T de l'eau par le PGMA-g-PVC/HYD ⁺	81
3.1.	Adsorption du noir eriochrome T sur le PGMA-g-PVC/HYD ⁺	81
3.1.1.	Effet de la concentration initiale du noir eriochrome sur l'adsorption.....	81

3.1.2. Isothermes d'adsorption du noir eriochrome T.....	82
3.2. Cinétique de l'adsorption du noir eriochrome T	84
3.2.1. Effet du temps de contact	84
3.2.2. Modèles cinétiques d'adsorption.....	85
3.3. Etude thermodynamique de l'adsorption du noir eriochrome T.....	85
3.3.1. Effet de la température sur l'adsorption	85
3.3.2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption	86
3.4. Mécanisme d'adsorption du résorcinol sur le PGMA-g-PVC/HYD ⁺	87
4. Conclusion.....	88
CONCLUSION GENERALE	90
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	94
ANNEXES	109

Introduction générale

La chimie des polymères a toujours été au centre des préoccupations des chimistes s'intéressant à ses applications. Malgré ses origines qui remontent au milieu du siècle dernier, le système polymère revêt un caractère capital jusqu'à présent avec de nombreuses utilisations dans différents domaines. En parallèle avec la croissance démographique et la grande demande sur les polymères dans différents secteurs, l'industrie des polymères s'est développée, incitant les chercheurs à trouver des moyens à même d'améliorer les diverses propriétés physiques et chimiques des polymères tout en combinant les caractéristiques de plusieurs d'entre eux pour créer des matériaux plus efficaces et performants ^[1]. La technique de greffage des polymères permet d'une manière générale de mettre en évidence de différentes propriétés physico-chimiques telles que la résistance, l'adhésion, la stabilité, la biocompatibilité ou la réactivité, par l'attachement covalent entre le polymère greffon et le polymère de base.

Depuis sa mise en point par Wang et Matyjaszewski en 1995, la Polymérisation Radicalaire Contrôlée par Transfert d'Atome (ATRP) est devenue la technique la plus couramment utilisée pour modifier les polymères par greffage ^[2]. De nombreux chercheurs ont exploité cette technique pour greffer des chaînes latérales de polymères, comme celles à base de méthacrylate de méthyle, de styrène, d'acrylate de butyle ^[3] et de méthacrylate de glycidyle^[4], sur le Poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le PVC modifié ^[5, 6]. La structure du PVC caractérisée par la présence de chlores labiles tels que les chlores allyliques ou tertiaires, offre à ce polymère la possibilité d'être utilisé comme macroinitiateur dans le processus ATRP ^[7, 8]. Cette technique s'est révélée particulièrement efficace pour la modification du PVC, permettant l'obtention de nouveaux dérivés dotés de propriétés plus performantes de celles du polymère d'origine.

Dans ce contexte et tenant en compte le développement de la chimie dans ses différentes disciplines et particulièrement la chimie environnementale, les eaux usées provenant des activités industrielles, agricoles, domestiques et autres sont de plus en plus polluées par un grand nombre de composés toxiques, notamment des pesticides, des colorants, des produits pharmaceutiques et des métaux lourds, qui menacent la vie normale des organismes vivants ^[9]. Face à cette problématique environnementale qui menace l'existence même de l'humanité, des efforts significatifs ont été déployés pour développer des techniques et des matériaux de traitement des eaux usées, telles que les technologies membranaires ^[10], l'échange d'ions ^[11], le traitement biologique et enzymatique ^[12], le traitement par électrocoagulation, les techniques d'oxydation chimique et électrochimique ^[13] et l'adsorption ^[14]. Parmi ces techniques de purification il y a lieu de signaler l'adsorption qui est devenue la méthode dominante pour l'élimination des polluants de l'eau ^[15], en raison de sa grande fiabilité et de son coût de

fabrication relativement bas ^[16]. L'adsorption constitue une solution efficace et rentable, permettant la séparation sélective des contaminants par des adsorbants spécifiques. Cette méthode s'avère être une méthode polyvalente, et contribue de manière significative à l'amélioration de la qualité de l'eau.

Toutefois, de nombreux polymères et copolymères ont été largement utilisés pour l'élimination des différents polluants organiques et inorganiques par des diverses techniques de traitement des eaux. Parmi ces polymères, le PVC se distingue par ses propriétés chimiques et physiques particulières notamment sa résistance à la corrosion, son isolation électrique exceptionnelle, sa légèreté et sa réactivité et aussi son prix raisonnable. La modification chimique du PVC par copolymérisation greffée a joué un rôle majeur dans la fonctionnalisation et l'amélioration de ses propriétés ^[17, 18].

Dans le même ordre d'idées, les cycles époxy réactifs présentés dans la structure de copolymère polyméthacrylate de glycidyle greffé sur le polychlorure de vinyle (PGMA-g-PVC) permettent la réalisation des réactions avec des nucléophiles tels que les groupements amines, hydroxyles et carboxyles. Cette réactivité donne au copolymère PGMA-g-PVC la possibilité de fonctionner comme support réactif pour diverses applications. Ces groupements époxy aux extrémités des chaînes latérales réagissent efficacement avec les groupements amines en formant des liaisons covalentes stables ^[19]. Cette réactivité contribue à introduire sélectivement des fonctions amines sur le copolymère, élargissant ainsi ses applications potentielles. Les copolymères fonctionnalisés avec des groupements amines peuvent être aussi utilisés comme supports solides réactifs pour des applications biomédicales ou environnementales.

Notre travail s'inscrit dans ce cadre de recherche et concerne, d'une part, la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques du copolymère PGMA greffé sur le PVC par la polymérisation ATRP, et la préparation des macrosphères comme des supports solides réactifs à base de ce copolymère greffé, et d'autre part, la modification du copolymère PGMA-g-PVC par l'hexaméthylènediamine (HDA) et l'hydrazine (HYD) dans le but de préparer des supports solides réactifs. Ces supports ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination du résorcinol et du colorant noir eriochrome T (NET) dans l'eau.

Ce manuscrit se répartit en quatre chapitres :

Le premier chapitre résume une étude bibliographique exhaustive sur les polymères ainsi que sur les différentes techniques et réactions de polymérisation et de greffage. Il expose

également une synthèse bibliographique sur les supports solides réactifs et leurs applications. De plus, ce chapitre met en évidence l'adsorption en tant que technique efficace dans le traitement des eaux.

Le deuxième chapitre est consacré principalement aux protocoles expérimentaux de synthèse du copolymère greffé à base du PVC et du PGMA et à la préparation des supports solides réactifs dérivés de ce copolymère, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre reprend d'une manière détaillée et argumentée les résultats et les discussions des différentes synthèses et caractérisations des matériaux élaborés.

Le quatrième chapitre présente l'application des supports solides réactifs synthétisés dans le traitement de l'eau et l'élimination du résorcinol et du noir d'eriochrome T par adsorption.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale accompagnée des perspectives envisagées pour des futurs travaux dans ce domaine de recherche.

Chapitre I

Etude bibliographique

1. Introduction

Les polymères ont déjà prouvé leur capacité à remplacer efficacement de nombreux matériaux traditionnels, ce qui a engendré une croissance significative de la production de polymères et de produits plastiques, atteignant près de 400 millions de tonnes annuelles [20]. Cette augmentation de la production a été accompagnée par des progrès significatifs dans le domaine de la science et de la technologie des polymères, pour obtenir des propriétés plus performantes, répondant ainsi aux besoins toujours croissants de l'ère du plastique.

Les polymères greffés représentent une classe innovante et prometteuse dans le domaine des matériaux polymères, leur structure unique, caractérisée par des chaînes latérales liées à la chaîne principale par des liaisons covalentes, offre une polyvalence remarquable pour diverses applications, notamment en tant que supports solides réactifs. En effet, ces polymères peuvent être adaptés chimiquement pour être compatibles avec différents milieux. Leur utilisation peut ainsi s'étendre de la purification de l'eau et du traitement des déchets à la catalyse hétérogène et à la préparation des capteurs pour différentes applications, offrant ainsi des solutions efficaces et polyvalentes pour relever les défis complexes rencontrés dans divers processus industriels et environnementaux.

Dans ce contexte, ce chapitre présente une recherche bibliographique sur les polymères et leur synthèse, en mettant l'accent sur les réactions de polymérisation radicalaire contrôlée. Également, des généralités sur les supports solides réactifs à base de polymères et le traitement des eaux par ces matériaux innovants.

2. Polymères et polymérisation

Le mot polymère est dérivé du grec poly et meros, signifiant respectivement plusieurs et parties. Certains scientifiques préfèrent utiliser le mot macromolécule, plutôt que polymère. Un polymère est un enchainement d'unités structurales répétitives connues sous le nom de monomère ou unités monomériques, qui sont liées entre elle généralement par des liaisons covalentes. Quand la chaîne du polymère comporte seulement quelques unités monomériques, on dit qu'il s'agit d'un oligomère. Si l'on ne tient pas compte des utilisations finales, la différence entre tous les polymères, y compris les plastiques, les fibres et les élastomères ou les caoutchoucs, est principalement déterminée par les forces intra et intermoléculaires créées par les groupements fonctionnels présents. Les propriétés des polymères sont intimement liées à leur taille, à leur forme et aux diverses forces de liaison présentes au sein de la chaîne et entre les chaînes.

La structure chimique des motifs permet de classer les composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

2.1 Les homopolymères

Les homopolymères consistent en une seule variété d'unité répétitive alignée le long de la chaîne du squelette. Bien qu'ils représentent la part prédominante parmi les plastiques, ces polymères structurellement simples offrent déjà une grande diversité et une adaptabilité considérable en fonction de la nature de leurs unités répétitives, de leur poids moléculaire et de leur distribution de poids. Toutefois, la liberté de conception peut être significativement élargie en introduisant non seulement des unités répétitives structurellement différentes dans une même chaîne polymère, mais aussi en manipulant leur proportion et leur position au sein de la séquence du squelette. Ces possibilités donnent naissance à un certain nombre de classes de copolymères.

2.2 Les copolymères

Un copolymère est un polymère constitué de deux ou plusieurs types de monomères différents. La réaction de copolymérisation peut être définie comme le processus de polymérisation simultanée de deux monomères ou plus, conduisant à la formation d'une chaîne polymère contenant les deux monomères ou tous les monomères de départ. Il est important de souligner que le copolymère diffère d'un alliage ou d'un mélange polymérique d'homopolymères. Il implique une réaction bien définie entre les monomères.

La copolymérisation offre un moyen de contrôler les propriétés des polymères. Par exemple, le polystyrène, à l'origine un thermoplastique fragile, présente une faible résistance aux chocs, une faible résistance aux solvants et un bas point de ramollissement. Toutefois, la copolymérisation du styrène avec de l'acrylonitrile produit un matériau transparent présentant une résistance accrue aux chocs, une meilleure résistance aux solvants et un point de ramollissement plus élevé. La copolymérisation du styrène avec le butadiène donne un élastomère, tandis que la copolymérisation des trois monomères : styrène, acrylonitrile et butadiène améliore simultanément ces trois propriétés, introduisant le terme "plastique d'ingénierie". De manière similaire, le polyisobutylène, non vulcanisable par nature, peut être vulcanisé en ajoutant une petite quantité d'isoprène (environ 1 à 3 mol%). De plus, l'incorporation d'un comonomère dans un polymère peut le rendre plus réceptif aux colorants et réduire sa propension à la cristallisation ^[21].

Il existe quatre types de copolymères :

- **Copolymères statistiques (aléatoires)** : Ces copolymères se forment lorsque la propagation est irrégulière, entraînant une incorporation aléatoire des deux unités de monomères dans la chaîne.



- **Copolymères alternants** : les copolymères alternants sont obtenus lorsque des quantités équimolaires de deux monomères sont distribuées de manière alternée régulière dans la chaîne.



- **Copolymères en blocs** : les copolymères de blocs peuvent contenir de longues séquences d'un monomère jointes à une autre séquence ou bloc du deuxième monomère.



- **Copolymères greffés** : Dans les copolymères greffés, des blocs d'un monomère sont fixés à l'épine dorsale d'un autre monomère sous forme de branches.



Le greffage est généralement considéré comme le résultat de la propagation des sites radicaux produits sur le squelette du polymère. Il est utile pour modifier certaines des propriétés importantes des polymères simples ^[22].

Les copolymères en bloc et les copolymères greffés sont d'intérêt particulier. La caractéristique la plus intéressante de ces copolymères est qu'ils présentent de nombreuses propriétés associées à chaque homopolymère.

Actuellement, il n'existe pas de système unique de nomenclature des copolymères. -co-, -alt-, -b-, et -g- peuvent être utilisés pour distinguer les copolymères aléatoires, en alternance, en bloc et greffés, respectivement, comme le poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle), le poly(styrène-alt-méthacrylate de méthyle) et le poly(styrène-g-méthacrylate de méthyle) ^[21].

3. Réactions de polymérisation

3.1. Polymérisation par étapes

La polymérisation par étape est un type de polymérisation dans lequel des monomères bifonctionnels ou multifonctionnels réagissent successivement pour former des dimères, puis des trimères, des oligomères plus longs et éventuellement des polymères à chaîne longue. L'avantage de la polymérisation par étape est la synthèse de plusieurs polymères naturels et de certains polymères synthétiques, non accessibles par d'autres méthodes de polymérisation, comme les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, etc. S'il y a deux sites réactifs sur un monomère, des polymères ramifiés sont produits. La polymérisation par croissance progressive est souvent comparée et contrastée avec la polymérisation par croissance en chaîne, car les deux impliquent l'ajout étape par étape d'unités monomères ^[23].

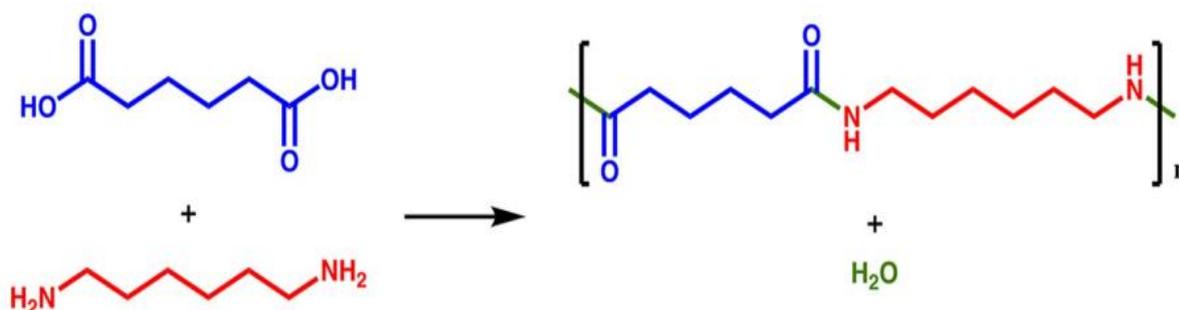


Schéma I. 1. Synthèse du nylon 6,6, l'un des polymères les plus courants synthétisés par polymérisation par étapes

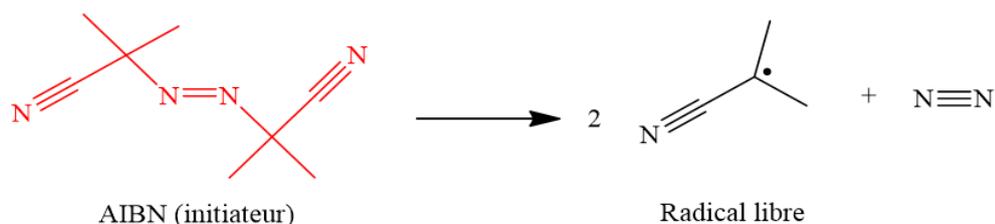
3.2. Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne se caractérise par des réactions indépendantes qui contribuent à la construction d'une chaîne polymère, ce type de polymérisation a un mécanisme très différent de la polymérisation par étape, qui commence par l'ouverture d'une double liaison monomère et la création d'un centre actif. Ce dernier réagit en se liant à une unité monomère tout en transférant le centre actif au monomère nouvellement ajouté. Chaque unité monomère est ajoutée individuellement en succession rapide jusqu'à ce que le centre actif soit retiré (terminé), créant ainsi une chaîne polymère ^[23].

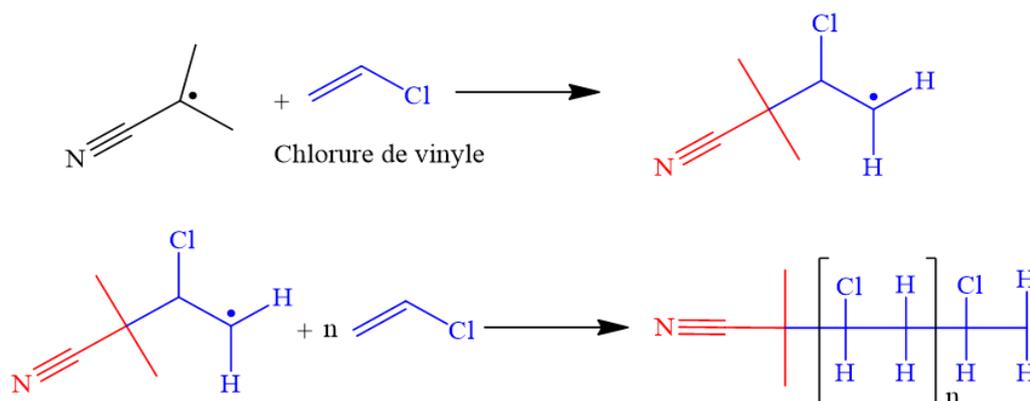
La polymérisation en chaîne peut être divisée en quatre étapes : initiation, propagation, transfert et terminaison (Schéma I.2). L'initiation est la création des entités réactives, appelées centres actifs, qui sont capables de réagir avec les monomères pour initier la croissance des chaînes polymères. La propagation est l'ajout simultané d'unités monomères et le transfert du centre actif pour « faire croître » les chaînes polymères. Le transfert, qui est une étape clé au

cours de laquelle le centre actif du polymère A reçoit un atome du composé B et se termine. La molécule B forme alors un centre actif, dans cette étape, le point actif se déplace seulement vers une autre molécule et ne disparaît pas. La terminaison est la suppression du centre actif sur une chaîne en propagation, créant une chaîne polymère morte, c'est-à-dire une chaîne qui n'est plus capable de réagir ^[24].

Etape 1: **Initiation**



Etape 2: **Propagation**



Etape 3: **Terminaison**

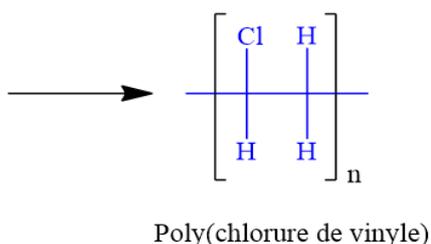


Schéma I. 2. Mécanisme de la polymérisation en chaîne du polychlorure de vinyle

3.2.1 Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est l'un des types de polymérisation en chaîne où les ions sont responsables de l'initiation et de la croissance des chaînes polymères. Il existe deux types de polymérisation ionique : la polymérisation cationique et la polymérisation anionique.

Les systèmes de polymérisation cationique sont souvent amorcés par un acide minéral ou un acide de Lewis accompagné d'une source de protons, générant ainsi l'électrophile nécessaire au démarrage de la réaction [25].

La polymérisation anionique implique la polymérisation de monomères vinyliques possédant de forts groupes électronégatifs. Cette polymérisation se déroule par la formation de carbanions aux extrémités de la chaîne polymère [26].

Les polymères synthétisés par la polymérisation ionique présentent souvent une structure bien contrôlée, car les ions permettent le contrôle de la croissance des chaînes.

3.2.2 Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est un processus de polymérisation en chaîne par lequel un polymère est créé en ajoutant successivement des unités monomères radicalaires. Ce processus implique la formation de radicaux libres, qui peuvent être formés par un certain nombre de mécanismes différents impliquant généralement des molécules initiateuses distinctes. La génération de radicaux libres initiateurs conduit à son tour à l'ajout des unités monomères non radicalaires pour former des unités monomères radicalaires, faisant ainsi croître la chaîne polymère. La polymérisation radicalaire est une méthode de synthèse essentielle pour produire une vaste gamme de polymères et de matériaux composites. La nature relativement non spécifique des interactions chimiques des radicaux libres en fait l'une des formes de polymérisation les plus polyvalentes, permettant des réactions aisées avec les extrémités des chaînes de radicaux libres polymères, ainsi qu'avec d'autres produits chimiques ou substrats [23].

4. La polymérisation radicalaire contrôlée/vivante

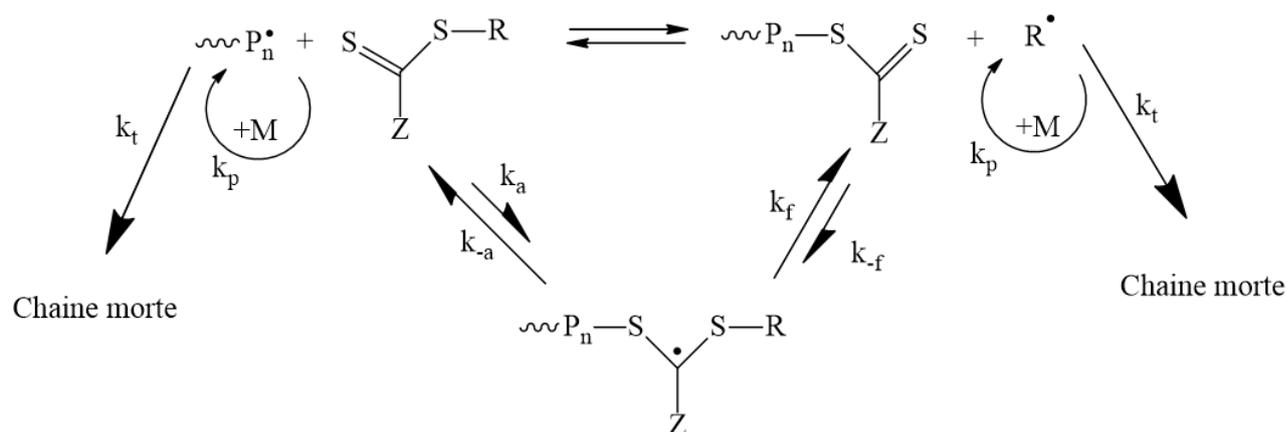
La polymérisation vivante a été initialement définie par Szwarc [27] comme un processus de croissance de chaîne sans réactions de rupture de chaîne (transfert et terminaison). Ce type de polymérisation offre un contrôle sur les groupes terminaux, permettant ainsi la synthèse de copolymères séquencés par l'addition séquentielle de monomères. Cependant, cette définition ne garantit pas nécessairement un contrôle précis du poids moléculaire ni des distributions étroites du poids moléculaire (MWD). Des conditions supplémentaires sont nécessaires pour atteindre ces objectifs, notamment la consommation précoce de l'initiateur au début de la polymérisation et l'échange rapide entre des espèces de réactivités différentes par rapport à la propagation [28, 29]. Lorsque ces critères sont satisfaits, cela conduit à une polymérisation contrôlée [30].

Le terme "vivant" indique une synthèse de polymères bien définis dans des conditions où les réactions de rupture de chaîne se produisent sans aucun doute, comme dans la polymérisation radicalaire. Cependant, même dans des systèmes de polymérisation qui conduisent à des polymères bien définis, mais ne sont pas entièrement exempts de terminaisons ou de transferts, le terme "contrôlé" est souvent plus approprié. Malgré cela, le terme "contrôlé/vivant" est également utilisé pour décrire l'essence de ces systèmes, surtout parce que de nombreux chercheurs sont habitués à l'utilisation du terme "vivant" [31]. Cette pratique courante a incité l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) à préconiser ces dernières années l'utilisation du terme 'polymérisation radicalaire contrôlée à désactivation réversible' ou 'RDRP' pour décrire la procédure et éviter l'utilisation du terme "polymérisation radicalaire vivante" [32], aussi le rapport M_w/M_n précédemment appelé indice de polydispersité (PDI) est récemment appelé dispersité 'Đ' par l'IUPAC [33].

Il existe de nombreux types de polymérisation radicalaire contrôlée à désactivation réversible, notamment parmi eux : La Polymérisation par transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation (RAFT), la polymérisation médiée par le nitroxyde (NMP) et la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [34].

4.1. La polymérisation par transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation (RAFT)

La polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (RAFT) est une technique de polymérisation radicalaire à désactivation réversible. Elle peut être utilisée pour préparer des polymères présentant diverses structures complexes, tels que des copolymères séquencés, des dendrimères, des réseaux réticulés et des polymères en forme d'étoile, de peigne ou de brosse. Les composés thiocarbonylthio, tels que les dithioesters, les thiocarbamates et les xanthates sont des agents de transfert de chaîne communément appelés agent RAFT. Ce dernier est responsable du contrôle du poids moléculaire et de la polydispersité du polymère. La polymérisation RAFT est également une technique très tolérante et peut donc être réalisée sur une large plage de températures avec une variété de monomères fonctionnalisés en présence d'un solvant. En général, un système RAFT comprend un monomère, une source de radicaux, un agent RAFT et un solvant.



M : monomère
 P : polymère
 R : groupe partant

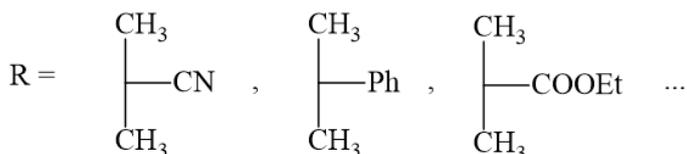


Schéma I. 3. Mécanisme du procédé RAFT

4.2 La polymérisation médiée par le nitroxyde (NMP)

La polymérisation médiée par le nitroxyde (NMP) est une autre méthode de polymérisation radicalaire à désactivation réversible. Elle permet la préparation des polymères bien définis avec un poids moléculaire contrôlé et une distribution étroite, ainsi la production des copolymères multiblocs possédant des chaînes étendues avec différents monomères. Une combinaison d'un nitroxyde et d'un initiateur de radicaux libres ou d'une alcoxyamine sert à la fois comme initiateurs et agents de contrôle.

La NMP est basée sur une recombinaison réversible des espèces qui se propagent (P^*) et des nitroxydes (R_2NO^* , R = groupe alkyle) en formant l'alcoxyamine (R_2NOP), ce qui conduit à une faible concentration de radicaux et une diminution des réactions de terminaison irréversibles. Des chaînes polymériques avec des longueurs de chaîne égales et des extrémités de chaîne réactives peuvent être obtenues, car la majorité des chaînes vivantes dormantes peuvent croître jusqu'à ce que le monomère soit complètement consommé ^[35]. Un mécanisme typique est donné sur le schéma I.4.

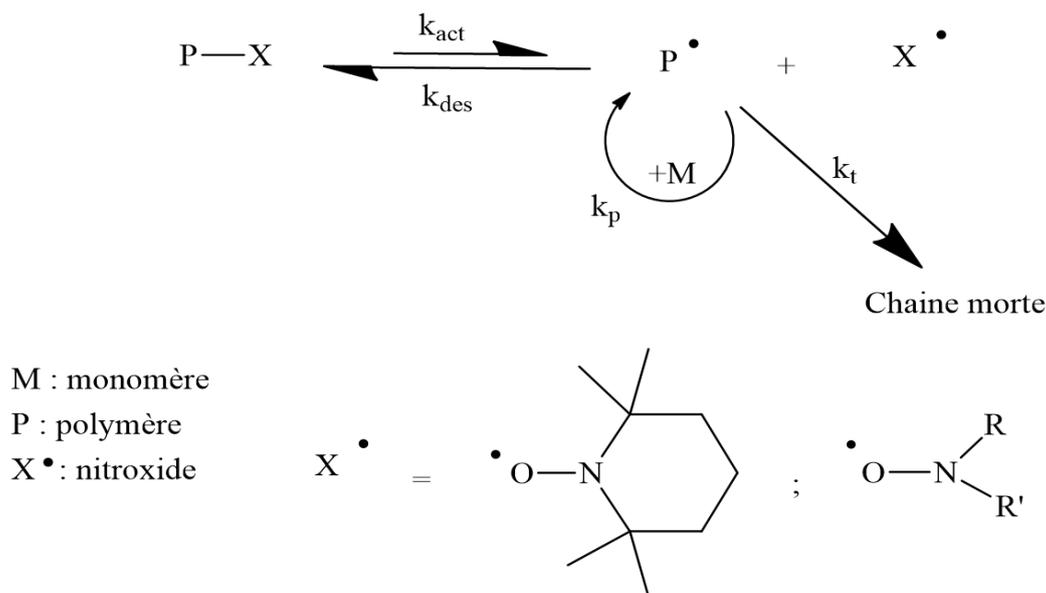


Schéma I. 4. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

4.3 La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

D'une manière générale, l'ATRP permet de contrôler le processus de polymérisation par effet d'équilibre dynamique entre les espèces actives et dormantes. Un complexe de métaux de transition est utilisé pour faciliter l'activation et la désactivation des chaînes de polymères en croissance, ce qui aboutit à une diminution de la concentration de radicaux en minimisant ainsi la possibilité de terminaison [24]. Cette technique est couramment utilisée pour la synthèse des copolymères greffés à base de styrène [36], de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de butyle [3] et de méthacrylate de glycidyle [4] sur le PVC et le PVC modifié [5, 6].

a. Mécanisme général de l'ATRP

Dans l'ATRP, les radicaux propageants sont produits par la réaction entre un complexe de métal de transition, généralement le cuivre, qui agit comme catalyseur, et une espèce dormante contenant une liaison carbone-halogène, qui agit comme initiateur, et qui peut être un halogénure d'alkyle (RX) ou une chaîne macromoléculaire (P_n-X) (macroinitiateur). L'initiateur subit un clivage homolytique de la liaison C-X ; l'halogène est ensuite transféré de manière réversible au catalyseur, qui subit simultanément une oxydation monoélectronique, il s'agit d'un processus redox réversible, donc le radical généré peut réagir avec le monomère présent ou avec le centre métallique oxydé, restaurant l'espèce dormante (Schéma I.5). Les chaînes de propagation sont alternativement activées et désactivées, assurant un bon contrôle du processus. Ceci permet d'obtenir une croissance homogène des chaînes, c'est-à-dire une distribution étroite des masses

moléculaires, donc une faible dispersité, exprimée par le rapport entre la masse moléculaire moyenne en poids et celle en nombre $\bar{D} = M_w/M_n < 1.5$, et des architectures moléculaires contrôlées.

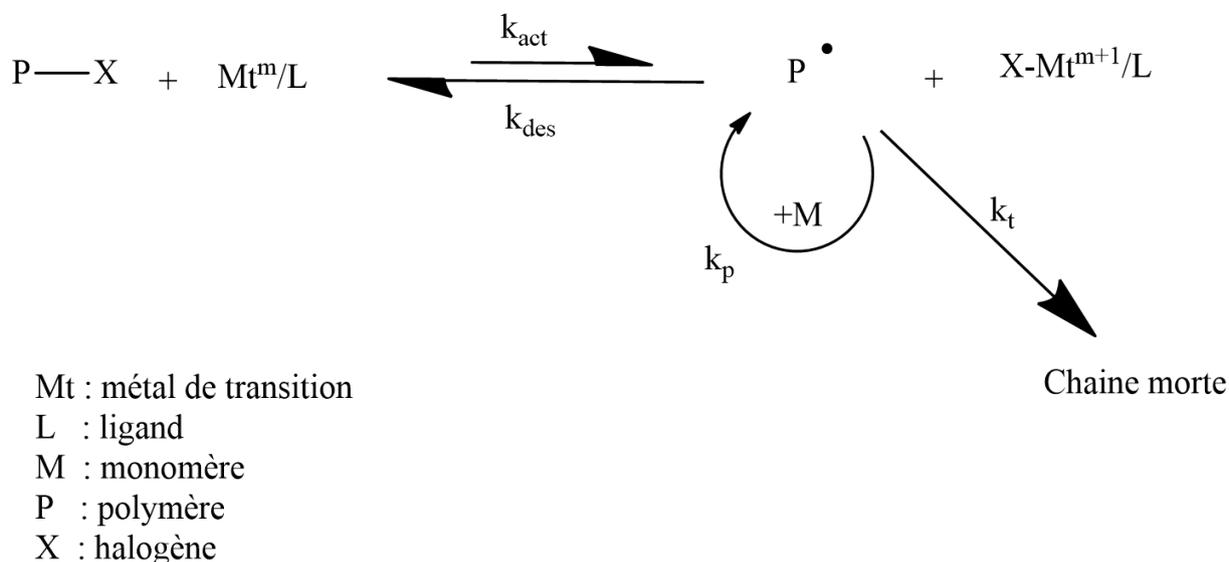


Schéma I. 5. Mécanisme général du procédé ATRP

b. Le catalyseur

La valeur de la constante d'équilibre K_{ATRP} est très importante et généralement relativement faible, de sorte que l'équilibre est fortement déplacé vers les chaînes inactives. La valeur de K_{ATRP} dépend de plusieurs facteurs : le solvant utilisé, la température, l'amorceur et surtout le catalyseur. Le centre métallique doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Au moins deux états d'oxydation séparés et réversibles et facilement accessibles.
- Une affinité adéquate vis-à-vis de l'halogène impliqué.
- Sa sphère de coordination doit être extensible, de sorte qu'elle puisse inclure un halogène.

Le catalyseur idéal doit être extrêmement sélectif pour le transfert atomique pour donner rapidement l'espèce désactivante et avoir une constante d'activation facilement modulable.

Différents métaux de transition ont été utilisés dans l'ATRP tels que le fer ^[37], le nickel ^[38], le cuivre ^[39-42], le ruthénium ^[43, 44], le rhodium ^[45] et le palladium ^[46]. Le cuivre est le métal le plus utilisé dans cette technique de polymérisation grâce à sa disponibilité, sa polyvalence, son faible coût et la possibilité de préparer le catalyseur in situ, en introduisant un sel de Cu, un ligand azoté et un éventuel ion halogénure dans le système.

c. Le ligand

Une grande variété de ligands a été utilisée en combinaison avec différents métaux de transition dans la technique d'ATRP. Ces ligands jouent un rôle essentiel dans ce processus, ils confirment la solubilité du métal dans le milieu réactionnel organique et contrôlent la sélectivité grâce aux effets stériques. Par leurs effets électroniques, les ligands influent également sur la chimie redox du complexe métallique final. Plusieurs ligands azotés ont été utilisés avec succès dans l'ATRP par complexation avec le cuivre, la figure I.1 présente quelques exemples de ligands bidentates (4,4'-di-5-nonyl-2,2'-bipyridine (dNbpy) et 2,2'-bipyridine (Bipy) [2], tridentate (pentaméthyl-diéthylènetriamine (PMDETA)) [47], et tétradentate (tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine (Me₆-TREN)) [48] et 1,4,8,11-Tetraméthyl-1,4,8,11-tetraaza cyclotetradecane (Me-Cyclam) [49].

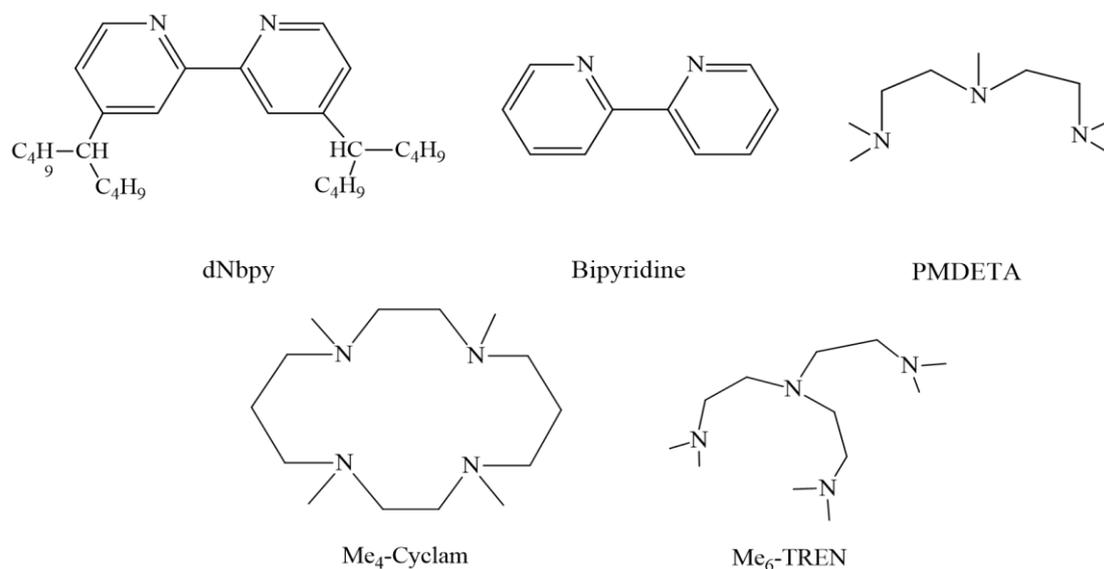


Figure I.2. Exemples de ligands à base d'azote

d. L'initiateur

Dans l'ATRP, les initiateurs sont généralement des halogénures d'alkyle (RX). Ils initient la polymérisation et déterminent le nombre et la longueur des chaînes souhaitées à développer. La tendance de la force de liaison dans les halogénures d'alkyle est généralement R-F > R-Cl > R-Br > R-I, ce qui semblerait suggérer que les iodures d'alkyle sont les initiateurs les plus efficaces, ils sont généralement utilisés pour la polymérisation des acrylates [37] et du styrène [36, 50]. Les bromures et les chlorures d'alkyle sont aussi généralement utilisés dans l'ATRP, le fluor ne fonctionne pas dans l'ATRP en raison de la forte liaison HF, qui ne peut pas subir de clivage homolytique.

5. Greffage de polymères par ATRP

Des chaînes de polymères peuvent être greffées sur une surface d'un macroinitiateur, puis former ce que l'on appelle des polymères en peigne. Lorsque le polymère est fixé chimiquement, il est lié de manière covalente à la surface. Cela peut être accompli de deux manières, en « grafting to » « grafting from » (Figure I.2).

Dans la technique de « grafting to » (a), le polymère est préformé (pré-synthétisé). Il est fonctionnalisé de telle manière qu'il réagira avec des groupements fonctionnels présents sur la surface d'un autre polymère (généralement appelé polymère hôte). Ces réactions chimiques entre les groupements fonctionnels des deux polymères conduisent à la formation de nouvelles chaînes polymères greffées sur le polymère hôte existant. Cette méthode peut être utilisée pour introduire de nouvelles propriétés chimiques ou physiques au polymère hôte.

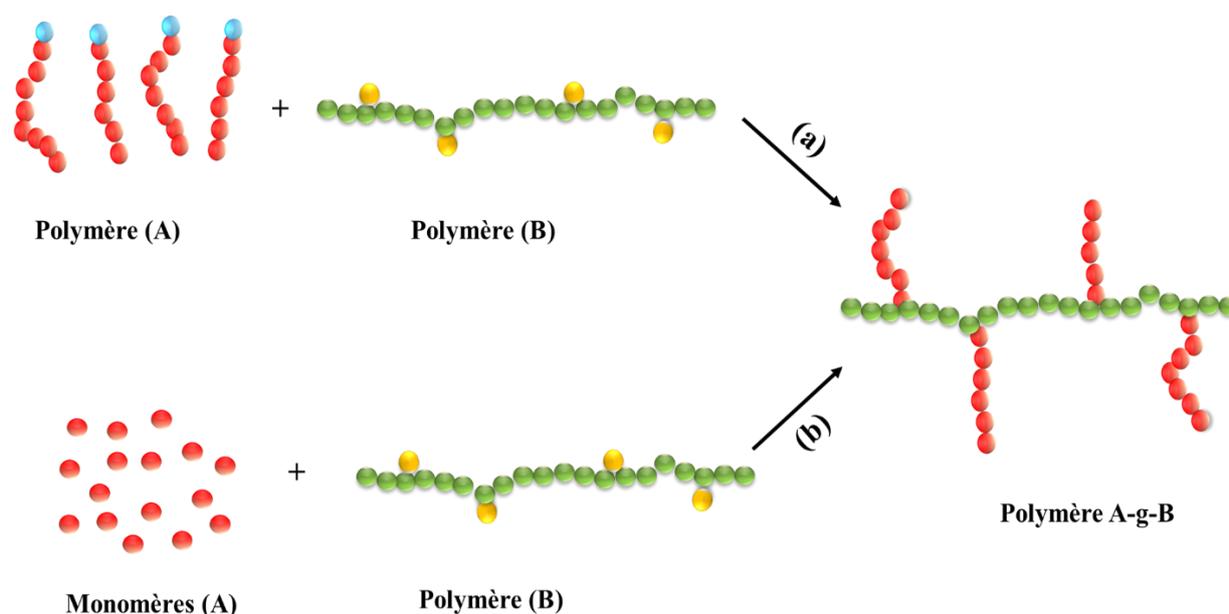


Figure I. 3. Les techniques de «grafting to» (a) et «grafting from» (b)

Dans la technique du « grafting from » (b), le polymère hôte joue le rôle d'un macroinitiateur pour l'ATRP, des monomères peuvent être greffés à partir de la surface du polymère. L'ATRP a déjà été utilisée pour des processus de « grafting from » à partir des surfaces de polymères et de polymères modifiés tels que le PVC ^[7], le polyfluorure de vinylidène ^[51], le poly[(chlorure de vinyle)-co-(chloroacétate de vinyle)] ^[52], le Poly[brom(3,4-ethylenedioxythiophene)] ^[53], etc... . L'un des plus grands avantages de l'utilisation de cette technique est sa capacité à adapter l'épaisseur du film. Il offre également un contrôle des groupements terminaux du polymère sur la surface et cette dernière peut ainsi être modifiée avec différentes manières. Deux approches principales ont été utilisées pour contrôler la croissance

des polymères en peigne. La première approche implique l'utilisation des polymères possédant des halogénures dans leur structure [8, 54]. La deuxième approche implique la modification de la surface du polymère en synthétisant un macroinitiateur par greffage des halogénures sur les chaînes polymériques [55–57].

Une autre méthode de synthèse des copolymères greffés consiste à réagir radicalement un monomère de faible poids moléculaire avec un macromonomère. Cette technique est appelée "grafting through" (ou méthode des macromonomères). Généralement, Ce procédé permet l'incorporation de macromonomères préparés par d'autres procédés de polymérisation contrôlée dans le squelette du polymère final [58].

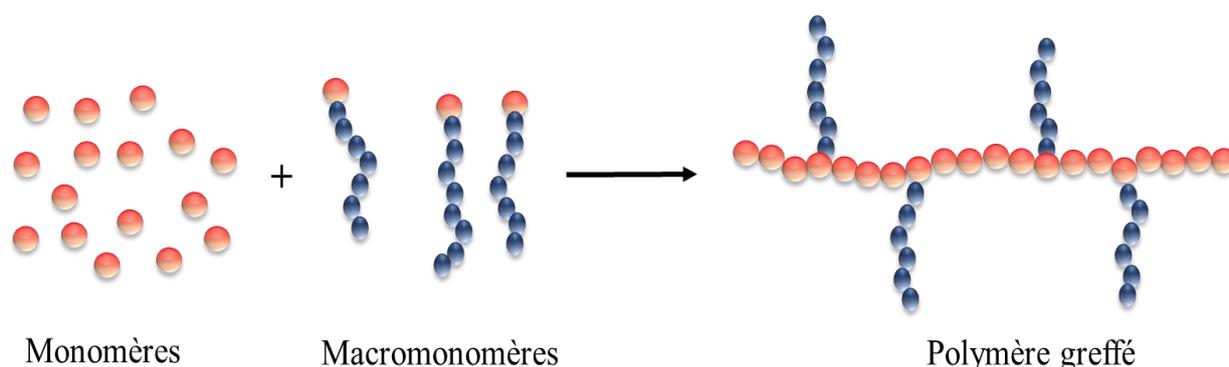


Figure I. 4. Technique de « grafting through »

6. Les supports solides réactifs

Les supports solides réactifs sont des matériaux insolubles dans les milieux réactionnels, sur lesquels le substrat, le réactif ou le catalyseur peuvent se réagir par un simple greffage lors des procédés de synthèse ou d'application [59, 60]. Les supports solides sont utilisés dans la synthèse en phase solide, cette méthode est appliquée dans diverses synthèses telles que la synthèse de peptides, d'oligonucléotides [61, 62], des différentes nanoparticules [63, 64], ainsi que dans la purification de l'eau pour éliminer les polluants et les contaminants. Les supports solides peuvent être des résines échangeuses d'ions qui peuvent être utilisées pour éliminer les ions chargés de l'eau, des matériaux adsorbants pour la purification de l'eau par adsorption, des membranes, des matériaux composites ou des macromolécules fonctionnalisées [65, 66].

6.1. Supports solides réactifs à base de polymères

Les supports solides réactifs à base de polymères sont des macromolécules qui présentent des groupements réactifs à leur surface ou dans leur structure et qui peuvent interagir chimiquement ou physiquement avec des composés réactifs en solution ou en phase gazeuse.

Ces polymères peuvent être utilisés pour la synthèse organique, la détection des molécules, la fonctionnalisation de surfaces ou la préparation des composites. Les supports solides réactifs à base de polymères peuvent être classés selon le type de polymère, le type de réactivité, la forme et la porosité du support.

Voici quelques exemples de supports solides réactifs à base de polymères :

- Les POLYHIPEs sont des polymères ultraporeux caractérisés par une structure de pores interconnectés à grande échelle. Ils sont généralement produits par polymérisation d'une émulsion à phase interne élevée (HIPE). Ils peuvent être fonctionnalisés par divers groupements fonctionnels tels que le groupement hydroxyle, amine, carbonyle et les halogènes, et utilisés comme catalyseurs, adsorbants ou supports de biomolécules ^[67].
- Les copolymères à blocs amphiphiles sont des polymères constitués de deux segments de nature différente, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Ils peuvent former des micelles, des vésicules ou des réseaux en solution ou en milieu solide, et servir comme matrice pour l'incorporation de nanoparticules, de médicaments ou de protéines ^[68].
- Les polymères à empreintes moléculaires sont des polymères synthétisés en présence d'une molécule modèle, qui laisse une cavité spécifique dans la matrice polymère après extraction. Ils peuvent reconnaître et fixer sélectivement la molécule modèle ou des analogues et être employés comme capteurs, chromatographes ou agents de séparation ^[69].
- Les résines polymériques sont des polymères à l'état solide qui sont souvent utilisées comme supports solides dans une variété d'applications, notamment pour des réactions de greffage et de modification de surface et pour des processus d'adsorption ^[70].
- Les polymères réticulés par des liaisons covalentes ou non covalentes sont des polymères qui forment un réseau tridimensionnel par des réactions chimiques ou des interactions physiques. Ils peuvent avoir des propriétés mécaniques, thermiques ou optiques modulables, et peuvent être utilisés comme gels, élastomères ou matériaux intelligents ^[71].

6.2. Applications des supports solides réactifs à base de polymères

6.2.1 Traitement des eaux

Dans le domaine du traitement des eaux, les supports solides réactifs à base de polymères sont utilisés pour améliorer l'efficacité des procédés physicochimiques de clarification, de floculation, de coagulation, de filtration ou d'adsorption des polluants présents dans l'eau. Dans

le processus de coagulation/floculation, certains polymères sont utilisés comme coagulants primaires et neutralisent les particules colloïdales chargées. Le coagulant réduit la force de répulsion présente entre les particules colloïdales et celles-ci entrent en contact les unes avec les autres et forment de petits floes. Sous l'effet des coagulants, les particules colloïdales s'agrègent et se transforment en floes de plus grande taille et se déposent au fond, qui peuvent être facilement séparées de l'eau [72].

Divers polymères ont été utilisés comme des supports solides réactifs pour la préparation de membranes destinées au traitement des eaux par différentes techniques membranaires telles que la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Cette utilisation est basée principalement sur la modification et la fonctionnalisation de la surface des films avec des groupements fonctionnels réactifs tels que les groupements hydroxyles, amines, époxydes, ainsi que sur l'incorporation de charges inorganiques comme les nanomatériaux et les argiles. Ce traitement vise à améliorer significativement les propriétés des membranes et la qualité de l'eau traitée [73].

6.2.2 Analyse chimique

La génération de capteurs électrochimiques à base de polymère a été largement étudiée comme méthode peu coûteuse pour détecter divers analytes de manière spécifique et sensible. Les nanocomposites de polymères conducteurs, sont constitués soit de particules nanostructurées, soit de nanocharges mélangées ou dispersées dans une matrice polymère, créant une classe unique des polymères réactifs conducteurs. Cette approche offre un grand potentiel pour différentes applications en raison de l'effet synergique de la matrice polymère et de la nanocharge [74].

Le capteur d'humidité, en tant que dispositif essentiel pour collecter des informations environnementales, joue un rôle crucial dans divers secteurs tels que le stockage des aliments, l'industrie, l'agriculture et l'environnement. Les capteurs d'humidité préparés à base de films polymères flexibles et autosupportés jouent un double rôle en agissant à la fois comme substrat et comme matériau de détection, en améliorant ainsi les performances des capteurs d'humidité classiques pour une utilisation pratique dans différentes applications [75].

Dans les capteurs d'ions, le polymère agit en tant que composant conducteur ou constitue un support d'un système électroconducteur. Lorsqu'une telle disposition entre en contact avec l'analyte, une interaction ou un échange d'ions avec le système de mesure se produit. Le phénomène repose sur l'immobilisation de sites de reconnaissance d'ions dans la membrane de

polymère conducteur, principalement incorporés sur les polymères conducteurs sous forme des ions de dopage immobilisés. La liaison covalente de sites de reconnaissance d'ions à des polymères conducteurs devrait conduire à des électrodes ion-sélectives à l'état solide très durables qui peuvent être facilement miniaturisées, par exemple, via l'électropolymérisation de monomères spécifiquement fonctionnalisés [76].

