Les polymères à empreintes moléculaires, propriétés et intérêts pour l'analyse

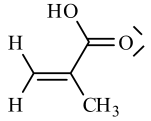
Partie 1 : *Question sur des notions du programme en lien avec la thématique.*

1.1. Groupe fonctionnel acide carboxylique. Acide méthacrylique ou acide 2-méthylpropènoique.

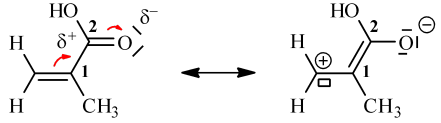
1.2. L'acide méthacrylique ne possède pas de carbone asymétrique (pas de relation d'énantiomérie). L'acide méthacrylique possède deux substituants identiques (hydrogènes) sur un des carbones trigonaux de la double liaison C=C (pas de relation de diastéréoisomérie).

Bilan : L'acide méthacrylique ne possède pas de stéréoisomères de configuration.

1.3. La molécule est plane :



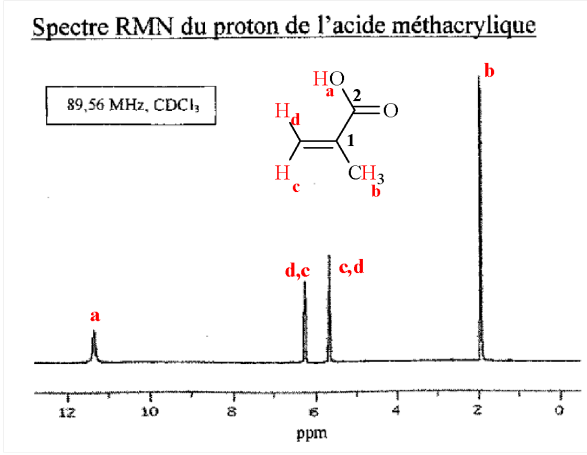
On peut envisager l'écriture de formes mésomères (système conjugué π-σ-π).



La migration des électrons vers l'atome le plus électronégatif montre que dans le cas de la forme mésomère chargée, la liaison C_1-C_2 possède un « speudo » caractère de double liaison. Elle est alors plus courte qu'une simple liaison C-C d'un alcane.

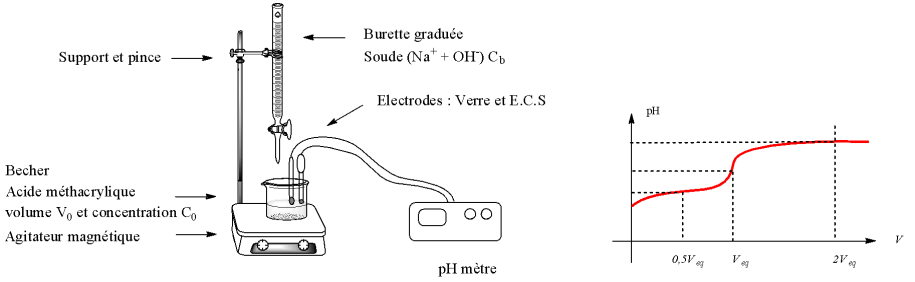
1.4. Spectre RMN.

Il n'est pas demandé de détailler la multiplicité des signaux dans le cas du spectre RMN. Il n'y a pas de difficulté à attribuer les signaux $\mathbf{H_a}$ (9,5-12 ppm) et $\mathbf{H_b}$(1,6-2,5ppm) par la valeur des déplacements chimiques du tableau pour les fonction acide carboxylique et le groupe méthyle. En revanche, les protons $\mathbf{H_d}$ et **Hc** ne peuvent être attribués simplement. *Les effets électroniques du groupe carboxylique sont complexes et non interprétables au niveau d'un étudiant de BCPST*



.

1.5. On réalise un dosage pH métrique de l'acide méthacrylique par de la soude. Les électrodes utilisées sont l'électrode de verre pour la mesure du pH et l'électrode au calomel saturé pour la référence.



1.6.. L'indicateur coloré choisi doit avoir une zone de virage se situant dans la zone de forte augmentation du pH à l'équivalence.

À l'équivalence (V_b=11 mL), la solution ne contient exclusivement que l'ion méthacrylate. Le pH à l'équivalence est celui d'une base faible.

$$RCOO^- + H_2O = RCOOH + OH^- \quad \frac{K_e}{K_a} = 10^{-14+4,7=-9,3}$$

Le tableau d'avancement donne le pH de la solution à l'équivalence.

$$\begin{array}{ccccc} RCOO^- & + H_2O = & RCOOH & + OH^- & \\ C & & \backslash & \backslash & C = \frac{C_b V_E}{V_0 + V_E} = \frac{0,1 \times 11}{20+11} = 3,5.10^{-2}\ mol\,L^{-1} \\ C - x & & x & x & \end{array}$$

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \quad x << C \quad x \approx \sqrt{\frac{CK_e}{K_a}} = \sqrt{3,5.10^{-2} \times 10^{-9,3}} = 4,2.10^{-6}\ mol\,L^{-1}$$

$$[OH^-] = 4,2.10^{-6}\ mol\,L^{-1} << C \qquad \boxed{pH = 8,6}$$

En se référant au tableau proposé, la **phénolphtaléine** doit convenir étant donné que le pH à l'équivalence se trouve sans la zone de virage de l'indicateur.