Différentes études et recherches montrent que les supports solides polymères sont les matériaux les plus couramment utilisés dans la construction de divers types de capteurs pour différentes applications tels que les capteurs de température, les capteurs de pH, les capteurs de gaz et les biocapteurs [77]. La figure I. 4 montre un schéma représentatif d'un capteur électrochimique à base de support de poly[2-(diméthylamino)éthyléthacrylate] pour la détection de la mélamine.

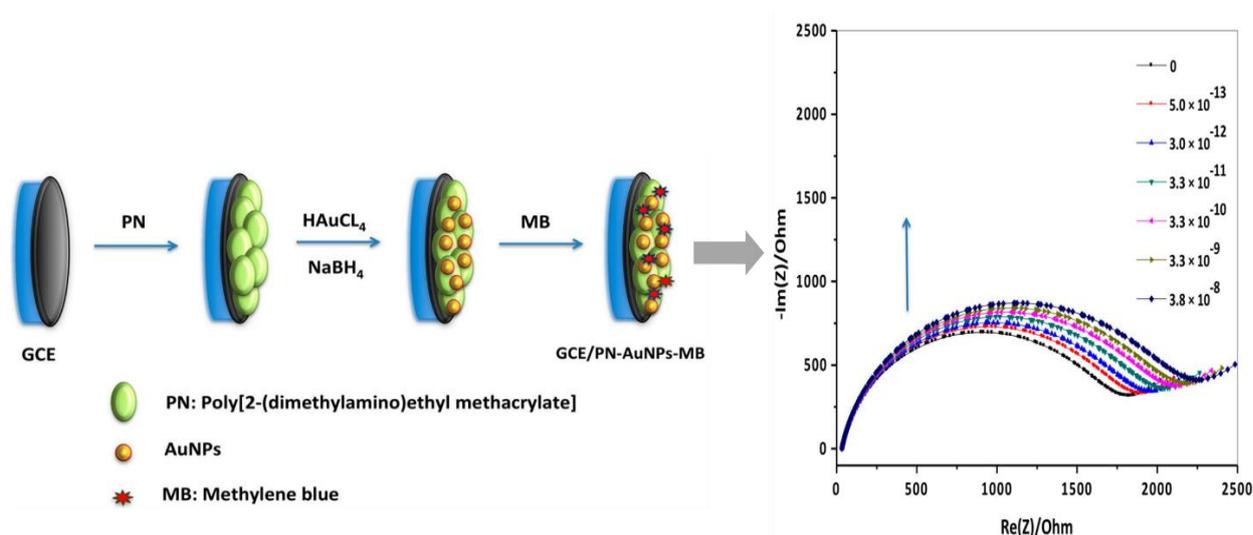


Figure I. 5. Capteur électrochimique à base de support de poly[2-(diméthylamino)éthyléthacrylate] pour la détection de la mélamine [78]

6.2.3 Catalyse

Le développement des catalyseurs supportés par des polymères est un sujet intéressant et actuel en chimie. Il s'agit de concevoir des matériaux hybrides qui combinent les avantages des catalyseurs (sélectivité, diversité, recyclabilité) et des supports polymères (stabilité, porosité, facilité de séparation). Ces catalyseurs peuvent être utilisés pour réaliser des réactions chimiques plus efficaces et respectueuses de l'environnement, et ils sont séparés facilement du milieu réactionnel après la réaction [79]. La figure I. 5 montre un schéma représentatif d'un catalyseur à base du complexe de fer supporté sur le polyacrylonitrile (mPAN-Fe) pour la photodégradation du méthylène bleu, méthyle orange et rhodamine-6G.

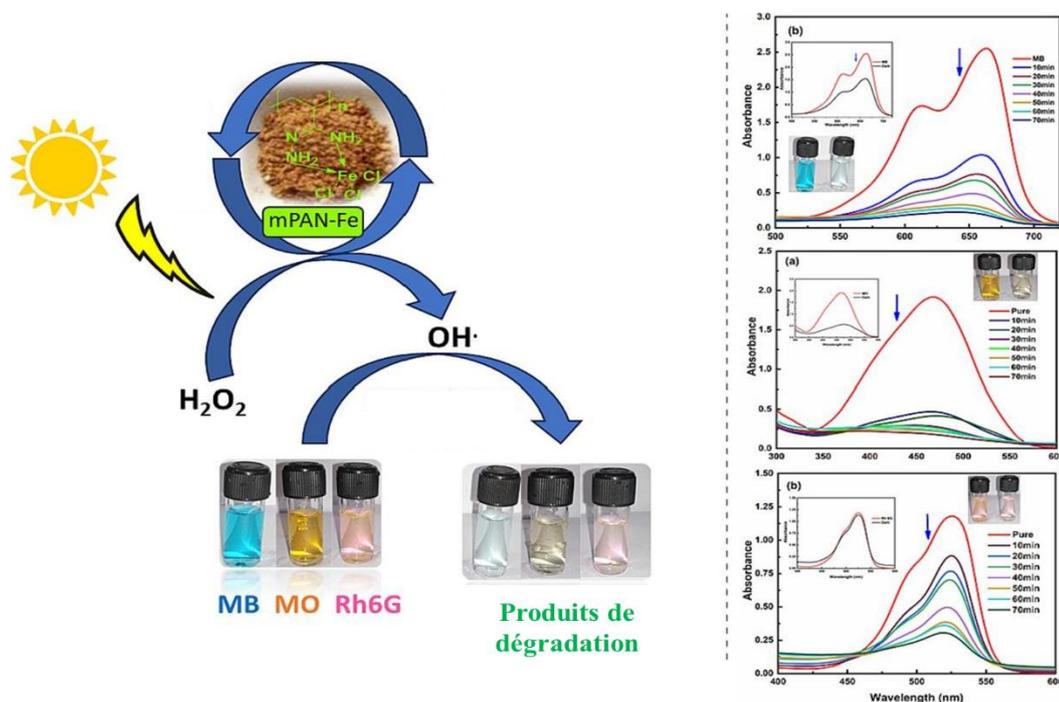


Figure I. 6. Catalyseur à base du complexe de fer supporté sur le polyacrylonitrile (mPAN-Fe) pour la photodégradation du méthylène bleu, méthyle orange et rhodamine-6G [80]

6.3 Avantages et inconvénients des supports solides réactifs

➤ Les avantages [81] :

- Les réactifs sur support solide sont facilement éliminés des réactions par filtration.
- Des réactifs en excès peuvent être utilisés pour conduire les réactions jusqu'à leur terme sans introduire de difficultés de purification.
- Le recyclage des réactifs récupérés est économique, respectueux de l'environnement et efficace.
- La facilité de manipulation est particulièrement importante lorsqu'il s'agit de catalyseurs coûteux ou chronophages qui peuvent être incorporés dans des réacteurs à flux et des processus automatisés.
- Ajuster finement les propriétés chimiques en modifiant le choix du support et sa préparation.
- Les réactifs toxiques, explosifs et nocifs sont souvent manipulés de manière plus sûre lorsqu'ils sont contenus sur un support solide.
- Les réactifs sur support solide réagissent différemment, généralement de manière plus sélective, que leurs homologues non liés.

➤ Les inconvénients [81] :

- Certains réactifs ne peuvent pas bien interagir avec le support solide.

- La possibilité de recycler les réactifs sur support solide n'est pas assurée.
- Les réactions peuvent être déroulées plus lentement en raison de contraintes de diffusion.
- Certains supports solides à base de polymères sont très coûteux à préparer.
- La stabilité du matériau support polymère peut être médiocre dans des conditions de réaction plus dures.
- Des réactions secondaires avec le support polymère lui-même peuvent se produire.

7. Le polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (PVC) est l'un des polymères les plus produits au monde, en raison de ses propriétés physiques et chimiques et de son faible coût de production. Il est utilisé dans diverses applications telles que l'emballage, la construction, les fils, les câbles et les équipements électroniques et automobiles, etc.

Le PVC est un polymère rigide synthétisé par la polymérisation radicalaire du monomère de chlorure de vinyle (Schéma I.6), découvert en 1835 par le physicien français Henri Victor Regnault qui a trouvé ce polymère dans des flacons contenant le chlorure de vinyle gazeux qui a été laissé exposé à la lumière du soleil. Cette technique de production du PVC a été brevetée plus tard par Friedrich Heinrich August Klatte dans les années 90 ^[82]. A l'époque actuelle, le PVC commence à être plus populaire où il devient le troisième polymère le plus utilisé au monde avec un taux de production de 12.7% de la production globale des plastiques (Figure I.5), après le polypropylène (PP) et le polyéthylène basse densité (PEBD) qui sont utilisés avec des parts de marché de 18.9% et 14.1% respectivement. Le polyéthylène haute densité (PEHD) joue également un rôle significatif, représentant 12.2% de la production totale ^[20].

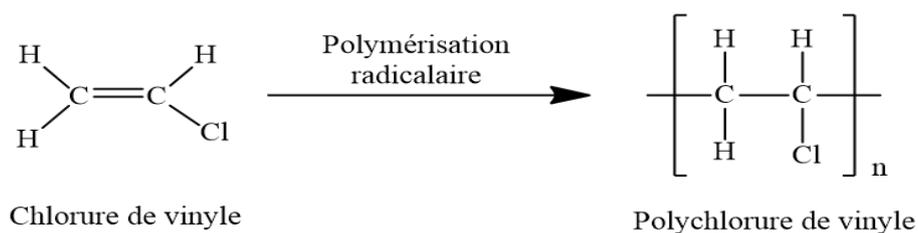


Schéma I. 6. Polymérisation radicalaire du PVC

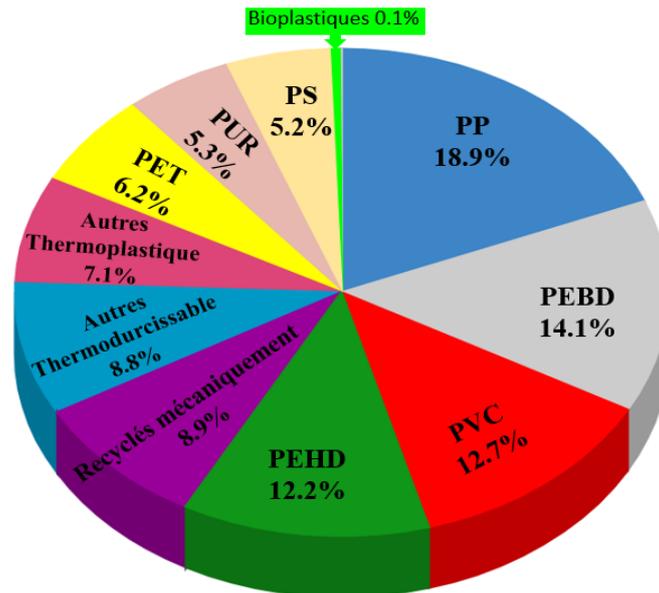


Figure I. 7. La production globale du plastique (2022)

Actuellement, les matières premières essentielles pour la synthèse du PVC proviennent du sel et du pétrole. Cette synthèse débute par l'électrolyse de l'eau salée pour produire du chlore, qui est ensuite combiné avec de l'éthylène (dérivé du pétrole) pour former un monomère de chlorure de vinyle (VCM). Les molécules de VCM subissent une polymérisation pour former une résine PVC. La figure I. 6 résume les différentes étapes de production du PVC.

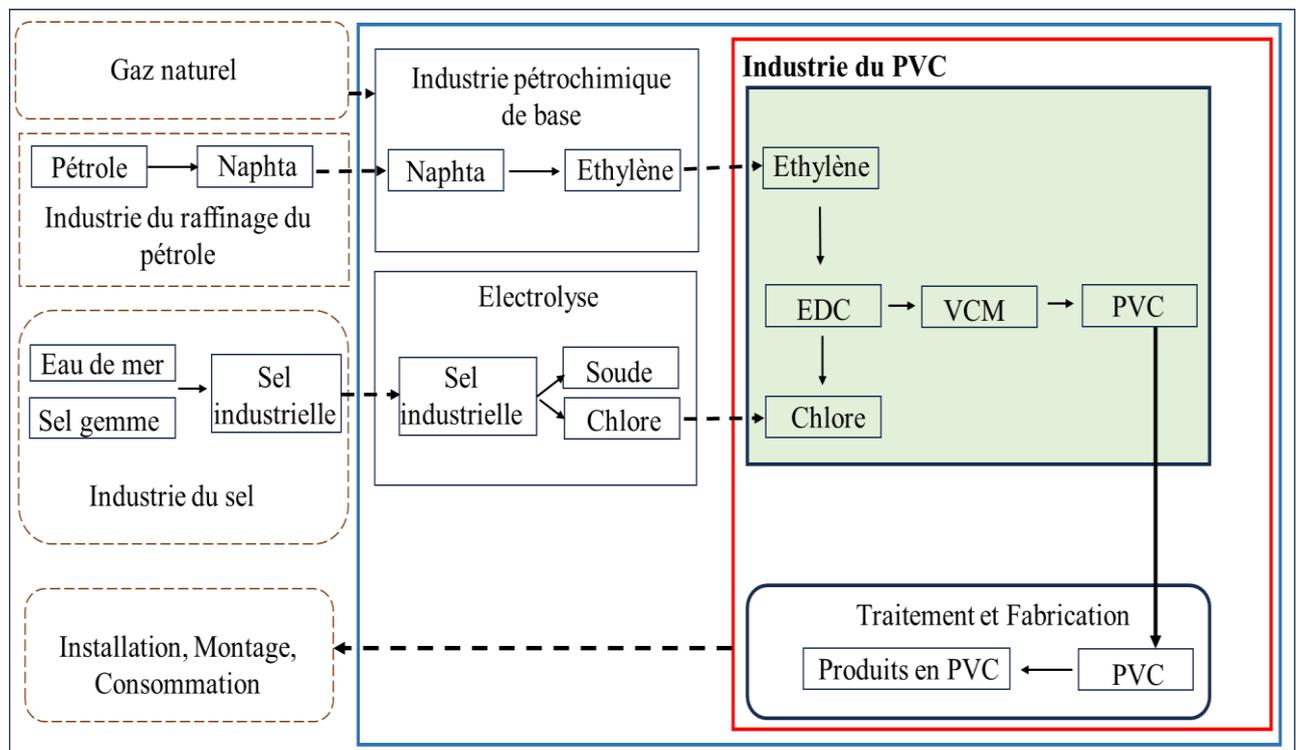


Figure I. 8. Les étapes de production du PVC

7.1. Propriétés et applications du PVC

La grande importance économique du PVC résulte non seulement de ses faibles coûts de production, mais est avant tout déterminée par ses bonnes propriétés, dont les plus importantes sont une résistance chimique élevée ^[83] et des propriétés mécaniques favorables. Le PVC possède des excellentes propriétés d'isolation électrique, le rendant ainsi idéal pour des applications électriques et de câblage. Sa bonne résistance aux chocs et ses propriétés de résistance aux intempéries le rendent idéal pour les produits de construction et de revêtements de sol ^[84]. Le tableau 1 regroupe quelques propriétés mécaniques et thermiques du PVC ^[85].

Tableau 1. Quelques propriétés mécaniques et thermiques du PVC

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Densité</i>	1380 Kg /m ³
<i>Module de Young</i>	2900 – 3300 MPa
<i>Résistance à la traction</i>	50 – 80 MPa
<i>Allongement à la rupture</i>	20 – 40 %
<i>Température de transition vitreuse</i>	87 °C
<i>Point de fusion</i>	212 °C

Plus d'un quart des produits polymères utilisés en médecine sont constitués de PVC, en raison de sa biocompatibilité, de sa stabilité chimique et de sa résistance à la stérilisation. Il est utilisé pour fabriquer des poches de stomie urinaire, des sacs de stockage de sang, des tubes flexibles, des masques d'inhalation et des masques à oxygène ^[86, 87].

Le PVC est utilisé dans diverses industries telles que l'industrie automobile, l'emballage alimentaire, pharmaceutique et cosmétique, l'industrie textile, l'industrie publicitaire, les équipements sportifs et d'autres secteurs nécessitant des solutions durables et économiques ^[88]. Les principaux domaines d'application du PVC sont illustrés par la figure I.7.

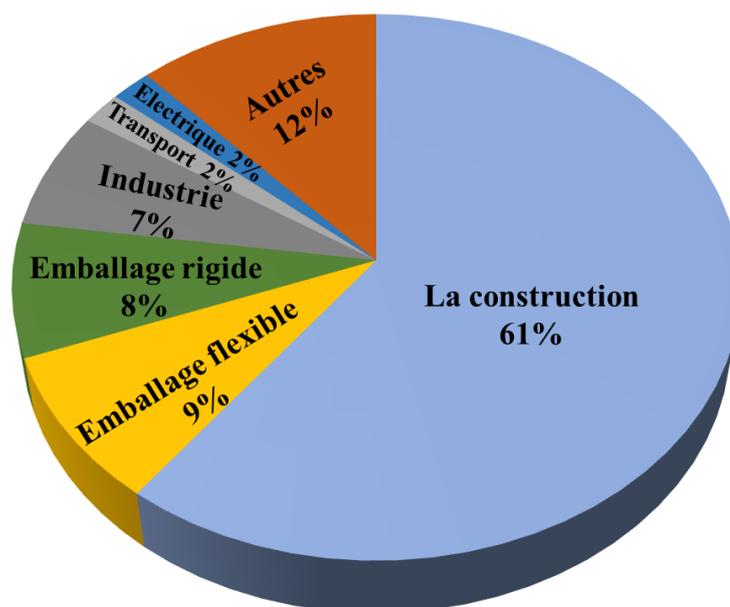


Figure I. 9. Principaux domaines d'application du PVC

7.2. Vieillessement du PVC

Au cours des différents cycles de vie, le PVC subit une forte dégradation chimique par élimination de l'HCl sous l'effet des facteurs environnementaux tels que la lumière, l'oxygène, l'humidité et surtout la chaleur. Le PVC dégradé est caractérisé par l'apparition d'une coloration jaunâtre résultant de la formation de polyène conjugué. Autre type de dégradation souvent observé sur le PVC est la dégradation physique, plus particulièrement la migration des plastifiants, cette dégradation entraîne une grande perte des propriétés mécaniques du matériau due à la perte de la flexibilité du polymère, conduisant également aux modifications sur l'aspect visuel du plastique.

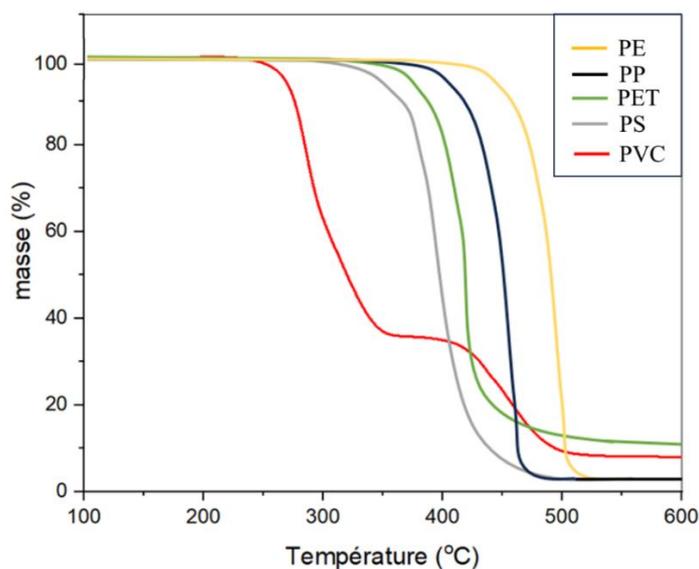


Figure I. 10. Les courbes ATG des polymères : PE, PP, PET, PS, et PVC

La figure I.8 montre une étude comparative entre la stabilité du PVC et les polymères : PE, PP, PET et PS. La température de début de décomposition du PVC est bien inférieure à celle des autres plastiques [89]. Il a été suggéré que la faible stabilité peut être attribuée à la présence de segments structuraux thermolabiles ou de défauts dans la chaîne du polymère [90, 91]. Divers défauts structurels labiles ont été proposés pour expliquer la mauvaise stabilité du PVC. Martinez et al [92] ont affirmé que la conformation en triplet isotactique du GTTG (G = gauche, T = trans) était responsable de l'instabilité thermique. Selon Béla, 1996 [93], le début de la décomposition du PVC est dû à la ramification aléatoire d'atomes de chlore allylique ou tertiaire. D'autres structures défectueuses telles que les doubles liaisons internes [94] et la structure tête-tête [95], ont également proposé pour expliquer l'instabilité du PVC. Bien qu'il n'y ait toujours pas de consensus sur la cause de l'instabilité thermique du PVC, les segments internes d'allyle et de chlorure tertiaire sont considérés comme les plus importants [90, 96].

Selon plusieurs études, la déshydrochloruration et l'oxydation sont les phénomènes les plus fréquemment observés lors de la dégradation du PVC [97-99].

7.2.1. La déshydrochloruration

La perte de l'HCl est la réaction la plus importante qui se produit lors du chauffage et de l'exposition du PVC à la lumière. Il est généralement admis que cette réaction se déroule par activation allylique des chlores adjacents après la formation de doubles liaisons dans le polymère (Schéma I. 7).

Selon les travaux de Jinbao Huang et al [100], la première étape de décomposition dans la dégradation du PVC est l'élimination de l'HCl, cette étape conduit à la transformation du PVC en un polyène conjugué. Dans la deuxième étape, des hydrocarbures aromatiques peuvent être formés par des réactions de cyclisation du polyène conjugué, comme le montre le schéma I.8 qui décrit le processus de formation proposé du naphthalène, qui est l'un des hydrocarbures formés au cours de cette dégradation.

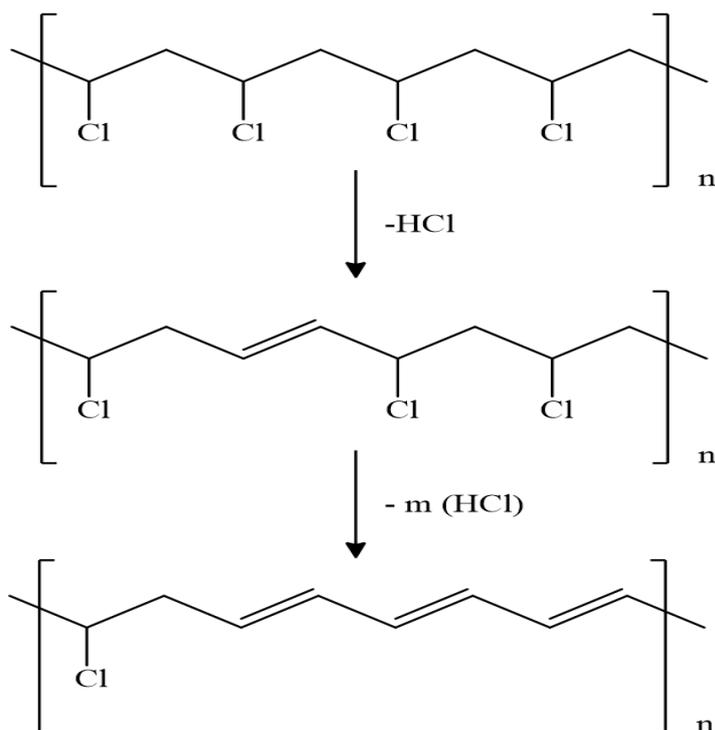


Schéma I. 7. Élimination de HCl au cours de la dégradation du PVC ^[101]

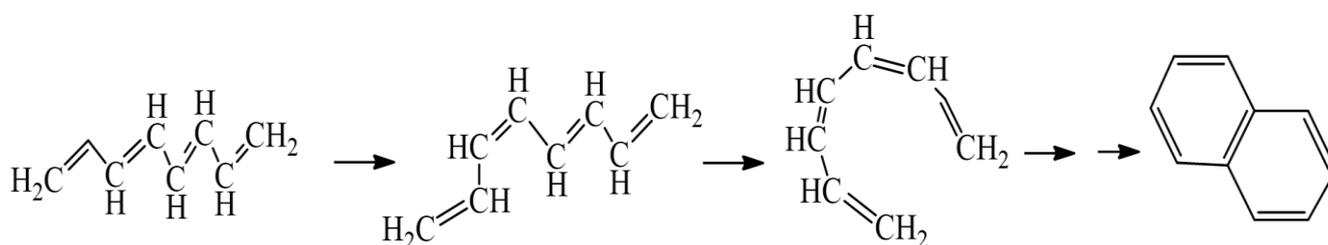


Schéma I. 8. Mécanisme de formation du naphthalène au cours de la décomposition thermique du PVC ^[100]

7.2.2. L'oxydation

La présence d'oxygène, au cours de la dégradation du PVC favorise l'oxydation des chaînes polymériques, conduisant ainsi à la coupure des chaînes macromoléculaires, à la réticulation du PVC et à la formation de sous-produits de dégradation. Le mécanisme proposé par George Wypych ^[102] (Schéma I.9) représente les différentes étapes d'oxydation des radicaux libres formés sur la chaîne du PVC et les différents produits au cours de cette oxydation. Les radicaux réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux peroxydes et hydroperoxydes, la liaison O–O est ensuite hémolysée (réaction thermolytique ou photolytique), et des macroradicaux sont obtenus. Ces macroradicaux sont de nouveaux réagirent avec d'autres

chaines dégradées jusqu'à la réticulation des chaines et la formations des sous-produits de dégradation tel que les acides carboxyliques, les alcools et les composés carbonylés.

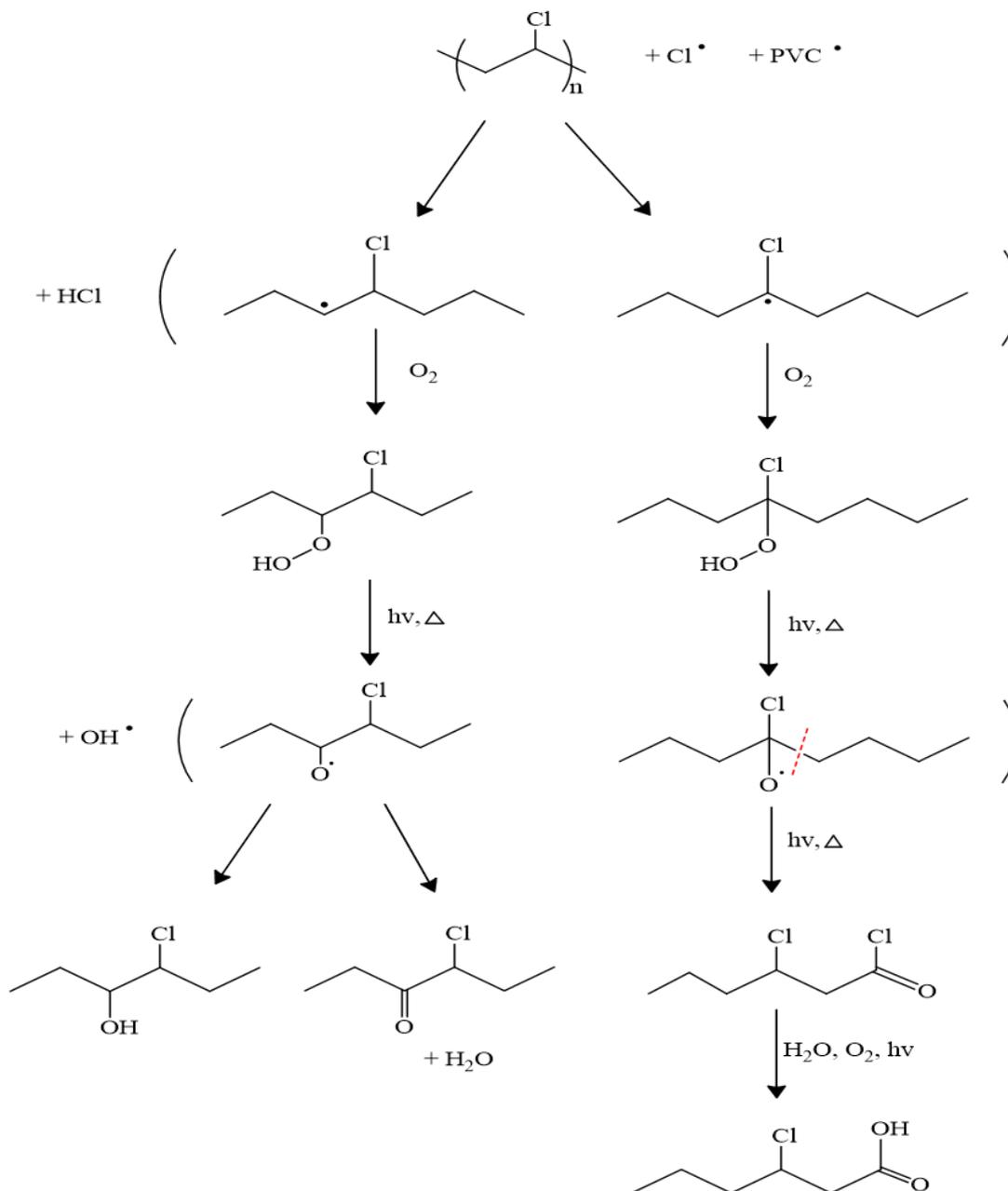


Schéma I. 9. Mécanisme d'oxydation du PVC

7.3. Supports solides réactifs à base de PVC

L'utilisation du PVC en tant que support solide réactif, résulte des modifications visant à substituer ses atomes de chlore par la fixation ou le greffage de substituants moléculaires et macromoléculaires réactifs grâce à des réactions organiques bien établies. Cette démarche a donné naissance à des formes modifiées de PVC qui trouvent une large gamme d'applications.

Les travaux de Dong et al ^[103] mettent en évidence l'efficacité du tétraéthylèpentamine supporté sur le PVC (PVC-TEPA) en tant que catalyseur pour la condensation de Knoevenagel. Ce catalyseur montre une contribution significative aux méthodologies existantes, en raison de la rapidité remarquable de la réaction, des excellents rendements obtenus, et de la possibilité de récupération et de réutilisation du catalyseur polymère. De plus, ce protocole présente l'avantage d'être respectueux de l'environnement. Les données obtenues des travaux de Azizova et al ^[104] démontrent que le PVC modifié avec le cuivre présentait une capacité significative à générer catalytiquement des niveaux physiologiques d'oxyde nitrique (NO). Cette observation constitue une base pour le développement de nouveaux matériaux biocompatibles destinés à des thérapies basées sur le NO.

Les supports solides à base de PVC sont particulièrement adaptés à la fabrication de membranes en raison de la nature économique du PVC et de ses propriétés chimiques, telles que la capacité filmogène, la résistance aux solvants, aux bases et aux acides. Ainsi, les membranes à base de PVC ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur application dans différents processus de séparation membranaire, notamment la filtration ^[105], l'échange d'ions ^[106, 107], la séparation des gaz ^[108], la pervaporation ^[109] et l'extraction par électromembrane ^[110].

Tableau 2. Supports solides réactifs à base de PVC

Supports à base de PVC	Applications	Ref
Membrane PVC/Poly (3-octylthiophène)	Détection de l'héparin	[111]
Membrane PVC/PVC hydroxylé	Capteur des ions	[112]
Particules de PVC-AHTT	Complexation des métaux lourds	[113]
Membrane PVC à empreinte de dopamine	Capteur potentiométrique de dopamine	[114]
Nanocomposite PVC/AgNPs	Adsorption de bleus de méthylène	[115]
Hybride membrane MOFs/PVC	Séparation des ions $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$	[116]

8. Les polymères ioniques (polymères chargés)

Les polymères ioniques ou les polymères chargés sont des polymères contenant des groupements ioniques, ce qui leur confère des propriétés spécifiques. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories telles que les polyélectrolytes, les polymères anioniques, les polymères cationiques, les polymères dopés, les polyampholytes... ^[117]. Ces macromolécules peuvent être

utilisées comme des supports solides réactifs dans différentes applications en raison de leurs propriétés spécifiques.

8.1. Applications des supports solides réactifs à base des polymères ioniques

8.1.1. Adsorption et échange ionique

Les polymères chargés peuvent être utilisés comme des supports solides pour des applications d'adsorption d'ions spécifiques. Ces applications reposent sur la capacité de ces polymères chargés à interagir de manière sélective avec des ions particuliers en fonction de leur charge électrique via des attractions électrostatiques entre les groupements ioniques du polymère et les ions présents dans la solution ^[118, 119].

8.1.2. Membranes ioniques

Les polymères chargés jouent un rôle important dans la fabrication de membranes ioniques, dans le domaine de la dialyse, la nanofiltration, des piles à combustible et d'autres dispositifs. Ces membranes sont conçues pour faciliter le transport sélectif d'ions tout en empêchant le passage d'espèces non-ioniques. ^[120, 121].

8.1.3. Microencapsulation

La microencapsulation de matériaux implique l'encapsulation de grandes entités, telles que des cellules, des macromolécules et des substances actives à l'intérieur de microcapsules qui forment une coque protectrice de ces substances. Cette méthode permet une libération contrôlée de ces substances encapsulées par le biais d'une dégradation délibérée de la membrane des microcapsules. Cette dégradation peut être déclenchée par divers stimuli tels que la digestion enzymatique, le chauffage, le changement de pH, la lumière, l'exposition aux ultrasons, l'application d'un champ magnétique, ou de force ionique dans la solution.

La microencapsulation avec des microcapsules de polyélectrolytes offre une variété de méthodes pour la libération contrôlée de substances, ouvrant ainsi la voie à des applications innovantes dans divers domaines tels que la libération ciblée de médicaments, le développement de matériaux auto-cicatrisants, la libération progressive de pesticides et même dans des domaines émergents tels que l'édition génomique ^[120].

8.1.4. Supports pour réactions chimiques

Les interactions électrostatiques entre les divers substrats chimiques ioniques et les polymères chargés confèrent à ces derniers des applications étendues en tant que supports solides

pour une gamme diversifiée de réactions chimiques, telles que les processus de complexation, de gélification, de séparation, d'extraction, d'adsorption et d'élimination [122, 123].

Le large éventail de propriétés et de réactivité aux stimuli des matériaux polymères ioniques offre de nombreuses applications dans différents domaines, notamment la robotique, les applications biomédicales, le traitement de l'eau et le stockage d'énergie [124].

9. Techniques de traitement des eaux usées

Chaque année, le monde est confronté à la production massive de près de 1000 km³ (10⁹ m³) d'eaux usées, dont plus de 30 % sont des eaux usées municipales et plus de 60 % proviennent de diverses industries [125]. Le rejet de ces eaux non traitées, contenant des polluants potentiellement dangereux tels que les dérivés phénoliques, les colorants et les métaux lourds peut entraîner une détérioration grave de la qualité de l'eau, mettant en péril la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes. Ainsi, il est impératif de mettre en place des technologies de traitement des eaux usées afin de prévenir les effets néfastes sur l'environnement et les êtres vivants et de garantir un approvisionnement en eau durable pour les générations futures.

L'utilisation généralisée de divers produits chimiques tels que les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les antibiotiques, les pesticides, les additifs plastiques, les tensioactifs, les retardateurs de flamme et autres produits chimiques industriels présents dans les produits de consommation pose un défi pour les stations d'épuration des eaux usées municipales qui ont été traditionnellement développées pour éliminer les matières organiques et les matières en suspension [126, 127].

L'élimination de ces produits chimiques dépend de leurs propriétés chimiques ; par conséquent, les substances hydrophobes et biodégradables sont éliminées ou dégradées pendant le processus de traitement des eaux usées. Tandis que les composés plus hydrophiles et persistants passent par le traitement primaire des eaux usées [126]. Certains de ces composés persistants et hydrophiles tels que les produits pharmaceutiques et les perturbateurs endocriniens peuvent provoquer des réactions chez les organismes biologiques [128, 129]. De plus, les bactéries résistantes aux antibiotiques peuvent se développer avec l'augmentation des concentrations de composés antibiotiques dans l'environnement [130]. Les contaminants qui ne sont pas éliminés ou dégradés pendant le processus de traitement des eaux usées peuvent être absorbés par les plantes ou les animaux et ainsi entrer dans la chaîne alimentaire [131, 132].

Compte tenu de l'importance du traitement des eaux usées pour l'environnement, les industries et les êtres humains, des techniques de traitement des eaux usées plus abordables

devraient être disponibles à l'échelle mondiale. Cela comprend à la fois l'introduction des systèmes de traitement de l'eau dans des régions où ils ne sont pas encore utilisés, ainsi que la mise en œuvre des étapes de traitement supplémentaires pour améliorer l'élimination des contaminants dans les installations de traitement des eaux usées existantes, telles que les stations municipales de traitement des eaux usées et les stations de purification au niveau industriel.

D'éventuelles techniques de traitement des eaux, telles que la désinfection ^[133], la filtration sur membrane ^[134], l'oxydation ^[135] et l'adsorption ^[136] (ou une combinaison de ces techniques), peuvent agir comme une étape de purification supplémentaire et devraient compléter les étapes des traitements biologiques et chimiques actuellement présentes dans les stations de purification des eaux usées, améliorant ainsi l'élimination de divers contaminants ^[137, 138].

9.1. Filtration membranaire

Le traitement des eaux par filtration membranaire est un procédé qui utilise des membranes poreuses pour éliminer les polluants présents dans l'eau. Cette méthode offre une solution polyvalente pour diverses applications, allant de la production d'eau potable au traitement des eaux usées, à la désalinisation de l'eau de mer, et au recyclage de l'eau dans des processus industriels spécifiques.

Il existe plusieurs types de membranes utilisées dans la filtration membranaire, et leur choix dépend de divers facteurs tels que la taille des pores et la pression appliquée. Parmi les technologies couramment utilisées, on trouve l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Chacune de ces méthodes offre des avantages spécifiques en fonction des exigences de traitement de l'eau. L'ultrafiltration, par exemple, utilise des membranes avec des pores de taille intermédiaire pour éliminer les particules, les bactéries et les matières organiques. La nanofiltration, utilise des membranes avec des pores plus petits, permettant la rétention sélective de certaines molécules et d'ions. L'osmose inverse implique l'utilisation de membranes semi-perméables pour éliminer efficacement les sels et autres impuretés, produisant ainsi de l'eau de haute qualité ^[139].

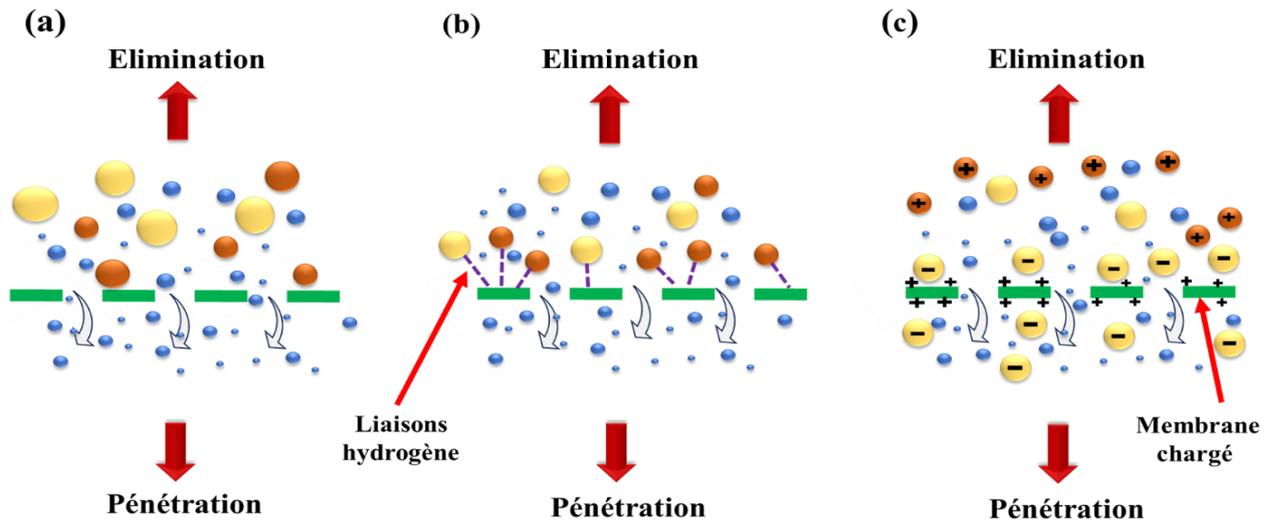


Figure I. 11. Mécanismes de traitement par filtration membranaire : (a) exclusion de taille, (b) liaisons hydrogène, (c) interaction électrostatique

9.2. Coagulation/floculation

La coagulation est un processus permettant de regrouper de petites particules en agrégats plus gros et plus volumineux (flocs), afin que ces impuretés puissent séparer et éliminer de l'eau par décantation, flottation ou filtration. Ce procédé permet l'élimination efficace des polluants de l'eau, comme les matières organiques, les métaux, les micro-organismes ou les micropolluants.

Il existe deux types de coagulants : les coagulants organiques et les coagulants minéraux. Ces derniers sont également connus sous le nom de sels minéraux, constitués de sels d'aluminium ou de fer ; le sulfate d'aluminium (alun) et le chlorure ferrique sont les plus utilisés. Les coagulants organiques à base de composites ou de polymères réactifs ont des caractéristiques structurales intrinsèques qui leur permettent d'agir en se fixant aux particules en suspension dans l'eau, les agglomérant en flocons plus gros peuvent ensuite être plus facilement filtrés ou décanté ^[140].

9.3. Échange d'ion

L'échange d'ions est une technique largement utilisée dans le traitement des eaux. Elle constitue un moyen pour transférer et déplacer une ou plusieurs espèces ioniques d'une phase liquide à une phase solide via des résines polymériques. Pour y parvenir, un groupe d'espèces ioniques présentes dans une solution est échangé avec un autre groupe d'espèces ioniques appartenant dans la résine. Les ions cibles, qui peuvent être toxiques ou contaminants affectant

la pureté de l'eau, sont donc concentrés sur la résine, tandis que les ions non toxiques sont libérés de la résine pour les remplacer dans la solution. L'utilisation d'un régénérant sur la résine pourrait, par la suite, libérer à nouveau les ions cibles dans la solution et permettre de récupérer et de régénérer la résine ^[141].

9.4. Adsorption

Le terme "adsorption" a été utilisé pour la première fois par Heinrich Kayser en 1881^[142]. Il décrit un processus d'élimination d'une substance (atomes, ions ou molécules) appelée « adsorbat » d'une phase solide, liquide ou gazeuse, par un matériau solide appelé « adsorbant »

De nombreuses études ont été consacrées aux techniques d'adsorption en raison de leur importance dans la technologie de séparation ^[143–145]. L'adsorption se révèle être un processus efficace et économiquement réalisable pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques dissous. Dans le processus d'adsorption, les molécules sont extraites d'une phase (phase liquide) et concentrées à la surface d'une deuxième phase (phase solide, adsorbant) qui se produit en raison d'une force d'attraction existant entre la surface de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat. Il s'agit donc d'un processus d'élimination dans lequel certaines molécules sont liées à la surface du matériaux adsorbant par attraction chimique ou physique formant ainsi une monocouche ou une multicouche respectivement ^[146] (Figure I.10)

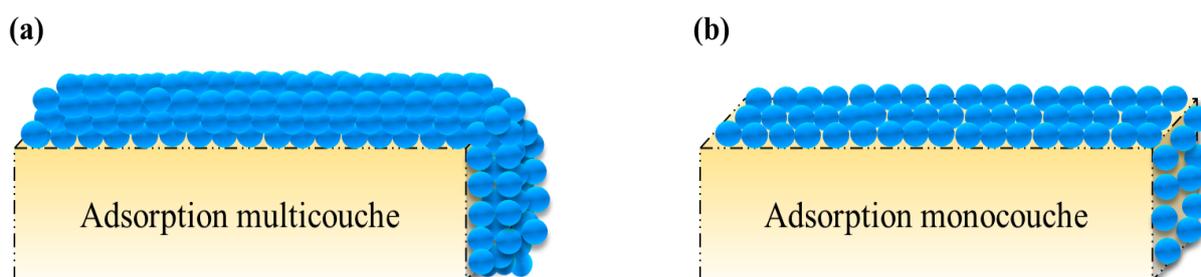


Figure I. 12. Schéma graphique de la Physisorption (a) et de la Chimisorption (b)

Il convient de noter que les processus d'adsorption diffèrent des processus d'absorption ; l'adsorption est un phénomène de surface où les atomes, les ions ou les molécules de la substance s'attachent à la surface de l'adsorbant. Cependant, l'absorption est un processus qui implique la pénétration ou l'incorporation des molécules du substance dans le volume du matériau solide, comme le met en évidence la figure I.12.

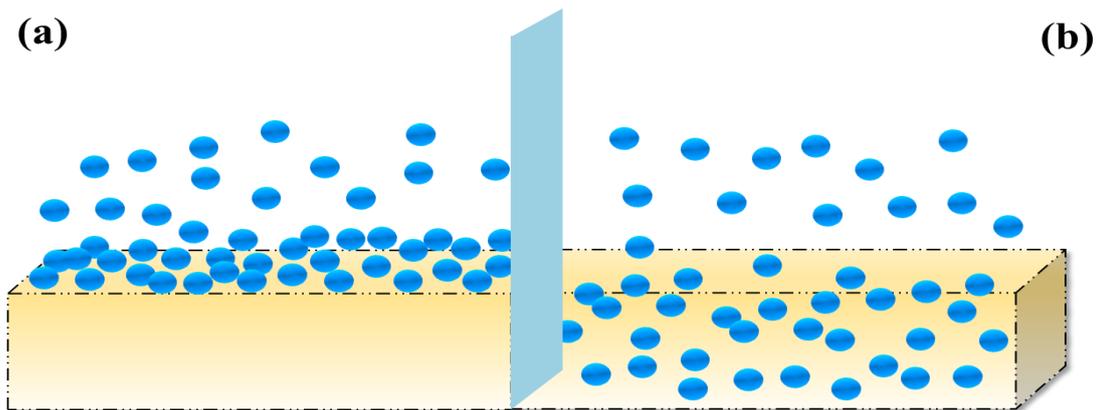


Figure I. 13. Phénomènes d'adsorption (a) et d'absorption (b)

9.4.1. Types d'adsorbants

Selon leur source, les adsorbants peuvent généralement être classés en :

- **Adsorbants naturels** : Ce type d'adsorbants se trouvent naturellement, tels que les zéolites, les minéraux argileux, le charbon de bois, la boue rouge, les sédiments et le sol, les minéraux de minerai, etc. Ils sont peu coûteux à acquérir et abondants en offre. Ils peuvent être facilement modifiés pour améliorer leurs capacités d'adsorption.
- **Adsorbants synthétiques** : Ces adsorbants sont des matériaux artificiels préparés à partir de matières premières telles que des déchets ménagers et industriels, des résines et des matériaux polymères. Ce type d'adsorbants conçus pour éliminer ou adsorber sélectivement des substances spécifiques des gaz ou des liquides. Ces matériaux sont spécialement formulés pour posséder une surface spécifique élevée et des propriétés chimiques particulières qui leur permettent d'attirer et de retenir des molécules ou des polluants ciblés ^[147]. Les adsorbants synthétiques trouvent des applications dans diverses industries, notamment la dépollution de l'environnement, la purification de l'eau, la séparation des gaz et les processus de traitement chimique.

9.4.2. Matériaux polymères pour applications d'adsorption

L'adsorption par des matériaux polymères est un processus dans lequel les polymères interagissent avec d'autres molécules ou surfaces, généralement par des forces et des interactions physiques ou chimiques. Les matériaux polymères sont largement utilisés dans les applications d'adsorption, grâce aux modifications qui introduisent des groupements fonctionnels en augmentant le nombre de sites d'adsorption et améliorent les propriétés. En conséquence, ces matériaux sont employés dans diverses applications telles que les matériaux adsorbants

polymères, les flocculants polymères, les résines, les filtres polymères, les membranes et les composites [148–150].

9.4.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption

9.4.3.1. Nature et surface spécifique de l'adsorbant

La nature de l'adsorbant, est un facteur crucial influence le processus d'adsorption. La surface spécifique, la porosité et la taille des particules sont les principales propriétés qui influent sur l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté. La diminution de la taille des particules du matériau adsorbant entraîne une augmentation de la surface spécifique, engendrant ainsi une augmentation des sites actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant, tels que le charbon actif ou les zéolites, offrent une multitude de sites d'adsorption [151].

9.4.3.2. Effet de pH

La protonation des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des polluants environnementaux sont fortement modifiés par le pH [152]. Par conséquent, la vitesse du processus d'adsorption est considérablement contrôlée par la valeur du pH de la solution. La protonation (H^+) et la déprotonation (OH^-) des sites actifs de l'adsorbant sont alimentées par la valeur du pH de la solution. En conséquence, les espèces chargées d'adsorbant et d'adsorbant subissent des forces de répulsion ou d'attraction électrostatiques. Par exemple, les colorants anioniques ne peuvent pas être efficacement adsorbés sur l'adsorbant à un pH plus élevé, contrairement aux colorants cationiques. De même, l'amélioration du pH est également bénéfique pour l'adsorption des métaux cationiques et provoque la désorption des métaux anioniques et vice versa. L'étude d'optimisation du pH est donc un facteur indispensable pour améliorer l'adsorption de polluants environnementaux présentant des caractéristiques particulières.

9.4.3.3. Effet de la concentration initiale

Cet effet a été évalué en utilisant différentes concentrations d'adsorbats tout en gardant la quantité d'adsorbant constante. De plus, l'évaluation de la concentration de l'adsorbant fournit des informations sur le pourcentage d'élimination et le potentiel d'adsorption. Initialement, les sites de liaison de l'adsorbant présentent une relation linéaire avec la concentration initiale de l'adsorbant, donc en augmentant la concentration de l'adsorbant, le phénomène d'adsorption est rapidement amélioré. Parfois, l'adsorption augmente rapidement en raison du nombre limité de sites de liaison disponibles. Cependant, en augmentant la concentration initiale de l'adsorbant, le pourcentage d'élimination diminue car le nombre des sites de liaison disponible est limité. En

revanche, si l'adsorbant est présent en quantité plus importante, cela entraîne une réduction significative de l'efficacité du phénomène d'adsorption ^[147].

9.4.3.4. Effet du temps de contact

Le temps de contact est l'un des facteurs efficaces dans l'adsorption, il est directement lié aux sites de liaison de l'adsorbant ; au début, les molécules/ions d'adsorbat sont rapidement attachés aux sites de liaison, ce qui réduit le temps de contact ; par la suite, les sites actifs se rapprochent lentement de l'équilibre et augmentent le temps de contact. Par conséquent, si l'équilibre d'adsorption nécessite une grande gamme de temps de contact, la procédure d'adsorption est inappropriée, alors qu'un temps d'équilibre d'adsorption plus court suggère qu'une grande quantité d'adsorbat peut être adsorbée sur l'adsorbant. Par conséquent, un temps d'équilibre court rend le processus d'adsorption rentable, moins long et plus efficace ^[153].

9.4.3.5. Effet de la température

La température est l'un des facteurs critiques pouvant affecter positivement ou négativement le processus d'adsorption. Si l'adsorption augmente avec la température, les forces d'adsorption deviennent plus fortes entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat, il s'agit alors d'une adsorption endothermique. De plus, le mouvement aléatoire des molécules adsorbées augmente également, d'où la possibilité des molécules adsorbées d'interagir avec des sites actifs d'adsorbant. Alors que si le processus d'adsorption est affecté négativement avec l'augmentation de la température, on parle alors d'adsorption exothermique, ce qui explique par l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les sites présents à la surface de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat^[147].

9.4.4. Isothermes d'adsorption

Lorsque le taux de désorption et le taux d'adsorption d'une molécule sont égaux, on parle d'équilibre d'adsorption. En revanche, il existe trois catégories d'équilibre d'adsorption : l'isotherme d'adsorption, l'isostère d'adsorption et l'isobare d'adsorption ; en outre, l'équilibre d'adsorption est généralement basé sur le concept d'isotherme d'adsorption. Cette isotherme s'explique comme un état d'équilibre à température constante entre la concentration en phase liquide et la quantité de matière adsorbée^[154]. Parmi les isothermes d'adsorption disponibles, Langmuir, Freundlich, et Temkin qui sont généralement les plus utilisés dans le phénomène d'adsorption. Leur brève explication est mentionnée comme suit :

9.4.4.1. Isotherme de Langmuir

Cette isotherme est appliquée pour des surfaces monocouche et homogènes qui n'ont aucune interaction entre les adsorbats. La dissemblance et la quantification de la capacité d'adsorption sont également identifiées par l'isotherme de Langmuir^[155]. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_e$$

Où, C_e est la concentration d'équilibre en mg L^{-1} , q_e est la quantité adsorbée en mg/g d'adsorbant, Q_{max} est la capacité d'adsorption maximale et K_L est la constante d'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

9.4.4.2. Isotherme de Freundlich

Cette isotherme est appliquée pour étudier les phénomènes d'adsorption qui se produisent sur les surfaces hétérogènes. Il est représenté sous la forme linéaire suivante^[156] :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$$

Où K_F et n sont les constantes de Freundlich, et C_e et q_e ont les mêmes définitions que dans l'équation de Langmuir ci-dessus.

9.4.4.3. Isotherme de Temkin

Cette isotherme est liée à l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant lors de l'adsorption. L'une des hypothèses caractéristiques de l'isotherme de Temkin est une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption des molécules et peut être applicable pour la concentration d'ions dans la plage de taille moyenne. L'équation de l'isotherme de Temkin peut être présentée comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}K_T + \frac{RT}{b_T} \text{Ln}C_e$$

Où T est la température absolue (K), R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$), b_T est la constante de Temkin (J/mol) liée à l'enthalpie d'adsorption et K_T est la constante d'équilibre de liaison (L/g). C_e et q_e ont les mêmes définitions que dans l'équation de Langmuir ci-dessus.

9.4.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique d'adsorption est un paramètre essentiel pour démontrer la conception du processus, contrôler la procédure d'adsorption et également déterminer le type de mécanisme

d'adsorption ^[157]. Cette étude est généralement réalisée en utilisant des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre :

9.4.5.1. Pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est principalement utilisé pour analyser les données d'adsorption obtenues à partir de l'adsorption d'adsorbats à partir de solutions aqueuses. Selon ce modèle, le taux de remplissage des sites de liaison/sites d'adsorption est directement lié aux sites de liaison actifs disponibles ^[158]. Ce modèle cinétique est généralement représenté dans l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Où q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g, q_t désignant au temps t la capacité d'adsorption en mg/g, le temps de contact exprimé en t , et k_1 est la constante de vitesse min^{-1} .

9.4.5.2. Pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit l'adsorption d'adsorbats sur des adsorbants où de fortes liaisons chimiques (interactions) entre les adsorbats et les groupements fonctionnels à la surface des adsorbants sont responsables de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'équation linéaire du modèle de pseudo second ordre s'exprime comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Où k_2 est la constante de réaction d'unité $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

9.4.6. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques des processus d'adsorption sont facilement évalués car l'adsorption est un processus dépendant de la température. En outre, la faisabilité du processus d'adsorption est vérifiée grâce à l'équation de Gibbs qui a été utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), le changement d'enthalpie (ΔH^0), le changement d'entropie (ΔS^0). En revanche, cette équation est appliquée pour l'évaluation des caractéristiques exothermiques ou endothermiques et pour la détermination de la spontanéité du processus d'adsorption ^[157].

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption ont été calculés en utilisant les formules suivantes :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Où R est la constante universelle des gaz ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T est la température (K) et K_D est le coefficient de distribution.

9.4.7. Mécanisme d'adsorption

Il est important d'élucider et de comprendre de manière adéquate le mécanisme de liaison et la nature des interactions moléculaires d'un adsorbant sur un adsorbant spécifique. Le mécanisme d'adsorption représente la voie par laquelle la fixation des espèces polluantes sur les sites d'adsorption a lieu, indépendamment de la diffusion molécule/ion.

« L'attachement » par voie d'adsorption se produit spontanément, car l'énergie libre associée est négative. La force qui maintient la fixation du polluant adsorbé est la somme de nombreuses forces qui constituent l'énergie libre totale d'adsorption. Ces forces motrices peuvent inclure des interactions intra et intermoléculaires. Ces interactions peuvent inclure des attractions électrostatiques, des liaisons covalentes, des interactions dipolaires et les liaisons hydrogène. D'autres mécanismes concurrents d'adsorption de l'adsorbant peuvent également se produire, tels que la complexation de surface, l'oxydo-réduction et l'échange d'ions.

Les mécanismes d'adsorption dépendent de la nature du polluant et du matériau adsorbant. Par exemple, les adsorbants poreux reposent principalement sur le remplissage des pores, ainsi que sur d'autres mécanismes comme l'attraction électrostatique, la précipitation en surface, la liaison hydrogène, l'échange de cations et les interactions π - π . La nature des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant joue également un rôle essentiel dans la détermination du mécanisme d'adsorption ^[159].

La figure I.13 présente un schéma illustratif des différentes interactions principalement rapportées le processus d'élimination de divers polluants par adsorption.

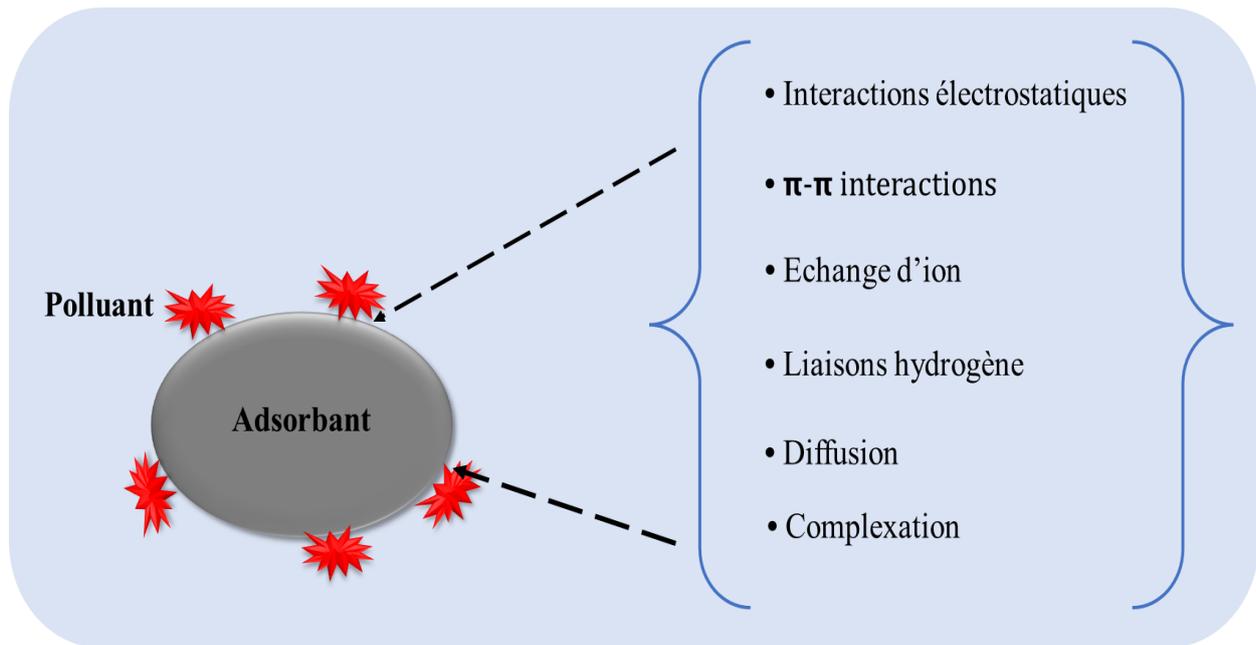


Figure I. 14. Une illustration schématique des interactions principalement rapportées dans l'élimination de divers polluants par adsorption

Chapitre II

Synthèse, Caractérisation et Fonctionnalisation du Polyméthacrylate de Glycidyle -greffé- Polychlorure de vinyle)

1. Introduction

Le processus de synthèse du PGMA greffé sur PVC (PGMA-g-PVC) se déroule en deux étapes clés. Dans un premier temps, l'iodination du PVC (PVC-I) constitue la première étape visant à synthétiser un macro-initiateur pour la réaction d'ATRP. La deuxième étape est la polymérisation du GMA par la technique ATRP en présence du PVC-I permettant ainsi d'obtenir un copolymère greffé PGMA-g-PVC.

Par la suite, le copolymère greffé résultant est soumis à des modifications par HDA, l'hydrazine et la mélamine. Ces modifications se réalisent à travers des réactions d'ouverture de cycle des groupements époxydes présents dans la structure du copolymère greffé PGMA-g-PVC. Ces réactions d'ouverture de cycle par HDA, l'hydrazine et la mélamine permettent de moduler les propriétés du matériau final en ajustant la composition chimique du copolymère greffé, ouvrant ainsi la voie à des applications spécifiques.

2. Méthodes de synthèse

Les différentes méthodes de synthèse du copolymère PGMA-g-PVC, ainsi que les méthodes de la modification de ce copolymère synthétisé sont présentées ci-après.

2.1. Synthèse du PGMA-g-PVC

La synthèse du PGMA-g-PVC est réalisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser un macroinitiateur par une réaction de substitution des atomes de chlore du PVC par des atomes d'iode. La deuxième étape est la polymérisation du méthacrylate de glycidyle par la technique d'ATRP.

2.1.1. Réaction d'iodination du PVC

La réaction d'iodation du PVC a été réalisée sur la base de travaux antérieurs de E. Rusen et al^[160]. 1 g de PVC a été dissous dans 30 mL d'un mélange de THF/acétone (1/2 : v/v); ensuite 2.4 g de NaI ont été ajoutés à cette solution. Puis, le mélange réactionnel a été chauffé à 40 °C, sous azote et sous agitation continue (250 rpm) pendant 24 h. Le polymère résultant (PVC-I) a été précipité à l'aide d'un mélange d'eau distillée/éthanol (1/2 : v/v) ; un polymère de couleur jaune a été récupéré après séchage avec un rendement de 64% (Figure II. 1).

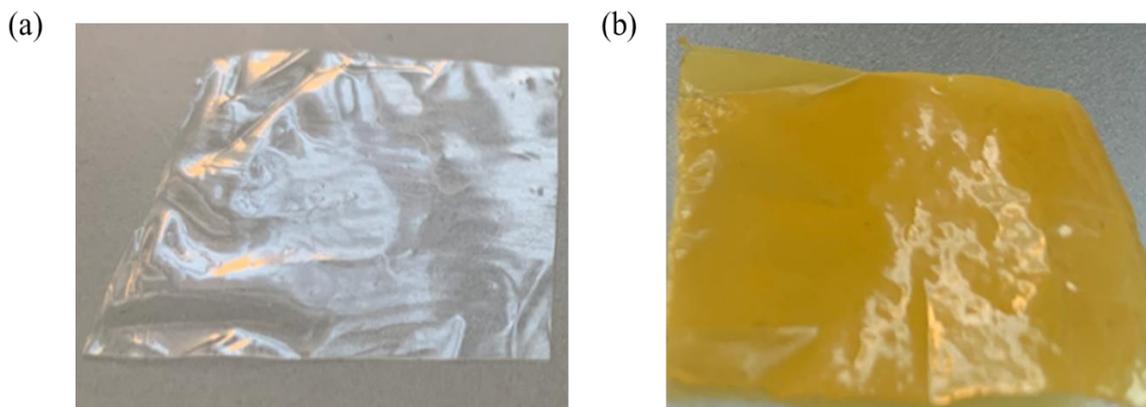


Figure II. 1. Film du (a) PVC et (b) PVC-I

2.1.2. Synthèse du PGMA-g-PVC par ATRP

La synthèse du copolymère greffé PGMA-g-PVC a été réalisée par la technique ATRP en utilisant le CuBr comme catalyseur, le PMDETA comme ligand et dans le solvant méthyle éthyle cétone (MEK). 0.035 g de CuBr (0.248 mmol), 0.052 mL de PMDETA (0.248 mmol), 10 ml de GMA (75.2 mmol) et 10 ml de MEK ont été placés dans un ballon tricol. Le mélange obtenu est dégazé sous courant d'azote pendant 30 min et à l'aide d'un bain à ultrasons. Ensuite, 0.1 g de PVC-I dissous dans 8 ml de MEK, a été ajouté et le mélange réactionnel a été laissé sous agitation inerte à 50°C pendant 3 h. La solution est devenue progressivement visqueuse, ce qui indique l'achèvement de la réaction de polymérisation.

À la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été dilué dans le THF, filtré, puis purifié à travers une colonne de gel de silice pour éliminer le système catalyseur/ligand et les réactifs n'ayant pas réagi. La solution de copolymère résultante a été séchée dans une étuve à 35°C pendant 24 h. Le rendement de la synthèse du copolymère greffé PGMA-g-PVC était de 85,6%.

2.2. Préparation des supports solides réactifs à base de PGMA-g-PVC

2.2.1. Modification du PGMA-g-PVC par la mélamine

La modification du copolymère synthétisé par la mélamine a été réalisée comme suit : 0.05 g de PGMA-g-PVC dissous dans 3 ml de DMF et ajoutés à une solution de 1 g de mélamine dissous dans 30 ml DMF, le mélange a été agité à 100°C pendant 48h. Le copolymère modifié a été précipité dans un mélange de méthanol et d'eau distillée (1/1) et lavé plusieurs fois avec un excès d'eau distillée afin d'éliminer les traces de mélamine non réagissant, puis la résine a été filtrée et séchée à température ambiante sous vide pendant 24 heures.

2.2.2. Modification du PGMA-g-PVC par le HDA

La modification du copolymère greffé PGMA-g-PVC par HDA a été réalisée selon des travaux antérieurs rapportés dans la littérature ^[161]. 2 g de copolymère synthétisé PGMA-g-PVC ont été dissous dans 15 mL de MEK ; à cette solution, 8 g (70 mmol) de HDA ont été ajoutés. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 24 h, puis chauffé à 90°C pendant 2h sous agitation continue (200 rpm). Le matériau résultant a été précipité, filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les traces restantes de HDA. Enfin, le matériau final a été obtenu sous forme de résine brune après filtration et séchage à température ambiante pendant 48h (Figure II.2.).



Figure II. 2. Résine de PGMA-g-PVC/HDA

2.2.3. Préparation des macro-sphères de PGMA-g-PVC

Les particules de poly PGMA-g-PVC ont d'abord été préparées par la méthode d'inversion de phase selon le procédé décrit dans la littérature ^[162]. En bref, le copolymère PGMA-g-PVC a été dissous dans le THF, la solution polymérique concentrée a été versée goutte à goutte dans un bain de coagulation contenant une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium (SDS) pour produire des macro-sphères polymériques à température ambiante. Ensuite, les macro-sphères préparées ont été lavées avec de l'eau distillée pour éliminer complètement le solvant.



Figure II. 3. Macrosphères à base de PGMA-g-PVC

2.2.3.1. Fonctionnalisation des macro-sphères de PGMA-g-PVC par l'hydrazine

1 g de macrosphères de PGMA-g-PVC sont ajoutées à une solution de 5 ml d'hydrazine dissous dans 50 ml d'H₂O. La température de la solution a été progressivement portée à 90 °C pendant 2 h dans un bain d'huile. Ensuite, les particules modifiées ont été lavées trois fois avec de l'éthanol puis avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'hydrazine, suivi d'un séchage dans l'étuve pendant 12 h. Ainsi, le PGMA-g-PVC aminé (PGMA-g-PVC/HYD) a été obtenu sous forme de macrosphères blanches.

2.2.3.2. Quaternisation du PGMA-g-PVC/HYD

La réaction de quaternisation sur la surface des macrosphères de PGMA-g-PVC aminé conduit à la synthèse d'un polymère chargé polycation selon le protocole suivant : 1g des particules de PGMA-g-PVC/HYD a été ajouté à une solution concentrée d'iodométhane dans l'eau. Le milieu réactionnel a été mis sous agitation continue à une température de 50°C pendant 4h. Les macrosphères chargées résultantes ont été filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'iodométhane. Ensuite, elles ont été isolées par filtration et séchées à température ambiante pendant 48h.

3. Méthodes de caractérisation

3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT/IR)

Les spectres infrarouges de polymères, de copolymères et des différents matériaux synthétisés ont été enregistrés sur un spectrophotomètre du type JASCO FT/IR-4700 spectromètre (JASCO International Co., Japan) (Figure II.4) par la technique ATR (Réflexion totale atténuée) sur un cristal de diamant en monoréflexion. La gamme spectrale varie de 4000 à 400 cm⁻¹, avec 20 scans et 4 cm⁻¹ de résolution. Les spectres infrarouges ont été réalisés au laboratoire de chimie appliquée et de technologie des matériaux (Université d'Oum-Elbouaghi, Algérie).



Figure II. 4. Spectrophotomètre à transformée de fourrier (JASCO FT/IR- 4700)

3.2. Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

Les mesures d'absorbance dans la région UV-VIS ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, Evolution 220 (Thermo Fisher Scientific Co., Chine) (Figure II.5) au Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière de l'Université de Batna-1 (Algérie). Des spectres d'absorbance ont été obtenus sur une plage de longueur d'onde de 200 à 800 nm en utilisant une cuvette en quartz avec une longueur de chemin de lumière de 1 cm.



Figure II. 5. Spectrophotomètre UV-Visible (Thermo Fisher Evolution 220)

3.3. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres RMN H^1 ont été réalisés au niveau du laboratoire de l'Istituto di Chimica Biomolecolare del CNR (Pozzuoli, Italie), en utilisant un spectromètre Bruker Prodigy (Bruker Corp., Italie) fonctionnant à 400 MHz (Figure II.6.a), et le laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés à l'université de Monastir (Tunisie) à l'aide d'un spectromètre Bruker UltraShield fonctionnant à 300 MHz (Figure II.6.b). Les analyses ont été réalisées dans $CDCl_3$ comme solvant à température ambiante, en utilisant l'échelle δ (ppm) et le tetramethylsilane (TMS) comme étalon interne.

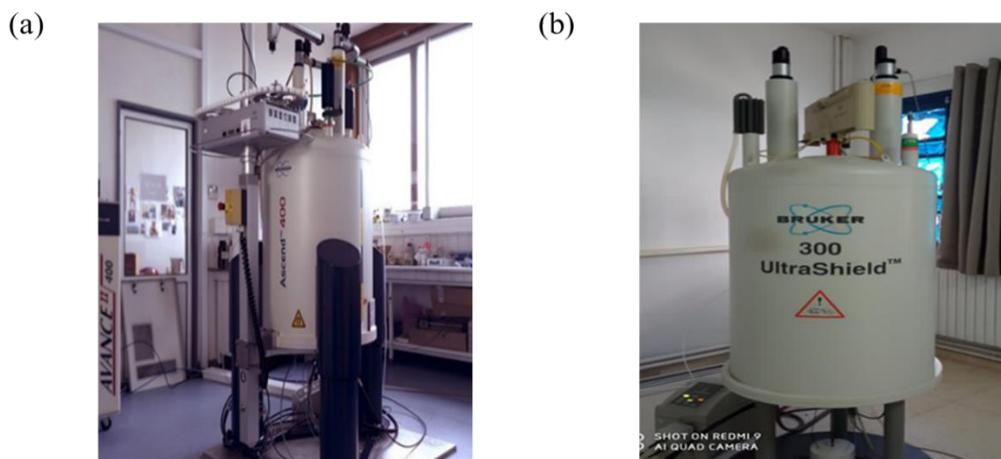


Figure II. 6. Spectromètres RMN (a) Bruker Prodigy 400, (b) Bruker UltraShield 300

3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes DRX des échantillons ont été enregistrés, au laboratoire des études physico-chimiques des matériaux à la Faculté des Sciences de la Matière de l'Université de Batna-1, avec un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku Corp., Japon) (Figure II.7), en utilisant un rayonnement Cu-Ka à 35 kV. La plage de balayage était de 10° à 80° sous une vitesse de balayage de 2/min.



Figure II. 7. Diffractomètre (DRX) Rigaku MiniFlex 600

3.5. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB ont été enregistrées à l'aide d'un microscope Phenom-World (Phenom-World BV Com., Pays-Bas) (Figure II.8) de l'Université d'El-Oued. Les échantillons des polymères ont été préalablement subis une étape de métallisation par recouvrement des films avec une fine couche d'argent en assurant l'évacuation des charges suite au bombardement des films par le faisceau primaire des électrons. Les images MEB ont été observées à une tension accélératrice de 15kV.

Le microscope est équipé d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDS) pour déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans les échantillons analysés.

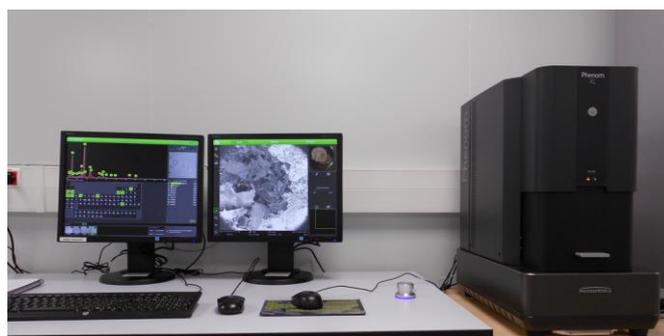


Figure II. 8. Microscope Phenom-World

3.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)

L'analyse ATG-DTG a été effectuée à l'aide d'un analyseur thermique TA Instruments SDT Q600 (Figure II.9) au niveau du laboratoire des électrolytes et polyélectrolytes organiques LAEPO à l'Université de Tlemcen, L'analyse a été réalisée en utilisant entre 5 et 7 mg d'échantillon. Les paramètres d'analyse étaient : une rampe de chauffage de 10 °C/min, de la température ambiante ~20 °C à 800 °C.



Figure II. 9. Appareil ATG/DTG (TA Q600)

4. Synthèse et Caractérisation du PGMA-g-PVC

La synthèse du copolymère greffé PGMA-g-PVC a été réalisée par greffage de GMA sur PVC-I. Dans un premier temps, une réaction d'iodation du PVC a été attribuée afin d'augmenter sa réactivité ; les atomes de chlore ont été substitués par des atomes d'iode en utilisant la réaction de Conant-Finkelstein ^[163] (Schéma II. 1).

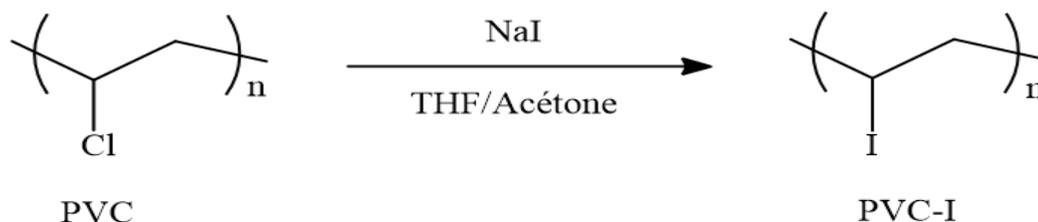


Schéma II. 1. Iodination du PVC

Dans un deuxième temps, le greffage du GMA sur PVC-I a été réalisé selon la technique ATRP. Le PVC-I a été utilisé comme macro-initiateur (Schéma II. 2) et le [CuBr]/[PMDETA] comme catalyseur ; la présence d'atomes d'iode dans la structure du PVC-I augmente le pourcentage de greffage du fait de la grande labilité de la liaison C-I par rapport à la liaison C-Cl ^[160].

A la fin de cette réaction, la solution obtenue était visqueuse et de couleur jaune. Le complexe [CuBr]/[PMDETA] et le monomère n'ayant pas réagi ont été éliminés par purification du produit résultant à l'aide d'une colonne de gel de silice en utilisant le THF comme solvant.

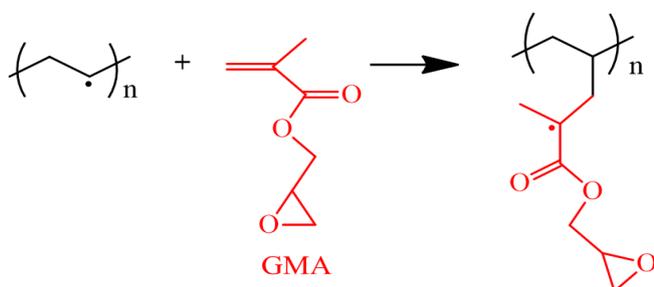
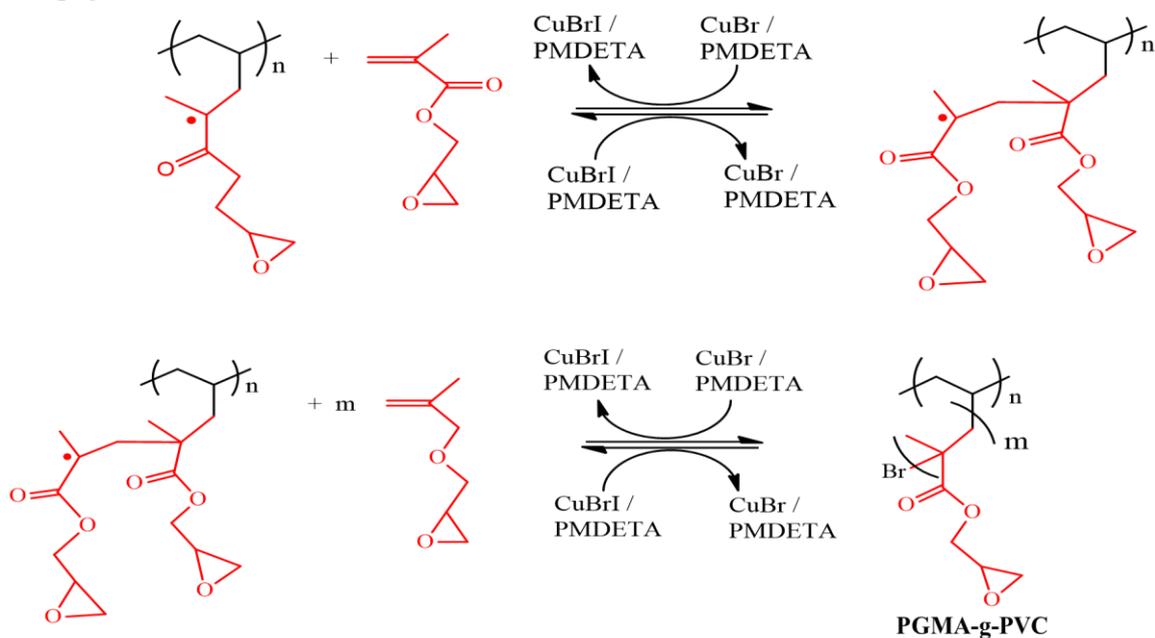
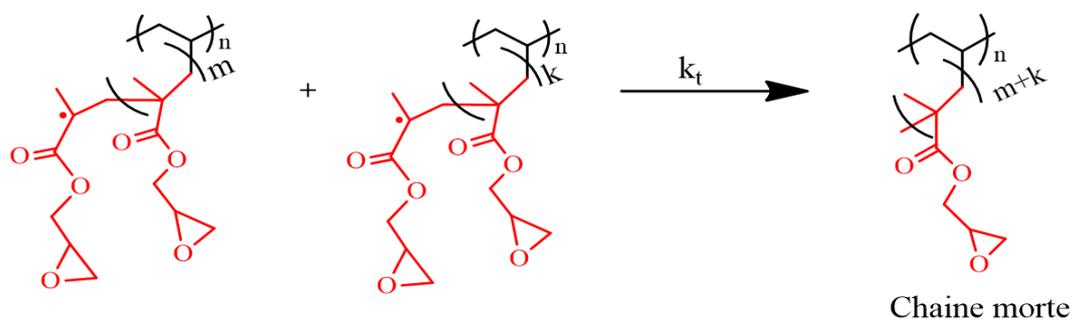
Initiation:**Propagation:****Terminaison:**

Schéma II. 2. Polymérisation par greffage de GMA sur le PVC par ATRP

4.1. Caractérisation des polymères par la spectroscopie IR

La spectroscopie FT/IR a été utilisée pour confirmer la structure du copolymère PGMA-g-PVC synthétisé. Les spectres FT/IR du PVC et du PVC-I (Figure II. 10) montrent que l'intensité de la bande d'absorption à 615 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-Cl diminue dans le spectre du PVC-I par rapport au spectre du PVC [163], qui a confirmé que l'iodation du PVC a été réalisée avec succès.

Le spectre du copolymère PGMA-g-PVC (Figure II. 10) montre un signal intense à 1728 cm^{-1} , qui peut être attribué aux vibrations d'élongation du carbonyle C=O dans la structure PGMA greffée. De plus, le spectre comprend des bandes à 1251 , 1143 et 752 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-C, C-O, et C-O-C, respectivement. Les bandes à 982 , 906 et 759 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation de ces liaisons dans le groupement époxy, le spectre montre aussi une augmentation de l'intensité des vibrations d'élongation de la liaison C-H à 2931 cm^{-1} [164].

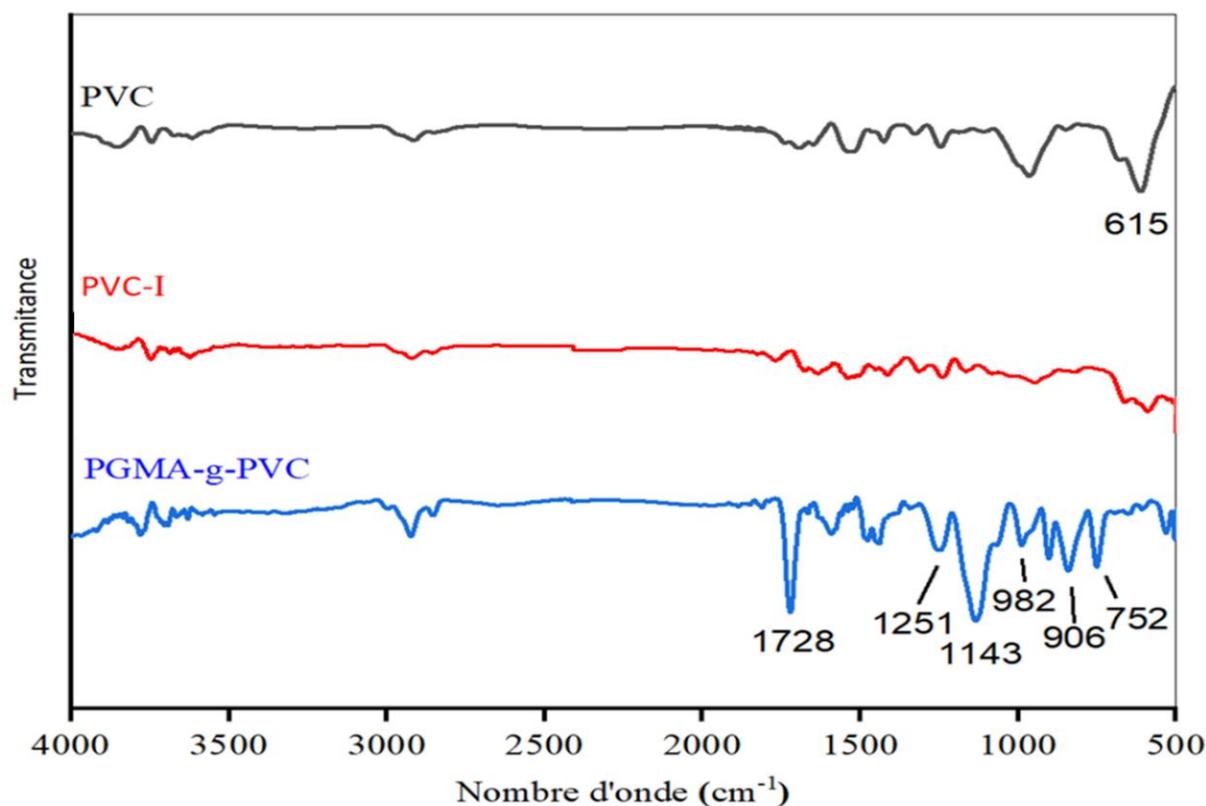


Figure II. 10. Spectres FT-IR/ATR des polymères PVC, PVC-I et PGMA-g-PVC

4.2. Caractérisation des polymères par la spectroscopie RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H du PVC pur et du copolymère greffé PGMA-g-PVC sont présentés dans la figure II.11. L'interprétation des spectres a été effectuée par comparaison avec des spectres de la littérature ^[165, 166].

Les déplacements chimiques entre 2,11-2,35 et 4,33-4,60 ppm dans le spectre RMN ^1H du PVC pur sont attribués aux groupes $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}-\text{Cl}$, respectivement ^[167]. Les pics de résonance autour de 1,23 ppm et 1,85 ppm ont été attribués aux protons méthylène « a, b' » et « a », respectivement du squelette du copolymère PGMA-g-PVC. Les signaux apparus entre 0,93 et 1,10 ppm ont été attribués aux protons de méthyle « d ». Les pics apparaissant à 3,8 et à 4,3 ppm ont été attribués au groupement méthylène « e » du $(-\text{CO}-\text{OCH}_2)$ de PGMA greffé ^[168]. Les pics à 3,2 ppm et entre 2,6-2,8 ppm ont été attribués aux protons des groupements méthine et méthylènes « f » et « g » du cycle époxyde, respectivement ^[169]. La disparition des pics de résonance entre de 4,4 à 4,6 ppm confirme que la réaction de greffage du GMA sur le PVC a été réalisée avec succès.

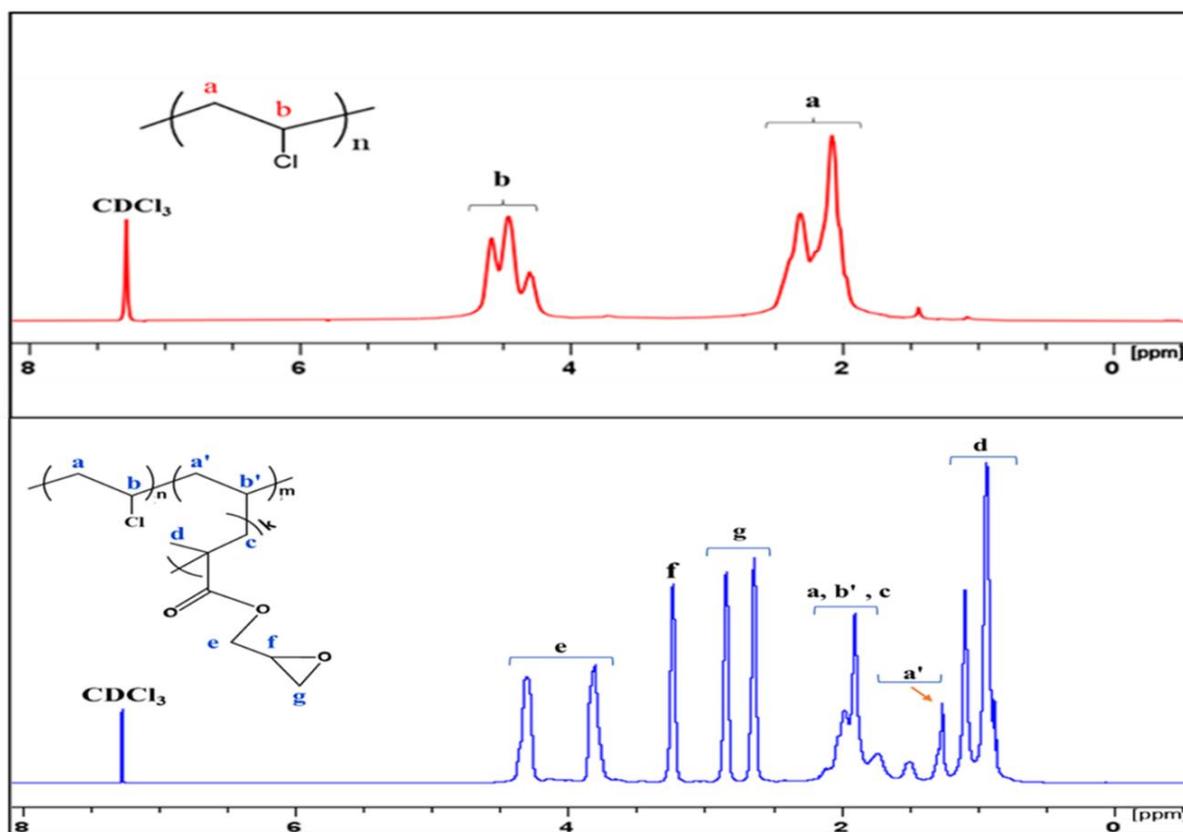


Figure II.11. Spectre RMN ^1H du PVC (a) et PGMA-g-PVC (b)

4.3. Analyse morphologique du PVC et PGMA-g-PVC

L'analyse MEB a été réalisée pour examiner la morphologie des polymères PVC et PGMA-g-PVC. La figure II. 12 (a) montre l'image MEB du film de PVC vierge, cette image de couleur sombre uniforme représente une morphologie homogène de ce polymère.

Le film du copolymère greffé PGMA-g-PVC montre une image sombre avec des petites zones de couleur plus claire (Figure II. 12 (b)), représentant probablement les chaînes PGMA greffées sur le PVC.

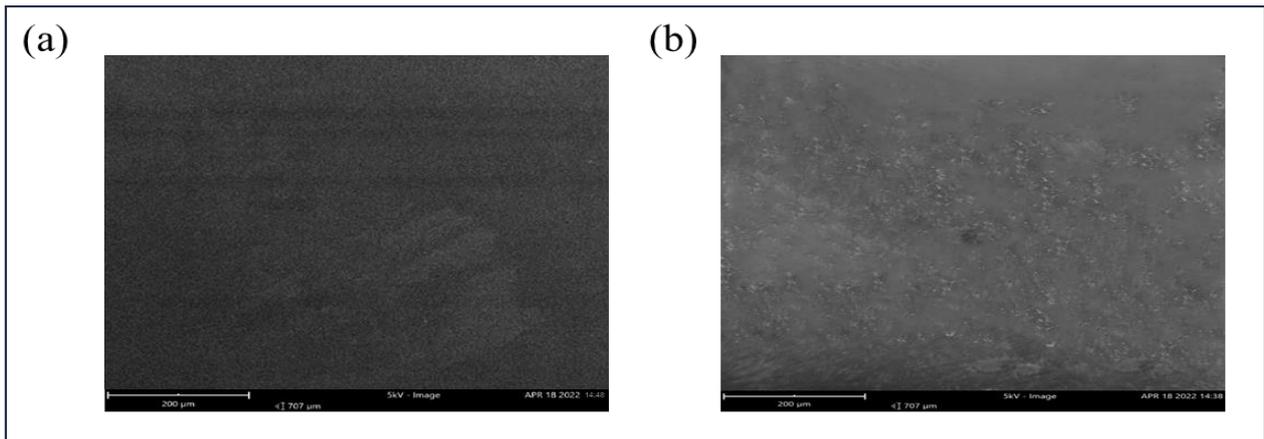


Figure II. 12. Images MEB du (a) PVC et (b) PGMA-g-PVC. L'échelle des images correspond à 200 µm

L'analyse par spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDX) a été utilisée afin de déterminer la composition en éléments chimiques du film de copolymère PGMA-g-PVC. Le spectre EDX du copolymère (Figure II. 13) a montré la présence des atomes de carbone et d'oxygène ce qui confirme le greffage du PGMA sur le PVC.

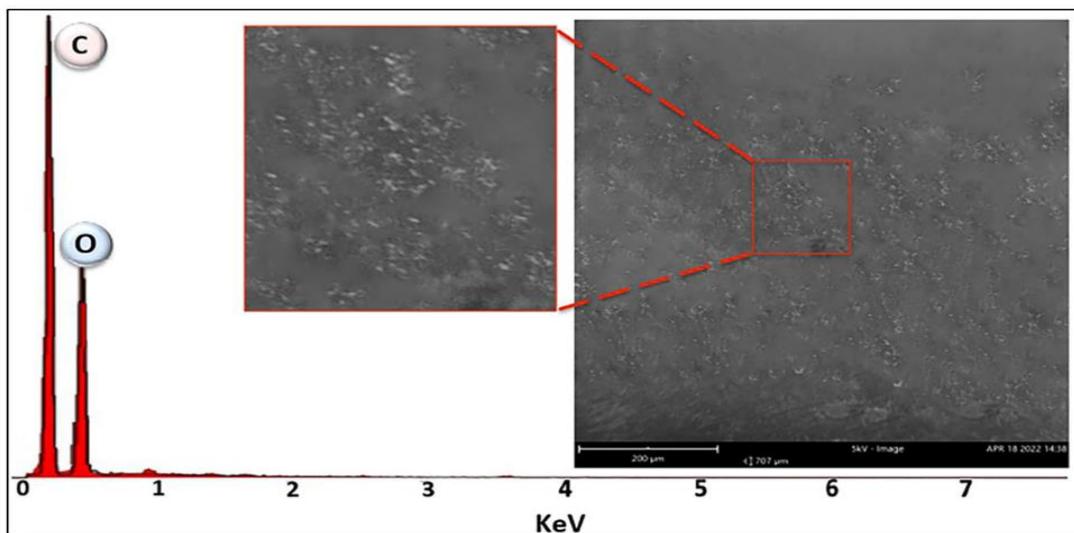


Figure II.13. Images MEB et spectre EDX du copolymère PGMA-g-PVC

4.4. Etude de la stabilité thermique des polymères PVC et PGMA-g-PVC

Une étude de la stabilité thermique des matériaux PVC et PGMA-g-PVC a été menée par l'analyse thermogravimétrique dans le but de déterminer l'effet de la température sur leur stabilité et leur dégradation.

La figure II.14 présente le thermogramme ATG/DTG du PVC vierge. L'analyse détaillée de ce thermogramme permet principalement d'identifier deux étapes distinctes de dégradation thermique du PVC, La première étape, qui survient dans une plage de température 223-359 °C avec une température maximale $T_{\max} = 300$ °C, peut être attribuée à l'élimination du chlorure d'hydrogène (HCl). Ce processus est souvent associé à la libération de gaz résultant de la décomposition des groupement chlorés dans la structure du PVC.

La deuxième étape de dégradation est observée dans la plage de températures 397-528 °C avec une $T_{\max} = 448$ °C, est probablement liée à la scission ultérieure de la chaîne moléculaire restante du PVC. Cette phase peut impliquer des réactions de décomposition plus complexes et la formation de produits de dégradation spécifiques au PVC (comme abordé dans le paragraphe 7.2 du 1^{er} chapitre).

L'absence de perte de masse jusqu'à $T = 223$ °C suggère que le PVC conserve sa stabilité thermique dans cette plage de température, Au-delà de cette température, des changements significatifs se produisent, tels que la libération de HCl et la scission de la chaîne moléculaire, jusqu'à la température de fin de dégradation à $T_{f2} = 527,6$ °C avec une perte de masse de 92%.

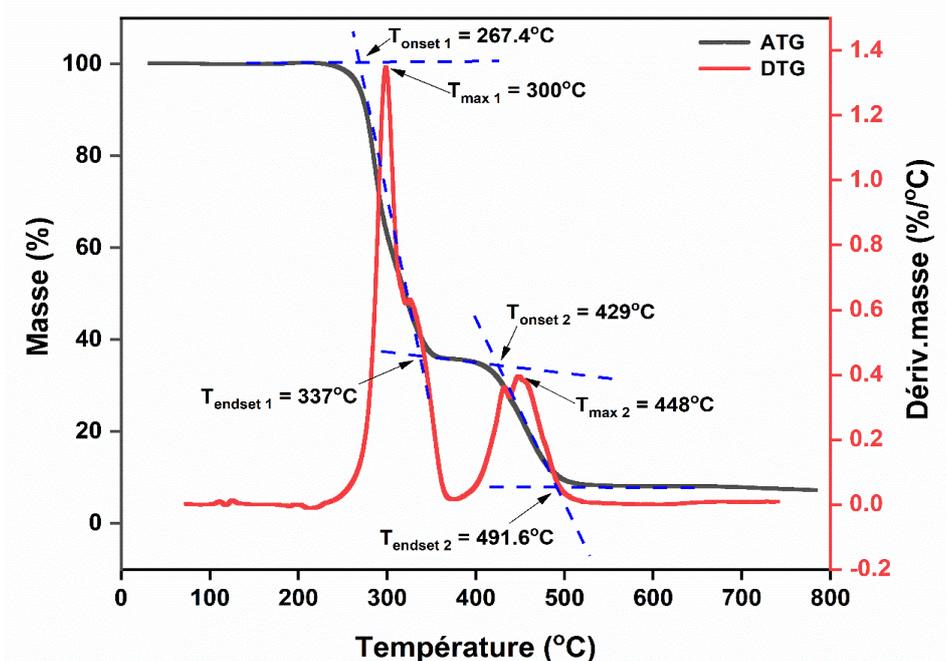


Figure II.14. Thermogramme ATG/DTG du PVC

Tableau 3. Les températures caractéristiques de l'analyse ATG/DTG du PVC

Température (°C)	T _d	T _{onset}	T _{max}	T _{endset}	T _f
Etape 1	223	267.4	300	337	359
Etape 2	397,7	429	448	491,6	527,6

Le thermogramme ATG/DTG du copolymère greffé PGMA-g-PVC (Figure II.15) révèle une faible perte de masse dans la zone 70-160 °C qui est probablement due à l'évaporation d'eau et de matières volatiles (solvants), cette quantité a été évaluée à partir des résultats obtenus par l'ATG et donne une valeur de l'ordre de 5%.

La dégradation du copolymère synthétisé PGMA-g-PVC se déroule principalement en deux étapes distinctes. La première étape survient dans une plage de température comprise entre 202-350 °C avec une température maximale de dégradation T_{max} = 321,7 °C et une perte de masse de Δm= 64%, cette perte de masse peut être attribuer à la dégradation des chaines latérales du polymère greffé. La deuxième perte de masse est observée dans une plage de température de 350-453 °C avec une T_{max} = 415 °C qui peut être revient à la dégradation du reste de la squelette polymérique. La masse résiduelle à la fin de ce processus de dégradation est de 6%.