1.7. L'équation de dosage est :

$$RCOOH + OH^- = RCOO^- + H_2O \quad \frac{K_a}{K_e} = 10^{+14-4,7=+9,3} >> 1$$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en quantité stœchiométrique.

$$C_0 = \frac{C_b V_E}{V_0} = \frac{0,1 \times 11,3}{20} = 5,65.10^{-2}\ mol\,L^{-1}$$

1.8. La solution initiale contient l'acide méthacrylique en concentration C_0. Le pH est celui d'un acide faible.

$$RCOOH + H_2O = RCOO^- + H_3O^+ \quad K_a = 10^{-4,7} << 1$$

Le tableau d'avancement donne le pH de la solution.

$$\begin{array}{ccccc} RCOOH & + H_2O = & RCOO^- & + H_3O^+ & \\ C_0 & & \backslash & \backslash & C_0 = 5,65.10^{-2}\ mol\,L^{-1} \\ C_0 - x & & x & x & \end{array}$$

$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \quad x << C_0 \quad x \approx \sqrt{K_a C_0} = \sqrt{5,65.10^{-2} \times 10^{-4,7}} = 1,0.10^{-3}\ mol\,L^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 1,0.10^{-3}\ mol\,L^{-1} << C_0 \qquad \boxed{pH = 3}$$

$$x = 1,0.10^{-3} << C_0 = 5,65.10^{-2}\ mol\,L^{-1}$$

pH < 6,5, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.

1.9. On réalise un calcul d'incertitude de *type B*. On envisage la propagation des erreurs.

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_b}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

Compte tenu des indications du texte, le concepteur semble attendre une sommation des erreurs dues au positionnement du zéro, à la lecture du volume équivalent et à la précision de la burette :

$$\Delta V_E = \sqrt{(u_{EMT})^2 + (u_{EMT})^2 + (u_{tolérance})^2} = \sqrt{2 \times \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 5.10^{-2}\,mL$$

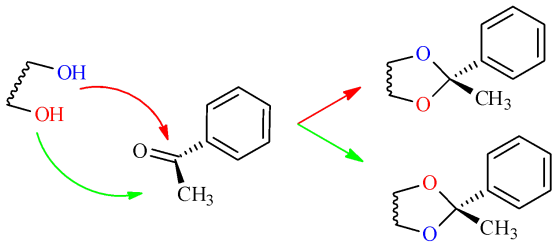
Soit,

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{5,0.10^{-4}}{\sqrt{3} \times 0,1}\right)^2 + \left(\frac{5.10^{-2}}{11,3}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{\sqrt{3} \times 20}\right)^2} = 5.10^{-3}$$

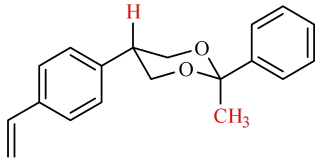
$$\Delta C_0 = 5.10^{-3} \times 5,65.10^{-2} = 3.10^{-4}\ mol\,L^{-1}$$

En tenant compte du facteur d'élargissement : $C_0 = 5,65.10^{-2} \pm 6.10^{-4}\ mol\,L^{-1}$

1.10. On envisage la formation d'un cétal cyclique par addition d'un diol sur un dérivé carbonylé. Le stéréoisomère obtenu dépend de l'attaque du diol par rapport au plan du carbone trigonal de la cétone.



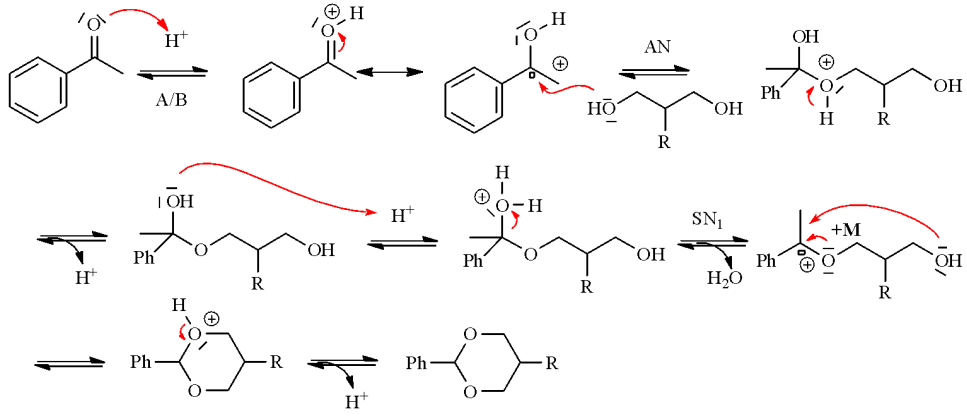
L'autre stéréoisomère de configuration est ici représenté dans sa conformation la plus stable où les « gros » substituants sont en position équatoriale.