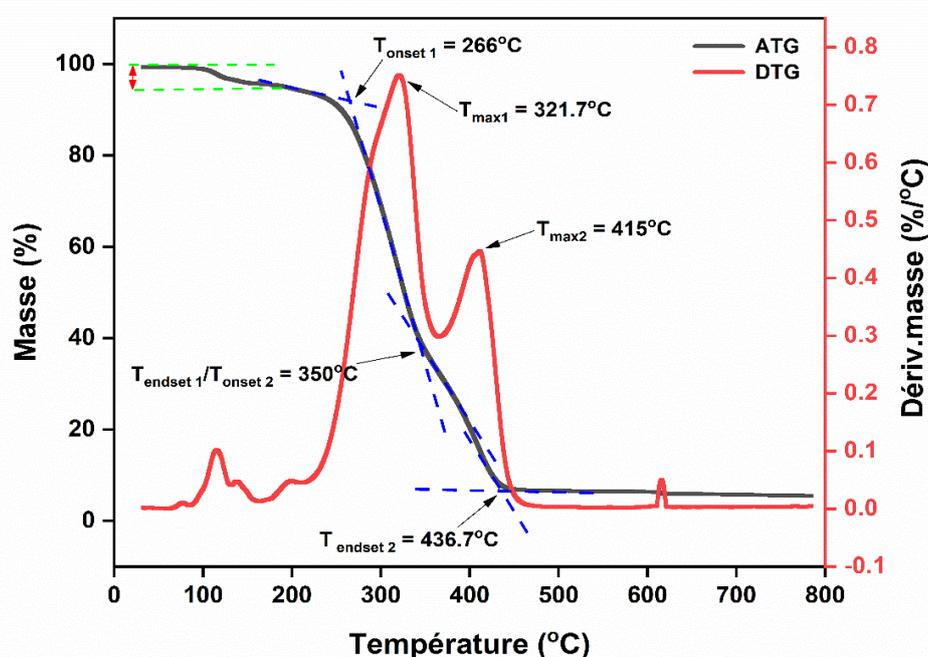
**Figure II.15.** Thermogramme ATG/DTG du copolymère PGMA-g-PVC

Tableau 4. Les températures caractéristiques de l'analyse ATG/DTG du PGMA-g-PVC

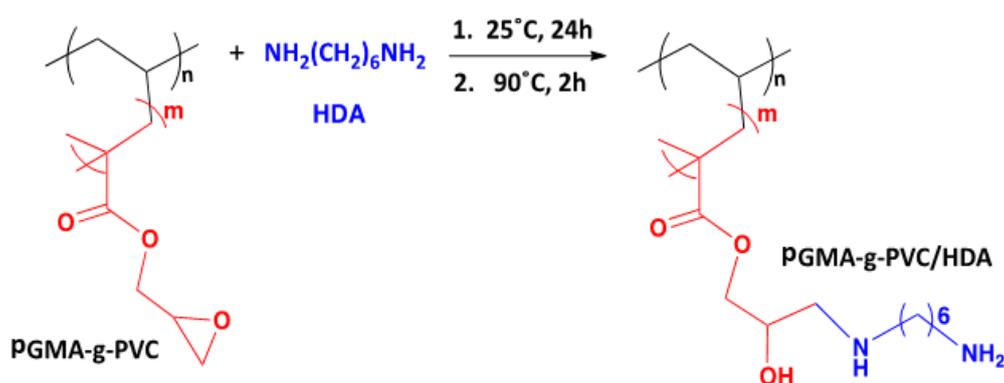
Température (°C)	T _d	T _{onset}	T _{max}	T _{endset}	T _f
Étape 1	202	266	321.7	350	350
Étape 2	350	350	415	436.7	453

5. Préparation des supports solides réactifs à base de PGMA-g-PVC

5.1. Modification du PGMA-g-PVC par le HDA

Le polyméthacrylate de glycidyle (PGMA) est un polymère contient des groupements époxy aux extrémités des chaînes capables de réagir avec de nombreux groupements fonctionnels tels que carboxyles ^[170], hydroxyles ^[171] et amines ^[172].

Dans cette partie de notre travail, et afin de synthétiser un matériau fonctionnel, le copolymère synthétisé (PGMA-g-PVC) réagit avec le HDA. Le mélange réactionnel a subi une agitation à température ambiante pendant une période prolongée, puis a été soumis à une élévation de température sous agitation continue (Schéma II.3). Le matériau PGMA-g-PVC/HDA de couleur brune est obtenu après avoir été filtré et lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les traces d'HDA n'ayant pas réagi, puis séché à température ambiante.

**Schéma II. 3.** Modification du PGMA-g-PVC par le HDA

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR) a été choisie pour confirmer la structure du matériau synthétisé. Le spectre du PGMA-g-PVC/HDA (Figure III.16 (b)) montre les pics d'absorption à 3200–3550 cm⁻¹ qui sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H. Les bandes, à 1570 et 1636 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformation de la liaison N-H des amines secondaires et primaires, respectivement ^[173]. Le spectre montre aussi une augmentation de l'intensité des vibrations d'élongation de la liaison C-

H à 2931 cm^{-1} . Ce spectre confirme le greffage de HDA sur le copolymère PGMA-g-PVC par la disparition des pics des vibrations d'élongation caractéristiques du groupe époxyde.

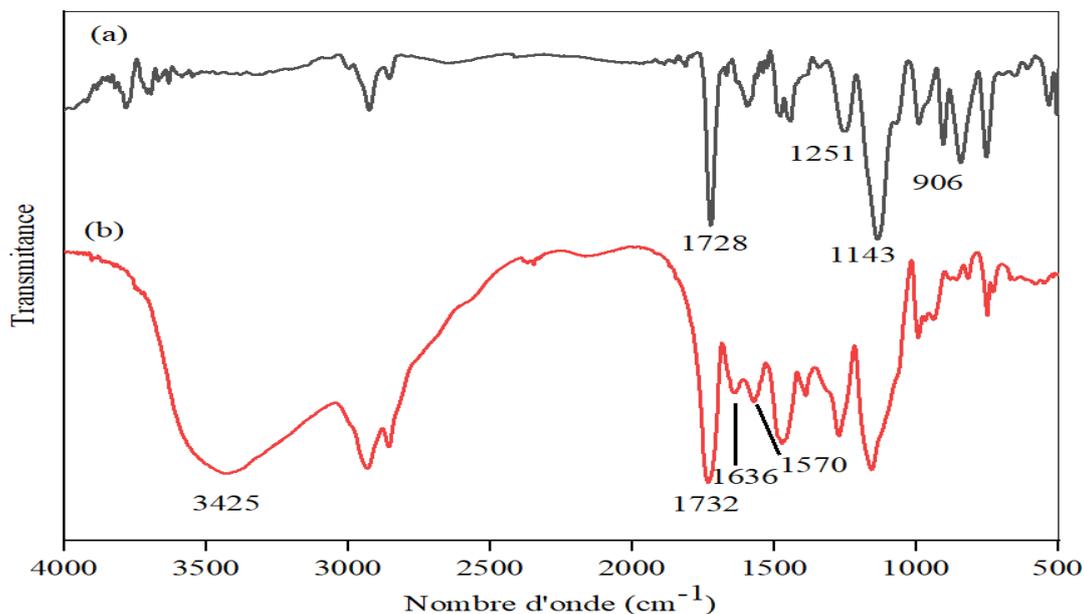


Figure III. 16. Spectres FT-IR/ATR des polymères (a) PGMA-g-PVC et (b) PGMA-g-PVC/HDA

L'analyse par MEB sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA montre que ce matériau présente une morphologie granulaire irrégulière avec une taille de particule inférieure à $200\text{ }\mu\text{m}$ sur au moins une seule direction (Figure II.17)

L'analyse par EDX a confirmé la fonctionnalisation du copolymère greffé PGMA-g-PVC par le HDA, le spectre du copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA a indiqué la présence des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les atomes d'azote proviennent de la réaction de fonctionnalisation du copolymère greffé PGMA-g-PVC par le HDA, ce qui confirme que le matériau désiré a été obtenu.

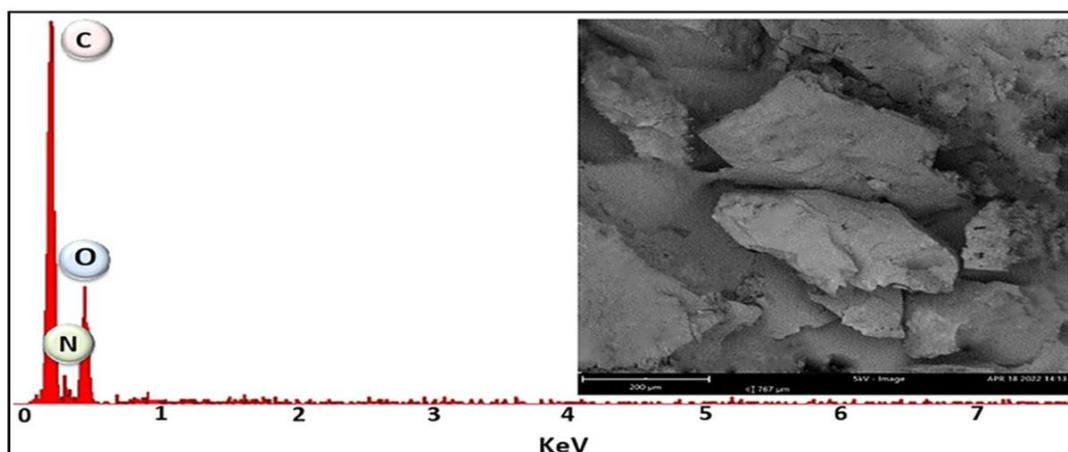


Figure II. 17. Images MEB et spectre EDX du copolymère modifié PGMA-g-PVC/HDA. L'échelle de l'image correspond à $200\text{ }\mu\text{m}$

La diffraction des rayons X a été employée afin de déterminer la morphologie du PVC et du copolymère greffé synthétisé (PGMA-g-PVC/HDA). Le diffractogramme DRX du PVC (Figure II.18) montre deux larges bandes de faible intensité autour de 15° à 30° , ce qui montre sa nature amorphe. Cependant, le spectre du copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA présente un large pic avec une intensité élevée autour de 18° . Cette observation s'explique par la structure mieux organisée du PGMA-g-PVC/HDA par rapport au PVC. Nous émettons l'hypothèse que cette organisation résulte des fortes interactions intermoléculaires, telles que les liaisons hydrogènes, les interactions de Van der Waals entre les chaînes polymériques. Ces interactions favorisent la formation d'une structure ordonnée dans le matériau [174, 175].

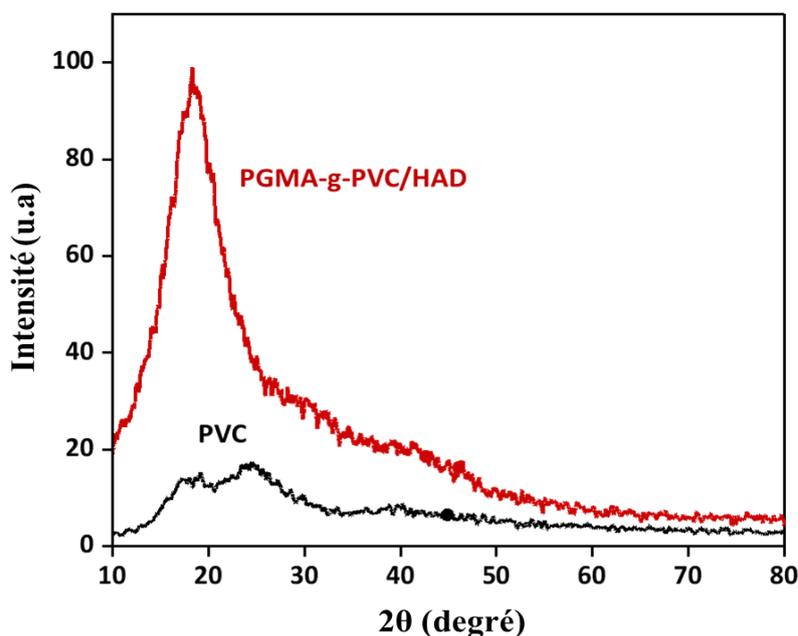


Figure II. 18. Diffractogrammes DRX du PVC et du PGMA-g-PVC/HDA

5.2. Préparation, Fonctionnalisation et Caractérisation des macro-sphères de PGMA-g-PVC par l'hydrazine

Dans cette partie de notre travail, l'hydrazine a été greffé sur des macrosphères de PGMA-g-PVC qui sont préparées par la méthode d'inversion de phase en présence de SDS, cette méthode permet d'obtenir des particules de polymère de taille micrométrique à millimétrique avec une morphologie contrôlée, le SDS joue le rôle d'un surfactant qui favorise la dispersion des gouttelettes de la solution polymérique dans la phase aqueuse, ce qui permet la formation de particules poreuses de polymère.

Par la suite, les macrosphères de PGMA-g-PVC ont été aminées en présence d'un excès d'hydrazine ; une étape critique visant à incorporer des groupements fonctionnels azotés dans la

structure du copolymère. Cette amination a préparé le terrain pour la quaternisation ultérieure du copolymère PGMA-g-PVC/HYD.

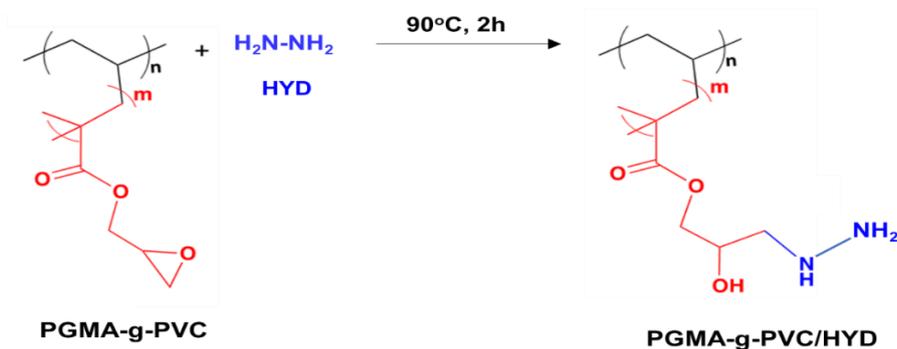


Schéma II. 4. Modification du PGMA-g-PVC par le HYD

Le processus de quaternisation a été réalisé en faisant réagir le polymère azoté PGMA-g-PVC/HYD avec l'iodométhane dans l'eau. Cette étape conduit à la synthèse d'un polymère ionique, chargé positivement à la surface des macrosphères (polycation).

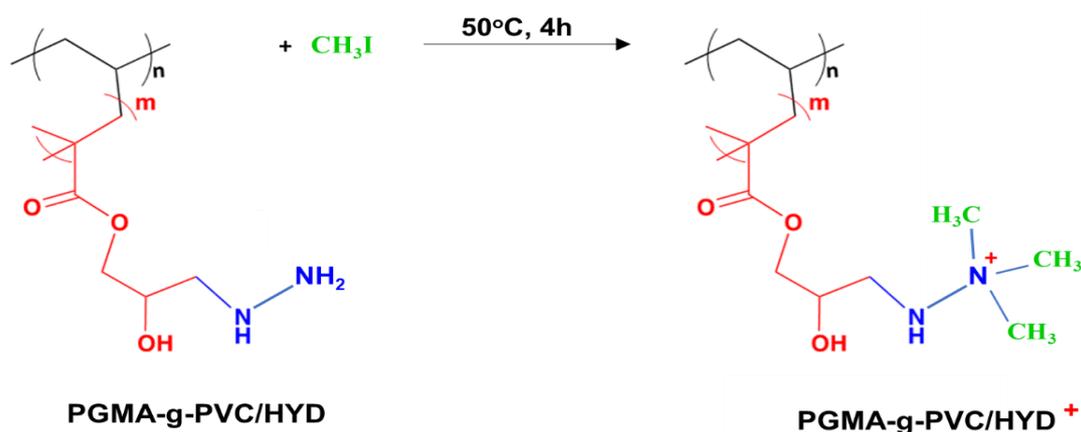


Schéma II. 5. Réaction de quaternisation du PGMA-g-PVC/HYD

La spectroscopie FT/IR a été utilisée pour identifier la structure du copolymère PGMA-g-PVC/HYD et celle du copolymère quaternisé PGMA-g-PVC/HYD⁺. Le spectre du copolymère modifié montre une large bande de vibration d'élongation des liaisons O-H et N-H à 3334 cm⁻¹, Les vibrations d'élongation des liaisons C-N apparaissent vers 1237 cm⁻¹, la bande à 1538 cm⁻¹ est attribué à la vibration de déformation des liaisons N-H hors plan des groupements amines. Le spectre du copolymère quaternisé montre une augmentation de l'intensité des bandes de vibration de déformation de liaison C-H à 1429 cm⁻¹ et les vibrations d'élongation des liaisons C-H et C-N à 2924 cm⁻¹ et 1237 cm⁻¹ respectivement, par rapport au spectre du copolymère PGMA-g-PVC/HYD, aussi ce spectre montre une diminution de l'intensité de la vibration d'élongation et de déformation de la liaison N-H à 3300 cm⁻¹ et 1551 cm⁻¹ respectivement.

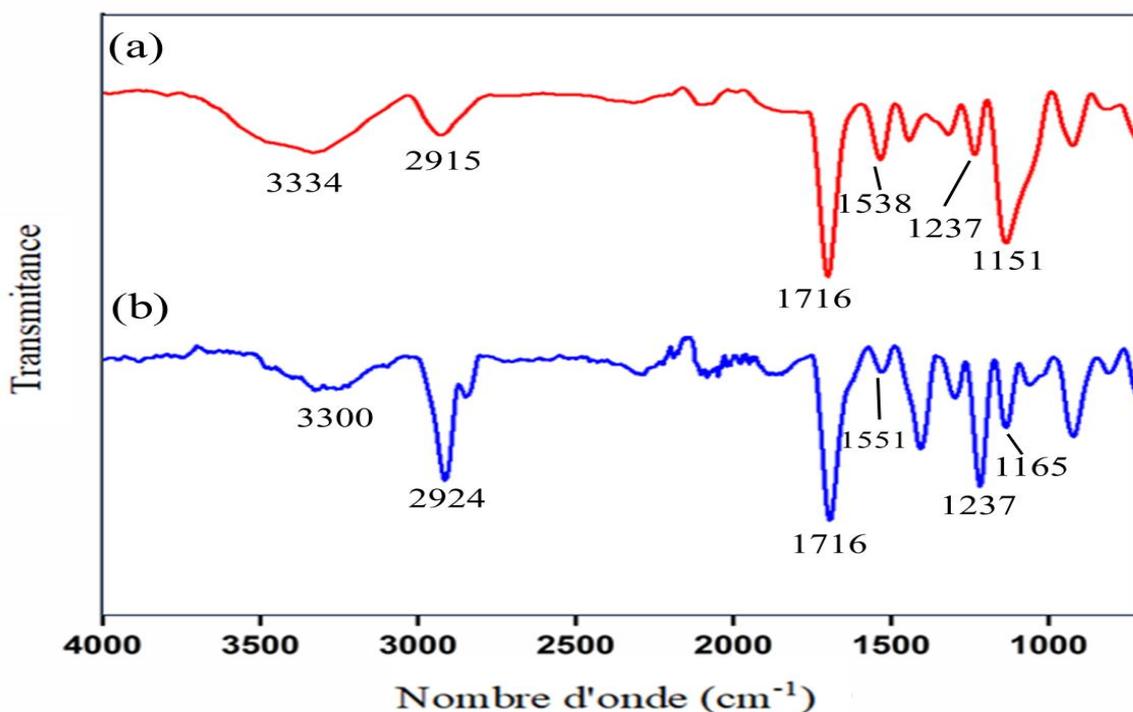


Figure II. 19. Spectre FT-IR/ATR du copolymères PGMA-g-PVC/HYD et PGMA-g-PVC/HYD⁺

5.3. Fonctionnalisation et Caractérisation du copolymère PGMA-g-PVC par la mélamine

Dans cette partie, les cycles époxydes du PGMA-g-PVC réagit avec un excès de mélamine ce qui conduit à la formation d'un copolymère fonctionnel caractérisé par la présence de groupements fonctionnels aminés provenant de la mélamine aux extrémités des chaînes. L'utilisation d'un excès de la mélamine dans la réaction garantit que tous les cycles époxydes disponibles réagissent, en évitant ainsi la réticulation du copolymère.

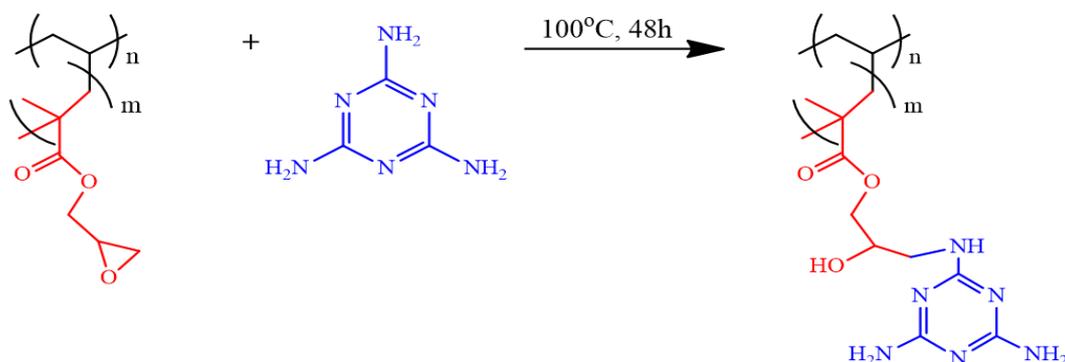


Schéma II. 6. Modification du PGMA-g-PVC par la mélamine

Le spectre FT/IR du PGMA-g-PVC/mélamine est illustré dans la figure III.11. Les bandes d'absorption entre 3244–3564 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des

liaisons O-H et N-H. La bande intense à 1575 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=N du cycle de mélamine, la bande à 1240 cm^{-1} est attribuée à la vibration de d'élongation de la liaison C-N. Ce spectre montre également l'apparition d'une bande caractéristique de vibration d'élongation du carbonyle C=O à 1723 cm^{-1} .

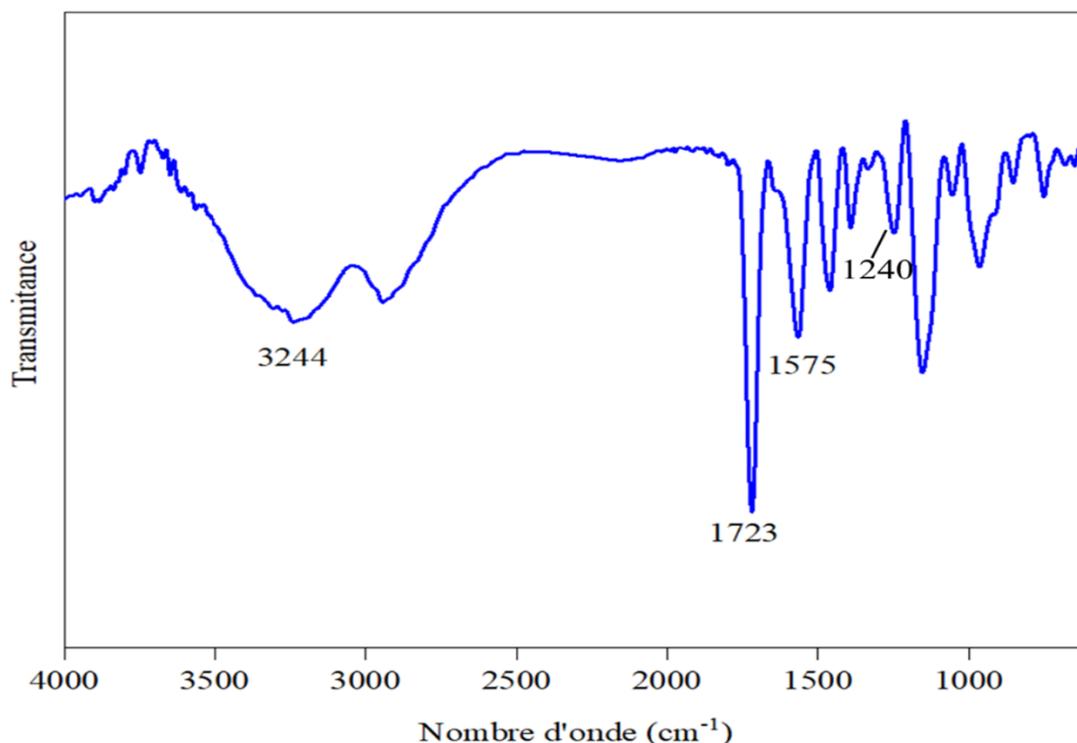


Figure II. 20. Spectres FT-IR/ATR du polymère PGMA-g-PVC/mélamine

6. Conclusion

Cette section a clairement démontré la possibilité de synthétiser et de modifier avec succès le copolymère PGMA-g-PVC par différentes réactions de modification de chaînes et de surface des macrosphères de ce copolymère par le HDA, HYD et la mélamine. Les réactions de modification utilisées permettent d'aboutir à une gamme étendue de matériaux fonctionnels adaptés à différentes applications. Les analyses approfondies menées ont permis d'acquérir une compréhension détaillée de la structure, de la morphologie, de la stabilité thermique et des différentes propriétés physico-chimiques du copolymère et des matériaux synthétisés.

Chapitre III

Applications des supports solides réactifs dans le traitement des eaux

1. Introduction

Les eaux usées provenant des activités industrielles, agricoles et domestiques sont de plus en plus polluées par un grand nombre de composés toxiques, notamment des pesticides, des colorants, des produits pharmaceutiques et des métaux lourds, qui menacent malheureusement la vie normale des organismes vivants sur la planète ^[176].

Le résorcinol est l'une des substances chimiques dangereuses pour la santé, largement utilisé dans de nombreux processus industriels ^[177], tels que les textiles, le papier, les cosmétiques ^[178], les plastiques et les colorants ^[179]. Cependant, son utilisation généralisée entraîne une augmentation de sa concentration dans les eaux usées ^[180], ce qui provoque de graves problèmes de santé, notamment une perturbation des hormones thyroïdiennes ^[181], une faible incidence de sensibilisation cutanée ^[182], des convulsions, une diminution de la motilité des spermatozoïdes et des troubles rénaux. Le résorcinol a été classé parmi les polluants toxiques avec une dose mortelle de 29 mg/kg de poids corporel par l'Union européenne (UE) et l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) en raison de sa haute toxicité et de sa faible biodégradabilité ^[183, 184].

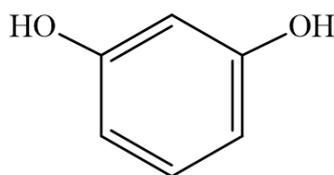


Figure III. 1. Structure chimique du résorcinol

Les colorants sont des composés chimiques utilisés pour donner des couleurs vives aux vêtements, papiers, plastiques, articles en cuir et autres matériaux. L'industrie des teintures est une vaste industrie qui fabrique environ 700 000 tonnes de colorants synthétiques par an dans le monde ^[185]. Il existe plusieurs types de colorants synthétiques, tels que les colorants cationiques, anioniques, à base de chrome, à base de soufre, à base d'acide, oxydants et azoïques. Parmi tous les colorants synthétiques, les colorants azoïques sont largement utilisés dans diverses industries en raison de leur large gamme de couleurs, résistance au lavage, faible coût et la sélectivité de leur synthèse. Le chlorure de benzènediazonium, l'acide naphthionique, l'auxochrome, le vert réactif 19 (VR19) et le noir ériochrome T (NET) sont des colorants azoïques les plus couramment utilisés.

Le NET est un colorant qui contient un groupe mono azo (N=N), il est utilisé principalement dans les industries du textile et du tapis pour donner une nuance bleue foncé/noir à la laine ou au fil à tisser. Il est également employé dans d'autres secteurs comme la pharmacie,

l'imprimerie, le cuir, la peinture et les cosmétiques. Les études montrent qu'environ 12 % de la quantité totale de colorants artificiels utilisés chaque année se retrouvent dans les déchets lors des processus de fabrication et de transformation, et se déversent directement dans l'environnement en générant ainsi une importante pollution de l'eau.

Le noir eriochrome T (NET) présente des risques pour la santé et l'environnement car il est irritant, toxique et potentiellement mutagène et peut provoquer des irritations sévères des yeux, des voies respiratoires et de la peau. Il est nocif aux organismes aquatiques et peut provoquer des effets négatifs à long terme. Il peut nuire à la flore et à la faune ^[186-188].

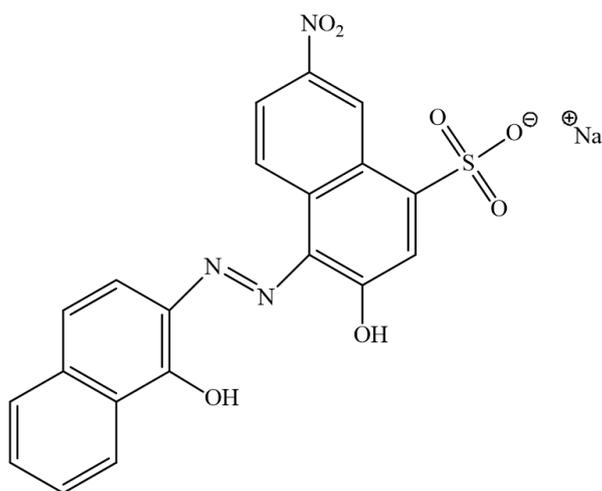


Figure III. 2. Structure chimique du NET

Dans cette section, la technique d'adsorption a été utilisée pour traiter l'eau et éliminer les polluants organiques et les colorants en utilisant des copolymères fonctionnels synthétisés à base de PGMA greffé sur le PVC et modifié par le HDA et le HYD. Nous avons examiné les différents facteurs qui influent sur l'adsorption de chaque polluant afin de déterminer les conditions optimales pour cette méthode.

2. Adsorption du résorcinol de l'eau par le PGMA-g-PVC/HDA

Dans cette étude, nous avons utilisé le polymère développé PGMA-g-PVC/HDA pour éliminer le résorcinol dans l'eau par la technique d'adsorption. Les expériences d'adsorption ont été réalisées en introduisant 0,01 g de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA dans des solutions de résorcinol d'un volume total de 5 mL avec différentes concentrations. Les mélanges ont été agités à vitesse constante (250 tr/min) et à température ambiante.

Après le temps d'équilibre d'adsorption, les adsorbats résiduels ont été analysés par spectroscopie UV-Vis. La capacité d'adsorption de l'adsorbant (q_e) et le pourcentage d'élimination du résorcinol (%R) ont été calculés à l'aide des équations (1) et (2), respectivement :

$$q_e = V \frac{(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

$$\% R = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) 100 \quad (2)$$

Où C_0 et C_e sont les concentrations initiales et à l'équilibre de résorcinol (mg/L), M est la masse de l'adsorbant (g) et V est le volume de la solution (L).

Dans cette étude, les différents paramètres qui peuvent influencer la quantité de résorcinol adsorbé sur le copolymère synthétisé ont été examinés, y compris le pH de la solution, la concentration initiale en résorcinol, le temps de contact et la température de la solution.

2.1. Effet de la concentration initiale du résorcinol sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale de résorcinol sur le pourcentage d'élimination ainsi que sur la capacité d'adsorption a été étudié à l'aide de différentes concentrations initiales, 32, 44, 66, 100, 125, 165 et 250 mg/L, à 25°C. Pour chaque concentration, le temps de contact entre l'adsorbant et la solution a été fixé à 30 min. La figure IV.3 montre qu'en augmentant la concentration initiale de résorcinol de 32 à 250 mg/L, la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) a augmenté linéairement de 10,07 à 65,75 mg/g ; cependant, une diminution de l'efficacité d'élimination (%R) du résorcinol de 82% à 54% a été observée. L'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat a conduit à une saturation de la capacité de liaison entre le résorcinol et l'adsorbant, ce qui a diminué en conséquence l'efficacité de l'élimination ^[189]. Cependant, les sites actifs à la surface de l'adsorbant deviennent de plus en plus occupés, ce qui entraîne une compétition des groupes hydroxyles de résorcinol pour les sites disponibles, entraînant une augmentation de la capacité d'adsorption du résorcinol ^[190].

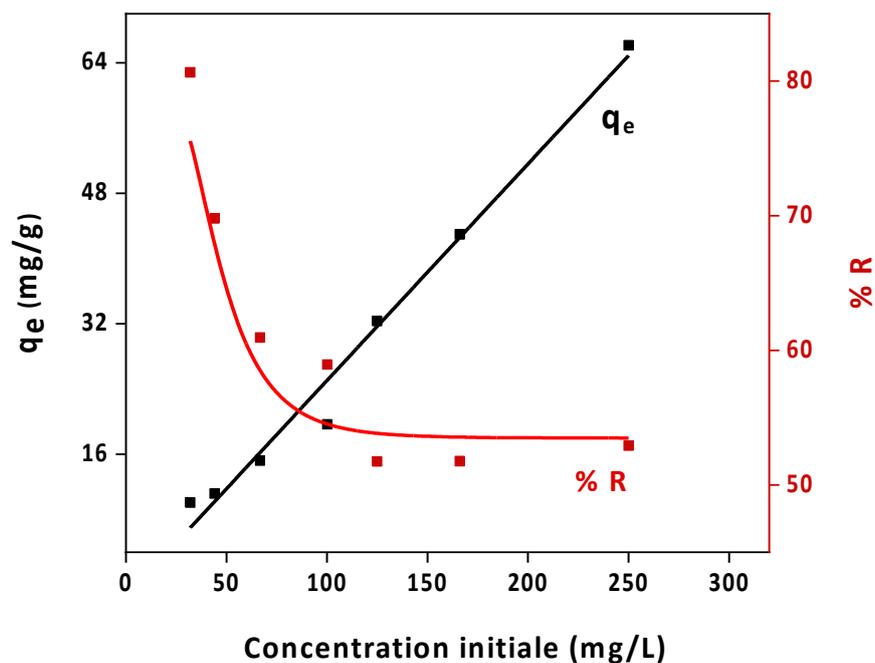


Figure III. 3. Effet de la concentration initiale de résorcinol sur le pourcentage d'élimination (%R) et la capacité d'adsorption (q_e) du résorcinol

2.2. Effet du pH de la solution sur l'adsorption

L'effet du pH de la solution sur l'efficacité d'élimination du résorcinol a été examiné à différentes valeurs de pH (3, 7 et 11) à une température de 25 °C, la concentration initiale de résorcinol est de $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ et le temps de contact est de 30 min. Les valeurs de pH des solutions de résorcinol ont été ajustées en ajoutant une quantité appropriée de solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) ou de carbonate de potassium (K_2CO_3). Comme le montre la figure III. 4, à pH = 7, le pourcentage d'élimination du résorcinol de l'eau était de 75,25 %. Cependant, le pourcentage a été réduit à 65 % et 19 % respectivement, pour les solutions acides et basiques. Par conséquent, toutes les expériences de cette étude ont été réalisées à un pH de solution de 7.

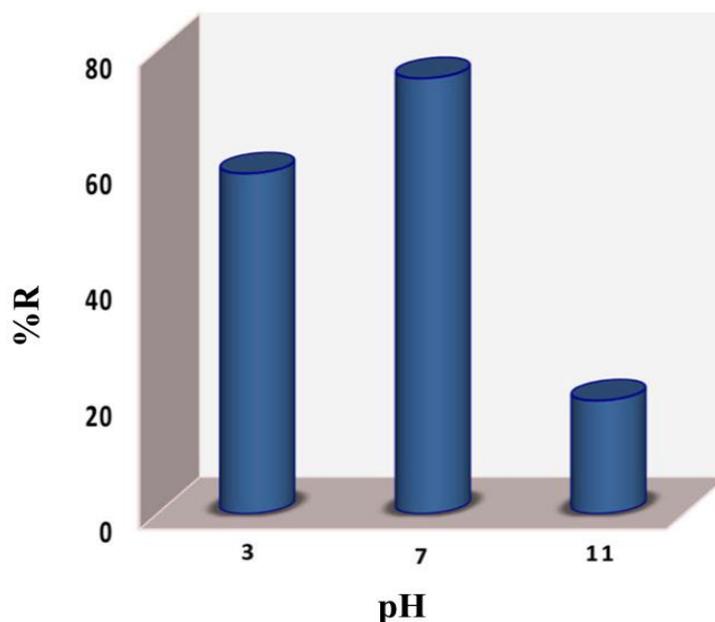


Figure III. 4. Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du résorcinol

2.3. Isothermes d'adsorption

Les données expérimentales obtenues ont été ajustées par diverses isothermes d'adsorption telles que les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin (Tableau 4). Ces isothermes permettent de décrire et d'expliquer l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant ^[191]

L'équation d'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (3) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (3)$$

Où Q_m et q_e sont la capacité d'adsorption maximum et à l'équilibre (mg/g) respectivement, C_e est la concentration d'équilibre de résorcinol (mg/L) et K est la constante de Langmuir (L/g).

Le modèle isotherme de Langmuir peut être exprimé par une constante sans dimension (R_L) qui détermine la faisabilité du modèle, calculée comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

D'après l'équation (4), si $R_L = 1$, le processus d'adsorption est linéaire ; cependant, si $R_L = 0$, l'isotherme est irréversible. En revanche, si $0 < R_L < 1$, cela suggère une adsorption favorable, tandis que si $R_L > 1$ cela indique une adsorption défavorable ^[192].

L'équation de Freundlich pour l'adsorption sur une surface hétérogène peut être exprimée en utilisant la formule suivante ^[156] :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (5)$$

Où K_f et n sont les constantes de Freundlich, C_e et q_e ont les mêmes définitions que dans l'équation de Langmuir ci-dessus.

La forme linéaire de l'équation isotherme de Temkin peut être présentée comme suit ^[193] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}K_T + \frac{RT}{b_T} \text{Ln}C_e \quad (6)$$

Où T est la température absolue (K), R est la constante universelle du gaz parfaits (8,314 (J mol⁻¹ K⁻¹)), b_T (J mol⁻¹) est la constante de Temkin liée à l'enthalpie d'adsorption et K_T (L g⁻¹) est une constante de liaison à l'équilibre, C_e et q_e ont les mêmes définitions que dans l'équation de Langmuir ci-dessus.

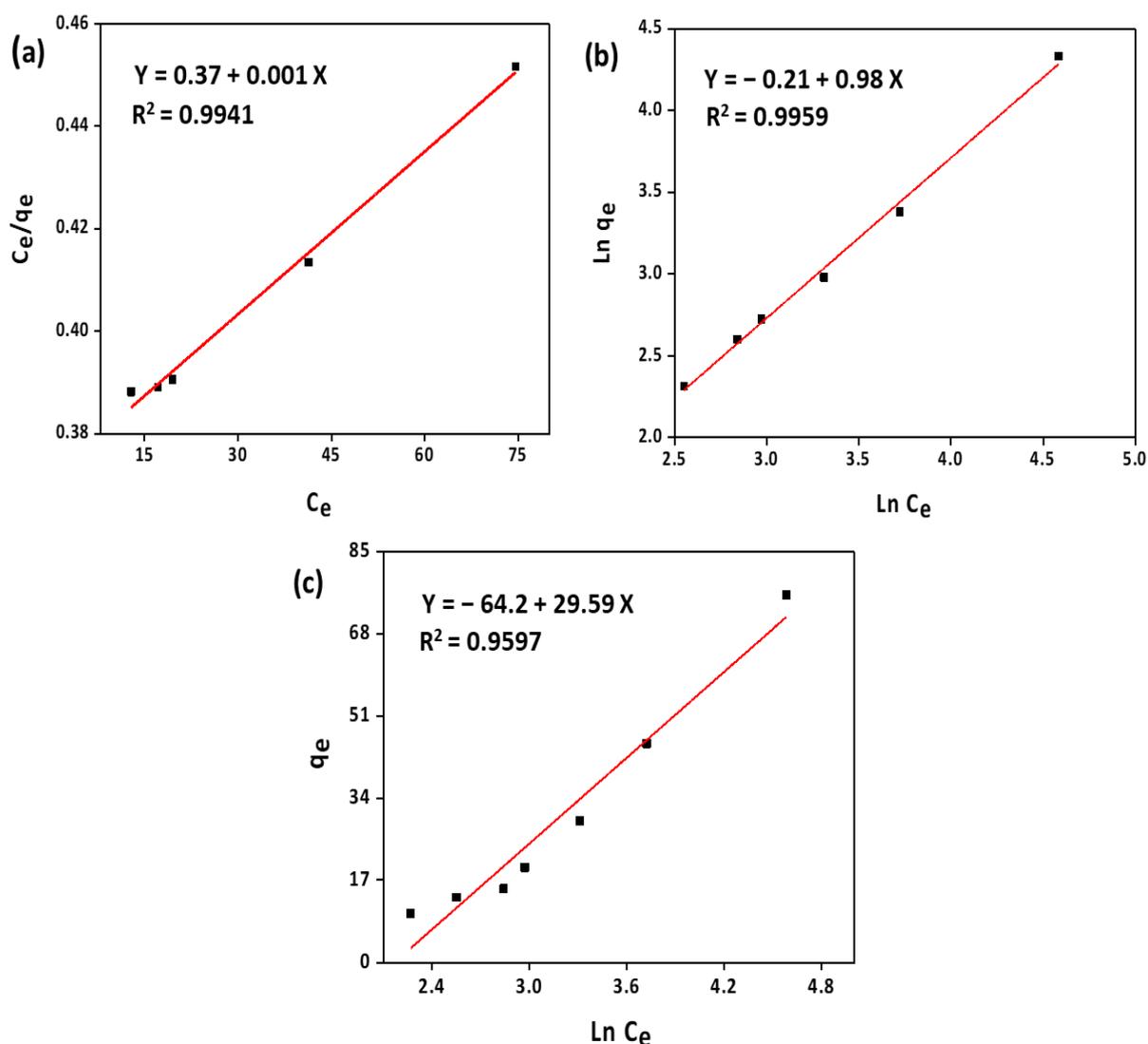


Figure III. 5. Modèles isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du résorcinol sur le copolymère PGMA-g-PVC/HDA

Les résultats obtenus à partir des données expérimentales confrontées selon les différents modèles d'isothermes d'adsorption, à savoir les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin, sont représentés dans la figure IV.5. L'analyse de ces résultats montre que les modèles de Langmuir et de Freundlich (représentés respectivement dans les figures III.5 (a) et (b)) semblaient être les plus adaptés. Leurs courbes étaient linéaires, présentant un coefficient de détermination élevé : $R^2 = 0,9941$ pour le modèle isotherme de Langmuir et $R^2 = 0,9959$ pour le modèle isotherme de Freundlich (Tableau 5). Par conséquent, l'adsorption du résorcinol sur le copolymère synthétisé obéissait aux isothermes de Langmuir et de Freundlich. Cependant, la valeur de R_L calculée par l'équation (4) se situait entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du résorcinol était favorable dans les conditions de fonctionnement ^[194].

Tableau 5. Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA

Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
	943.40	0.0028	0.9941	0.683
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	N	R^2	
	0.81	1.02	0.9959	
Temkin	b_r (J/mol)	K_T (L/g)	R^2	
	83.73	0.114	0.9597	

La capacité d'adsorption maximale du copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA a été calculée à l'aide de l'isotherme de Langmuir (équation 3), s'est avérée être de 943,4 mg/g, ce qui était considérablement plus élevé par rapport à divers matériaux mentionnés dans des travaux antérieurs ^[195-199] (Tableau 6).

Tableau 6. Comparaison de la capacité d'adsorption maximale de différents adsorbants pour l'élimination du résorcinol de l'eau

Adsorbant	Q_m (mg/g)	Ref
Charbon actif	247,45	[195]
Tissu de charbon actif	232,31	[196]
Fe ₃ O ₄ -CMC-DA	139,73	[197]
PS chlorométhylé macroporeux réticulé (résine HJ-1)	128,21	[198]
CDP-MNP	114,91	[199]
Copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA	943,40	Ce travail

2.4. Étude cinétique d'adsorption

La solution de résorcinol de concentration initiale $C_0 = 54 \text{ mg L}^{-1}$ a été traitée avec 0,01g de résine synthétisée à une température de 25 °C et dans une plage de temps de contact de 0 à 40 min. Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions collectées pour différents temps de contact sont présentés dans la figure III.6. Cette figure montre que l'élimination du résorcinol a été confirmée par la diminution de la bande d'absorbance à $\lambda = 273 \text{ nm}$.

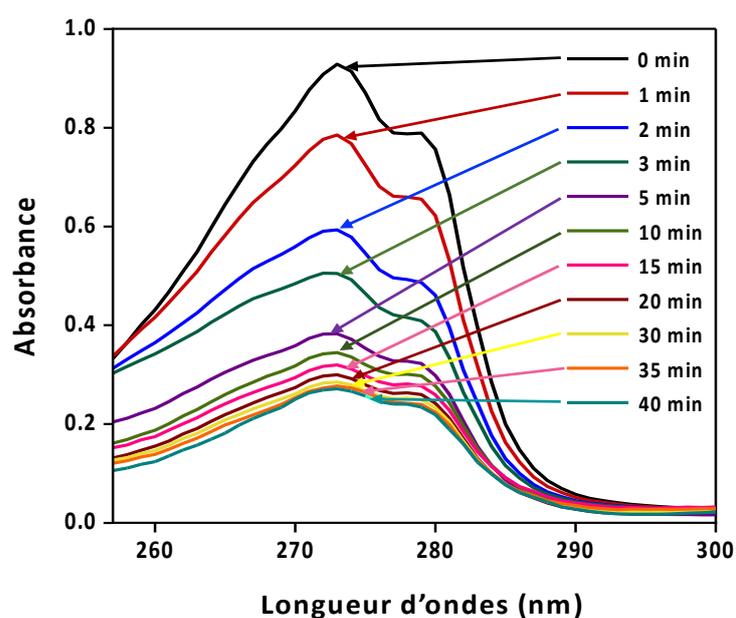


Figure III. 6. Cinétique d'adsorption du résorcinol sur le copolymère PGMA-g PVC/HDA

2.4.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption

La figure III.7 montre que la résine a atteint la saturation après 30 minutes de temps de contact et également que l'élimination du résorcinol a été progressivement augmentée jusqu'à atteindre 75% de la concentration initiale après le temps de saturation.

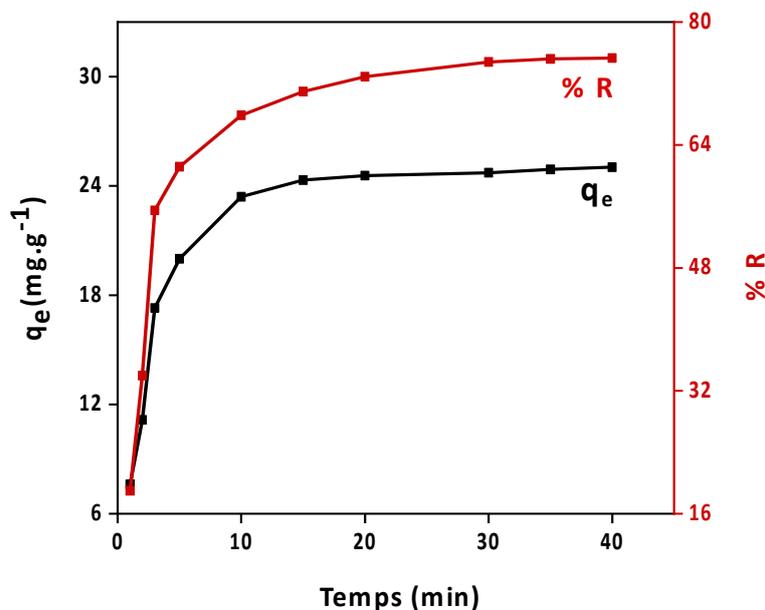


Figure III. 7. Effet du temps de contact sur l'élimination du résorcinol

2.4.2. Modèles cinétiques d'adsorption

Les données expérimentales obtenues à partir de l'étude cinétique de l'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA ont été confrontées à l'aide des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (équation 7) et de pseudo-second ordre (équation 8) ^[200].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Les résultats ont révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre était linéaire avec un coefficient de détermination, $R^2 = 0,9999$ (Figure. III. 8a), supérieur à celui du modèle cinétique de premier ordre, $R^2 = 0,9281$ (Figure. III. 8b) ; cela indique que le système était mieux décrit par le modèle de pseudo-second ordre. Par conséquent, le processus d'adsorption du résorcinol est contrôlé par chimisorption ; de fortes liaisons hydrogène entre les groupements amines et hydroxyles du copolymère et du résorcinol pourraient être responsables de la force motrice de la chimisorption ^[201].

Où q_t est la capacité d'adsorption au temps t (mg/g). $k_1(\text{min}^{-1})$ et $k_2(\text{g/mg min})$ sont respectivement les constantes du taux de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

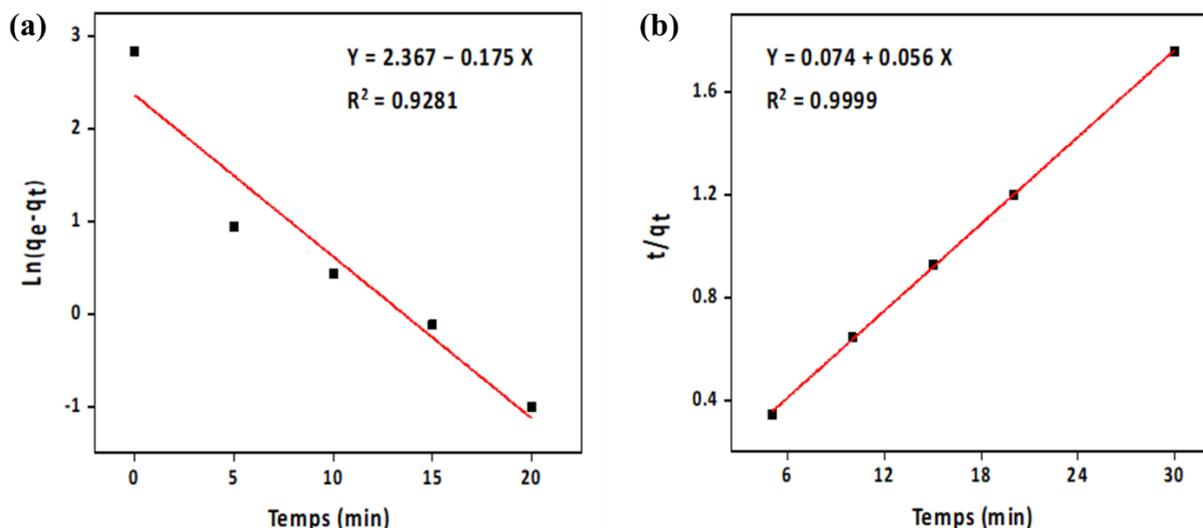


Figure III. 8. Cinétiques d'adsorption du résorcinol selon (a) le modèle pseudo-premier ordre et (b) le modèle pseudo-second ordre

Tableau 7. Les paramètres cinétiques des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre

Modèle cinétique	Paramètre	PGMA-g-PVC/HDA
Pseudo-premier-order	k_1 (min^{-1})	0,174
	q_e (mg/g)	10,67
	R^2	0,9281
Pseudo-second-order	k_2 (g/mg min)	0,042
	q_e (mg/g)	17,77
	R^2	0,9999
	q_e (exp) (mg/g)	18,97

2.5. Étude thermodynamique

2.5.1. Effet de la température de la solution sur l'adsorption

Afin d'étudier l'effet de la température, des expériences d'adsorption ont été réalisées à différentes températures, 25, 35, 45 et 65 °C, en utilisant 0,01 g de solutions d'adsorbant et de résorcinol ayant une concentration de 50 mg/L, à un temps de contact de 30 min. La figure III.9

montre que l'augmentation de la température pendant le processus d'adsorption de 25 à 65 °C a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption (q) de 25,35 à 19,81 mg/g et du pourcentage d'élimination (%R) de 75,25 à 58,11 %. La meilleure capacité d'adsorption a été obtenue à 25°C, ce qui confirme que les interactions entre le résorcinol et les groupements chimiques actifs de l'adsorbant synthétisé sont devenues très faibles avec l'augmentation de la température.

Ceci indique que le processus d'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA est exothermique [9].

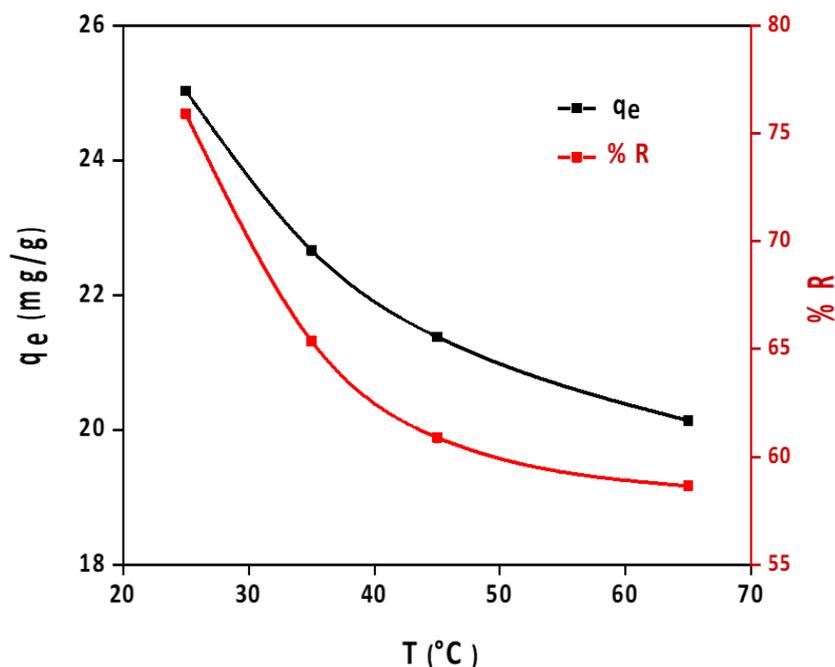


Figure III. 9. Effet de la température de la solution sur le pourcentage d'élimination du résorcinol et la capacité d'adsorption

2.5.2. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) ont été calculés pour l'adsorption du résorcinol sur la résine PGMA-g-PVC/HDA à l'aide des formules suivantes :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (10)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

Où K_D est le coefficient de distribution. La figure III.10 montre la courbe de $\ln K$ en fonction de $1/T$. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette courbe, les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été déterminées ; cependant, la valeur ΔG^0 a été calculée à l'aide de l'équation (10). Le tableau 8 présente les valeurs expérimentales de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 du processus d'adsorption du résorcinol sur l'adsorbant synthétisé. La valeur de ΔG^0 s'est avérée négative à 298 K, ce qui indique que le processus d'adsorption est spontané à température ambiante. Cependant, des valeurs positives de ΔG^0 ont été obtenues à des températures plus élevées ; cela indique que le processus d'adsorption devient non spontané [202].

De plus, la valeur ΔH^0 s'est avérée négative à toutes les températures (Tableau 9), en indiquant la nature exothermique du processus d'adsorption [203].

La valeur négative de ΔS^0 peut être s'expliquer par la réduction du caractère aléatoire et une augmentation de l'ordre à l'interface adsorbant/adsorbat au cours du processus d'adsorption [204]

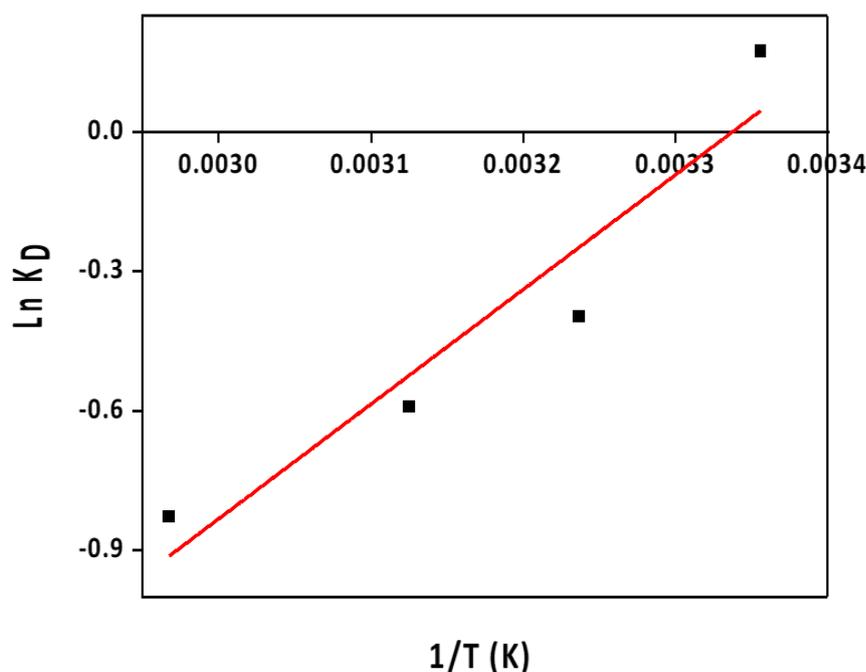


Figure III. 10. Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA

ΔS^0 augmente avec la température (Tableau 8) ; l'augmentation de la température signifie que les particules ont une plus grande énergie cinétique. Les particules qui se déplacent plus rapidement sont plus désordonnées que les particules qui se déplacent lentement à une température plus basse.

Tableau 8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du résorcinol sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	ΔG^0 (kJ/mol)			
		298	309	320	337
-20,50	-68,42	-0,43	1,02	1,57	2,32

Tableau 9. Variation des paramètres thermodynamique ΔH^0 et ΔS^0 en fonction de la T

Températures (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	Températures (K)	ΔS^0 (J/mol.K)
T ₁ =298 ,T ₂ =309	-36,71	298	-122,11
T ₁ =309, T ₂ =320	-14,50	309	-50,24
T ₁ =320 ,T ₂ =337	-12,51	320	- 44,00

2.6. Sélectivité et régénération de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA

2.6.1. Sélectivité de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA

La régénération, la sélectivité et le faible coût de production des matériaux adsorbants sont des facteurs importants pour les applications industrielles. Afin d'étudier la sélectivité du matériau synthétisé, des produits à fonctions hydroxyles ont été utilisés comme interférents, tels que le phénol, le bisphénol A (BPA) et l'hydroquinone. Le choix de ces agents interférents s'est basé sur leurs structures, proches de celle du résorcinol, mais aussi sur leur utilisation dans la vie quotidienne. Ces agents interférents sont couramment utilisés comme stabilisants dans les produits en plastique, tels que les ustensiles de cuisine ^[78], ils puissent se migrer du plastique et contaminer facilement l'eau.

Le test de sélectivité a été réalisé en introduisant la même quantité du copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA dans différentes solutions des agents interférents ayant la même concentration pendant un temps de contact de 30 min. l'histogramme présenté dans la Figure III.11 montre le pourcentage d'élimination des différents interférents ; le résorcinol avait le pourcentage d'élimination le plus élevé de 75,25 %, tandis que l'hydroquinone, le phénol et le BPA présentent des pourcentages d'élimination de 50,9 %, 31,66 % et 8,33 %, respectivement. Ainsi, le copolymère synthétisé PGMA-g-PVC/HDA était plus sélectif vis-à-vis du résorcinol

par rapport aux produits interférents utilisés, mais il pourrait également être utilisé pour l'élimination de l'hydroquinone de l'eau.

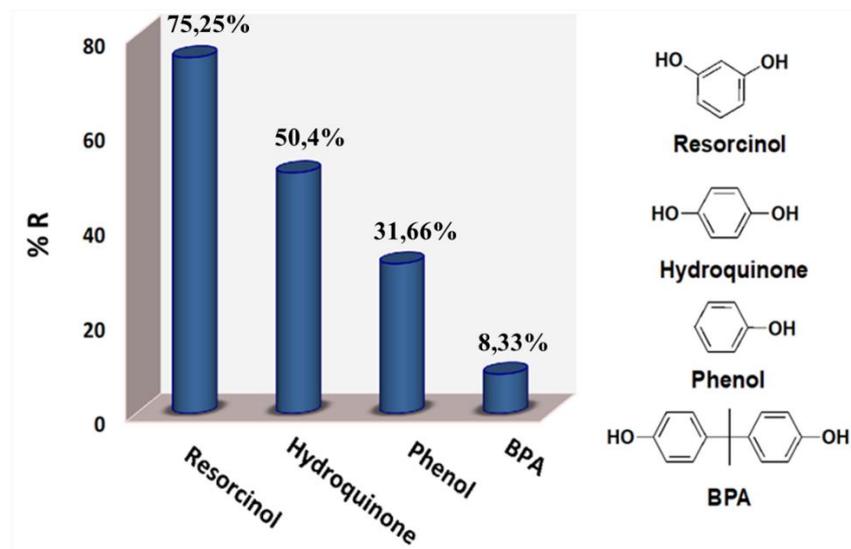


Figure III. 11. Pourcentage d'élimination du résorcinol, de l'hydroquinone, du phénol et du BPA de l'eau à l'aide du copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA

2.6.2. Régénération de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA

La régénération signifie la recyclabilité de l'adsorbant pour des utilisations répétées [205]. Pour étudier la régénération de l'adsorbant développé, le processus d'adsorption-désorption du résorcinol a été réalisé. Dans l'étape d'adsorption, 0,01 g de copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA a été mis en contact avec une solution de résorcinol ayant une concentration de 50 mg/L sous agitation pendant un temps de contact de 30 min. Ensuite, le procédé de désorption du résorcinol adsorbé sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HDA a été réalisé en lavant le matériau adsorbant soit avec une solution de nature basique, soit acide ; pour cela, le carbonate de potassium (K_2CO_3) et l'acide acétique (CH_3COOH) ont été utilisés. Le processus d'adsorption-désorption a été répété pendant cinq cycles. La figure III.12 montre que le pourcentage d'élimination du résorcinol dans l'eau est diminué après chaque processus d'adsorption-désorption pour le lavage acide et basique.

La régénération de l'adsorbant était meilleure dans le cas du lavage basique avec un pourcentage d'élimination supérieur à celui obtenu avec le lavage acide. Une stabilisation du pourcentage d'élimination a également été observée au cours des trois derniers cycles du procédé d'adsorption-désorption dans le cas du lavage basique. Après le cinquième cycle de régénération, le pourcentage d'élimination était respectivement d'environ 50 % et 35,3 % pour les solutions basiques et acides.

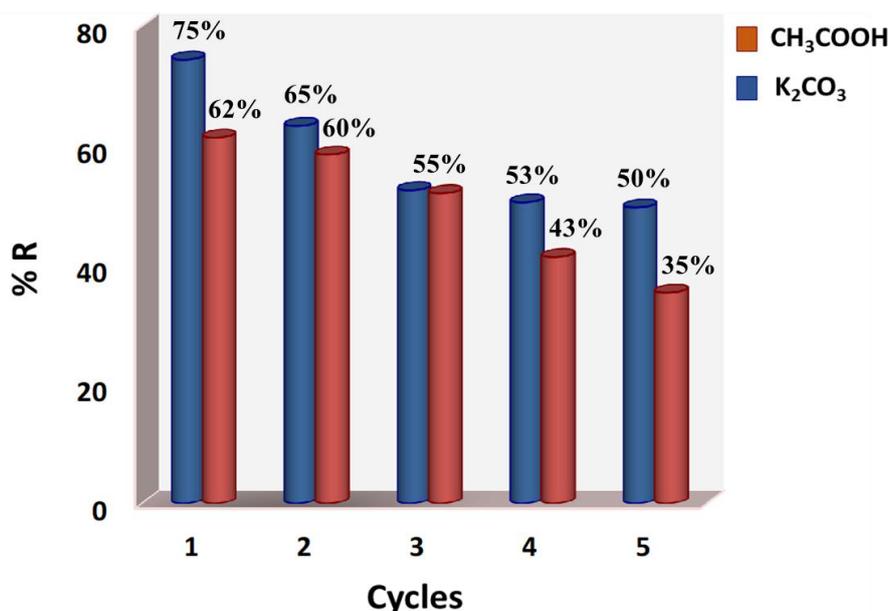


Figure III. 12. Régénération de l'adsorbant PGMA-g-PVC/HDA après cinq cycles d'adsorption/désorption du résorcinol par lavage acide et basique

2.7. Mécanisme d'adsorption du résorcinol sur le PGMA-g-PVC/HDA

Le mécanisme d'adsorption proposé, (Figure III.13), repose sur la formation de liaisons hydrogène entre les deux fonctions hydroxyles du résorcinol et les fonctions amines et hydroxyles existant dans la structure de l'adsorbant. Dans un milieu acide, une protonation des groupements amines et hydroxyle peut se produire. Le phénomène de protonation signifie qu'une liaison dative se crée entre la paire d'électrons libres de l'hétéroatome (N et O) et les protons libérés par l'acide ; la même paire d'électrons libre est engagée dans la formation de liaisons hydrogène pendant le processus d'adsorption, ce qui affaiblit les liaisons hydrogène entre le résorcinol et l'adsorbant, et le résorcinol peut être libéré de l'adsorbant ^[206]. Par ailleurs, dans la solution basique, les ions CO_3^{2-} du K_2CO_3 peuvent arracher l'hydrogène des fonctions hydroxyle OH et amine NH. La différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et d'azote suggère que les atomes d'hydrogène susceptibles d'être arrachés sont les atomes d'hydrogène des fonctions hydroxyles, qui facilitent la désorption du résorcinol de l'adsorbant en brisant les liaisons hydrogène ; cela conduit à maintenir un pourcentage d'élimination élevé dans le cas du lavage basique par rapport au lavage acide ^[207].

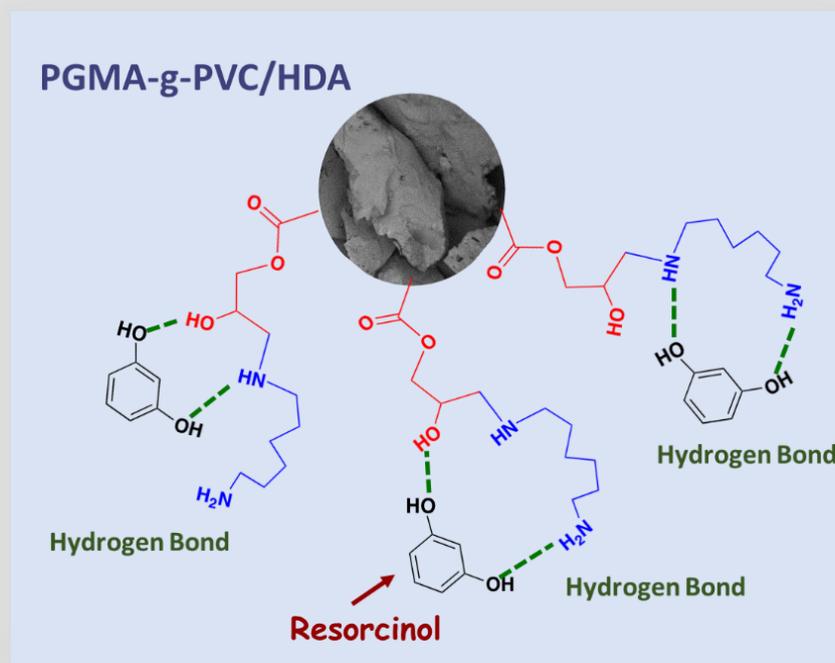


Figure III. 13. Mécanisme proposé de l'adsorption du résorcinol sur le PGMA-g-PVC/HDA

3. Elimination du noir eriochrome T de l'eau par le PGMA-g-PVC/HYD⁺

Dans cette partie, les macrosphères à base de copolymère cationique synthétisé PGMA-g-PVC/HYD⁺ ont été utilisées pour éliminer le colorant "NET" de l'eau par la technique d'adsorption.

3.1. Adsorption du noir eriochrome T sur le PGMA-g-PVC/HYD⁺

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en introduisant 0,1 g de l'adsorbant dans des solutions de NET d'un volume total de 10 mL avec différentes concentrations. Les mélanges ont été agités à vitesse constante (250 tr/min) à température ambiante.

Divers paramètres susceptibles d'être moduler la quantité de noir eriochrome T adsorbée sur le matériau synthétisé ont été étudiés. Ces paramètres englobent la concentration initiale en NET, la durée de contact, ainsi que la température de la solution.

3.1.1. Effet de la concentration initiale du noir eriochrome sur l'adsorption

L'influence de la concentration initiale du NET sur le pourcentage d'élimination et la capacité d'adsorption a été explorée en utilisant diverses concentrations initiales, à température ambiante et à temps de contact de 80 minutes. Selon la figure III.14, l'augmentation de la

concentration initiale de NET de 20 à 50 mg/L a engendré une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) de 8,58 à 18,5 mg/g, cependant une diminution de l'efficacité d'élimination (%R) du NET, passant de 92 % à 67,54%, a été observée. L'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant rendre les sites actifs à la surface de l'adsorbant (les groupements d'amine quaternaire) plus occupés, réduisant ainsi l'efficacité de l'adsorbant. Cette occupation des sites de l'adsorbant entraîne une compétition des groupes sulfonate du NET sur les sites disponibles, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption du NET sur le copolymère PGMA-g-PVC/HYD⁺.

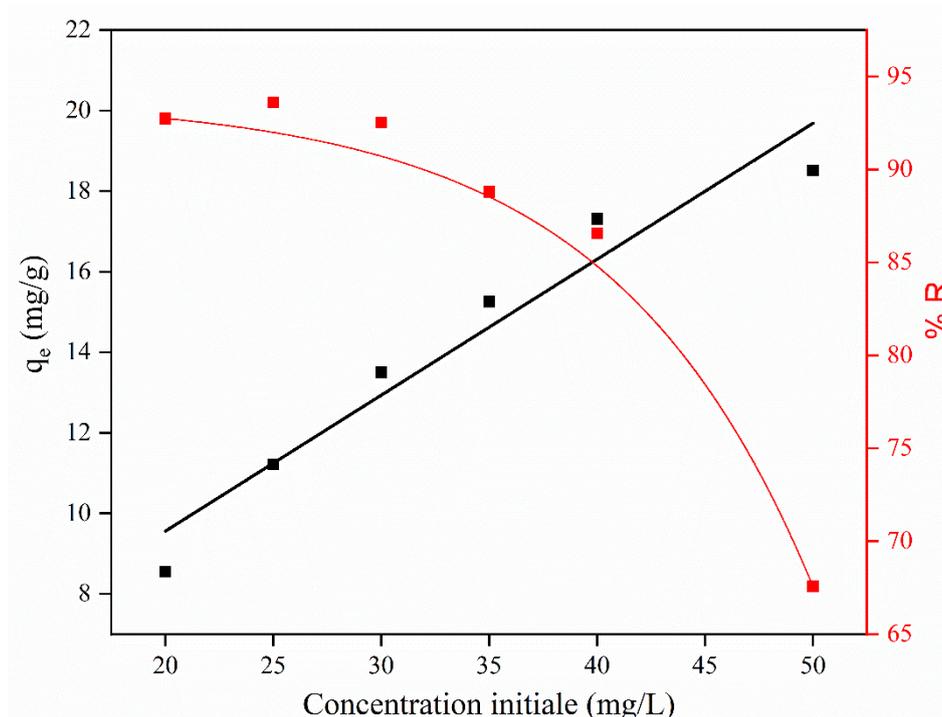


Figure III. 14. Effet de la concentration initiale du NET sur le pourcentage d'élimination (%R) et la capacité d'adsorption (q_e)

3.1.2. Isothermes d'adsorption du noir eriochrome T

Les données expérimentales de cette étude ont été confrontées à trois modèles d'adsorption couramment utilisés : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

L'analyse des résultats de cette étude montre que le modèle de Langmuir offre une meilleure adéquation aux données expérimentales par rapport aux modèles de Freundlich et de Temkin avec un coefficient de détermination : $R^2 = 0,942$ plus élevé aux coefficients des modèles de Freundlich ($R^2 = 0,789$) et de Temkin ($R^2 = 0,841$). Par conséquent, l'adsorption du NET sur le

copolymère synthétisé PGMA-g-PVC/HYD⁺ suit un mécanisme d'adsorption monocouche, conforme à l'hypothèse du modèle de Langmuir.

Les interactions spécifiques entre les molécules d'adsorbant et les sites actifs sur le copolymère peuvent être mieux décrites par ce modèle, qui suppose la formation d'une monocouche complète formée par les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène entre l'adsorbant et l'adsorbat. La valeur de constante R_L calculée par l'équation (4) est comprise entre 0 et 1 ; ($R_L = 0,071$), ce qui indique que l'adsorption du NET était favorable dans les conditions de fonctionnement. Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD⁺ sont récapitulés dans le tableau 10.

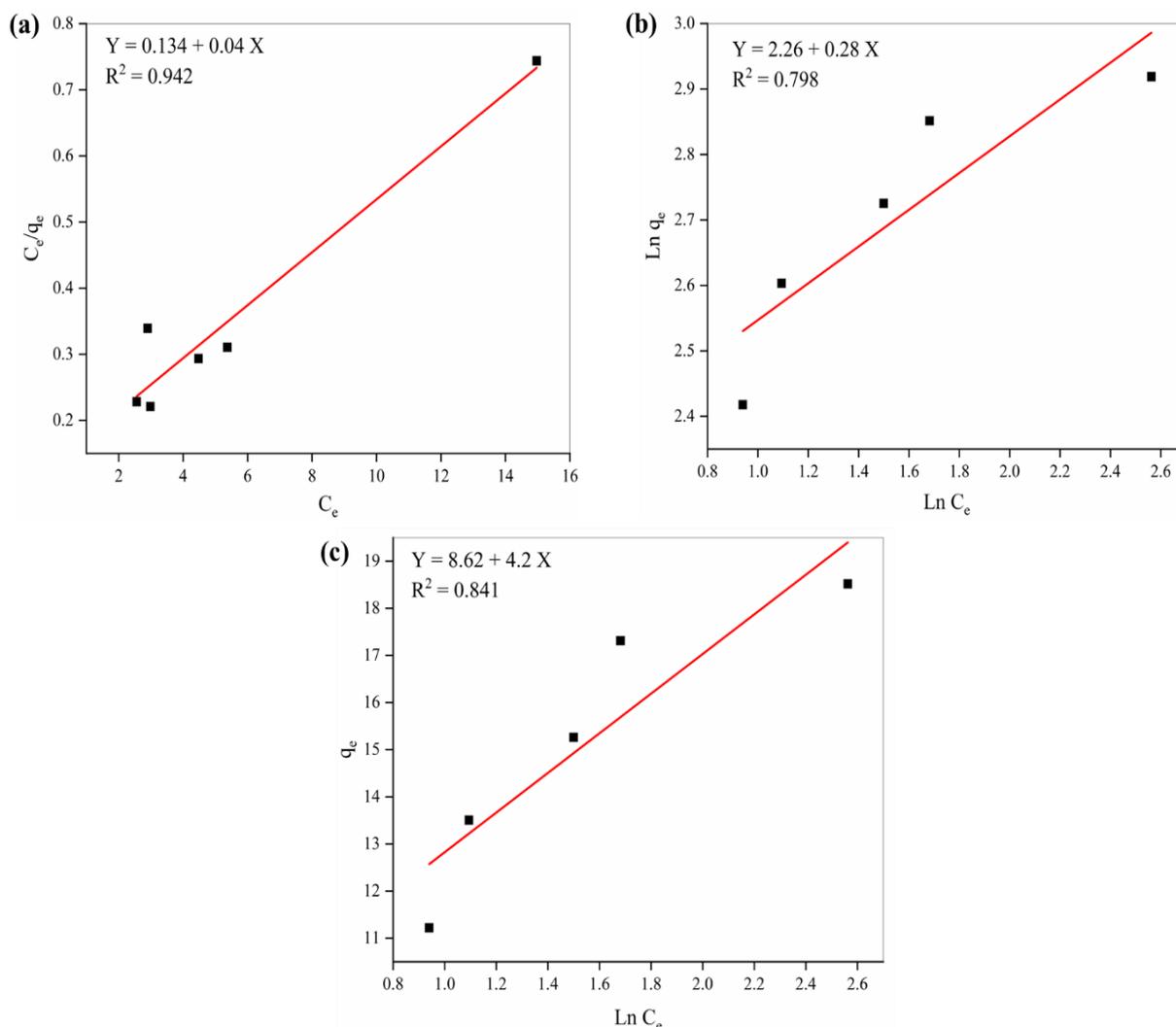


Figure III. 15. Modèles isothermes de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du NET sur le copolymère PGMA-g-PVC/HYD⁺

Tableau 10. Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD⁺

	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
Langmuir	25	0,3	0,942	0,077
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	N	R^2	
	9,58	3,57	0,798	
Temkin	b_t (J/mol)	K_T (L/g)	R^2	
	590	7,03	0,841	

3.2. Cinétique de l'adsorption du noir eriochrome T

3.2.1. Effet du temps de contact

Afin d'étudier l'effet du temps de contact sur l'adsorption du NET par le copolymère synthétisé PGMA-g-PVC/HYD⁺, une solution initiale de NET de concentration $C_0 = 40$ mg/L et de volume $V = 5$ mL a été soumise à un traitement par 0,1 g de copolymère synthétisé, à température ambiante, sur une plage de temps de contact variant de 0 à 80 minutes.

Comme le révèle la figure (III.16), le polymère adsorbant a atteint un état de saturation au bout de 80 minutes de temps de contact. De plus, cette figure met en évidence une augmentation graduelle de pourcentage d'élimination du NET, atteignant finalement 87% de la concentration initiale après le temps de saturation.

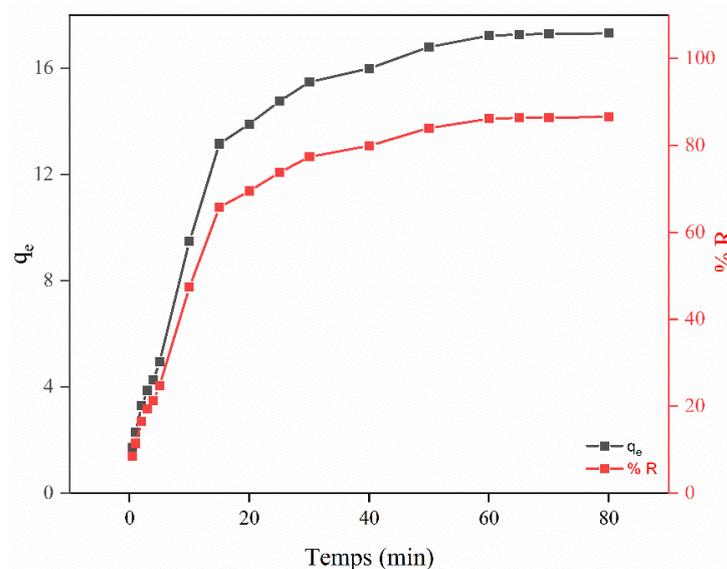


Figure III. 16. Effet du temps de contact sur l'élimination du NET

3.2.2. Modèles cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption du NET sur le copolymère PGMA-g-PVC/HYD⁺ a été ajustée en utilisant les modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Les modèles cinétiques ont été confrontés aux données expérimentales et il a été constaté que le modèle cinétique pseudo-second ordre fournissait une meilleure description du système par rapport au modèle cinétique pseudo-premier ordre. Ceci est démontré par les coefficients de détermination associés à chaque modèle. En particulier, le coefficient de détermination du modèle cinétique pseudo-second ordre était plus élevé $R^2 = 0,992$ par rapport au modèle cinétique pseudo-premier ordre qui avait un coefficient de détermination $R^2 = 0,963$.

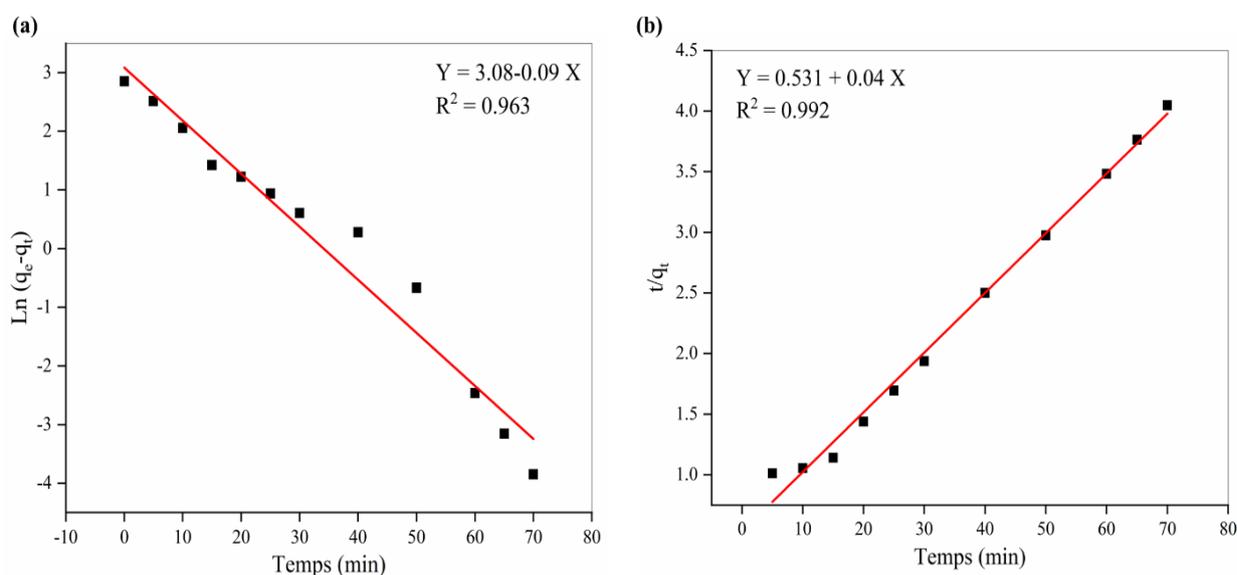


Figure III. 17. Cinétiques d'adsorption du NET selon (a) le modèle pseudo-premier ordre et (b) le modèle pseudo-second ordre

3.3. Etude thermodynamique de l'adsorption du noir eriochrome T

3.3.1. Effet de la température sur l'adsorption

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'adsorption du noir eriochrome T sur le copolymère PGMA-g-PVC/HYD⁺, une solution de concentration initiale $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ a été mise en contact avec une masse $m = 0.1 \text{ g}$ du matériau synthétisé à un temps de contact de 80 min à différentes températures, 25, 35, 45 et 50 °C.

La figure III.18 montre que l'augmentation de la température pendant le processus d'adsorption de 25 à 50 °C entraîne une diminution de la capacité d'adsorption (q_e) de 17,3 à 4 mg/g et du pourcentage d'élimination (%R) de 86,5 % à 20,22 %. La meilleure capacité d'adsorption a été obtenue à température ambiante. Le processus d'adsorption du NET sur les

macrosphères PGMA-g-PVC/HYD⁺ est exothermique, l'agitation thermique des molécules d'adsorbat dans la solution engendrant la diminution des interactions entre le NET et les macrosphères d'adsorbant synthétisé PGMA-g-PVC/HYD⁺.

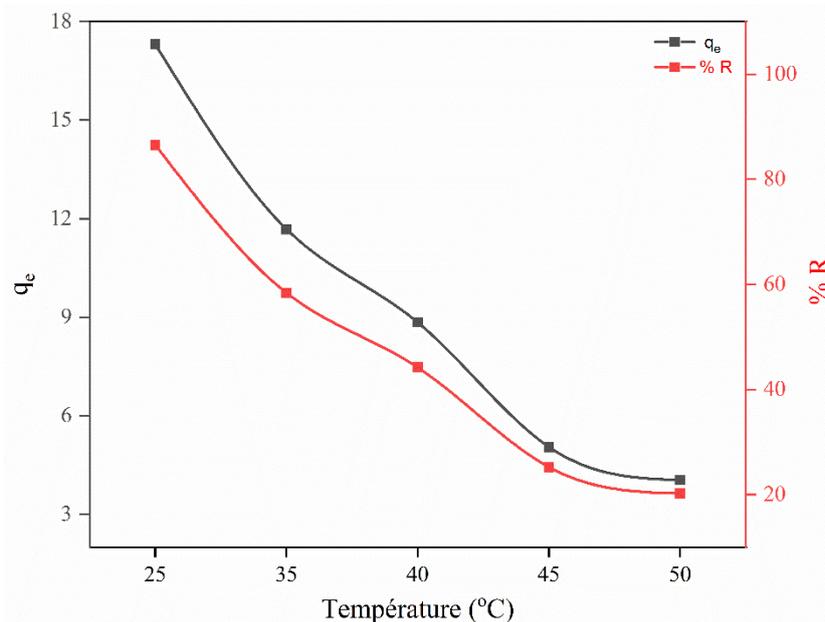


Figure III. 18. Effet de la température de la solution sur le pourcentage d'élimination et la capacité d'adsorption du NET

3.3.2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

La représentation de la courbe de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ (Figure III.19), offre des indications cruciales sur les propriétés thermodynamiques du processus d'adsorption du NET sur l'adsorbant synthétisé PGMA-g-PVC/HYD⁺. Les paramètres thermodynamiques ; l'enthalpie standard (ΔH^0), l'entropie standard (ΔS^0), et l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG^0) ont été déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette courbe.

Le tableau 11 présente les valeurs expérimentales de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 à différentes températures, ces valeurs révèlent des aspects intrigants du processus d'adsorption. La valeur de ΔG^0 négative à température ambiante, indique une spontanéité du processus d'adsorption. Toutefois, à des températures plus élevées, des valeurs positives de ΔG^0 ont été obtenues, signalant ainsi un changement vers un caractère non spontané du processus d'adsorption. Cette transition de la spontanéité peut être due à des changements de forces intermoléculaires et de la cinétique du processus. Par ailleurs, la nature exothermique du processus d'adsorption du colorant NET sur la surface des macrosphères PGMA-g-PVC/HYD⁺ est mise en évidence par la négativité de l'enthalpie (ΔH^0). La valeur négative du ΔS^0 peut être attribuée à la diminution du

caractère aléatoire et à l'accroissement de l'ordre à l'interface entre l'adsorbant et l'adsorbat au cours du processus d'adsorption.

Tableau 11. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD⁺

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)				
		298	308	313	318	323
-106,7	-348,77	-2,9	0,876	2,29	4,41	5,12

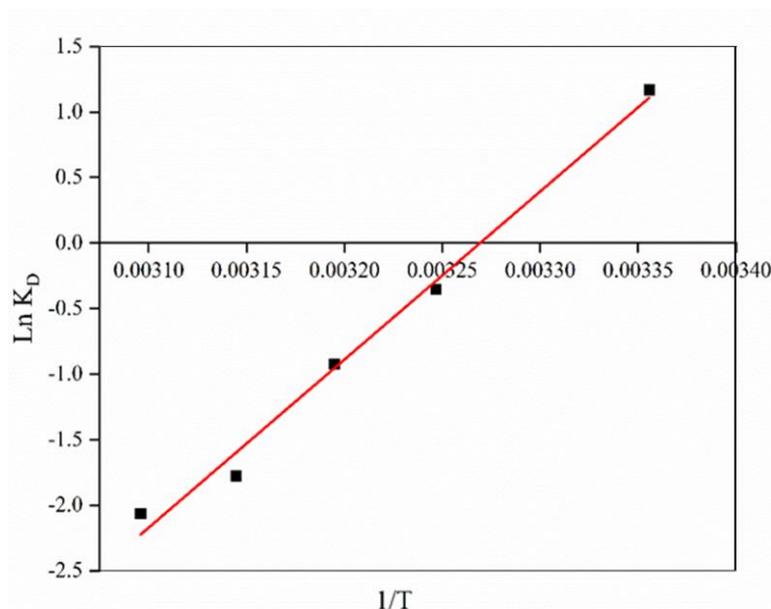


Figure III. 19. Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du NET sur le copolymère greffé PGMA-g-PVC/HYD⁺

3.4. Mécanisme d'adsorption du résorcinol sur le PGMA-g-PVC/HYD⁺

Le mécanisme d'adsorption proposé, (Figure III.20), repose principalement sur les interactions entre les charges opposées de l'amine quaternaire du copolymère PGMA-g-PVC/HYD⁺ et la fonction sulfonate du colorant NET, ainsi que sur les liaisons hydrogène entre les groupements amines et hydroxyle du copolymères et les groupements hydroxyle du NET. Ces interactions attractives facilitent l'adsorption du colorant sur la surface du matériau avec une bonne efficacité.

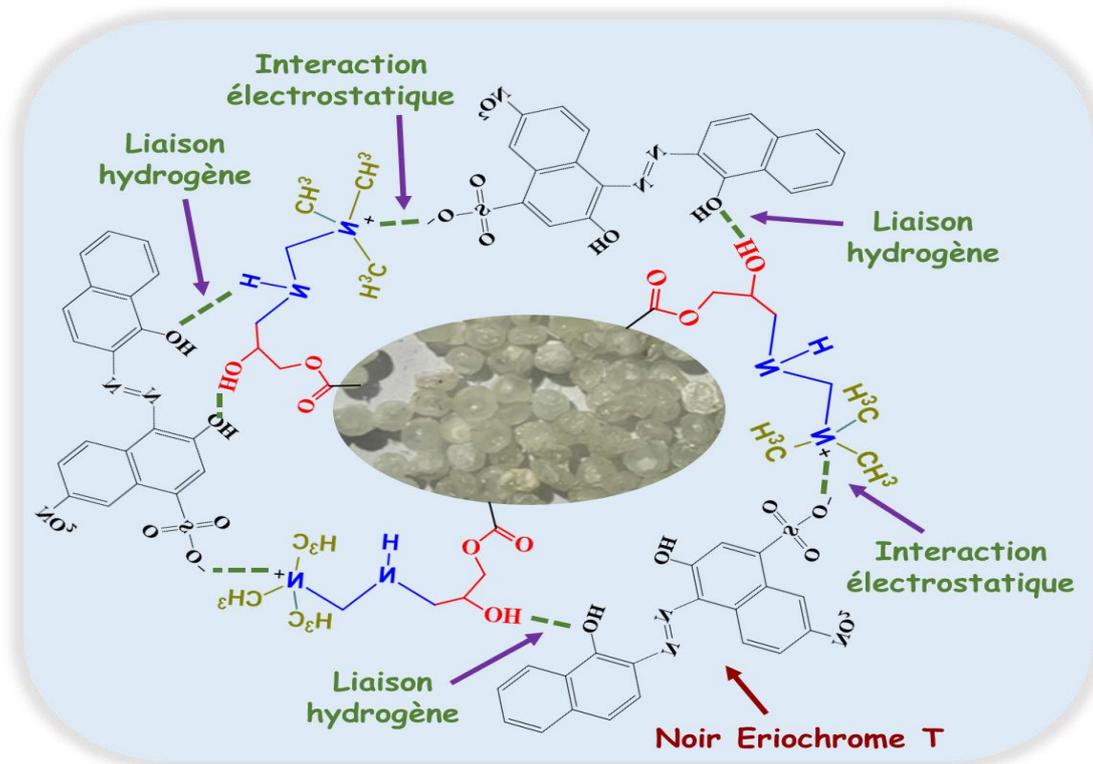


Figure III. 20. Mécanisme proposé de l'adsorption du NET sur le PGMA-g-PVC/HYD⁺

4. Conclusion

L'application des matériaux synthétisés à base du copolymère PGMA-g-PVC dans le traitement des eaux pour l'élimination du résorcinol et noir eriochrome T par la technique d'adsorption a révélé l'efficacité de ces matériaux adsorbants envers ces polluants organiques. Les conditions expérimentales susceptibles d'influencer le processus d'adsorption, telles que le temps de contact, les concentrations initiales, le pH et la température de la solution ont été étudiées afin de déterminer les conditions optimales de chaque adsorption.

Conclusion générale

et perspectives

Les copolymères, et plus spécifiquement les copolymères greffés, constituent une classe de matériaux organiques dont l'utilisation croît de plus en plus dans divers domaines industriels, médicaux et même dans la vie quotidienne. Cette croissance est attribuable aux performances supérieures de ces matériaux par rapport à de nombreux matériaux et polymères traditionnels.

L'objectif poursuivi à travers ce travail a été dans un premier temps de synthétiser un copolymère à base de polyméthacrylate de glycidyle greffé sur le polychlorure de vinyle (PGMA-g-PVC) par la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. La structure, la morphologie et la stabilité thermique du copolymère synthétisé ont été étudiées par FT/IR-ATR, RMN ¹H, EDX, MEB et ATG/DTG.

Dans une seconde partie, des supports solides réactifs à base de ce copolymère ont été synthétisés par différentes réactions de modification de chaînes et de la surface du copolymère PGMA-g-PVC. Le premier support solide réactif a été préparé par la modification des chaînes du copolymère par le HDA. Cette modification a conduit à la synthèse d'une résine polymérique (PGMA-g-PVC/HDA) avec des fonctions amines aux extrémités des chaînes du copolymère.

Le copolymère modifié : PGMA-g-PVC/HDA a été utilisé pour éliminer le résorcinol de l'eau ; ce processus a été réalisé par adsorption. Les conditions expérimentales d'adsorption, telles que le temps de contact, le pH de la solution, la température et la concentration initiale de résorcinol, qui peuvent influencer le processus d'adsorption, ont été étudiées.

L'étude cinétique a montré que la saturation d'adsorption du résorcinol sur le matériau préparé est atteinte après un temps de contact de 30 min avec un taux d'élimination de 75 % de la concentration initiale ; le processus d'adsorption suit le modèle pseudo-second ordre, en indiquant que le mécanisme d'adsorption du résorcinol est un processus de chimisorption. L'étude thermodynamique a confirmé le caractère exothermique et spontané du processus d'adsorption à basse température et le caractère non spontané à haute température. Le mécanisme d'adsorption est basé principalement sur les interactions hydrogène entre les groupements amines et hydroxyles du copolymère modifié et les groupements hydroxyle du résorcinol.

Par ailleurs, la présente étude a révélé que l'adsorbant synthétisé présente une bonne sélectivité envers le résorcinol par rapport aux produits phénoliques testés avec une capacité d'adsorption maximale de 943,4 mg/g, ce qui encourage d'utiliser l'adsorbant développé dans des applications réelles.

Des macrosphères du copolymère PGMA-g-PVC, ont été préparées comme un support solide réactif pour une réaction de modification de surface par l'hydrazine afin de greffer des groupements aminés sur la surface de ces macrosphères. La réaction de quaternisation des amines greffées par iodométhane conduit à la préparation des chaînes polymériques chargées positivement (polycation) sur la surface du matériau.

Le copolymère quaternisé PGMA-g-PVC/HYD⁺ a été utilisé pour éliminer du noir eriochrome T ; un colorant qui porte une charge négative dans sa structure. Le processus d'élimination a été réalisé par adsorption, les différentes conditions expérimentales qui peuvent influencer cette adsorption, telles que le temps de contact, la température et la concentration initiale du NET ont été étudiées.

Le mécanisme d'adsorption du NET sur les macrosphères PGMA-g-PVC/HYD⁺ repose principalement sur les interactions électrostatiques entre les charges opposées du copolymère et du colorant et les liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle du colorant NET et les groupements amines et hydroxyles du matériau adsorbant.

L'analyse cinétique a montré que la saturation d'adsorption du NET sur le matériau préparé est atteinte après un temps de contact de 80 min avec un taux d'élimination de 87 % de la concentration initiale. La cinétique d'adsorption de ce colorant sur les macrosphères chargées est bien représentée par le modèle pseudo-second ordre. Par ailleurs, l'étude thermodynamique confirme la nature exothermique et spontanée du processus d'adsorption à température ambiante et le caractère non spontané avec l'augmentation de la température. De plus, cette présente étude a révélé que la capacité maximale d'adsorption, déterminée par le modèle de Langmuir, atteint 25 mg/g.

Un autre support réactif a été préparé par la réaction d'ouverture de cycle époxyde du copolymère PGMA-g-PVC par la mélamine afin de greffer cette dernière sur les chaînes latérales du copolymère. Ce matériau synthétisé peut être utilisé comme support solide réactif pour diverses applications telles que l'adsorption des polluants organiques par les liaisons hydrogène et les interactions π - π entre la mélamine et ces polluants, ainsi pour la complexation des métaux lourds tel que le cuivre, l'argent, le chrome...

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives prometteuses dans deux domaines clés de recherche. D'une part, ils suggèrent des avenues innovantes dans la synthèse de supports solides réactifs à base de copolymères PGMA-g-PVC par diverses réactions de modifications en volume

ou bien sur la surface de ce copolymère. Ces supports pourraient être utilisés dans diverses applications, notamment la préparation de membranes, de résines, de capteurs, ainsi que de matériaux bioactifs.

D'autre part, ces résultats offrent des opportunités significatives dans l'application pratique des matériaux synthétisés : PGMA-g-PVC/HDA et PGMA-g-PVC/HYD⁺, pour l'élimination d'autres polluants dans l'eau, en complément aux polluants déjà étudiés, en élargissant ainsi leur utilité dans le domaine du traitement de l'eau. Ces avancées ouvrent la voie à des développements novateurs dans la conception de matériaux polyvalents ayant des applications étendues en science des matériaux et en gestion de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] Wang, S.; Wang, Z.; Li, J.; Li, L.; Hu, W. Surface-Grafting Polymers: From Chemistry to Organic Electronics. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, *4* (3), 692–714. DOI:10.1039/c9qm00450e.
- [2] Wang, J.; Matyjaszewski, K. Controlled "Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, No. 6, 5614–5615. DOI:10.1021/ja00125a035
- [3] Chen, G.; Zhu, X.; Cheng, Z.; Lu, J. Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Chloride- Co - Vinyl Acetate) - Graft -Poly [(Meth) Acrylates] by Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**. DOI:10.1002/app.21394.
- [4] Costoya, A.; Velázquez Becerra, L. E.; Meléndez-Ortiz, H. I.; Díaz-Gómez, L.; Mayer, C.; Otero, A.; Concheiro, A.; Bucio, E.; Alvarez-Lorenzo, C. Immobilization of Antimicrobial and Anti-Quorum Sensing Enzymes onto GMA-Grafted Poly(Vinyl Chloride) Catheters. *Int. J. Pharm.*, **2019**, *558* (October 2018), 72–81. DOI:10.1016/j.ijpharm.2018.12.075.
- [5] Balazs, D. J.; Triandafillu, K.; Chevolut, Y.; Aronsson, B.; Harms, H.; Descouts, P.; Mathieu, H. J. Surface Modification of PVC Endotracheal Tubes by Oxygen Glow Discharge to Reduce Bacterial Adhesion. *Surf. Interface Anal.* **2003**, 301–309. DOI:10.1002/sia.1533.
- [6] Pi, Z.; Kennedy, J. P. Cationic Grafting of Norbornadiene, Indene, and 1,3Cyclohexadiene from PVC. *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 345–352. DOI: 10.1007/s00289-002- 0045-8.
- [7] Fang, L.; Wang, N.; Zhou, M.; Zhu, B. Poly (N , N -Dimethylaminoethyl Methacrylate) Grafted Poly (Vinyl Chloride) Synthesized via ATRP Process and Their Membranes for Dye Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *33* (11), 1491–1502 . DOI:10.1007/s10118-015-1701-4.
- [8] Li, L.; Schneider, Y.; Hoeglund, A. B.; Braslau, R. Internal Plasticization of Poly(Vinyl Chloride) by Grafting Acrylate Copolymers via Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, *138* (31) . DOI:10.1002/app.50747.
- [9] Helmy, M.; Aziz, A.; Zakaria, E.; Ashtoukhy, E.; Bassyouni, M. DFT and Experimental Study on Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apple Leaves. *Carbon Lett.*, **2020**, No. 0123456789 . DOI:10.1007/s42823-020-00187-1.
- [10] Raza, W.; Lee, J.; Raza, N.; Luo, Y.; Kim, K. H.; Yang, J. Removal of Phenolic Compounds from Industrial Waste Water Based on Membrane-Based Technologies. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2019**, *71*, 1–18 . DOI:10.1016/j.jiec.2018.11.024.
- [11] Ochando-pulido, J. M.; Vellido-pérez, J. A.; González-, R.; Martínez-férez, A. Integral Treatment And Phenolic Compounds Recovery by Novel Weak-Base. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 117084. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117084.
- [12] Li, H.; Meng, F.; Duan, W.; Lin, Y.; Zheng, Y. Ecotoxicology and Environmental Safety Biodegradation of Phenol in Saline or Hypersaline Environments by Bacteria: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2019**, *184* (March), 109658. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.109658.
- [13] Jeong, H.; Lee, J.; Ju, Y. M.; Lee, S. M. Using Electro-Coagulation Treatment to Remove Phenolic Compounds and Furan Derivatives in Hydrolysates Resulting from Pilot-Scale Supercritical Water Hydrolysis of Mongolian Oak. *Renew. Energy*, **2019**, *138*, 971–979. DOI:10.1016/j.renene.2019.01.115.
- [14] Rashid, R.; Shafiq, I.; Akhter, P.; Iqbal, M. J.; Hussain, M. A State-of-the-Art Review on Wastewater Treatment Techniques: The Effectiveness of Adsorption Method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, *28* (8), 9050–9066. DOI:10.1007/s11356-021-12395-x.

- [15] Rathi, B. S.; Kumar, P. S. Application of Adsorption Process for Effective Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater. *Environ. Pollut.*, **2021**, 280, 116995. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116995.
- [16] Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. A. Low Cost Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *J. Environ. Manage.*, **2012**, 113, 170–183. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028.
- [17] Lieberzeit, P.; Bekchanov, D.; Mukhamediev, M. Polyvinyl Chloride Modifications, Properties, and Applications: Review. *Polym. Adv. Technol.*, **2022**, 33 (6), 1809–1820. DOI:10.1002/pat.5656.
- [18] Agaguena, A.; Benbellat, N.; Khaoua, O.; Bendaikha, T. Kinetic Adsorption of Methyl Blue Dye from Aqueous Solution by PVC/PVC-Based Copolymer Containing Quaternary Amine. *Anal. Sci.*, **2023**, 39 (8), 1371–1383. DOI:10.1007/s44211-023-00356-y.
- [19] Kaol, W. A. Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Based Graft Copolymer Functional Interfaces. *Ekp*, **2017**, 13 (3), 1576–1580.
- [20] Plastics Europe launches Plastics, <https://plasticseurope.org/media/plastics-europe-launches-the-plastics-the-fast-facts-2023/> **2023**.
- [21] Saviour A. Umoren Moses M. Solomon Viswanathan S. Saji. *Polymeric Materials in Corrosion Inhibition Fundamentals and Applications*; 2022.
- [22] Purohit, P.; Bhatt, A.; Mittal, R. K.; Abdellattif, M. H.; Farghaly, T. A. Polymer Grafting and Its Chemical Reactions. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2023**, 10 (January), 1–22. DOI:10.3389/fbioe.2022.1044927.
- [23] Anuradha, M.; Tanvi, V.; James H. Clark. *Microwave-Assisted Polymerization RSC Green Chemistry*. United Kingdom **2016**.
- [24] Saleh, T. A. Chapter 3 - Polymer Science and Polymerization Methods toward Hybrid Materials. In *Plastics Design Library*; Saleh, T. A. B. T.-P. H. M. and N., Ed.; William Andrew Publishing, 2021; pp 59–103. DOI:10.1016/B978-0-12-813294-4.00004-2.
- [25] Pearce, H. A.; Kim, Y. S.; Diaz-Gomez, L.; Mikos, A. G. 2.6.3 - Tissue Engineering Scaffolds; Wagner, W. R., Sakiyama-Elbert, S. E., Zhang, G., Yaszemski, M. J. B. T.-B. S. (Fourth E., Eds.; Academic Press, 2020; pp 1317–1334. DOI:10.1016/B978-0-12-816137-1.00082-9.
- [26] Tsang, E. M. W.; Holdcroft, S. 10.35 - Alternative Proton Exchange Membranes by Chain-Growth Polymerization; Matyjaszewski, K., Möller, M. B. T.-P. S. A. C. R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 651–689. DOI:10.1016/B978-0-444-53349-4.00285-5.
- [27] Szwarc, M. 'Living' Polymers. *Nature*, **1956**, 178 (4543), 1168–1169. DOI:10.1038/1781168a0.
- [28] Quirk, R. P.; Lee, B. Experimental Criteria for Living Polymerizations. *Polym. Int.*, **1992**, 27 (4), 359–367. DOI:10.1002/pi.4990270412.
- [29] Matyjaszewski, K. *Cationic Polymerizations : Mechanisms, Synthesis, and Applications*; Marcel Dekker New York, 768 pages : illustrations ; 24 cm., 1996. DOI:LK - <https://worldcat.org/title/34323063>.
- [30] Matyjaszewski, K. Overview : Fundamentals of Controlled / Living Radical Polymerization. *Am. Chem. Soc.*, **1998**, 2–30. DOI: 10.1021/bk-1998-0685.ch00.
- [31] Matyjaszewski, K, Müller, A. H. E. Polym. Prepr. *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* Macromolecular Nomenclature Note No. 12. **1997**, 6, 38.

- [32] Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromol.*, **2012**. DOI: 10.1021/ma3001719.
- [33] Agatemor, C.; Ghosal, K.; Fura, S.; Foot, P. J. S. Fundamentals of Inorganic and Organometallic Polymer Science; *Roy. Soc. Chem.*, **2023**.
- [34] Corrigan, N.; Jung, K.; Moad, G. Reversible-Deactivation Radical Polymerization (Controlled / Living Radical Polymerization): From Discovery to Materials Design and Applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 101311. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101311.
- [35] Hasirci, V.; Huri, P. Y.; Tanir, T. E.; Eke, G.; Hasirci, N. Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis; *Elsevier*: Oxford, 2017; pp 478–506. DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.10208-5.
- [36] Percec, V.; Asgarzadeh, F. Metal-Catalyzed Living Radical Graft Copolymerization of Olefins Initiated from the Structural Defects of Poly (Vinyl Chloride). **2001**, No. Vc, 1120–1135.
- [37] Chen, Z. H.; Ma, Y.; Wang, X. Y.; Sun, X. L.; Li, J. F.; Zhu, B. H.; Tang, Y. Winning Strategy for Iron-Based ATRP Using in Situ Generated Iodine as a Regulator. *ACS Catal.*, **2020**, *10* (23), 14127–14134. DOI:10.1021/acscatal.0c04312.
- [38] De Roma, A.; Yang, H. J.; Milione, S.; Capacchione, C.; Roviello, G.; Grassi, A. Atom Transfer Radical Polymerization of Methylmethacrylate Mediated by a Naphtyl-Nickel(II) Phosphane Complex. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14* (4), 542–544. DOI:10.1016/j.inoche.2011.01.019.
- [39] Szczepaniak, G.; Jeong, J.; Kapil, K.; Dadashi-Silab, S.; Yerneni, S. S.; Ratajczyk, P.; Lathwal, S.; Schild, D. J.; Das, S. R.; Matyjaszewski, K. Open-Air Green-Light-Driven ATRP Enabled by Dual Photoredox/Copper Catalysis. *Chem. Sci.*, **2022**, *13* (39), 11540–11550. DOI:10.1039/d2sc04210j.
- [40] Parkatzidis, K.; Truong, N. P.; Whitfield, R.; Campi, C. E.; Grimm-Lebsanft, B.; Buchenau, S.; Rübhausen, M. A.; Harrisson, S.; Konkolewicz, D.; Schindler, S.; et al. Oxygen-Enhanced Atom Transfer Radical Polymerization through the Formation of a Copper Superoxido Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145* (3), 1906–1915. DOI:10.1021/jacs.2c11757.
- [41] Grishin, I. D.; Zueva, E. I.; Pronina, Y. S.; Grishin, D. F. Novel Copper-Based Catalytic Systems for Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile. *Catalysts*, **2023**, *13* (2). DOI:10.3390/catal13020444.
- [42] Fang, C.; Fantin, M.; Pan, X.; De Fiebre, K.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K.; Liu, P. Mechanistically Guided Predictive Models for Ligand and Initiator Effects in Copper-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (Cu-ATRP). *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141* (18), 7486–7497. DOI:10.1021/jacs.9b02158.
- [43] Kaltenberg, A. A.; Somov, N. V.; Malysheva, Y. B.; Knyazeva, N. A.; Piskunov, A. V.; Grishin, I. D. Novel Carborane Complexes of Ruthenium with Tridentate Phosphine Ligands: Synthesis and Application in Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Organomet. Chem.*, **2020**, *917*, 121291. DOI:10.1016/J.JORGANCHEM.2020.121291.
- [44] Gois, P. D. S.; Cruz, T. R.; Martins, D. M.; Machado, A. E. H.; Bogado, A. L.; Lima-Neto, B. S.; Goi, B. E.; Carvalho, V. P. Cyclic Amines Homobimetallic Ruthenium Pre-Catalysts Bearing Bidentate Phosphine and Their Dual Catalytic Activity for the Ring-Opening Metathesis and Atom-Radical Polymerizations. *J. Mol. Struct.*, **2019**, *1198*, 126874. DOI:10.1016/J.MOLSTRUC.2019.126874.
- [45] Sedláček, J.; Vohlídal, J. Controlled and Living Polymerizations Induced with Rhodium Catalysts. A Review. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2003**, *68* (10), 1745–1790. DOI:

- 10.1135/cccc20031745.
- [46] Sunjuk, M.; Abu-Surrah, A. S.; Abu Safieh, K. A.; Qaroush, A. K.; Al-Qaisi, F. M. γ -Diimine Palladium(II) Based Complexes Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Arab. J. Chem.*, **2017**, *10*, S1209–S1215. DOI:10.1016/j.arabjc.2013.02.019.
- [47] Xia, J.; Matyjaszewski, K. Controlled/"living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules*, **1997**, *30* (25), 7697–7700. DOI:10.1021/ma971009x.
- [48] Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu (I)/ Tris (2- (Dimethylamino) Ethyl) Amine as a Catalyst. **2000**, No. I, 8629–8639.
- [49] Carlmark, A. Atom Transfer Radical Polymerization From Multifunctional Substrates. *Dep. Polym. Technol.*, **2002**.
- [50] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts. *Macromolecules*, **2000**, *33* (18), 6746–6751. DOI:10.1021/ma000624p.
- [51] Lanzalaco, S.; Galia, A.; Lazzano, F.; Mauro, R. R.; Scialdone, O. Utilization of Poly(Vinylchloride) and Poly(Vinylidene fluoride) as Macroinitiators for ATRP Polymerization of Hydroxyethyl Methacrylate: Electroanalytical and Graft-Copolymerization Studies. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2015**, *53* (21), 2524–2536. DOI:10.1002/pola.27717.
- [52] Paik, H. J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Poly(Vinyl Chloride) with Styrene and (Meth)Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19* (1), 47–52. DOI:10.1002/(SICI)1521-3927(19980101)19:1<47::AID-MARC47>3.0.CO;2-Q.
- [53] Božičević, M.; Fiket, L.; Vujasinović, M.; Blažić, R.; Kovačić, M.; Katančić, Z. Investigation of the Conditions for the Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) ATRP Macroinitiator. *Polymers (Basel)*, **2023**, *15* (2). DOI:10.3390/polym15020253.
- [54] Göktaş, M.; Aykaç, C.; Öztürk, T. One-Step Synthesis and Characterization of the Block-Graft Terpolymer via Simultaneous Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Ring-Opening Polymerization (ROP) Techniques. *J. Chem. Sci.*, **2022**, *134* (3), 73. DOI:10.1007/s12039-022-02068-8.
- [55] Liu, Y.; Klep, V.; Zdyrko, B.; Luzinov, I. Polymer Grafting via ATRP Initiated from Macroinitiator Synthesized on Surface. *Langmuir*, **2004**, *20* (16), 6710–6718. DOI:10.1021/la049465j.
- [56] Mueller, L.; Jakubowski, W.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. Successful Chain Extension of Polyacrylate and Polystyrene Macroinitiators with Methacrylates in an ARGET and ICAR ATRP. *Macromolecules*, **2007**, *40* (18), 6464–6472. DOI:10.1021/ma071130w.
- [57] Wang, Y.; Liu, L.; Dong, S.; Zhou, X.; Wang, C.; Shi, Z. The “Living” Feature of the ATRP Macroinitiators in Different Catalytic Systems. *Electron. Mater. Lett.*, **2021**, *17* (2), 136–141. DOI:10.1007/s13391-021-00268-x.
- [58] Maity, N.; Dawn, A. Conducting Polymer Grafting : Recent And. *Polymers (Basel)*, **2020**, *12*, 709.
- [59] Rapp, W.; Bayer, E.; Frank, R. W.; Johnson, T.; Jun, W.; Sheppard, R. C.; Eberle, A. N.; Nether-

- , T. Properties of Solid Supports 83 10. **1997**, 289, 83–104.
- [60] Ali, H. M.; Arabpour Roghabadi, F.; Ahmadi, V. Solid-Supported Photocatalysts for Wastewater Treatment: Supports Contribution in the Photocatalysis Process. *Sol. Energy*, **2023**, 255, 99–125. DOI:10.1016/j.solener.2023.03.032.
- [61] Kallmyer, N. E.; Rider, N. E.; Reuel, N. F. Design and Validation of a Frugal, Automated, Solid-Phase Peptide Synthesizer. *PLoS One*, **2020**, 15 (8 August), 1–13. DOI:10.1371/journal.pone.0237473.
- [62] Sandahl, A. F.; Nguyen, T. J. D.; Hansen, R. A.; Johansen, M. B.; Skrydstrup, T.; Gothelf, K. V. On-Demand Synthesis of Phosphoramidites. *Nat. Commun.*, **2021**, 12 (1), 2760. DOI:10.1038/s41467-021-22945-z.
- [63] Eisa, W. H.; Abdelgawad, A. M.; Rojas, O. J. Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals and Their Catalytic Activity. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6 (3), 3974–3983. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b04333.
- [64] Ndolomingo, M. J.; Bingwa, N.; Meijboom, R. Review of Supported Metal Nanoparticles: Synthesis Methodologies, Advantages and Application as Catalysts. *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55 (15), 6195–6241. DOI:10.1007/s10853-020-04415-x.
- [65] Hammond, B. Gerald, B.; Methods of synthesis and purification by use of a solid support. *United States Patent*. **2011**, 1 (19).
- [66] Sneddon, G.; McGlynn, J. C.; Neumann, M. S.; Aydin, H. M.; Yiu, H. H. P.; Ganin, A. Y. Aminated Poly(Vinyl Chloride) Solid State Adsorbents with Hydrophobic Function for Post-Combustion CO₂ Capture. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5 (23), 11864–11872. DOI:10.1039/c7ta00389g.
- [67] Anthony. M.; Préparation, caractérisation et fonctionnalisation de polymères ultraporeux : les POLYHIPEs. *Université Sciences et Technologies - Bordeaux I. France* **2001**.
- [68] Lambert Breghot du Lut, B. de. Synthèse de Copolymères à Blocs Amphiphiles via Le Procédé RAFT, Utilisables Comme Support de Synthèse Oligonucléotidique : Applications à Des Tests de Diagnostic Sur Puces à ADN, 2003.
- [69] BelBruno, J. J. Molecularly Imprinted Polymers. *Chem. Rev.*, **2019**, 119 (1), 94–119. DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00171.
- [70] Fournier, D. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) de la diméthylvinylazlactone - Application à l'élaboration de supports réactifs -Thèse. France **2005**.
- [71] Millot, M.-C. Les Supports Réactifs En Biochromatographie : Échanges Par Réaction Thiol-Disulfure et Par Formation de Complexes Métalliques, 1993.
- [72] de Velásquez, M. T. O.; Manero, O.; Cardoso, J.; Martínez, G. New Polymeric Coagulants Tested in Water and Wastewater. *Environ. Technol.*, **1998**, 19 (3), 323–329. DOI:10.1080/09593331908616687.
- [73] Jing, B.; Wang, H.; Lin, K.-Y.; McGinn, P. J.; Na, C.; Zhu, Y. A Facile Method to Functionalize Engineering Solid Membrane Supports for Rapid and Efficient Oil–Water Separation. *Polymer (Guildf.)*, **2013**, 54 (21), 5771–5778. DOI:10.1016/j.polymer.2013.08.030.
- [74] Hira, S. A.; Yusuf, M.; Annas, D.; Nagappan, S.; Song, S.; Park, S.; Park, K. H. Recent Advances on Conducting Polymer-Supported Nanocomposites for Nonenzymatic Electrochemical Sensing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60 (37), 13425–13437. DOI:10.1021/acs.iecr.1c02043.

- [75] Guan, X.; Yu, Y.; Hou, Z.; Wu, K.; Zhao, H.; Liu, S.; Fei, T.; Zhang, T. A Flexible Humidity Sensor Based on Self-Supported Polymer Film. *Sensors Actuators B Chem.*, **2022**, *358*, 131438. DOI:10.1016/j.snb.2022.131438.
- [76] Bobacka, J. Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-Selective Electrodes. *Electroanalysis*, **2006**, *18* (1), 7–18. DOI:10.1002/elan.200503384.
- [77] Cichosz, S.; Masek, A.; Zaborski, M. Polymer-Based Sensors: A Review. *Polym. Test.*, **2018**, *67*, 342–348. DOI:10.1016/j.polymertesting.2018.03.024.
- [78] Aberkane, F.; Abdou, I.; Zine, N.; Jaffrezic-renault, N.; Aberkane, F.; Abdou, I.; Zine, N.; Jaffrezic-renault, N.; Elaïssari, A. Sensor Based on a Poly [2- (Dimethylamino) Ethyl Melamine Detection To Cite This Version : **2021**.
- [79] Benaglia, M.; Puglisi, A.; Cozzi, F. Polymer-Supported Organic Catalysts. *Chem. Rev.*, **2003**, *103* (9), 3401–3429. DOI:10.1021/cr010440o.
- [80] Rubina, S.; Vineetha, P. K.; Anas, S. An Efficient Polymer Supported Fenton Type Catalyst for Photodegradation of Organic Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2024**, *449*, 115410. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.115410.
- [81] Smith, K. *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis.*; Ellis Horwood: New York, 1992.
- [82] Baker, I. *Fifty Materials That Make the World*; Hanover, NH, USA, 2018. DOI:10.1007/978-3-319-78766-4_21.
- [83] Lewandowski, K.; Skórczewska, K. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. *Polymers*. 2022. DOI:10.3390/polym14153035.
- [84] Correia Diogo, A. Polymers in Building and Construction BT - Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design; Gonçalves, M. C., Margarido, F., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 447–499. DOI:10.1007/978-3-319-08236-3_10.
- [85] Costa, A. Production and Characterisation of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Hollow Fibre Membranes for Gas Separation Applications. **2017**.
- [86] Abdel-Monem, R. A.; Rabie, S. T.; El-Liethy, M. A.; Hemdan, B. A.; El-Nazer, H. A.; Gaballah, S. T. Chitosan-PVC Conjugates/Metal Nanoparticles for Biomedical Applications. *Polym. Adv. Technol.*, **2022**, *33* (2), 514–523. DOI:10.1002/pat.5533.
- [87] Zhong, R.; Wang, H.; Wu, X.; Cao, Y.; He, Z.; He, Y.; Liu, J. In Vitro Investigation of the Effect of Plasticizers on the Blood Compatibility of Medical Grade Plasticized Poly (Vinyl Chloride). *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2013**, *24* (8), 1985–1992. DOI:10.1007/s10856-013-4950-1.
- [88] Ahmed, S. S. Study of the Thermal, Mechanical Properties and Lifetime of PVC Polymer. **2015**.
- [89] Devasahayam, S.; Bhaskar, G.; Mustansar, C. Materials Science for Energy Technologies Utilization and Recycling of End of Life Plastics for Sustainable and Clean Industrial Processes Including the Iron and Steel Industry. *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2019**, *2* (3), 634–646. DOI:10.1016/j.mset.2019.08.002.
- [90] Starnes, W. H. Structural and Mechanistic Aspects of the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27* (10), 2133–2170. DOI:10.1016/S0079-6700(02)00063-1.
- [91] Sánchez-Jiménez, P. E.; Perejón, A.; Criado, J. M.; Diáñez, M. J.; Pérez-Maqueda, L. A. Kinetic Model for Thermal Dehydrochlorination of Poly(Vinyl Chloride). *Polymer (Guildf.)*, **2010**, *51* (17), 3998–4007. DOI:10.1016/j.polymer.2010.06.020.

- [92] Martínez, G.; Gómez-Elvira, J. M.; Millán, J. Influence of Tacticity on the Thermal Degradation of PVC. Part 7-Further Approaches to the Conformational Mechanism through a Temperature Effect Study. *Polym. Degrad. Stab.*, **1993**, *40* (1), 1–8. DOI:10.1016/0141-3910(93)90182-I.
- [93] Iván, B. Thermal Stability, Degradation, and Stabilization Mechanisms of Poly(Vinyl Chloride). *Adv. Chem. Ser.*, **1996**, *249*, 29–32. DOI:10.1021/ba-1996-0249.ch002.
- [94] Braun, D.; Michel, A.; Sonderhof, D. Structural Defects in Polyvinylchloride-I. Internal Unsaturation as Initiation Sites for Dehydrochlorination. *Eur. Polym. J.*, **1981**, *17* (1), 49–56. DOI:10.1016/0014-3057(81)90210-X.
- [95] Crawley, S.; McNeill, I. C. Preparation and Degradation of Head-To-Head Pvc. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, **1978**, *16* (10), 2593–2606. DOI:10.1002/pol.1978.170161014.
- [96] Bacaloglu, R.; Fisch, M. Degradation and Stabilization of Poly (Vinyl Chloride). I . Kinetics of the Thermal Degradation of Poly (Vinyl Chloride). **1994**, *45*, 301–313.
- [97] Aracil, I.; Font, R.; Conesa, J. A. Semivolatile and Volatile Compounds from the Pyrolysis and Combustion of Polyvinyl Chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2005**, *74* (1–2), 465–478. DOI:10.1016/J.JAAP.2004.09.008.
- [98] Jordan, K. J.; Suib, S. L.; Koberstein, J. T. Determination of the Degradation Mechanism from the Kinetic Parameters of Dehydrochlorinated Poly(Vinyl Chloride) Decomposition. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105* (16), 3174–3181. DOI:10.1021/jp003223k.
- [99] Yu, J.; Sun, L.; Ma, C.; Qiao, Y.; Yao, H. Thermal Degradation of PVC: A Review. *Waste Manag.*, **2016**, *48*, 300–314. DOI:10.1016/J.WASMAN.2015.11.041.
- [100] Huang, J.; Li, X.; Zeng, G.; Cheng, X.; Tong, H.; Wang, D. Thermal Decomposition Mechanisms of Poly(Vinyl Chloride): A Computational Study. *Waste Manag.*, **2018**, *76*, 483–496. DOI:10.1016/j.wasman.2018.03.033.
- [101] Rijavec, T.; Strlič, M.; Cigić, I. K. Plastics in Heritage Collections : Poly (Vinyl Chloride) Degradation and Characterization. **2020**, *1971* (Figure 1), 993–1013. DOI:10.17344/acsi.2020.6479.
- [102] Wypych, G. PVC Degradation and Stabilization, Principles of Degradation By Γ -Radiation *ChemTec Publishing*, **2020**. DOI:10.1016/b978-1-927885-61-1.50009-8.
- [103] Dong, F.; Li, Y. Q.; Dai, R. F. Knoevenagel Condensation Catalysed by Poly (Vinyl Chloride) Supported Tetraethylenepentamine (PVC-TEPA). **2007**, *18*, 266–268. DOI:10.1016/j.ccclet.2007.01.023.
- [104] Azizova, L.; Ray, S.; Mikhalovsky, S.; Mikhalovska, L. Development of Cu-Modified PVC and PU for Catalytic Generation of Nitric Oxide. **2019**, 1–13. DOI:10.3390/colloids3010033.
- [105] Fu, W.; Wang, L.; Chen, F.; Zhang, X.; Zhang, W. Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane Fouling and Defouling Behavior: EDLVO Theory and Interface Adhesion Force Analysis. *J. Memb. Sci.*, **2018**, *564*, 204–210. DOI:10.1016/j.memsci.2018.07.020.
- [106] Arsalan, M.; Rafiuddin. Binding Nature of Polystyrene and PVC 50:50% with CP and NP 50:50% Ion Exchangeable, Mechanically and Thermally Stable Membrane. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20* (5), 3283–3291. DOI:10.1016/j.jiec.2013.11.068.
- [107] Hosseini, S. M.; Askari, M.; Koranian, P.; Madaeni, S. S.; Moghadassi, A. R. Fabrication and Electrochemical Characterization of PVC Based Electrodialysis Heterogeneous Ion Exchange Membranes Filled with Fe₃O₄ Nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20* (4), 2510–2520.

- DOI:10.1016/j.jiec.2013.10.034.
- [108] Bierbrauer, K.; López-González, M.; Riande, E.; Mijangos, C. Gas Transport in Fluorothiophenyl Modified PVC Membranes. *J. Memb. Sci.*, **2010**, *362* (1), 164–171. DOI:10.1016/j.memsci.2010.06.035.
- [109] Aouinti, L.; Roizard, D.; Hu, G. H.; Thomas, F.; Belbachir, M. Investigation of Pervaporation Hybrid Polyvinylchloride Membranes for the Separation of Toluene–n-Heptane Mixtures — Case of Clays as Filler. *Desalination*, **2009**, *241* (1), 174–181. DOI:10.1016/j.desal.2007.12.049.
- [110] Witt, K.; Radzymińska-Lenarcik, E. Characterization of PVC-Based Polymer Inclusion Membranes with Phosphonium Ionic Liquids. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, *138* (6), 4437–4443. DOI:10.1007/s10973-019-08912-3.
- [111] Guo, J.; Amemiya, S. Voltammetric Heparin-Selective Electrode Based on Thin Liquid Membrane with Conducting Polymer-Modified Solid Support. *Anal. Chem.*, **2006**, *78* (19), 6893–6902. DOI:10.1021/ac061003i.
- [112] Cha, G. S.; Liu, D.; Meyerhoff, M. E.; Cantor, H. C.; Rees, A. M.; Goldberg, H. D.; Brown, R. B. Electrochemical Performance, Biocompatibility, and Adhesion of New Polymer Matrices for Solid-State Ion Sensors. *Anal. Chem.*, **1991**, *63* (17), 1666–1672. DOI:10.1021/ac00017a003.
- [113] Silva, A. C. P.; Jorgetto, A. O.; Wondracek, M. H. P.; Saeki, M. J.; Pedrosa, V. A.; Colmenares, Y. N.; Mastelaro, V. R.; Sutili, F. K.; Martines, M. A. U.; Pasta, P. C.; et al. A Global Pollutant (PVC-Polyvinyl Chloride) Applied as Heavy Metal Binder from Aqueous Samples: Green Principles from Synthesis to Application. *Environ. Technol. (United Kingdom)*, **2022**, *43* (24), 3742–3754. DOI:10.1080/09593330.2021.1934560.
- [114] Dere, N.; Yolcu, Z.; Yolcu, M. A Novel Solid-State PVC-Membrane Potentiometric Dopamine-Selective Sensor Based on Molecular Imprinted Polymer. *Acta Chim. Slov.*, **2022**, *69* (1), 108–115. DOI:10.17344/acsi.2021.7053.
- [115] Aberkane, F.; Khelifa, T.; Lamraoui, H.; Abdou, I.; Errachid, A.; Elaissari, A. Free Energy of Adsorption of Methylene Blue on Polyvinyl Chloride Containing Iron Oxide Nanoparticles Coated with Poly [2- (Dimethylamino) Ethyl Methacrylate]. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2022**, *0* (0), 1–16. DOI:10.1080/00222348.2022.2093015.
- [116] Zhang, C.; Mu, Y.; Zhang, W.; Zhao, S.; Wang, Y. PVC-Based Hybrid Membranes Containing Metal-Organic Frameworks for Li⁺/Mg²⁺ Separation. *J. Memb. Sci.*, **2020**, *596*, 117724. DOI:10.1016/j.memsci.2019.117724.
- [117] Hess, M.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T. Tabak, D.; Wilks, E. S. TERMINOLOGY OF POLYMERS CONTAINING IONIZABLE OR IONIC GROUPS Terminology of Polymers Containing. **2006**, *78* (11), 2067–2074. DOI:10.1351/pac200678112067.
- [118] Fu, L.; Li, J.; Wang, G.; Luan, Y.; Dai, W. Ecotoxicology and Environmental Safety Adsorption Behavior of Organic Pollutants on Microplastics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2021**, *217* (March), 112207. DOI:10.1016/j.ecoenv.2021.112207.
- [119] Hoven, V. P.; Tangpasuthadol, V.; Angkitpaiboon, Y. Surface-Charged Chitosan : Preparation and Protein Adsorption. **2007**, *68*, 44–53. DOI:10.1016/j.carbpol.2006.07.008.
- [120] Boas, M.; Burman, M.; Yarin, A. L.; Zussman, E. Electrically-Responsive Deformation of Polyelectrolyte Complex (PEC) Fibrous Membrane. *Polymer (Guildf.)*, **2018**, *158*, 262–269. DOI:10.1016/j.polymer.2018.10.064.

- [121] Sun, H.; Zhang, Y.; Sadam, H.; Ma, J.; Bai, Y.; Shen, X.; Kim, J.; Shao, L. *AC SC. J. Memb. Sci.*, **2019**. DOI:10.1016/j.memsci.2019.03.086.
- [122] Narayanan Nair, A. K.; Martinez Jimenez, A.; Sun, S. Complexation Behavior of Polyelectrolytes and Polyampholytes. *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121* (33), 7987–7998. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b04582.
- [123] Yang, S.; Cao, Y.; Wang, T.; Cai, S.; Xu, M.; Lu, W.; Hua, D. Positively Charged Conjugated Microporous Polymers with Antibiofouling Activity for Ultrafast and Highly Selective Uranium Extraction from Seawater. *Environ. Res.*, **2020**, *183*, 109214. DOI:10.1016/j.envres.2020.109214.
- [124] Potaufoux, J.; Odent, J.; Notta-cuvier, D. *Polymer Chemistry*. **2020**, 5914–5936. DOI:10.1039/d0py00770f.
- [125] Lu, L.; Guest, J. S.; Peters, C. A.; Zhu, X.; Rau, G. H.; Ren, Z. J. Wastewater Treatment for Carbon Capture and Utilization. *Nat. Sustain.*, **2018**, *1* (12), 750–758. DOI:10.1038/s41893-018-0187-9.
- [126] Yang, Y.; Ok, Y. S.; Kim, K. H.; Kwon, E. E.; Tsang, Y. F. Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Drinking Water and Water/Sewage Treatment Plants: A Review. *Sci. Total Environ.*, **2017**, *596–597*, 303–320. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.04.102.
- [127] Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D. A.; Holliger, C. A Review of the Fate of Micropollutants in Wastewater Treatment Plants. *Wiley Interdiscip. Rev. Water*, **2015**, *2* (5), 457–487. DOI:10.1002/WAT2.1090.
- [128] Brodin, T.; Fick, J.; Jonsson, M.; Klaminder, J. Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science (80-.)*, **2013**, *339* (6121), 814–815. DOI:10.1126/science.1226850.
- [129] Brodin, T.; Piovano, S.; Fick, J.; Klaminder, J.; Heynen, M.; Jonsson, M. Ecological Effects of Pharmaceuticals in Aquatic Systems—Impacts through Behavioural Alterations. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, **2014**, *369* (1656). DOI:10.1098/rstb.2013.0580.
- [130] Lundström, S. V.; Östman, M.; Bengtsson-Palme, J.; Rutgersson, C.; Thoudal, M.; Sircar, T.; Blanck, H.; Eriksson, K. M.; Tysklind, M.; Flach, C. F.; et al. Minimal Selective Concentrations of Tetracycline in Complex Aquatic Bacterial Biofilms. *Sci. Total Environ.*, **2016**, *553*, 587–595. DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.02.103.
- [131] Klosterhaus, S. L.; Grace, R.; Hamilton, M. C.; Yee, D. Method Validation and Reconnaissance of Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Alkylphenols in Surface Waters, Sediments, and Mussels in an Urban Estuary. *Environ. Int.*, **2013**, *54*, 92–99. DOI:10.1016/j.envint.2013.01.009.
- [132] Franklin, A. M.; Williams, C. F.; Andrews, D. M.; Woodward, E. E.; Watson, J. E. Uptake of Three Antibiotics and an Antiepileptic Drug by Wheat Crops Spray Irrigated with Wastewater Treatment Plant Effluent. *J. Environ. Qual.*, **2016**, *45* (2), 546–554. DOI:10.2134/jeq2015.05.0257.
- [133] Hand, S.; Cusick, R. D. Electrochemical Disinfection in Water and Wastewater Treatment: Identifying Impacts of Water Quality and Operating Conditions on Performance. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, *55* (6), 3470–3482. DOI:10.1021/acs.est.0c06254.
- [134] Hube, S.; Eskafi, M.; Hrafnkelsdóttir, K. F.; Bjarnadóttir, B.; Bjarnadóttir, M. Á.; Axelsdóttir, S.; Wu, B. Direct Membrane Filtration for Wastewater Treatment and Resource Recovery: A Review. *Sci. Total Environ.*, **2020**, *710*, 136375. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.136375.

- [135] Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – A Critical Review. *Water Res.*, **2018**, *139*, 118–131. DOI:10.1016/j.watres.2018.03.042.
- [136] Chai, W. S.; Cheun, J. Y.; Kumar, P. S.; Mubashir, M.; Majeed, Z.; Banat, F.; Ho, S. H.; Show, P. L. A Review on Conventional and Novel Materials towards Heavy Metal Adsorption in Wastewater Treatment Application. *J. Clean. Prod.*, **2021**, *296*, 126589. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.126589.
- [137] Baresel, C.; Magnér, J.; Magnusson, K.; Olshammar, M. Tekniska Lösningar För Avancerad Rening Av Avloppsvatten [Technologies for Advanced Treatment of Wastewater]; Stockholm, **2017**.
- [138] Zhou, H.; Smith, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. *Can. J. Civ. Eng.*, **2001**, *28* (S1), 49–66. DOI:10.1139/cjce-28-s1-49.
- [139] Peters, T. Membrane Technology for Water Treatment. *Chem. Eng. Technol.*, **2010**, *33* (8), 1233–1240. DOI:10.1002/ceat.201000139.
- [140] Jiang, J.-Q. The Role of Coagulation in Water Treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2015**, *8*, 36–44. DOI:10.1016/j.coche.2015.01.008.
- [141] Chen, J. P.; Yang, L.; Ng, W.-J.; Wang, L. K.; Thong, S.-L. Ion Exchange BT - Advanced Physicochemical Treatment Processes; Wang, L. K., Hung, Y.-T., Shammas, N. K., Eds.; Humana Press: Totowa, NJ, 2006; pp 261–292. DOI:10.1007/978-1-59745-029-4_8.
- [142] Roop Chand Bansal, M. G. *Activated Carbon Adsorption*, 1st Editio.; Boca Raton **2005**. DOI:10.1201/9781420028812.
- [143] Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Suhas. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatmenta Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *39* (10), 783–842. DOI:10.1080/10643380801977610.
- [144] Chen, L.; Dai, J.; Hu, B.; Wang, J.; Wu, Y.; Dai, J.; Meng, M.; Li, C.; Yan, Y. Recent Progresses on the Adsorption and Separation of Ions by Imprinting Routes. *Sep. Purif. Rev.*, **2020**, *49* (4), 265–293. DOI:10.1080/15422119.2019.1596134.
- [145] Lv, D.; Zhou, P.; Xu, J.; Tu, S.; Xu, F.; Yan, J.; Xi, H.; Yuan, W.; Fu, Q.; Chen, X.; et al. Recent Advances in Adsorptive Separation of Ethane and Ethylene by C₂H₆-Selective MOFs and Other Adsorbents. *Chem. Eng. J.*, **2022**, *431*, 133208. DOI:10.1016/J.CEJ.2021.133208.
- [146] Gabor A. Somorjai, Y. L. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 2nd Edition.*; WILEY, **2010**.
- [147] Baig, U.; Faizan, M.; Sajid, M. Effective Removal of Hazardous Pollutants from Water and Deactivation of Water-Borne Pathogens Using Multifunctional Synthetic Adsorbent Materials: A Review. *J. Clean. Prod.*, **2021**, *302*, 126735. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.126735.
- [148] Singh, A.; Garg, P.; Srivastava, P.; Sharma, V. P. Technological Interventions for Wastewater Treatment: Monitoring and Management BT - Advanced Application of Nanotechnology to Industrial Wastewater; Shah, M. P., Ed.; Springer Nature Singapore: Singapore, 2023; pp 353–363. DOI:10.1007/978-981-99-3292-4_17.
- [149] Kumar, S.; Shandilya, M.; Uniyal, P.; Thakur, S.; Parihar, N. Efficacy of Polymeric Nanofibrous Membranes for Proficient Wastewater Treatment. *Polym. Bull.*, **2023**, *80* (7), 7145–7200. DOI:10.1007/s00289-022-04417-6.

- [150] Zhu, X.; Yang, X.; Li, W.; Liu, Y. Efficient Removal and Recovery of Vanadium (IV and V) from High Acidic Waste Water with Resins D851 and D201: A Comparative Study. *J. Water Process Eng.*, **2022**, *49*, 103153. DOI:10.1016/J.JWPE.2022.103153.
- [151] Benmahdi, F.; Oulmi, K.; Khettaf, S.; Kolli, M.; Merdrignac-Conanec, O.; Mandin, P. Synthesis and Characterization of Microporous Granular Activated Carbon from Silver Berry Seeds Using ZnCl₂ Activation. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2021**, *29* (9), 657–669. DOI: 10.1080/1536383X.2021.1878154.
- [152] Nizam, N. U. M.; Hanafiah, M. M.; Mahmoudi, E.; Halim, A. A.; Mohammad, A. W. The Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Biomass-Based Activated Carbon. *Sci. Rep.*, **2021**, *11* (1), 1–17. DOI:10.1038/s41598-021-88084-z.
- [153] Samiyammal, P.; Kokila, A.; Pragasan, L. A.; Rajagopal, R.; Sathya, R.; Ragupathy, S.; Krishnakumar, M.; Minnam Reddy, V. R. Adsorption of Brilliant Green Dye onto Activated Carbon Prepared from Cashew Nut Shell by KOH Activation: Studies on Equilibrium Isotherm. *Environ. Res.*, **2022**, *212*, 113497. DOI:10.1016/J.ENVRES.2022.113497.
- [154] Amrutha; Jeppu, G.; Girish, C. R.; Prabhu, B.; Mayer, K. *Multi-Component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies*; Springer International Publishing, 2023; Vol. 10. DOI:10.1007/s40710-023-00631-0.
- [155] Guo, X.; Wang, J. Comparison of Linearization Methods for Modeling the Langmuir Adsorption Isotherm. *J. Mol. Liq.*, **2019**, *296*, 111850. DOI:10.1016/J.MOLLIQ.2019.111850.
- [156] Kaith, B. S.; Sukriti; Sharma, J.; Kaur, T.; Sethi, S.; Shanker, U.; Jassal, V. Microwave-Assisted Green Synthesis of Hybrid Nanocomposite: Removal of Malachite Green from Waste Water. *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, **2016**, *25* (9), 787–797. DOI:10.1007/s13726-016-0467-z.
- [157] Ebelegi, A. N.; Ayawei, N.; Wankasi, D. Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open J. Phys. Chem.*, **2020**, *10* (03), 166–182. DOI:10.4236/ojpc.2020.103010.
- [158] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B. C.; Zhang, Q. J.; Zhang, W. M.; Zhang, Q. X. Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, **2009**, *10* (5), 716–724. DOI:10.1631/jzus.A0820524.
- [159] Karunakaran, K.; Usman, M.; Sillanpää, M. A Review on Superadsorbents with Adsorption Capacity ≥ 1000 Mg G⁻¹ and Perspectives on Their Upscaling for Water/Wastewater Treatment. *Sustain.*, **2022**, *14* (24), 1–19. DOI:10.3390/su142416927.
- [160] Rusen, E.; Raluca Şomoghi; Busuioc, C.; Diacon, A. Hydrophilic Modification of Polyvinyl Chloride with Polyacrylic Acid Using ATRP. *RSC Adv.*, **2020**, *10* (59), 35692–35700. DOI:10.1039/d0ra05936f.
- [161] Yavuz, E.; Gursel, Y.; Senkal, B. F. Modification of Poly(Glycidyl Methacrylate) Grafted onto Crosslinked PVC with Iminopropylene Glycol Group and Use for Removing Boron from Water. *Desalination*, **2013**, *310*, 145–150. DOI:10.1016/j.desal.2012.07.015.
- [162] Jiang, X.; Zhou, D.; Huang, X.; Zhao, W.; Zhao, C. Hexanediamine Functionalized Poly (Glycidyl Methacrylate-Co-N-Vinylpyrrolidone) Particles for Bilirubin Removal. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *504*, 214–222. DOI:10.1016/j.jcis.2017.05.039.
- [163] Moulay, S.; Zeffouni, Z. Application of the Conant-Finkelstein Reaction to the Modification of PVC: Iodinated PVC. *J. Polym. Res.*, **2006**, *13* (4), 267–275. DOI:10.1007/s10965-005-9034-6.
- [164] Ren, Y.; Jiang, L.; Tian, T.; Liu, X.; Han, Z. Durable Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric

- via UV-Induced Grafting Polymerization and Surface Chemical Modification. *RSC Adv.*, **2018**, *8* (72), 41389–41396. DOI:10.1039/c8ra09005j.
- [165] Imperiyka, M.; Ahmad, A.; Hanifah, S. A.; Umar, A. A.; Mohamed, N. S.; Rahman, M. Y. A. Photo-Polymerization of Methacrylate Based Polymer Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cell. *J. Polym. Eng.*, **2014**, *34* (8), 695–702. DOI:10.1515/polyeng-2013-0308.
- [166] Catalão, F.; Góis, J. R.; Trino, A. S. M.; Serra, A. C.; Coelho, J. F. J. Facile Synthesis of Well-Controlled Poly(Glycidyl Methacrylate) and Its Block Copolymers via SARA ATRP at Room Temperature. *Polym. Chem.*, **2015**, *6* (10), 1875–1882. DOI:10.1039/c4py01616e.
- [167] Massoumi, B.; Farnoudian-Habibi, A.; Jaymand, M. Chemical and Electrochemical Grafting of Polythiophene onto Poly(Vinyl Chloride): Synthesis, Characterization, and Materials Properties. *J. Solid State Electrochem.*, **2016**, *20* (2), 489–497. DOI:10.1007/s10008-015-3070-x.
- [168] Chen, C. W.; Liu, P. H.; Lin, F. J.; Cho, C. J.; Wang, L. Y.; Mao, H. I.; Chiu, Y. C.; Chang, S. H.; Rwei, S. P.; Kuo, C. C. Influence of Different Molecular Weights and Concentrations of Poly(Glycidyl Methacrylate) on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate): A Thermal, Mechanical, and Rheological Study. *J. Polym. Environ.*, **2020**, *28* (11), 2880–2892. DOI:10.1007/s10924-020-01800-0.
- [169] Pafiti, K. S.; Kepola, E. J.; Vlasίου, M. C.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S.; Mastroiannopoulos, N. P.; Phylactou, L. A.; Théato, P. Oligo(Ethylene Imine)-Grafted Glycidyl Methacrylate Linear and Star Homopolymers: Odd–Even Correlated Transfection Efficiency. *J. Polym. Sci.*, **2021**, *59* (10), 870–881. DOI:10.1002/pol.20210101.
- [170] Kumar, A.; Venkatappa Rao, T.; Ray Chowdhury, S.; Ramana Reddy, S. V. S. Compatibility Confirmation and Refinement of Thermal and Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid)/Poly (Ethylene-Co-Glycidyl Methacrylate) Blend Reinforced by Hexagonal Boron Nitride. *React. Funct. Polym.*, **2017**, *117*, 1–9. DOI:10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2017.05.005.
- [171] Li, Y.; Zheng, X.; Xia, Z.; Lu, M. Synthesis of Fluorinated Block Copolymer and Superhydrophobic Cotton Fabrics Preparation. *Prog. Org. Coatings*, **2016**, *97*, 122–132. DOI:10.1016/J.PORGOAT.2016.04.001.
- [172] Barsbay, M.; Güven, O.; Kodama, Y. Amine Functionalization of Cellulose Surface Grafted with Glycidyl Methacrylate by γ -Initiated RAFT Polymerization. *Radiat. Phys. Chem.*, **2016**, *124*, 140–144. DOI:10.1016/J.RADPHYSHEM.2015.12.015.
- [173] Galhoum, A. A.; Elshehy, E. A.; Tolan, D. A.; El-Nahas, A. M.; Taketsugu, T.; Nishikiori, K.; Akashi, T.; Morshedy, A. S.; Guibal, E. Synthesis of Polyaminophosphonic Acid-Functionalized Poly(Glycidyl Methacrylate) for the Efficient Sorption of La(III) and Y(III). *Chem. Eng. J.*, **2019**, *375* (Iii), 121932. DOI:10.1016/j.cej.2019.121932.
- [174] Abdel-Baset, T.; Elzayat, M.; Mahrous, S. Characterization and Optical and Dielectric Properties of Polyvinyl Chloride/Silica Nanocomposites Films. *Int. J. Polym. Sci.*, **2016**, *2016*. DOI:10.1155/2016/1707018.
- [175] Tamboli, A. B.; Maldar, N. N. Synthesis and Characterization of Processable Aromatic Poly(Ether Ether Ketone Amide)s Modified by Phenoxy and 1,3 Ketone Moiety Linkages. *Polym. Bull.*, **2020**, *77* (12), 6591–6605. DOI:10.1007/s00289-019-03093-3.
- [176] El-sayed, M. E. A. Nanoadsorbents for Water and Wastewater Remediation. *Sci. Total Environ.*, **2020**, *739*, 139903. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.139903.
- [177] Rizwan, K.; Bilal, M. Chapter 23 - Metal–Organic Frameworks-Based Emerging Platforms for

- Recognition and Monitoring of Environmentally Hazardous Organic Contaminants. In *Metagenomics to Bioremediation*; Kumar, V., Bilal, M., Shahi, S. K., Garg, V. K., Eds.; Developments in Applied Microbiology and Biotechnology; Academic Press, 2023; pp 577–593. DOI:10.1016/B978-0-323-96113-4.00002-0.
- [178] Aslam, R.; Fatima, B.; Hussain, D.; Nawaz, R.; Majeed, S.; Ashiq, M. N.; Qureshi, T. I.; Najam-Ul-Haq, M. Sensitive and High Recovery Electrochemical Sensing of Resorcinol by Cd–Glutathione Complex-Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2021**, *101* (15), 2785–2795. DOI:10.1080/03067319.2020.1711895.
- [179] Abbas, M.; Gulzar, T.; Kiran, S.; Ahmad, M. N.; Hussain, G. Synthesis and Characterization of Novel Resorcinol Based Trisazo Reactive Dye Ligand and Its Different Metal Complexes for Cotton Dyeing. *Ind. Textila*, **2022**, *73* (4), 460–467. DOI:10.35530/IT.073.04.202251.
- [180] Suresh, S.; Srivastava, V. C.; Mishra, I. M. And Their Derivatives : A Review. *Energy Environ. Eng.*, **2012**, *3*, 1–19.
- [181] Pasquier, E.; Viguié, C.; Fini, J.-B.; Mhaouty-Kodja, S.; Michel-Caillet, C. Limits of the Regulatory Evaluation of Resorcinol as a Thyroid Disruptor: When Limited Experimental Data Challenge Established Effects in Humans. *Environ. Res.*, **2023**, *222*, 115330. DOI:10.1016/J.ENVRES.2023.115330.
- [182] Iftikhar, T.; Asif, M.; Aziz, A.; Ashraf, G.; Jun, S.; Li, G.; Liu, H. Topical Advances in Nanomaterials Based Electrochemical Sensors for Resorcinol Detection. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2021**, *31* (March), e00138. DOI:10.1016/j.teac.2021.e00138.
- [183] Duran, B.; Gursoy, S.; Cetin, M.; Demirkoprulu, N.; Demirel, Y.; Gurelik, B. The Oral Toxicity of Resorcinol during Pregnancy: A Case Report. *J. Toxicol. - Clin. Toxicol.*, **2004**, *42* (5), 663–666. DOI:10.1081/CLT-200026966.
- [184] Massányi, M.; Jr, M. H.; Strapáková, L.; Slanina, T.; Strapáková, E.; Strapák, P.; Halo, M.; Greň, A.; Formicki, G.; Massányi, P. The Effect of Resorcinol on Bovine Spermatozoa Parameters in Vitro. **2020**, *9973* (Tukes 2017), 675–686.
- [185] Srivastava, A.; Jangid, N. K.; Srivastava, M. World of the Dye. **2020**, No. February. DOI:10.4018/978-1-7998-0311-9.ch001.
- [186] Kotnala, S.; Bhushan, B.; Nayak, A. Fabrication of Nano - Biocomposite for the Removal of Eriochrome Black T and Malachite Green from Aqueous Solution : Isotherm and Kinetic Studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, 27846–27862. DOI:10.1007/s11356-022-24054-w.
- [187] Honarmand, M.; Golmohammadi, M.; Hafezi-bakhtiari, J. Synthesis and Characterization of SnO₂ NPs for Photodegradation of Eriochrome Black-T Using Response Surface Methodology. **2021**, 7123–7133.
- [188] Srivastava, A.; Kumari, U. Alterations in the Activity of Certain Enzymes in the Gills of a Carp *Labeo Rohita* Exposed to an Azo Dye , Eriochrome Black T : A Biochemical Investigation. **2018**, 629–637.
- [189] Kumar, S.; Zafar, M.; Prajapati, J. K.; Kumar, S.; Kannepalli, S. Modeling Studies on Simultaneous Adsorption of Phenol and Resorcinol onto Granular Activated Carbon from Simulated Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *185* (1), 287–294. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.09.032.
- [190] Azari, A.; Nabizadeh, R.; Nasser, S.; Mahvi, A. H.; Mesdaghinia, A. R. Comprehensive Systematic Review and Meta-Analysis of Dyes Adsorption by Carbon-Based Adsorbent

- Materials: Classification and Analysis of Last Decade Studies. *Chemosphere*, **2020**, 250 (5), 126238. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126238.
- [191] Mate, C. J.; Mishra, S. Synthesis of Borax Cross-Linked Jhingan Gum Hydrogel for Remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Dye from Water: Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Biodegradation Studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 151, 677–690. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.192.
- [192] Liu, Y.; Kang, Y.; Mu, B.; Wang, A. Attapulgite/Bentonite Interactions for Methylene Blue Adsorption Characteristics from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.*, **2014**, 237, 403–410. DOI:10.1016/j.ccej.2013.10.048.
- [193] Ghasemi, M.; Naushad, M.; Ghasemi, N.; Khosravi-fard, Y. A Novel Agricultural Waste Based Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20 (2), 454–461. DOI:10.1016/j.jiec.2013.05.002.
- [194] Adel, M.; Ahmed, M. A.; Mohamed, A. A. Effective Removal of Indigo Carmine Dye from Wastewaters by Adsorption onto Mesoporous Magnesium Ferrite Nanoparticles. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, **2021**, 16 (March), 100550. DOI:10.1016/j.enmm.2021.100550.
- [195] Vunain, E.; Houndedjihou, D.; Monjerezi, M.; Muleja, A. A.; Kodom, B. T. Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Catechol and Resorcinol from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Prepared from Sunflower (*Helianthus Annuus*) Seed Hull Residues. *Water. Air. Soil Pollut.*, **2018**, 229 (11). DOI:10.1007/s11270-018-3993-9.
- [196] Bayram, E.; Hoda, N.; Ayranci, E. Adsorption/Electrosorption of Catechol and Resorcinol onto High Area Activated Carbon Cloth. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 168 (2–3), 1459–1466. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.03.039.
- [197] Ding, C.; Sun, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Lin, Y.; Sun, W. International Journal of Biological Macromolecules Adsorbent for Resorcinol Removal Based on Cellulose Functionalized with Magnetic Poly (Dopamine). *Int. J. Biol. Macromol.*, **2017**, 99, 578–585. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.018.
- [198] Huang, J.; Huang, K.; Yan, C. Application of an Easily Water-Compatible Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent for Efficient Removal of Catechol and Resorcinol in Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 167 (1–3), 69–74. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.12.120.
- [199] Gong, T.; Zhou, Y.; Sun, L.; Liang, W.; Yang, J.; Shuang, S.; Dong, C. Effective Adsorption of Phenolic Pollutants from Water Using β -Cyclodextrin Polymer Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles. *RSC Adv.*, **2016**, 6 (84), 80955–80963. DOI:10.1039/C6RA16383A.
- [200] Tahazadeh, S.; Karimi, H.; Mohammadi, T.; Emrooz, H. B. M.; Tofighy, M. A. Fabrication of Biodegradable Cellulose Acetate/MOF-Derived Porous Carbon Nanocomposite Adsorbent for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions. *J. Solid State Chem.*, **2021**, 299 (February). DOI:10.1016/j.jssc.2021.122180.
- [201] Rasoulpoor, K.; Poursattar Marjani, A.; Nozad, E. Competitive Chemisorption and Physisorption Processes of a Walnut Shell Based Semi-IPN Bio-Composite Adsorbent for Lead Ion Removal from Water: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Environ. Technol. Innov.*, **2020**, 20, 101133. DOI:10.1016/j.eti.2020.101133.
- [202] Akeem, A.; Mazen, A.; Nabeel, K. N. Adsorptive Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Contaminated Water by Biomass from Dead Leaves of *Halodule Uninervis* :

- Kinetic and Thermodynamic Studies. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2021**, No. 0123456789. DOI:10.1007/s13399-021-01718-0.
- [203] Li, W.; Zhang, T.; Lv, L.; Chen, Y.; Tang, W.; Tang, S. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Room-Temperature Synthesis of MIL-100 (Fe) and Its Adsorption Performance for Fluoride Removal from Water. **2021**, 624 (April). DOI:10.1016/j.colsurfa.2021.126791.
- [204] Sarwar, A.; Ali, M.; Hussain, A.; Nawar, A.; Waqas, A.; Liaquat, R.; Raza, S.; Asjid, M. Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Surface-Modified Activated Carbon for Enhanced CO₂ Adsorption. *J. CO₂ Util.*, **2021**, 46 (February), 101476. DOI:10.1016/j.jcou.2021.101476.
- [205] Men, J.; Shi, H.; Dong, C.; Yang, Y.; Han, Y.; Wang, R.; Zhang, Y.; Zhao, T.; Li, J. International Journal of Biological Macromolecules Preparation of Poly (Sodium 4-Styrene Sulfonate) Grafted Magnetic Chitosan Microspheres for Adsorption of Cationic Dyes. **2021**, 181, 810–823.
- [206] Romero Nieto, D.; Lindbråthen, A.; Hägg, M. B. Effect of Water Interactions on Polyvinylamine at Different PHs for Membrane Gas Separation. *ACS Omega*, **2017**, 2 (11), 8388–8400. DOI:10.1021/acsomega.7b01307.
- [207] Calvo, E. G.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Influence of Alkaline Compounds on the Porosity of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *J. Non. Cryst. Solids*, **2016**, 452, 286–290. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.009.

ANNEXES

Résumé

Cette thèse a abordé deux volets majeurs de recherche. Tout d'abord, l'objectif initial était la synthèse d'un copolymère à base de polyméthacrylate de glycidyle greffé sur le polychlorure de vinyle (PGMA-g-PVC) par la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP), suivi par l'étude de ses propriétés physico-chimiques. L'analyse a inclus la caractérisation de la structure, la morphologie, et la stabilité du copolymère via des techniques telles que FT/IR-ATR, RMN¹H, EDX, MEB, et ATG/DTG.

Ensuite, des supports solides réactifs dérivés de ce copolymère ont été synthétisés par différentes réactions de modification, visant à altérer les chaînes et la surface du copolymère de base. Le premier support réactif a résulté de la modification des chaînes du copolymère par l'hexaméthylènediamine (HDA), aboutissant à la formation d'une résine polymérique PGMA-g-PVC/HDA avec des fonctions amines aux extrémités des chaînes.

Le copolymère ainsi modifié, PGMA-g-PVC/HDA, a été utilisé pour éliminer le résorcinol de l'eau par le phénomène d'adsorption. Les conditions expérimentales d'adsorption, telles que le temps de contact, le pH, la température, et la concentration initiale de résorcinol, ont été systématiquement étudiés. Les résultats cinétiques ont révélé une saturation d'adsorption du résorcinol sur le matériau préparé après 30 minutes, avec un taux d'élimination de 75 %, une cinétique d'adsorption suivant le modèle pseudo-second ordre et une capacité maximale d'adsorption de 943,4 mg/g

Parallèlement, des macrosphères de PGMA-g-PVC ont été développées comme support réactif pour la modification de surface avec l'hydrazine, suivie de la quaternisation des amines greffées, conduisant à la formation de chaînes polymériques chargées positivement (polycations) sur la surface du matériau. Le copolymère modifié PGMA-g-PVC/HYD⁺ ainsi obtenu a été évalué pour son efficacité dans l'élimination du colorant noir eriochrome T (NET) par adsorption, avec un taux d'élimination de 87 % après 80 minutes. La cinétique d'adsorption a été bien représentée par le modèle pseudo-second ordre, et le mécanisme d'adsorption a été attribué aux interactions électrostatiques et aux liaisons hydrogène entre le NET et les macrosphères de PGMA-g-PVC/HYD⁺.

Mots clés : Polychlorure de vinyle, méthacrylate de glycidyle, polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, supports solides réactifs, adsorption, résorcinol, noir eriochrome T

Abstract

This thesis covered two major areas of research. Firstly, the initial objective was the synthesis of a polyglycidyl methacrylate based copolymer grafted onto polyvinyl chloride (PGMA-g-PVC) by atom transfer controlled radical polymerization (ATRP), followed by the study of its physicochemical properties. The analysis included characterization of the copolymer's structure, morphology, and stability via FT/IR-ATR, ¹HNMR, EDX, SEM, and ATG/DTG techniques.

Next, reactive solid supports derived from this copolymer were synthesized by various modification reactions to alter the base copolymer's chains and surface. The first reactive support resulted from modifying the copolymer chains with hexamethylenediamine (HDA), leading to PGMA-g-PVC/HDA polymer resin with amines functions at the chain ends.

The modified copolymer PGMA-g-PVC/HDA was used to remove resorcinol from water by adsorption phenomenon. Experimental adsorption conditions, such as contact time, pH, temperature, and initial resorcinol concentration, were systematically studied. The kinetic results revealed saturation adsorption of resorcinol on the prepared material after 30 minutes, with a 75% removal rate, adsorption kinetics following the pseudo-second-order model, and a maximum adsorption capacity of 943.4 mg/ml.

In parallel, PGMA-g-PVC microspheres were developed as a reactive support for surface modification with hydrazine, followed by quaternization of the grafted amines, forming positively charged polymer chains (polycations) on the material surface. The modified PGMA-g-PVC/HYD⁺ copolymer thus obtained was evaluated for its effectiveness in removing the black dye eriochrome T (NET) by adsorption, with a removal rate of 87% after 80 minutes. The pseudo-second-order model well-represented adsorption kinetics, and the adsorption mechanism was attributed to electrostatic interactions and hydrogen bonds between NET and PGMA-g-PVC/HYD⁺ microspheres.

Keywords: Poly vinyl chloride, glycidyl methacrylate, atom transfer radical polymerization, reactive solid supports, adsorption, resorcinol, eriochrome black T

ملخص

غطت هذه الأطروحة مجال بحث رئيسيين. أولهما هو تصنيع متماثر مشترك أساسه البولي (جليسيديل ميثاكريلات) مبني على بولي (كلوريد الفينيل) (PGMA-g-PVC) عن طريق البلمرة الجذرية المتحكم فيها بالنقل الذري (ATRP)، تليها دراسة خصائصه الفيزيائية والكيميائية. ويشمل ذلك توصيف بنية البوليمر المشترك ومورفولوجيته وثباته الحراري عن طريق تقنيات: FT/IR-ATR، RMN، EDX، SEM و ATG/DTG.

بعد ذلك، تم تصنيع دعامات صلبة تفاعلية مشتقة من هذا المتماثر المشترك عن طريق تفاعلات تعديل مختلفة لتغيير سلاسل المتماثر المشترك الأساسي وسطحه. نتجت الدعامة التفاعلية الأولى من تغيير في سلاسل المتماثر المشترك باستخدام سداسي ميثيلين ديامين (HDA)، مما أدى إلى تشكيل راتنج متماثر PGMA-g-PVC/HDA يحتوي على وظائف أمينية في نهايات السلسلة.

استخدم المتماثر المشترك المعدل PGMA-g-PVC/HDA لإزالة الريزورسينول من الماء عن طريق الامتزاز. تمت دراسة ظروف الامتزاز التجريبي، مثل وقت التلامس والأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وتركيز الريزورسينول الأولي، بشكل منهجي. حيث كشفت النتائج التطبيقية عن امتزاز التشبع للريسورسينول على المادة المحضرة بعد 30 دقيقة، مع معدل إزالة بنسبة 75%، وحركية امتزاز تتبع نموذج السرعات ذو الترتيب الثاني، وقدرة امتزاز قصوى تبلغ 943.4 ملغم/مل.

بالتوازي مع ذلك، تم تطوير كريات PGMA-g-PVC الكبيرة كداعم تفاعلي لعمليات تعديل السطح باستخدام الهيدرازين، متبوعاً بتربيع الأمينات المبنية لتشكيل سلاسل بوليمر موجبة الشحنة (بوليكاتيون) على سطح الكريات. وقد تم تطبيق المتماثر المشترك المعدل PGMA-g-PVC/HYD⁺ الذي تم الحصول عليه في إزالة الصبغة السوداء noir eriochrome T (NET) عن طريق الامتزاز، بمعدل إزالة بلغ 87% بعد 80 دقيقة. وقد مثل نموذج السرعات ذو الترتيب الثاني حركية الامتزاز بشكل جيد، وعُزيت آلية الامتزاز إلى التفاعلات الكهروستاتيكية والروابط الهيدروجينية بين صبغة NET وكريات PGMA-g-PVC/HYD⁺.

الكلمات المفتاحية: بولي فينيل كلوريد، جليسيديل ميثاكريلات، البلمرة الجذرية التي يتم التحكم فيها عن طريق نقل الذرات، الدعامات الصلبة التفاعلية، الامتزاز، ريسورسينول، أسود الإريوكروم ت.

Efficient Removal of Resorcinol from Water Using a New Absorbent Based on Amine-Functionalized [Polyglycidyl Methacrylate-Graft-Polyvinyl Chloride] Copolymer: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies

Hamoudi Lamraoui, Fairouz Aberkane, Noura Benbellat & Tahar Bendaikha

To cite this article: Hamoudi Lamraoui, Fairouz Aberkane, Noura Benbellat & Tahar Bendaikha (2023) Efficient Removal of Resorcinol from Water Using a New Absorbent Based on Amine-Functionalized [Polyglycidyl Methacrylate-Graft-Polyvinyl Chloride] Copolymer: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies, Journal of Macromolecular Science, Part B, 62:12, 667-688, DOI: [10.1080/00222348.2023.2241778](https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2241778)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2241778>



Published online: 01 Aug 2023.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 60



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Efficient Removal of Resorcinol from Water Using a New Absorbent Based on Amine-Functionalized [Polyglycidyl Methacrylate-Graft-Polyvinyl Chloride] Copolymer: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies

Hamoudi Lamraoui^a, Fairouz Aberkane^a, Noura Benbellat^b, and Tahar Bendaikha^a

^aLCCE Laboratory, Faculty of Matter Sciences, Department of Chemistry, University of Batna 1, Batna, Algeria; ^bLCMVAR Laboratory, Faculty of Matter Sciences, Department of Chemistry, University of Batna 1, Batna, Algeria

ABSTRACT

Resorcinol has been classified as an organic pollutant that can cause serious health problems and can even lead to death. Resorcinol is present in the wastewater discharged by many industries and thus threatens the normal life of living beings. In the present work a novel material based on polyvinyl chloride (PVC), glycidyl methacrylate (GMA) and hexamethylenediamine (HDA) was prepared and used as an adsorbent for resorcinol removal from water. GMA was grafted onto PVC by an atom transfer radical polymerization (ATRP) using iodinated PVC (PVC-I) as a macroinitiator. Afterward, the resulting PGMA-g-PVC graft copolymer was functionalized by HDA. The removal of resorcinol using the developed material was carried out by the adsorption process; the obtained results showed that the adsorbent had a maximum adsorption capacity of 943.4 mg/g. In addition, the experimental data revealed that the adsorption process was well-fitted by the pseudo-second-order kinetic model, which indicates the dominance of chemisorption in the adsorption process. Moreover, the developed adsorbent showed good selectivity toward resorcinol in comparison with phenolic products like phenol, hydroquinone and bisphenol A. The synthesized copolymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD).

ARTICLE HISTORY

Received 12 June 2023
Accepted 21 July 2023

KEYWORDS

Atom transfer radical polymerization; hexamethylenediamine; polyglycidyl methacrylate; polyvinyl chloride; resorcinol

1. Introduction

Wastewater from industrial, agricultural, domestic and other human activities is increasingly polluted with a large number of toxic compounds, including pesticides, dyes, pharmaceutical products and heavy metals, which, unfortunately, threaten the normal life of living organisms on the planet.^[1] Resorcinol is one of the health-hazardous chemical substances widely used in many industrial processes,^[2] such as textiles, paper, cosmetics,^[3] plastics and dyes.^[4] However, its widespread usage leads to an increase in its concentration in wastewater,^[5] which causes serious health problems including

disruption of thyroid hormones,^[6] low incidence of skin sensitization,^[7] convulsions, decrease of the spermatozoa motility, kidney damage and even death.^[8,9] Owing to its high toxicity and low biodegradability, the European Union (EU) and the United States Environmental Protection Agency (EPA) have classified resorcinol as a toxic pollutant with a low lethal dose of 29 mg/kg of body weight.^[8,10]

Diverse techniques and treatment methods have been developed to remove phenolic pollutants from wastewater, such as membrane technologies,^[11] ion exchange,^[12] biological and enzymatic treatment,^[13,14] chemical and electrochemical oxidation,^[15,16] electro coagulation treatment^[17] and adsorption techniques.^[18] Among these techniques, adsorption has been widely used for the removal of pollutants from water due to its high reliability and low manufacturing cost. K. Shashi et al,^[19] for instance, studied the adsorption of phenolic pollutants onto granular activated carbon using single and binary component systems; the results of this study showed that the synthesized material had high adsorption capacities of 209 and 216.1 mg/g for resorcinol and phenol, respectively. Also, L. Qiang et al,^[20] developed a new composite based on polyaniline modified mesoporous material for removing resorcinol from water; the obtained results showed that the synthesized composite had a high adsorption capacity of 202.84 mg/g.

Many polymers and copolymers have been used for water treatment, for example in removing dyes,^[21–23] pharmaceutical products,^[24,25] and heavy metals.^[26,27] PVC stands out among these polymers, owing to its special chemical and physical properties, and its reasonable price. Chemical modification of the PVC by graft copolymerization has played a major role in the functionalization and the improvement of its properties.^[28] ATRP is the most used technique for polymer modification by the grafting process since its discovery in 1995 by Wang and Matyjaszewski,^[29] this technique has been used by many researchers to graft polymer side chains, such as those based on styrene,^[30] methyl methacrylate, butyl acrylate^[31] and glycidyl methacrylate,^[32] onto PVC and modified-PVC.^[33,34] The presence of labile chlorines (allylic or tertiary chlorines) in the PVC structure allows this polymer to be used as a macroinitiator for the ATRP process.^[35,36] This technique has proven effective in modifying and improving the original characteristics of PVC by creating new derivatives with different properties.^[37]

In this study a novel graft copolymer was developed and used for resorcinol removal from water. Using the ATRP technique GMA was grafted onto PVC; here PVC-I was first prepared from PVC and employed as a macroinitiator for the graft copolymerization. Afterward, the resulting graft copolymer was modified by HDA using a ring-opening reaction of the epoxy groups of PGMA that exist in the graft copolymer structure; the functional copolymer thus obtained contained amine groups, which reacted with the resorcinol. The adsorption process of resorcinol on the developed material was studied and evaluated by Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy. The synthesized polymer and copolymer were thoroughly characterized using various analysis techniques.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Polyvinyl chloride (PVC, $M_n = 84375$ g/mol) was bought from Enicab Cable Industries Co., Algeria. Sodium iodide (NaI, 99%), glycidyl methacrylate (GMA, $\geq 97\%$), copper

bromide (CuBr, 99%), acetone ($\geq 99.78\%$), N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, 99%), hexamethylenediamine (HDA, 98%), bisphenol A (BPA, $\geq 99\%$) and phenol (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany. Tetrahydrofuran (THF, $\geq 99\%$) and methyl ethyl ketone (MEK, 100%) were purchased from Biochem Chemopharma Co., USA and Prolabo Co., France, respectively. Resorcinol ($\geq 99\%$) and hydroquinone (98%) were purchased from Fluka Chemical Co., Switzerland. All chemicals were used as-received.

2.2. Methods

SEM images were recorded using a microscope Phenom-World (Phenom-World BV Co., Netherlands) at the University of El-Oued (Algeria). The copolymer samples were coated with silver films and observed by SEM at an accelerating voltage of 15 kV. The FTIR spectra were performed on a JASCO FT/IR-4700 spectrometer (JASCO International Co., Japan) at the Applied Chemistry and Materials Technology Laboratory (University of Oum-Elbouaghi, Algeria); the spectra were recorded in attenuated total reflection mode (ATR) in the region of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, by accumulation and averaging of 20 scans and with a resolution of 4 cm^{-1} . ^1H NMR spectra were obtained in the laboratory of the Istituto di Chimica Biomolecolare del CNR (Pozzuoli, Italy), using a Bruker Prodigy spectrometer (Bruker Corp., Italy) operating at 400 MHz. Analysis was performed in CDCl_3 at room temperature, using the δ scale (ppm) and tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. Absorbance measurements in the UV-Vis region were performed using a UV-Vis spectrophotometer, Evolution 220 (Thermo Fisher Scientific Co., China). Absorbance spectra were obtained over the 200–300 nm wavelength range using quartz cuvettes with a 1 cm path length. The XRD patterns of the samples were recorded, at the Laboratory of Physical and Chemical Studies of Materials (University of Batna-1, Algeria), with a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku Corp., Japan), using Cu-K α radiation at 35 kV. The scan range was from 10° to 80° under a scan rate of $2^\circ/\text{min}$. All samples analyzed by XRD were in powder form.

2.2.1. PVC iodination

The PVC iodination reaction was performed based on previous work reported in the literature.^[38] 1 g of PVC was dissolved in 30 mL of a solvent mixture, THF/acetone (1/2: v/v); afterward 2.4 g of NaI were added to this solution. The reaction mixture was then heated to 40°C , under nitrogen, with continuous stirring (250 rpm) for 24 h. The resulting polymer (PVC-I) was precipitated using a solvent mixture of distilled water/ethanol (1/2: v/v); a light yellow-colored polymer was recovered after drying with a yield of 64%.

2.2.2. Synthesis of PGMA-g-PVC graft copolymer

The synthesis of the PGMA-g-PVC graft copolymer was carried out by the ATRP technique according to our slight modification of previous work reported in the literature,^[39] as follows: 0.035 g of CuBr (0.248 mmol), 0.052 mL of PMDETA (0.248 mmol), 10 mL of GMA (75.2 mmol), and 10 mL of MEK were placed in a three necked-flask.

The mixture obtained was degassed under a stream of nitrogen for 30 min using an ultrasonic bath. Then 0.1 g of PVC-I dissolved in 8 mL of MEK was added and the reaction mixture was stirred under nitrogen at 50 °C for 3 h. The solution became progressively viscous, indicating the progress of the polymerization reaction. In the end the reaction content was dissolved in THF, filtered, and then passed through a silica gel column to remove the catalyst/ligand system and unreacted reagents. The resulting copolymer solution was dried in an oven at 35 °C for 24 h. The yield of the synthesized PGMA-g-PVC graft copolymer was 85.6%.

2.2.3. Modification of PGMA-g-PVC graft copolymer by HDA

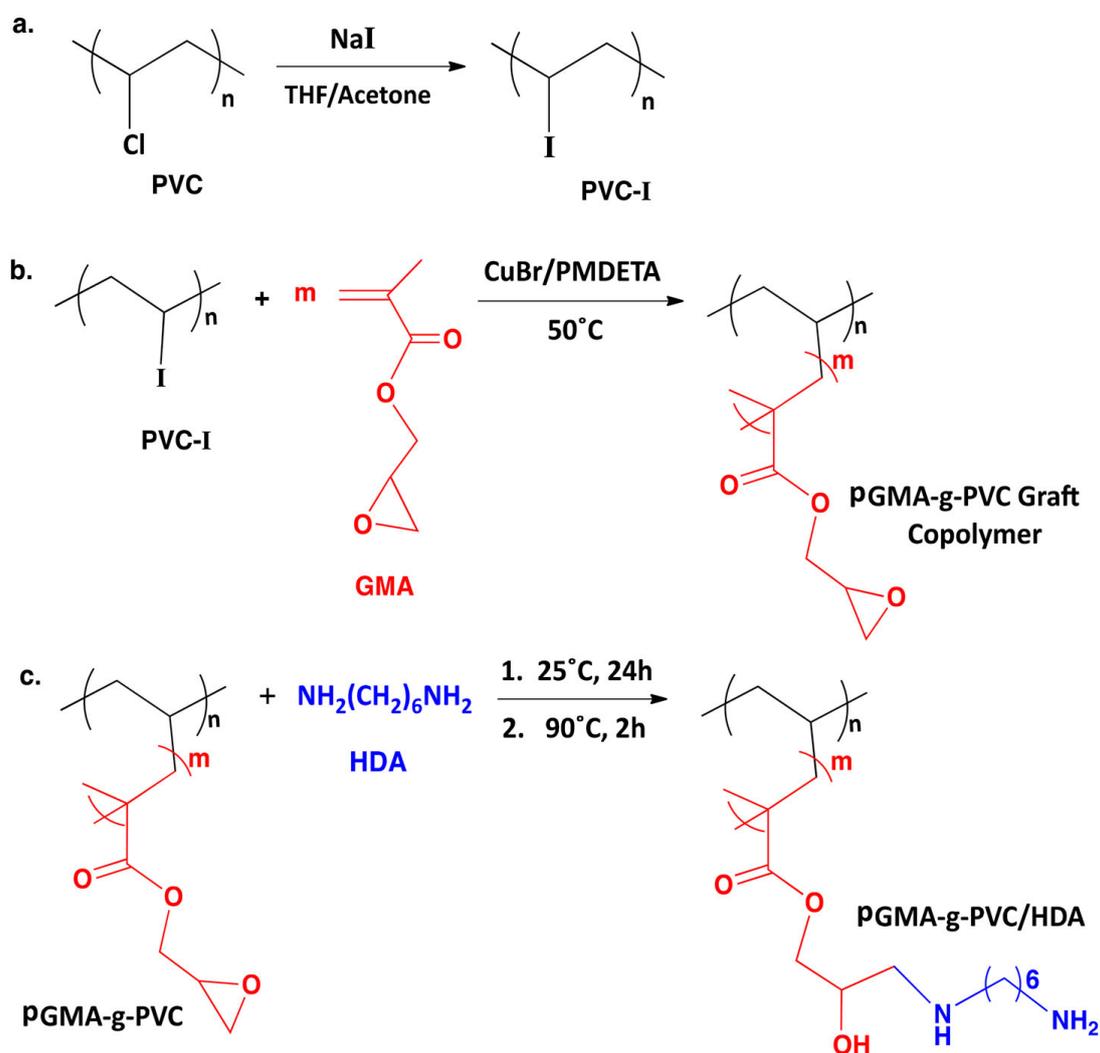
The modification of PGMA-g-PVC graft copolymer by HDA was realized according to previous work reported in the literature.^[40] 2 g of the prepared PGMA-g-PVC graft copolymer was dissolved in 15 mL of MEK; to this solution 8 g (70 mmol) of HDA was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h, then heated at 90 °C for 2 h under continuous stirring (200 rpm). The resulting material was precipitated, filtered and washed several times with distilled water to eliminate the remaining traces of HDA. Afterward, the final material was isolated by filtration and dried at room temperature for 48 h. The material obtained was brown in color.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of PGMA-g-PVC/HDA

As described above in the section 2.2.2, the synthesis of the PGMA-g-PVC graft copolymer was carried out by grafting GMA onto PVC-I. In the first step an iodination reaction of the PVC was necessary to increase its reactivity; the chlorine atoms were replaced by iodine using the Conant-Finkelstein reaction (Scheme 1a).^[41] In the second step, the grafting of GMA onto PVC-I was carried out using the ATRP technique. Here, PVC-I was used as the macroinitiator (Scheme 1b) and [CuBr]/[PMDETA] as a catalyst; the presence of iodine atoms in the structure of PVC-I increases the percentage of grafting due to the facility of reaction on the C-I bond compared to the C-Cl bond.^[38] At the end of this reaction the obtained solution was viscous in handling and yellow in color. The [CuBr]/[PMDETA] complex and unreacted monomer were removed by purification of the resulting product using a silica gel column. Afterward, the PGMA-g-PVC graft copolymer thus obtained was functionalized with HDA; this reaction was achieved by a ring-opening reaction of the epoxy groups existing in the structure of the graft copolymer (Scheme 1c).

FTIR spectroscopy was used to confirm the different stages of the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer synthesis. The FTIR spectra of PVC and PVC-I (Figure 1, curves a and b) show that the absorption band intensity at 615 cm⁻¹ of the C-Cl bond decreased in the spectrum of PVC-I compared to the same band in the PVC spectrum,^[41] which confirmed that the iodination of PVC was carried out successfully. The spectrum of PGMA-g-PVC copolymer presented in Figure 1, curve c shows an intense signal at 1728 cm⁻¹, which can be attributed to the stretching vibrations of the carbonyl bonds C=O in the grafted PGMA structure. Also, the spectrum includes bands at



Scheme 1. Synthesis of PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer.

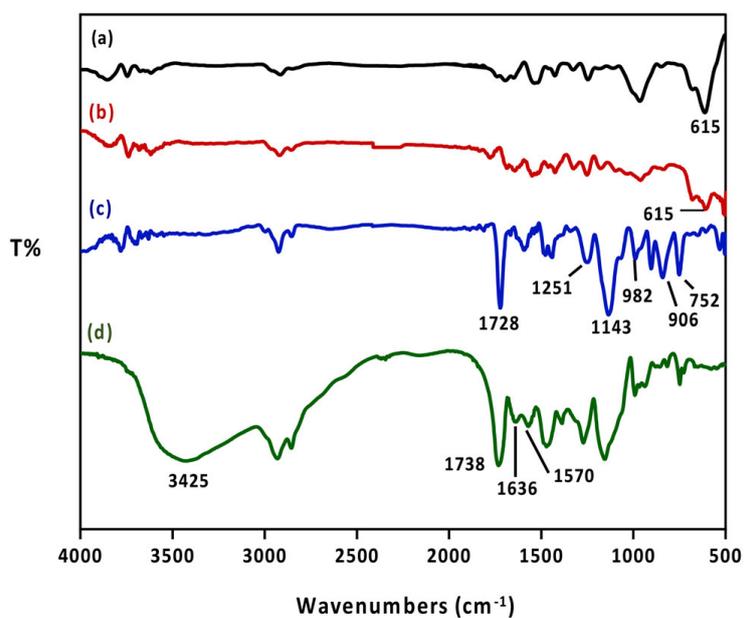


Figure 1. FTIR spectra of (a) PVC, (b) PVC-I, (c) PGMA-g-PVC, and (d) PGMA-g-PVC/HDA.

1251, 1143, and 752 cm^{-1} , which correspond to the stretching vibrations of C–C, C–O, and C–O–C, respectively. Bands at 982, 906, and 759 cm^{-1} can be assigned to the epoxy groups.^[42] In the FTIR spectrum of PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer (Figure 1, curve d) the broad band at $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ was attributed to the stretching vibrations of O–H and NH_2 . Other bands, at 1570 and 1636 cm^{-1} , were assigned to the N–H bending vibrations of secondary and primary amines, respectively;^[43] these chemical bonds appeared after the epoxy ring opening reaction with HDA.

The ^1H NMR spectrum of PGMA-g-PVC graft copolymer is presented in Figure 2. The resonance peaks around 1.23 ppm and 1.85 ppm were assigned to the methylene and methine protons, “a, a’ and b, c”, of the copolymer backbone, respectively.^[44–46] The signals that appeared at around 0.93–1.10 ppm were attributed to methyl protons, “d”. Peaks appearing at 3.8 and at 4.3 ppm were attributed to the methylene “e” in $(-\text{CO}-\text{OCH}_2)$ groups of PGMA grafts.^[47] Peaks at 3.2 ppm and around 2.6–2.8 ppm were assigned to the protons of methine “f” and methylene “g” of the epoxy groups, respectively.^[48] Furthermore, very weak resonance peaks that appeared in the range of 4.4–4.6 ppm were attributed to methine groups “b” of the unmodified PVC traces.^[49]

SEM analysis was performed to examine the morphology of the synthesized PGMA-g-PVC and PGMA-g-PVC/HDA graft copolymers. Figure 3a shows the SEM image of the PGMA-g-PVC graft copolymer film, this image is dark with small areas of lighter color, probably representing the PGMA chains grafted onto the PVC.^[50] On the other hand, the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer exhibited an irregular granular morphology with a particle size of ca. $200\text{ }\mu\text{m}$ in at least one direction (Figure 3b). Electron dispersive X-ray (EDX) analysis of the two copolymers confirmed the functionalization of the PGMA-g-PVC graft copolymer by HDA. In comparison of the two EDX spectra of the synthesized copolymers; the spectrum of the PGMA-g-PVC graft copolymer (Figure 3a) showed the presence of two elements, carbon and oxygen; however, the spectrum of the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer (Figure 3b) indicated the presence of carbon, oxygen and nitrogen. The nitrogen atoms came from the functionalization

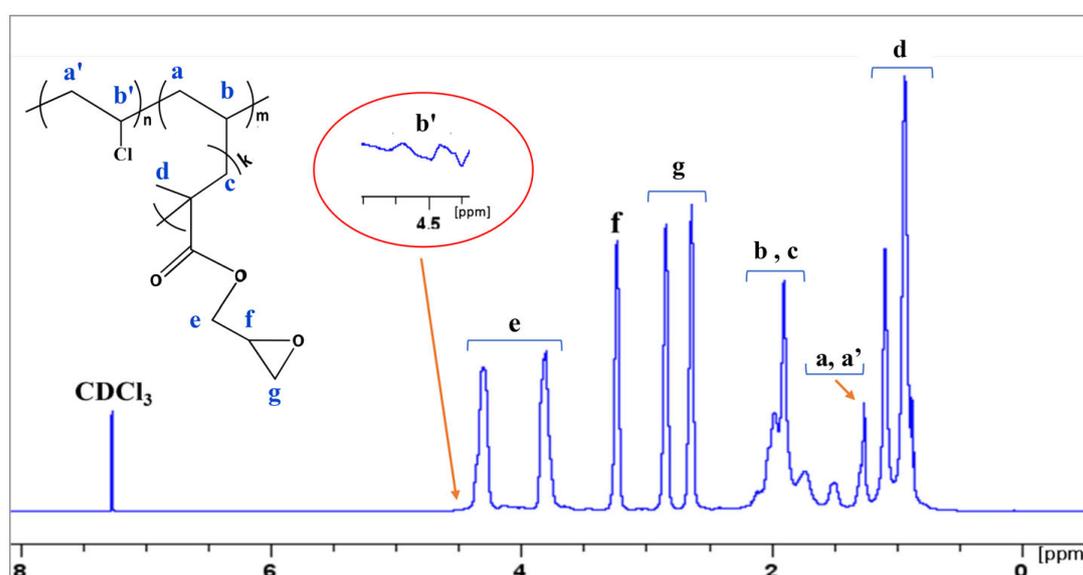


Figure 2. ^1H NMR Spectrum of the synthesized PGMA-g-PVC.

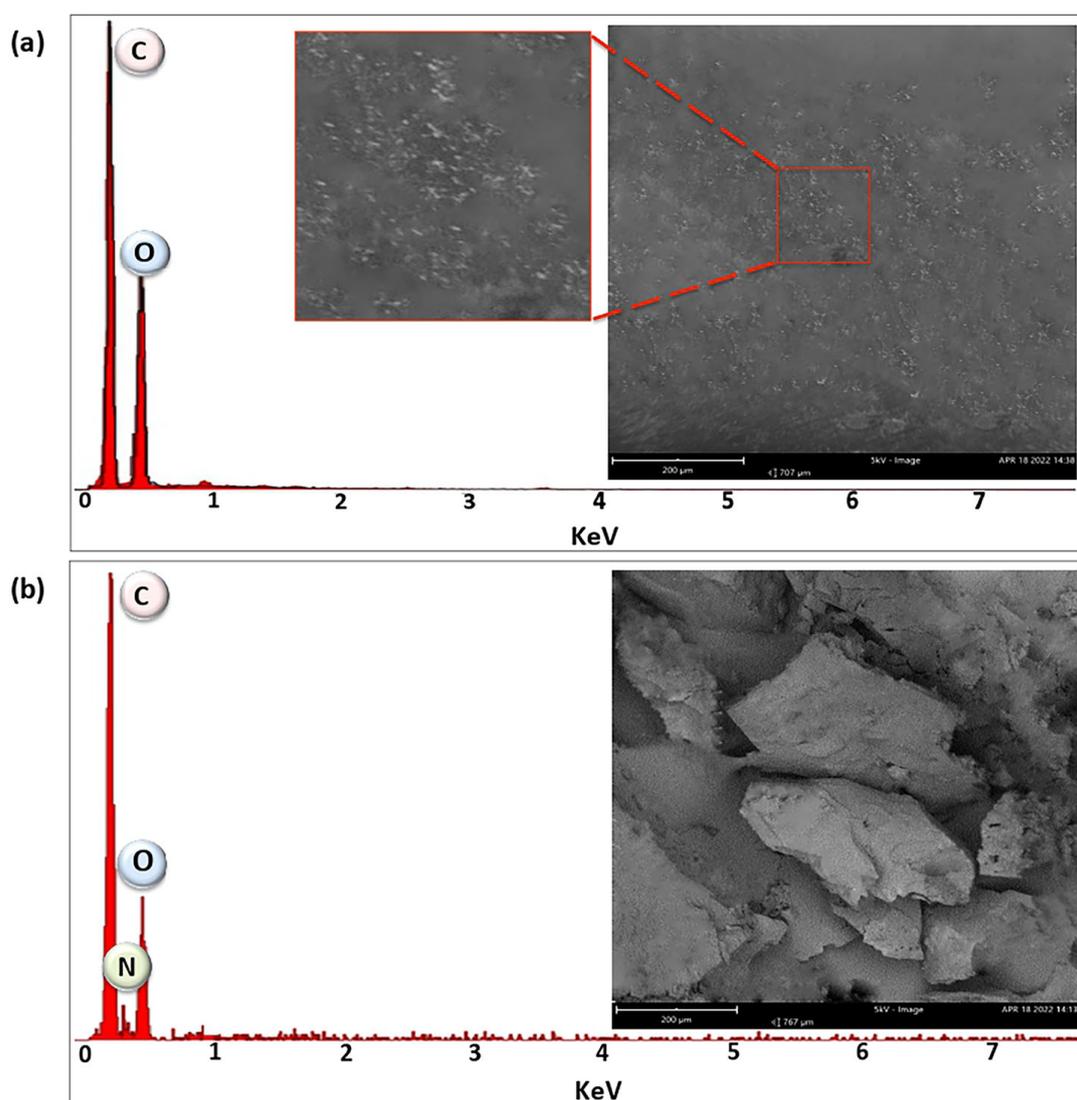


Figure 3. SEM images and EDX spectra of (a) PGMA-g-PVC and (b) PGMA-g-PVC/HDA. The SEM scale bars correspond to 200 μm .

reaction of the PGMA-g-PVC graft copolymer by HDA, which confirms that the desired material was obtained.

Figure 4 presents the XRD spectra of PVC and the synthesized PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer. The XRD spectrum of PVC shows two broad peaks of low intensity around $15\text{--}30^\circ$, which confirmed its amorphous nature. On the other hand, the XRD spectrum of the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer had a broad peak with high intensity around 18° ; this may be due to the PGMA-g-PVC/HDA structure, which is better organized than that of the PVC; we suggest resulted from the strong intermolecular interactions, such as hydrogen bonds, between the PGMA/HDA grafts leading to the formation of an ordered structure.^[51,52]

3.2. Adsorption experiments

The adsorption study of resorcinol on the developed adsorbent was performed with the batch equilibrium method. The experiments were carried out by introducing 0.01 g of

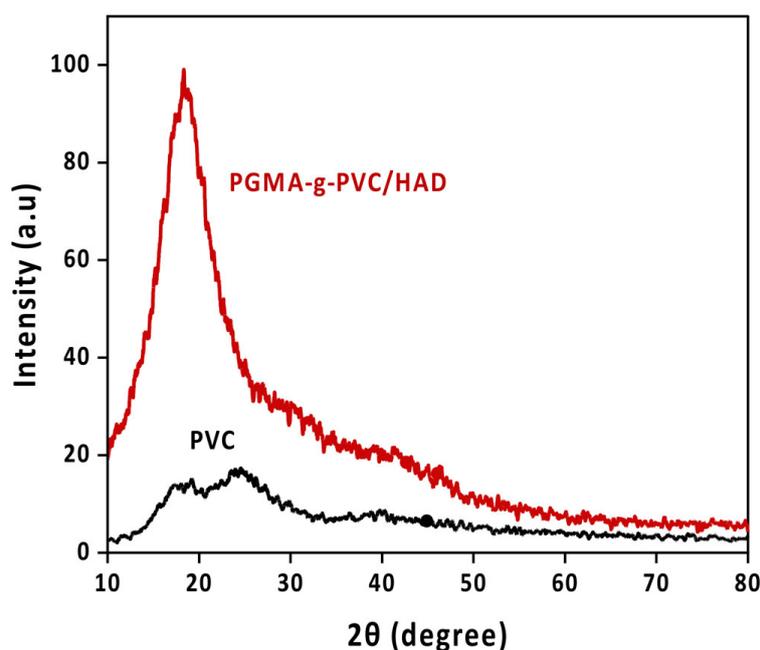


Figure 4. XRD pattern for pure PVC and PGMA-g-PVC/HDA.

the adsorbent into resorcinol solutions having a total volume of 5 mL with various concentrations. The mixtures were stirred at a constant speed (250 rpm) at room temperature. After the adsorption equilibrium time, the residual adsorbates were analyzed by UV-Vis spectroscopy. The adsorption capacity of the adsorbent (q_e) and the percentage of resorcinol removal (%R) were calculated using Equations (1) and (2), respectively:

$$q_e = V \frac{(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

$$\% R = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) 100 \quad (2)$$

where C_0 and C_e are the initial and the equilibrium concentrations of resorcinol (mg/L), M is the mass of the adsorbent (g) and V is the volume of the solution (L).

In this work the effects of several parameters that can influence the amount of resorcinol adsorbed on the synthesized copolymer were examined, including, the solution pH, the initial concentration of resorcinol, the contact time and the temperature of the solution. The effect of solution pH on the removal efficiency of resorcinol from water was examined at various pH values (3, 7 and 11) at 25 °C. The contact time was set at 30 min for an initial resorcinol concentration of 50 mg/L. Here, the pH values of the resorcinol solutions were adjusted by adding an appropriate amount of dilute solutions of hydrogen chloride (HCl) or potassium carbonate (K_2CO_3). Figure 5a shows that the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer exhibited a higher percentage of resorcinol elimination in neutral medium compared to acidic or basic solutions. At pH = 7, the percentage removal of resorcinol from water was 75.25%. However, the percentage was reduced to 65% and 19% for acidic and basic solutions, respectively. Therefore, all further experiments in this work were performed at a solution pH of 7.

The effect of the initial concentration of resorcinol on the elimination percentage as well as on the adsorption capacity was studied using various initial concentrations, 32,

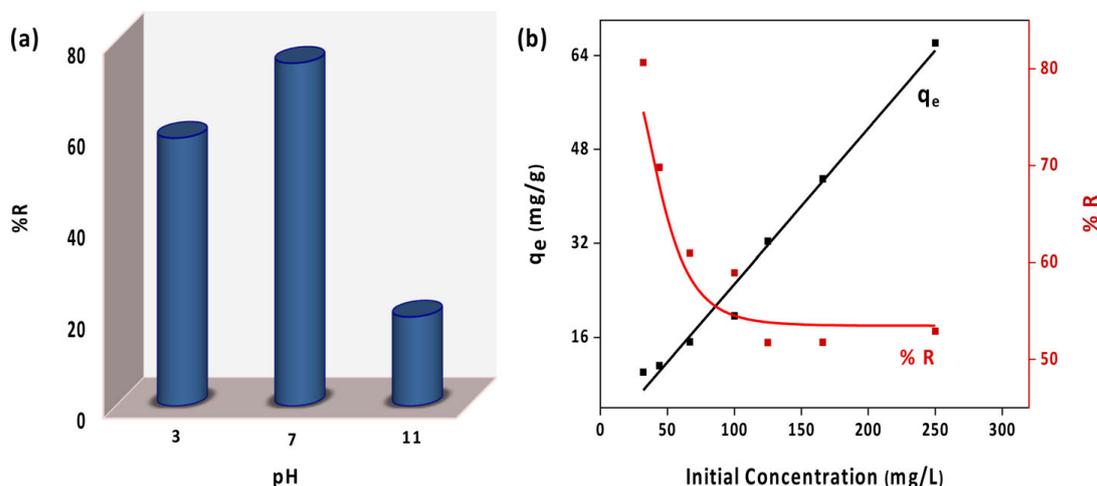


Figure 5. (a) Effect of pH on percent removal of resorcinol from water. (b) Effect of initial resorcinol concentration on percent removal of resorcinol (%R) and adsorption capacity (q_e).

44, 66, 100, 125, 165, and 250 mg/L, at 25 °C. For each concentration the contact time between the adsorbent and the solution was fixed at 30 min. Figure 5b shows that by increasing the initial resorcinol concentration from 32 to 250 mg/L, the equilibrium adsorption capacity (q_e) increased linearly from 10.07 to 65.75 mg/g; however, a diminution in the efficiency of elimination (%R) of resorcinol from 82% to 65.89% was observed. The increase in the adsorbate initial concentration led to saturation of the binding capacity between resorcinol and adsorbent, which accordingly decreased the removal efficiency.^[19] On the other hand, the active sites on the surface of the adsorbent become more and more occupied, which led to a competition of the hydroxyl groups of resorcinol for the available sites, resulting in an increase in the adsorption capacity of the resorcinol.^[53]

The adsorption mechanism of resorcinol on the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer was studied using several concentrations of resorcinol ranging from 32 to 250 mg/L. UV-Vis spectroscopy was used to determine the adsorbed and the remaining quantities of resorcinol; the obtained experimental data were fitted by various adsorption isotherms such as Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms (Table 1). These isotherms make it possible to describe and explain the interaction between the adsorbate and the adsorbent.^[54] The isothermal Langmuir equation is given by Equation (3):^[55]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (3)$$

where Q_m and q_e are the maximum and the equilibrium adsorption capacity (mg/g)

Table 1. Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm parameters for resorcinol adsorption on the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer.

Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
	943.40	0.003	0.9941	0.68
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	N	R^2	
	0.81	1.02	0.9959	
Temkin	b_T (J/mol)	K_T (L/g)	R^2	
	83.73	0.11	0.9597	

respectively, C_e is the equilibrium concentration of resorcinol (mg/L) and K_L is the Langmuir constant (L/g).

The Langmuir isotherm model can be expressed by a dimensionless constant (R_L) that determines the feasibility of the model, which can be calculated as follows:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

From Equation (4), if $R_L = 1$, the adsorption process is linear; however, if $R_L = 0$, the isotherm is irreversible. On the other hand, if $0 < R_L < 1$, it suggests favorable adsorption, while if $R_L > 1$ it indicates unfavorable adsorption.^[56]

The Freundlich equation for adsorption on a heterogeneous surface can be written using the following formula:^[57]

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

where K_F and n are the Freundlich constants, and C_e and q_e have the same definitions as in the Langmuir equation above.

The Temkin isotherm equation can be presented as follows:^[58]

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (6)$$

where T is the absolute temperature (K), R is the ideal gas constant ($R = 8.314$ J/mol K), b_T is the Temkin constant (J/mol) related to the enthalpy of adsorption, and K_T is the equilibrium binding constant (L/g). C_e and q_e have the same definitions as in the Langmuir equation above.

The results obtained from the experimental data fitting according to the different adsorption isotherm models, the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms, are represented in Figure 6. The analysis of these results demonstrated that the Langmuir and Freundlich models (Figure 6a and b, respectively) seemed the most suitable; their curves were linear with a high coefficient of determination; $R^2 = 0.9941$ for the Langmuir isotherm model (Equation 3) and $R^2 = 0.9959$ for the Freundlich isotherm model (Equation 5); therefore, the adsorption of resorcinol on the synthesized copolymer obeyed both the Langmuir and Freundlich isotherms. However, the value of R_L calculated from Equation (4) was found to be in the range of (0–1) indicating that resorcinol adsorption was favorable under the operating conditions.^[59] The maximum adsorption capacity of the synthesized PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer, calculated using the Langmuir isotherm (Equation 3) was found to be 943.4 mg/g; which was much higher in comparison with various materials in previous works (Table 2).

3.3. Kinetic study

In the part of our research described here a kinetic study of the resorcinol adsorption process on the synthesized copolymer was performed. Resorcinol solutions having an initial concentration equal to 50 mg/L were mixed with 0.01 g of the synthesized copolymer. The adsorption process was carried out under stirring (250 rpm) for several contact times ranging from 1 to 40 min at 25 °C. The adsorption process was monitored and

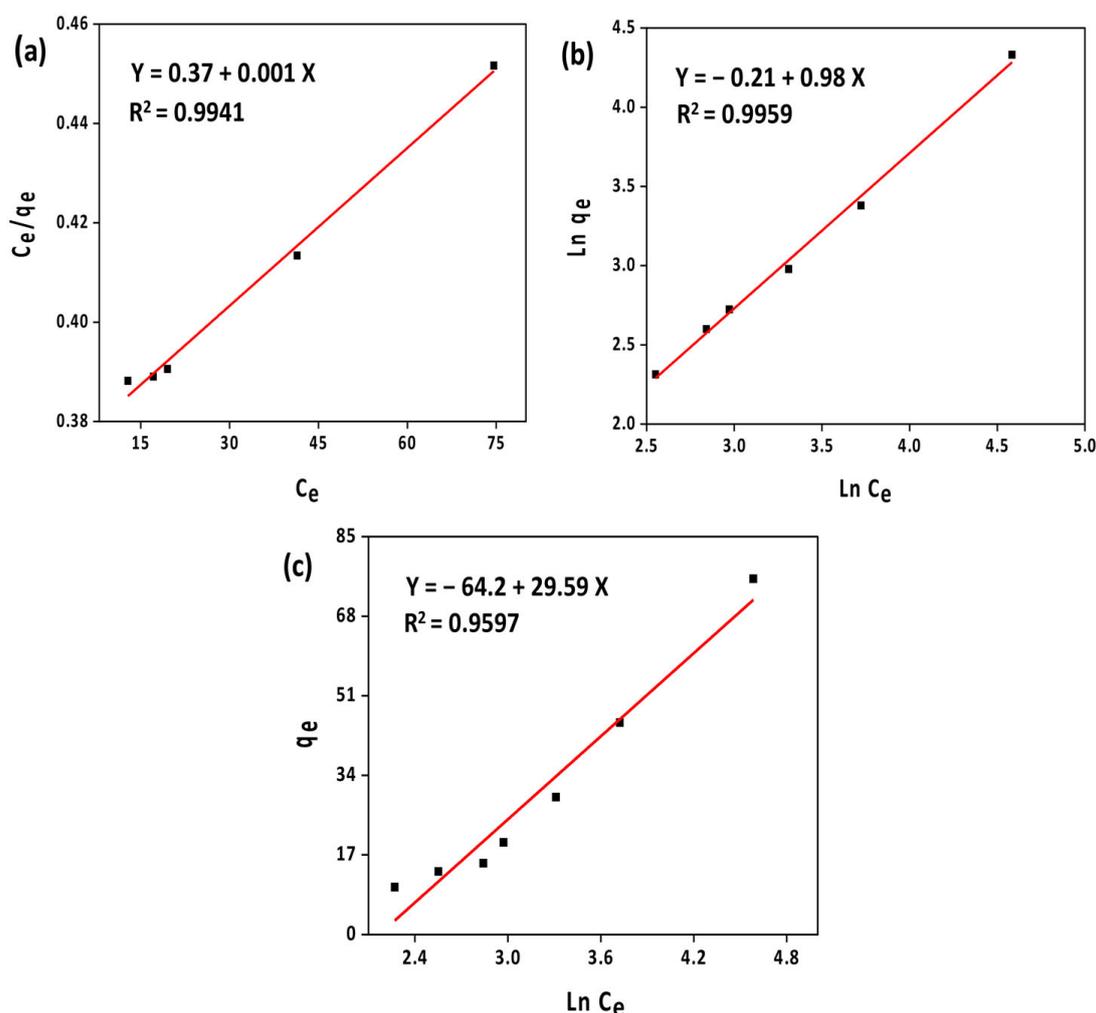


Figure 6. Linear plots of isotherm models of (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Temkin for adsorption of resorcinol onto PGMA-g-PVC/HDA copolymer.

Table 2. Comparison of the maximum adsorption capacity of different adsorbents for resorcinol removal from water.

Adsorbents	Q_m (mg/g)	Ref
Activated carbon	247.45	[60]
Activated carbon cloth	232.31	[61]
$Fe_3O_4@CMC@PDA$	139.73	[62]
Macroporous crosslinked chloromethylated PS (HJ-1 resin)	128.21	[63]
CDP-MNPs	114.91	[64]
PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer	943.40	This work

evaluated by UV-Vis spectroscopy. Figure 7a shows the UV-vis absorption spectra obtained for each contact time; the decrease in the absorbance band at 273 nm confirms the elimination of resorcinol from the aqueous solutions. The percentage removal of resorcinol (%R) is represented in Figure 7b. In the beginning, the value of %R increased in an accelerated way; more than 60% of resorcinol was eliminated from aqueous solutions before reaching 5 min of contact time. Afterward, the rate of elimination increased slowly until reaching very close values for the various times; a maximum percent removal of 75.25% was achieved between 30 and 40 min. The adsorption capacity, q_e , is also shown in Figure 7b; according to the curve q_e as a function of time, the adsorbent

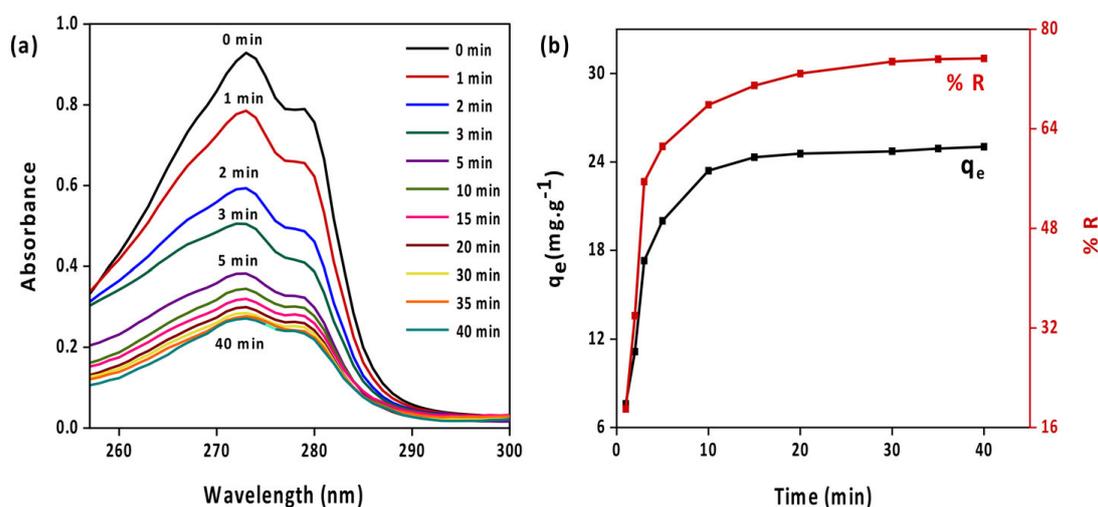


Figure 7. (a) Kinetics of resorcinol adsorption onto PGMA-g-PVC/HDA copolymer, and (b) effect of contact time on resorcinol percent removal, %R, and on the adsorption capacity q_e .

Table 3. The kinetic parameters of pseudo-first order and pseudo-second order models.

Kinetic model	Parameters	PGMA-g-PVC/HDA
Pseudo-first-order model	k_1 (min ⁻¹)	0.17
	q_e (mg/g)	10.67
	R^2	0.9281
Pseudo-second-order model	k_2 (g/mg min)	0.042
	q_e (mg/g)	17.77
	R^2	0.9999
	q_e (exp) (mg/g)	18.97

became saturated after 10 min of contact time, and the value of q_e remained constant for the highest times (Table 3).

The experimental data obtained from the kinetic study of the resorcinol adsorption on the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer were fitted using the kinetic models of pseudo-first-order (Equation 7) and pseudo-second-order (Equation 8).^[65] The results revealed that the pseudo-second-order kinetic model was linear with a high coefficient of determination, $R^2 = 0.9999$ (Figure 8a), higher than that of the first-order kinetic model, $R^2 = 0.9281$ (Figure 8b); this indicated that the system was best described by the pseudo-second-order model. Therefore, the adsorption process of resorcinol is controlled by chemisorption; strong hydrogen bonds between the amine and hydroxyl groups of the copolymer and resorcinol could be responsible for the driving force of chemisorption.^[66]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Where q_t is the adsorption capacity at time t (mg/g). k_1 (min⁻¹), and k_2 (g/mg min) are the pseudo-first-order and the pseudo-second-order rate constants, respectively.

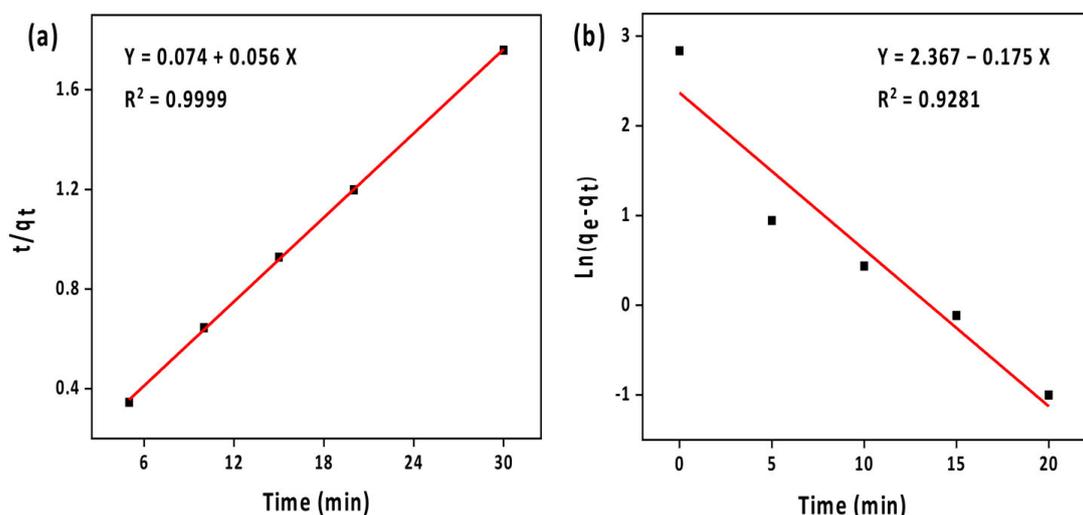


Figure 8. Resorcinol adsorption kinetic curves according to (a) the pseudo-first-order model and (b) the pseudo-second-order model.

3.4. Thermodynamic study

A thermodynamic study was conducted to clarify the energetic aspect of the resorcinol adsorption phenomenon on the synthesized adsorbent. Adsorption experiments were performed at various temperatures, 25, 35, 45, and 65 °C, using 0.01 g of the adsorbent and resorcinol solutions having a concentration of 50 mg/L, at a contact time of 30 min. Figure 9a shows that increasing the temperature during the adsorption process from 25 to 65 °C led to a decrease in the adsorption capacity (q_e) from 25.35 to 19.81 mg/g and in the percent removal (%R) from 75.25 to 58.11%. The best adsorption capacity was obtained at 25 °C, which confirms that the interaction between the resorcinol and the active chemical groups of the synthesized adsorbent became very weak at high temperatures. This indicates that the adsorption process of resorcinol on the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer is exothermic.^[67]

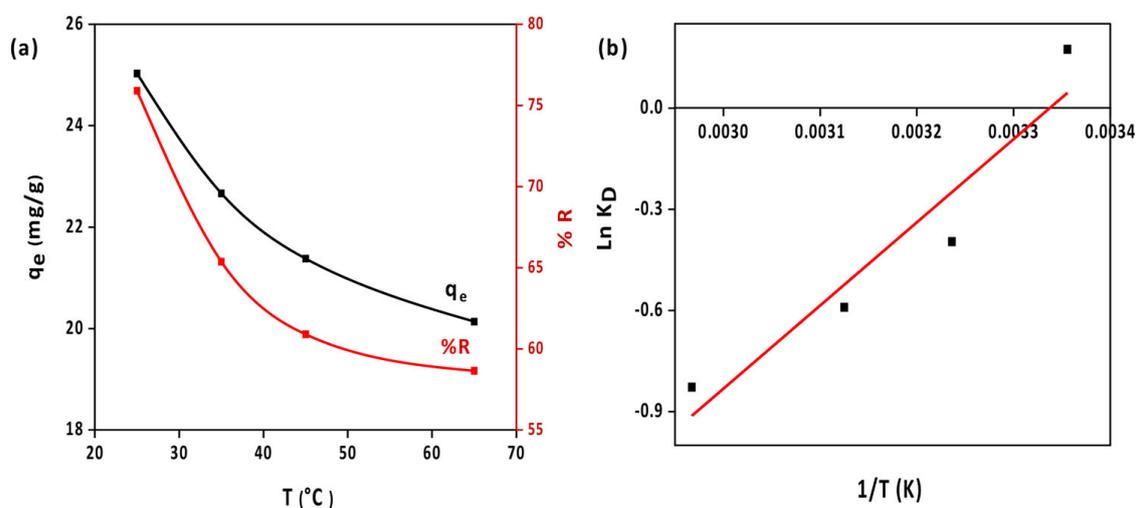


Figure 9. (a) Effect of temperature on the resorcinol adsorption and (b) Van't Hoff plot for adsorption of resorcinol onto the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer.

The thermodynamic parameters of the resorcinol adsorption process on PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer, such as standard Gibbs free energy change (ΔG^0), enthalpy change (ΔH^0), and entropy change (ΔS^0), were calculated (Tables 4 and 5) using the following formulas:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (10)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

where, K_D is the distribution coefficient. Figure 9b shows the curve of $\ln K_D$ as a function of $1/T$. From the slope and the ordinate at the origin of this curve the values of ΔH^0 and ΔS^0 were determined; however, the ΔG^0 value was calculated using Equation (10). Table 4 presents the experimental values of ΔG^0 , ΔH^0 , and ΔS^0 of the adsorption process of the resorcinol onto the synthesized adsorbent. The value of ΔG^0 was found negative at 298 K, this indicates that the adsorption process is spontaneous at low temperatures. However, positive values of ΔG^0 were obtained at higher temperatures; this indicates that the adsorption process becomes non-spontaneous at these temperatures.^[68] Additionally, the ΔH^0 value was found to be negative at all temperatures (Table 5), indicating the exothermic nature of the adsorption process.^[69] Furthermore, the negative value of ΔS^0 can be explained by the reduction in randomness and an increase in orderliness at the adsorbent/adsorbate interface during the adsorption process.^[70] ΔS^0 increases with increasing temperature (Table 5); an increase in temperature means that the particles of the substance have greater kinetic energy. Faster-moving particles are more disordered than slow-moving particles at a lower temperature.

3.5. Selectivity and regeneration of the adsorbent

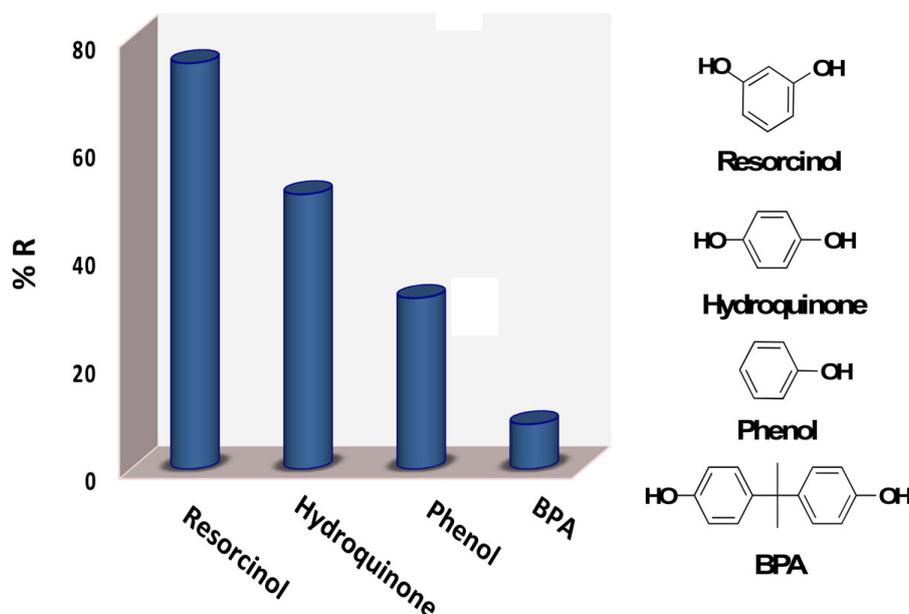
The selectivity of an adsorbent toward a specific pollutant is a very important factor; such a property increases the value of the material, which can be used, for example, to prepare devices for the analysis of this pollutant. For the selectivity study of the synthesized adsorbent, products with hydroxyl functions were used as interferences, such as phenol, bisphenol A (BPA), and hydroquinone. The choice of these interfering agents was based on their structures, which are close to that of resorcinol, and also on their use in daily life; hydroquinone, phenol and BPA are commonly used as stabilizers for plastic products, such as kitchen utensils,^[71] so they can be released from plastic and easily contaminate the water. The selectivity test was carried out by introducing the same quantity of the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer into different solutions of the interfering agents having the same concentration for a contact time of 30 min. The

Table 4. Adsorption thermodynamics parameters of resorcinol onto the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer.

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	ΔG^0 (kJ/mol)			
		298	309	320	337
-20.50	-68.42	-0.43	1.02	1.57	2.32

Table 5. Variation of ΔH^0 and ΔS^0 with temperature.

Temperatures (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	Temperatures (K)	ΔS^0 (J/mol.K)
$T_1=298, T_2=309$	-36.71	298	-122.11
$T_1=309, T_2=320$	-14.50	309	-50.24
$T_1=320, T_2=337$	-12.51	320	-44.00

**Figure 10.** Percentage removal of resorcinol, hydroquinone, phenol, and BPA from water using the developed PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer.

histogram presented in Figure 10 shows the percentage of elimination of the different interferents; resorcinol had the highest removal percentage of 75.25%, whereas hydroquinone, phenol, and BPA present the removal percentages of 50.9%, 31.66%, and 8.33%, respectively. Therefore, the synthesized PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer was more selective concerning resorcinol compared to the interfering products used, but it could also be used for hydroquinone removal from water.

Regeneration, selectivity, and low production cost of production of adsorbent materials are important factors for industrial applications; regeneration means the recyclability of the adsorbent for repeated use.^[72] To study the regeneration of the developed adsorbent, the resorcinol adsorption-desorption process was carried out. In the adsorption step, 0.01 g of PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer was brought into contact with a resorcinol solution having a concentration of 50 mg/L with stirring for a contact time of 30 min. Afterward, the process for desorption of the resorcinol adsorbed on the PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer was carried out by washing the adsorbent material either with a solution of an acidic or basic nature; for this, potassium carbonate (K_2CO_3) and acetic acid (CH_3COOH) were used. The adsorption-desorption process was repeated for five cycles. Figure 11 shows that the percentage elimination of resorcinol from water decreased after each adsorption-desorption process for both acidic and basic washing. However, in the case of the basic wash, the percentage of elimination was higher than that obtained in the case of the acidic wash, which means that the regeneration of the adsorbent was better in the case of washing with basic solutions. Stabilization of the percentage of elimination was also observed in the last three cycles

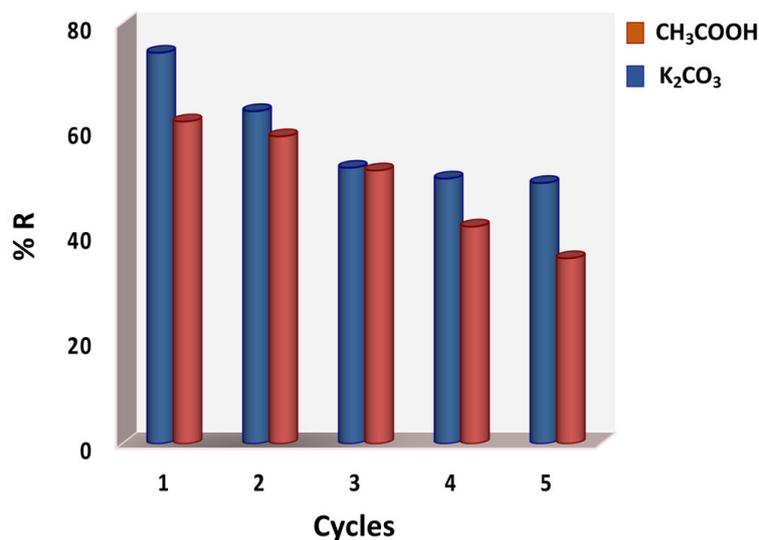


Figure 11. Regeneration of PGMA-g-PVC/HDA adsorbent after five cycles of resorcinol adsorption/desorption using acidic and basic washing.

of the adsorption-desorption process in the case of basic washing. After the fifth regeneration cycle, the percentage removal was approximately 50% and 35.3% for the basic and acidic solutions, respectively.

The proposed adsorption mechanism, as described below, is based on the formation of hydrogen bonds between the two hydroxyl functions of resorcinol and the amine and hydroxyl functions existing in the structure of the adsorbent (Figure 12). In an acid medium, protonation of the amine and hydroxyl groups can occur. The phenomenon of protonation means that a dative bond is created between the free electron pair of the heteroatom (N and O) and the protons released from the acid; the same free electron pair is engaged in the formation of hydrogen bonds during the adsorption process, which weakens the hydrogen bonds between the resorcinol and the adsorbent, and the resorcinol can be released from the adsorbent.^[73] Besides, in the basic solution, the

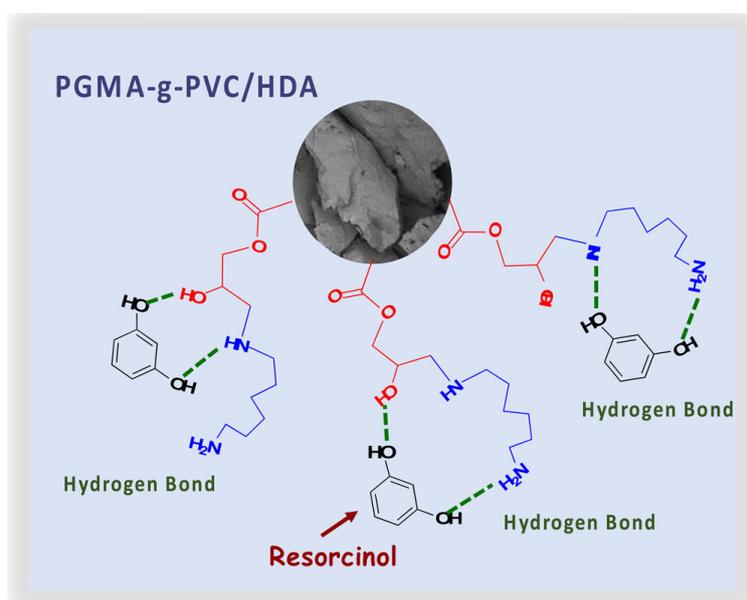


Figure 12. Possible adsorption mechanisms of resorcinol on PGMA-g-PVC/HDA copolymer.

CO_3^{-2} ions of K_2CO_3 can tear off hydrogen from the hydroxyl OH and amine NH_2 functions. The difference in electronegativity between oxygen and nitrogen atoms suggests that the hydrogen atoms liable to be torn off are the hydrogen atoms of the hydroxyl functions, which facilitates the desorption of the resorcinol from the adsorbent by breaking the hydrogen bonds; this leads to maintaining a high removal percentage in the case of basic washing compared to acidic washing.^[74]

4. Conclusions

In the present work a PGMA-g-PVC/HDA graft copolymer was synthesized and characterized. This material was prepared by grafting GMA on PVC using the ATRP technique and then modified with HDA. The resulting material was used for the removal of resorcinol from water; this process was carried out by adsorption. Experimental adsorption conditions, such as contact time, solution pH, temperature and the initial resorcinol concentration, which can influence the adsorption process, were studied and their impact on the adsorption process investigated. The kinetic study showed that the adsorption process follows the pseudo-second-order model; indicating that the mechanism of the resorcinol adsorption process is chemisorption. The thermodynamic study confirmed the exothermic and spontaneous character of the adsorption process at low temperatures and the non-spontaneous character at high temperatures. Moreover, the present study revealed that the synthesized adsorbent has a good selectivity toward resorcinol compared to the phenolic products tested and an ability to extract the resorcinol from water with a very high adsorption capacity of 943.4 mg/g, which makes it possible to use the developed adsorbent in real applications.

Disclosure statement

The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] El-Sayed, M. E. A. Nanoadsorbents for Water and Wastewater Remediation. *Sci. Total Environ.* **2020**, 739, 139903. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.139903](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139903).
- [2] Rizwan, K.; Bilal, M.; Chapter, 23. Metal–Organic Frameworks-Based Emerging Platforms for Recognition and Monitoring of Environmentally Hazardous Organic Contaminants. In *Metagenomics to Bioremediation*; Kumar, V., Bilal, M., Shahi, S. K., Garg, V. K., Eds.; Developments in Applied Microbiology and Biotechnology; Academic Press, Cambridge, Massachusetts, **2023**; pp 577–593 DOI: [10.1016/B978-0-323-96113-4.00002-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96113-4.00002-0).
- [3] Aslam, R.; Fatima, B.; Hussain, D.; Nawaz, R.; Majeed, S.; Ashiq, M. N.; Qureshi, T. I.; Najam-Ul-Haq, M. Sensitive and High Recovery Electrochemical Sensing of Resorcinol by Cd–Glutathione Complex-Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2021**, 101, 2785–2795. DOI: [10.1080/03067319.2020.1711895](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1711895).
- [4] Abbas, M.; Gulzar, T.; Kiran, S.; Ahmad, M. N.; Hussain, G. Synthesis and Characterization of Novel Resorcinol Based Trisazo Reactive Dye Ligand and Its Different Metal Complexes for Cotton Dyeing. *Ind. Text.* **2022**, 73, 460–467. DOI: [10.35530/IT.073.04.202251](https://doi.org/10.35530/IT.073.04.202251).

- [5] Suresh, S.; Srivastava, V. C.; Mishra, I. M. Adsorption of Catechol, Resorcinol, Hydroquinone, and Their Derivatives: A Review. *Int. J. Energy Environ. Eng.* **2012**, *3*, 32. DOI: [10.1186/2251-6832-3-32](https://doi.org/10.1186/2251-6832-3-32).
- [6] Pasquier, E.; Viguié, C.; Fini, J.-B.; Mhaouty-Kodja, S.; Michel-Caillet, C. Limits of the Regulatory Evaluation of Resorcinol as a Thyroid Disruptor: When Limited Experimental Data Challenge Established Effects in Humans. *Environ. Res.* **2023**, *222*, 115330. DOI: [10.1016/J.ENVRES.2023.115330](https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115330).
- [7] Iftikhar, T.; Asif, M.; Aziz, A.; Ashraf, G.; Jun, S.; Li, G.; Liu, H. Topical Advances in Nanomaterials Based Electrochemical Sensors for Resorcinol Detection. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2021**, *31*, e00138. DOI: [10.1016/j.teac.2021.e00138](https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00138).
- [8] Duran, B.; Gursoy, S.; Cetin, M.; Demirkoprulu, N.; Demirel, Y.; Gurelik, B. The Oral Toxicity of Resorcinol during Pregnancy: A Case Report. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **2004**, *42*, 663–666. DOI: [10.1081/CLT-200026966](https://doi.org/10.1081/CLT-200026966).
- [9] Massányi, M.; Halo, M.; Strapáková, L.; Slanina, T.; Ivanič, P.; Strapáková, E.; Strapák, P.; Halo, M.; Greň, A.; Formicki, G.; Massányi, P. The Effect of Resorcinol on Bovine Spermatozoa Parameters in Vitro. *Physiol. Res.* **2020**, *69*, 675–686. DOI: [10.33549/physiolres.934466](https://doi.org/10.33549/physiolres.934466).
- [10] Amare, M.; Begashaw, M. Fe (III) Doped Zeolite-Graphite Composite Modified Glassy Carbon Electrode for Selective Voltammetric Determination of Resorcinol in Water Samples. *Microchem. J.* **2019**, *146*, 900–905. DOI: [10.1016/j.microc.2019.02.017](https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.017).
- [11] Raza, W.; Lee, J.; Raza, N.; Luo, Y.; Kim, K. H.; Yang, J. Removal of Phenolic Compounds from Industrial Waste Water Based on Membrane-Based Technologies. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *71*, 1–18. DOI: [10.1016/j.jiec.2018.11.024](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024).
- [12] Ochando-Pulido, J. M.; Vellido-Pérez, J. A.; González, R.; Martínez-Férez, A. Optimization and Modeling of Two-Phase Olive-Oil Washing Wastewater Integral Treatment and Phenolic Compounds Recovery by Novel Weak-Base Ion Exchange Resins. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *249*, 117084. DOI: [10.1016/j.seppur.2020.117084](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117084).
- [13] Li, H.; Meng, F.; Duan, W.; Lin, Y.; Zheng, Y. Ecotoxicology and Environmental Safety Biodegradation of Phenol in Saline or Hypersaline Environments by Bacteria : A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *184*, 109658. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2019.109658](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109658).
- [14] Jun, L. Y.; Yon, L. S.; Mubarak, N. M.; Bing, C. H.; Pan, S.; Danquah, M. K.; Abdullah, E. C.; Khalid, M. An Overview of Immobilized Enzyme Technologies for Dye, Phenolic Removal from Wastewater. *J. Envr. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 102961. DOI: [10.1016/j.jece.2019.102961](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102961).
- [15] Zhang, C.; Dong, J.; Liu, M.; Zhao, W.; Fu, D. The Role of Nitrite in Electrocatalytic Oxidation of Phenol : An Unexpected Nitration Process Relevant to Groundwater Remediation with Boron-Doped Diamond Electrode. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *373*, 547–557. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2019.03.118](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.118).
- [16] Mayorga, R. J.; Zhao, Z.; Zhang, H. Formation of Secondary Organic Aerosol from Nitrate Radical Oxidation of Phenolic VOCs : Implications for Nitration Mechanisms and Brown Carbon Formation. *Atmos. Environ.* **2021**, *244*, 117910. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2020.117910](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117910).
- [17] Hanseob, J.; Jaejung, L.; Young, M.; Soo, M. L. Using Electro-Coagulation Treatment to Remove Phenolic Compounds and Furan Derivatives in Hydrolysates Resulting from Pilot-Scale Supercritical Water Hydrolysis of Mongolian Oak. *Renew. Energy* **2019**, *138*, 971–979. DOI: [10.1016/j.renene.2019.01.115](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.115).
- [18] Ahmad, Z. U.; Lian, Q.; Zappi, M. E.; Buchireddy, P. R.; Gang, D. D. Adsorptive Removal of Resorcinol on a Novel Ordered Mesoporous Carbon (OMC) Employing COK-19 Silica Scaffold: Kinetics and Equilibrium Study. *J. Environ. Sci. (China)* **2019**, *75*, 307–317. DOI: [10.1016/j.jes.2018.04.014](https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.014).
- [19] Kumar, S.; Zafar, M.; Prajapati, J. K.; Kumar, S.; Kannepalli, S. Modeling Studies on Simultaneous Adsorption of Phenol and Resorcinol onto Granular Activated Carbon from Simulated Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 287–294. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.09.032](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.032).

- [20] Li, Q.; Yu, H.; Song, J.; Pan, X.; Liu, J.; Wang, Y.; Tang, L. Synthesis of SBA-15/Polyaniline Mesoporous Composite for Removal of Resorcinol from Aqueous Solution. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *290*, 260–266. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.11.065](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.065).
- [21] Aberkane, F.; Khelifa, T.; Lamraoui, H.; Abdou, I.; Zine, N.; Errachid, A.; Elaissari, A. Free Energy of Adsorption of Methylene Blue on Polyvinyl Chloride Containing Iron Oxide Nanoparticles Coated with Poly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate]. *J. Macromol. Sci. Part B. Phys.* **2022**, *61*, 649–664. DOI: [10.1080/00222348.2022.2093015](https://doi.org/10.1080/00222348.2022.2093015).
- [22] Iwuozor, K. O.; Ighalo, J. O.; Emenike, E. C.; Ogunfowora, L. A.; Igwegbe, C. A. Adsorption of Methyl Orange: A Review on Adsorbent Performance. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2021**, *4*, 100179. DOI: [10.1016/j.crgsc.2021.100179](https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179).
- [23] Ganea, I. V.; Nan, A.; Baciuc, C.; Turcu, R. Effective Removal of Crystal Violet Dye Using Neoteric Magnetic Nanostructures Based on Functionalized Poly(Benzofuran-Co-Arylacetic Acid): Investigation of the Adsorption Behaviour and Reusability. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1–15. DOI: [10.3390/nano11030679](https://doi.org/10.3390/nano11030679).
- [24] Nasrollahi, N.; Vatanpour, V.; Khataee, A. Removal of Antibiotics from Wastewaters by Membrane Technology: Limitations, Successes, and Future Improvements. *Sci. Total Environ.* **2022**, *838*, 156010. DOI: [10.1016/J.SCITOTENV.2022.156010](https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.156010).
- [25] Zdarta, J.; Degórska, O.; Jankowska, K.; Rybarczyk, A.; Piasecki, A.; Ciesielczyk, F.; Jesionowski, T. Removal of Persistent Sulfamethoxazole and Carbamazepine from Water by Horseradish Peroxidase Encapsulated into Poly(Vinyl Chloride) Electrospun Fibers. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 1–16. DOI: [10.3390/ijms23010272](https://doi.org/10.3390/ijms23010272).
- [26] Rajaei, G. E.; Khalili-Arjaghi, S.; Fataei, E.; Sajjadi, N.; Kashefi-Alasl, M. Fabrication and Characterization of Polymer-Based Nanocomposite Membranemodified by Magnetite Nanoparticles for Cd²⁺ and Pb²⁺ Removal from Aqueous Solutions. *Comptes Rendus Chim.* **2020**, *23*, 563–574. DOI: [10.5802/crchim.51](https://doi.org/10.5802/crchim.51).
- [27] Chang, Y.; Dang, Q.; Samo, I.; Li, Y.; Li, X.; Zhang, G.; Chang, Z. Electrochemical Heavy Metal Removal from Water Using PVC Waste-Derived N, S Co-Doped Carbon Materials. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 4064–4070. DOI: [10.1039/c9ra09237d](https://doi.org/10.1039/c9ra09237d).
- [28] Lieberzeit, P.; Bekchanov, D.; Mukhamediev, M. Polyvinyl Chloride Modifications, Properties, and Applications: Review. *Polym. Adv. Techs.* **2022**, *33*, 1809–1820. DOI: [10.1002/pat.5656](https://doi.org/10.1002/pat.5656).
- [29] Wang, J.; Matyjaszewski, K. Controlled "Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615. DOI: [10.1021/ja00125a035](https://doi.org/10.1021/ja00125a035).
- [30] Percec, V.; Asgarzadeh, F. Metal-Catalyzed Living Radical Graft Copolymerization of Olefins Initiated from the Structural Defects of Poly (Vinyl Chloride). *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1120–1135. DOI: [10.1002/1099-0518\(20010401\)39:7<1120::AID-POLA1089>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010401)39:7<1120::AID-POLA1089>3.0.CO;2-Z).
- [31] Chen, G.; Zhu, X.; Cheng, Z.; Lu, J. Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Chloride- Co - Vinyl Acetate) - Graft -Poly [(Meth) Acrylates] by Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 183–189. DOI: [10.1002/app.21394](https://doi.org/10.1002/app.21394).
- [32] Costoya, A.; Velázquez Becerra, L. E.; Meléndez-Ortiz, H. I.; Díaz-Gómez, L.; Mayer, C.; Otero, A.; Concheiro, A.; Bucio, E.; Alvarez-Lorenzo, C. Immobilization of Antimicrobial and anti-Quorum Sensing Enzymes onto GMA-Grafted Poly(Vinyl Chloride) Catheters. *Int. J. Pharm.* **2019**, *558*, 72–81. DOI: [10.1016/j.ijpharm.2018.12.075](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.12.075).
- [33] Balazs, D. J.; Triandafillu, K.; Chevolut, Y.; Aronsson, B.; Harms, H.; Descouts, P.; Mathieu, H. J. Surface Modification of PVC Endotracheal Tubes by Oxygen Glow Discharge to Reduce Bacterial Adhesion. *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 301–309. DOI: [10.1002/sia.1533](https://doi.org/10.1002/sia.1533).
- [34] Pi, Z.; Kennedy, J. P. Cationic Grafting of Norbornadiene, Indene, and 1,3-Cyclohexadiene from PVC. *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 345–352. DOI: [10.1007/s00289-002-0045-8](https://doi.org/10.1007/s00289-002-0045-8).
- [35] Fang, L-f.; Wang, N-c.; Zhou, M-y.; Zhu, B-k.; Zhu, L-p.; John, A. E. Poly (N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Grafted Poly (Vinyl Chloride) s Synthesized via ATRP

- Process and Their Membranes for Dye Separation. *Chin. J. Polym. Sci.* **2015**, *33*, 1491–1502. DOI: [10.1007/s10118-015-1701-4](https://doi.org/10.1007/s10118-015-1701-4).
- [36] Li, L.; Schneider, Y.; Hoeglund, A. B.; Braslau, R. Advances in Internal Plasticization of PVC: Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization from PVC Defects Sites to Form Acrylate Graft Copolymers. *Synlett* **2021**, *32*, 497–501. DOI: [10.1055/s-0037-1610764](https://doi.org/10.1055/s-0037-1610764).
- [37] Ma, S.; Zhang, X.; Yu, B.; Zhou, F. Brushing up Functional Materials. *NPG Asia Mater.* **2019**, *11*, 1–39. DOI: [10.1038/s41427-019-0121-2](https://doi.org/10.1038/s41427-019-0121-2).
- [38] Rusen, Edina, Busuioc, Cristina, Diacon, Aurel, Raluca Şomoghi,. Hydrophilic Modification of Polyvinyl Chloride with Polyacrylic Acid Using ATRP. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 35692–35700. DOI: [10.1039/d0ra05936f](https://doi.org/10.1039/d0ra05936f).
- [39] Krishnan, R.; Srinivasan, K. S. V. Controlled/“Living” Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate at Ambient Temperature. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1769–1771. DOI: [10.1021/ma025637c](https://doi.org/10.1021/ma025637c).
- [40] Yavuz, E.; Gursel, Y.; Senkal, B. F. Modification of Poly(Glycidyl Methacrylate) Grafted onto Crosslinked PVC with Iminopropylene Glycol Group and Use for Removing Boron from Water. *Desalination* **2013**, *310*, 145–150. DOI: [10.1016/j.desal.2012.07.015](https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.015).
- [41] Moulay, S.; Zeffouni, Z. Application of the Conant-Finkelstein Reaction to the Modification of PVC: Iodinated PVC. *J. Polym. Res.* **2006**, *13*, 267–275. DOI: [10.1007/s10965-005-9034-6](https://doi.org/10.1007/s10965-005-9034-6).
- [42] Ren, Y.; Jiang, L.; Tian, T.; Liu, X.; Han, Z. Durable Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric via UV-Induced Grafting Polymerization and Surface Chemical Modification. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 41389–41396. DOI: [10.1039/c8ra09005j](https://doi.org/10.1039/c8ra09005j).
- [43] Galhoum, A. A.; Elshehy, E. A.; Tolan, D. A.; El-Nahas, A. M.; Taketsugu, T.; Nishikiori, K.; Akashi, T.; Morshedy, A. S.; Guibal, E. Synthesis of Polyaminophosphonic Acid-Functionalized Poly(Glycidyl Methacrylate) for the Efficient Sorption of La(III) and Y(III). *Chem. Eng. J.* **2019**, *375*, 121932. DOI: [10.1016/j.cej.2019.121932](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121932).
- [44] Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva, C. Multi-Phase Semicrystalline Microstructures Drive Exciton Dissociation in Neat Plastic Semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10715–10722. DOI: [10.1039/b000000x](https://doi.org/10.1039/b000000x).
- [45] Massoumi, B.; Farnoudian-Habibi, A.; Jaymand, M. Chemical and Electrochemical Grafting of Polythiophene onto Poly(Vinyl Chloride): Synthesis, Characterization, and Materials Properties. *J Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 489–497. DOI: [10.1007/s10008-015-3070-x](https://doi.org/10.1007/s10008-015-3070-x).
- [46] Chen, C.; Atif, M.; He, K.; Zhang, M.; Chen, L.; Wang, Y. A Binary Mixed Polymer Brush Coating with Adjusted Hydrophobic Property to Control Protein Adsorption. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 2120–2131. DOI: [10.1039/D0MA00932F](https://doi.org/10.1039/D0MA00932F).
- [47] Chen, C. W.; Liu, P. H.; Lin, F. J.; Cho, C. J.; Wang, L. Y.; Mao, H. I.; Chiu, Y. C.; Chang, S. H.; Rwei, S. P.; Kuo, C. C. Influence of Different Molecular Weights and Concentrations of Poly(Glycidyl Methacrylate) on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate): a Thermal, Mechanical, and Rheological Study. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2880–2892. DOI: [10.1007/s10924-020-01800-0](https://doi.org/10.1007/s10924-020-01800-0).
- [48] Pafiti, K. S.; Kepola, E. J.; Vlasiou, M. C.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S.; Mastroyiannopoulos, N. P.; Phylactou, L. A.; Théato, P. Oligo(Ethylene Imine)-Grafted Glycidyl Methacrylate Linear and Star Homopolymers: Odd–Even Correlated Transfection Efficiency. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59*, 870–881. DOI: [10.1002/pol.20210101](https://doi.org/10.1002/pol.20210101).
- [49] Li, L.; Schneider, Y.; Hoeglund, A. B.; Braslau, R. Internal Plasticization of Poly(Vinyl Chloride) by Grafting Acrylate Copolymers via Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, e50747. DOI: [10.1002/app.50747](https://doi.org/10.1002/app.50747).
- [50] Bayramoglu, G.; Senkal, B. F.; Arica, M. Y. Preparation of Clay-Poly(Glycidyl Methacrylate) Composite Support for Immobilization of Cellulase. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *85*, 88–95. DOI: [10.1016/j.clay.2013.09.010](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.010).

- [51] Abdel-Baset, T.; Elzayat, M.; Mahrous, S. Characterization and Optical and Dielectric Properties of Polyvinyl Chloride/Silica Nanocomposites Films. *Int. J. Polym. Sci.* **2016**, *2016*, 1–13. DOI: [10.1155/2016/1707018](https://doi.org/10.1155/2016/1707018).
- [52] Tamboli, A. B.; Maldar, N. N. Synthesis and Characterization of Processable Aromatic Poly(Ether Ether Ketone Amide)s Modified by Phenoxy and 1,3 Ketone Moiety Linkages. *Polym. Bull.* **2020**, *77*, 6591–6605. DOI: [10.1007/s00289-019-03093-3](https://doi.org/10.1007/s00289-019-03093-3).
- [53] Azari, A.; Nabizadeh, R.; Nasser, S.; Mahvi, A. H.; Mesdaghinia, A. R. Comprehensive Systematic Review and Meta-Analysis of Dyes Adsorption by Carbon-Based Adsorbent Materials: Classification and Analysis of Last Decade Studies. *Chemosphere* **2020**, *250*, 126238. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.126238](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126238).
- [54] Mate, C. J.; Mishra, S. Synthesis of Borax Cross-Linked Jhingan Gum Hydrogel for Remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Dye from Water: Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Biodegradation Studies. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *151*, 677–690. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2020.02.192](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.192).
- [55] Armbruster, M. H.; Austin, J. B. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 467–475. DOI: [10.1021/ja01269a066](https://doi.org/10.1021/ja01269a066).
- [56] Liu, Y.; Kang, Y.; Mu, B.; Wang, A. Attapulgit/Bentonite Interactions for Methylene Blue Adsorption Characteristics from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2014**, *237*, 403–410. DOI: [10.1016/j.ccej.2013.10.048](https://doi.org/10.1016/j.ccej.2013.10.048).
- [57] Kaith, B. S., Sharma, Jitender, Kaur, Tajinder, Sethi, Surbhi, Shanker, Uma, Jassal, Vidhisha, Sukriti,. Microwave-Assisted Green Synthesis of Hybrid Nanocomposite: Removal of Malachite Green from Waste Water. *Iran Polym. J.* **2016**, *25*, 787–797. DOI: [10.1007/s13726-016-0467-z](https://doi.org/10.1007/s13726-016-0467-z).
- [58] Ghasemi, M.; Naushad, M.; Ghasemi, N.; Khosravi-Fard, Y. A Novel Agricultural Waste Based Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 454–461. DOI: [10.1016/j.jiec.2013.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.002).
- [59] Adel, M.; Ahmed, M. A.; Mohamed, A. A. Effective Removal of Indigo Carmine Dye from Wastewaters by Adsorption onto Mesoporous Magnesium Ferrite Nanoparticles. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, *16*, 100550. DOI: [10.1016/j.enmm.2021.100550](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100550).
- [60] Vunain, E.; Houndedjihou, D.; Monjerezi, M.; Muleja, A. A.; Kodom, B. T. Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Catechol and Resorcinol from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Prepared from Sunflower (*Helianthus Annuus*) Seed Hull Residues. *Water Air Soil Pollut.* **2018**, *229*, 366. DOI: [10.1007/s11270-018-3993-9](https://doi.org/10.1007/s11270-018-3993-9).
- [61] Bayram, E.; Hoda, N.; Ayranci, E. Adsorption/Electrosorption of Catechol and Resorcinol onto High Area Activated Carbon Cloth. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 1459–1466. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2009.03.039](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.039).
- [62] Ding, C.; Sun, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Lin, Y.; Sun, W.; Luo, C. Adsorbent for Resorcinol Removal Based on Cellulose Functionalized with Magnetic Poly (Dopamine). *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *99*, 578–585. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2017.03.018](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.018).
- [63] Huang, J.; Huang, K.; Yan, C. Application of an Easily Water-Compatible Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent for Efficient Removal of Catechol and Resorcinol in Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 69–74. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.12.120](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.120).
- [64] Gong, T.; Zhou, Y.; Sun, L.; Liang, W.; Yang, J.; Shuang, S.; Dong, C. Effective Adsorption of Phenolic Pollutants from Water Using β -Cyclodextrin Polymer Assembled Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposites. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 80955–80963. DOI: [10.1039/C6RA16383A](https://doi.org/10.1039/C6RA16383A).
- [65] Tahazadeh, S.; Karimi, H.; Mohammadi, T.; Emrooz, H. B. M.; Tofighy, M. A. Fabrication of Biodegradable Cellulose Acetate/MOF-Derived Porous Carbon Nanocomposite Adsorbent for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions. *J. Solid State Chem.* **2021**, *299*, 122180. DOI: [10.1016/j.jssc.2021.122180](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122180).
- [66] Rasoulpoor, K.; Poursattar Marjani, A.; Nozad, E. Competitive Chemisorption and Physisorption Processes of a Walnut Shell Based Semi-IPN Bio-Composite Adsorbent for

- Lead Ion Removal from Water: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *20*, 101133. DOI: [10.1016/j.eti.2020.101133](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101133).
- [67] Abdel-Aziz, M. H.; El-Ashtoukhy, E. Z.; Bassyouni, M.; Al-Hossainy, A. F.; Fawzy, E. M.; Abdel-Hamid, S. M. S.; Zoromba, M. S. DFT and Experimental Study on Adsorption of Dyes on Activated Carbon Prepared from Apple Leaves. *Carbon Lett.* **2020**, *31*, 863–878. DOI: [10.1007/s42823-020-00187-1](https://doi.org/10.1007/s42823-020-00187-1).
- [68] Akeem, A.; Mazen, A.; Nabeel, K. N. Adsorptive Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Contaminated Water by Biomass from Dead Leaves of Halodule Uninervis : Kinetic and Thermodynamic Studies. *Biomass Convers. Biorefin.* **2021**, *1*, 1–13. DOI: [10.1007/s13399-021-01718-0](https://doi.org/10.1007/s13399-021-01718-0).
- [69] Li, W.; Zhang, T.; Lv, L.; Chen, Y.; Tang, W.; Tang, S. Room-Temperature Synthesis of MIL-100 (Fe) and Its Adsorption Performance for Fluoride Removal from Water. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asps.* **2021**, *624*, 26791. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2021.126791](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126791).
- [70] Sarwar, A.; Ali, M.; Hussain, A.; Nawar, A.; Waqas, A.; Liaquat, R.; Raza, S.; Asjid, M. Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Surface-Modified Activated Carbon for Enhanced CO₂ Adsorption. *J. CO₂ Util.* **2021**, *46*, 101476. DOI: [10.1016/j.jcou.2021.101476](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101476).
- [71] Aberkane, F.; Abdou, I.; Zine, N.; Jaffrezic-Renault, N.; Elaissari, A.; Errachid, A. Sensor Based on a Poly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate-Co-Styrene], Gold Nanoparticles, and Methylene Blue-Modified Glassy Carbon Electrode for Melamine Detection. *Sensors* **2021**, *21*, 2850. DOI: [10.3390/s21082850](https://doi.org/10.3390/s21082850).
- [72] Men, J.; Shi, H.; Dong, C.; Yang, Y.; Han, Y.; Wang, R.; Zhang, Y.; Zhao, T.; Li, J. Preparation of Poly (Sodium 4-Styrene Sulfonate) Grafted Magnetic Chitosan Microspheres for Adsorption of Cationic Dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *181*, 810–823. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2021.04.079](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.079).
- [73] Romero Nieto, D.; Lindbråthen, A.; Hägg, M. B. Effect of Water Interactions on Polyvinylamine at Different PHs for Membrane Gas Separation. *ACS Omega* **2017**, *2*, 8388–8400. DOI: [10.1021/acsomega.7b01307](https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01307).
- [74] Calvo, E. G.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Influence of Alkaline Compounds on the Porosity of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2016**, *452*, 286–290. DOI: [10.1016/j.jnoncrsol.2016.09.009](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.09.009).