La molécule n'est pas chirale étant donné qu'elle possède un plan de symétrie. Par rapport au stéréoisomère proposé dans le **document 1**, l'isomérie est ici une isomérie « cis-trans » cyclanique (diastéréoisomérie).

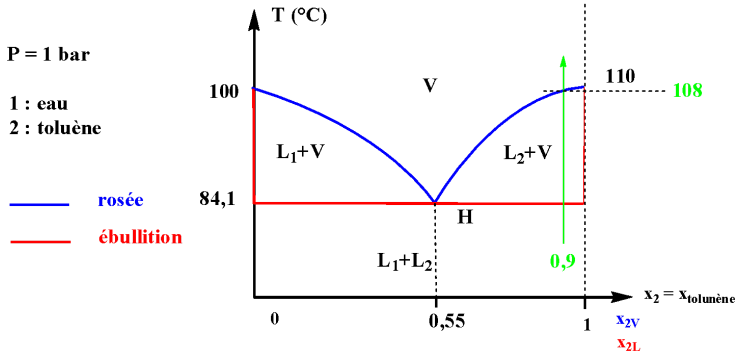
1.11..Il s'agit d'une réaction d'acétalisation. Le mécanisme est réalisé en catalyse acide et comporte une étape d'addition nucléophile ($\mathbf{A_N}$) puis de substitution nucléophile d'ordre 1 ($\mathbf{SN_1}$).

Mécanisme :



Cette réaction est intéressante dans le cadre de la synthèse car elle est renversable (hydrolyse).

1.12. On envisage le diagramme binaire liquide vapeur d'un mélange eau-toluène (miscibilité nulle à l'état liquide).



1.13. Au point hétéroazéeotrope, il y coexistence de trois phases : $\mathbf{L_1}$, $\mathbf{L_2}$ et **V**.

La variance est calculée à partir de la relation : $V = N - R$.

N : nombre de paramètres intensifs facteurs de l'équilibre.

P, T, x_{1V}, x_{2V} $\quad N = 4$

R : Relations entre les paramètres intensifs facteurs de l'équilibre.

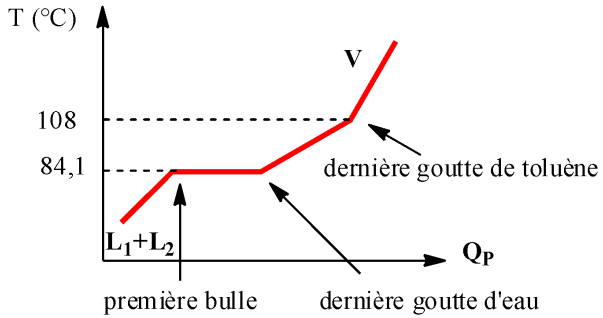
$$\begin{cases} \mu_{1L}(T) = \mu_{1V}(T, P, x_{1V}) \\ \mu_{2L}(T) = \mu_{2V}(T, P, x_{2V}) \quad R = 3 \\ x_{1V} + x_{2V} = 1 \end{cases}$$

V : Variance (nombre de paramètres intensifs indépendants).

$V = N - R = 4 - 3 = 1$

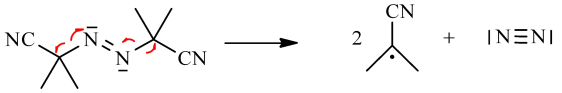
Étant donné que la pression est fixée à P = 1bar, il n'y a plus de degré de liberté. La température est aussi fixée, c'est la température de l'hétéroazéotrope.

1.14. La composition initiale du mélange est $x_{toluène}$ = 0,9. On se reporte approximativement sur le diagramme.



1.15.. On peut envisager le déplacement de l'équilibre de la réaction d'acétalisation par l'utilisation du Dean Stark et du toluène comme solvant d'entrainement. L'intérêt du toluène par rapport aux autres solvants proposés (benzène, cyclohéxane ou héxane) est une température de l'hétéroazéotrope relativement élevée, ce qui permet d'avoir une vitesse de réaction plus importante.

1.16..Rupture homolytique de l'initiateur de radicaux.



1.17. Un acte élémentaire est une équation chimique qui traduit la réalité microscopique des interactions. L'ordre de la réaction de décomposition égal à 1 (acte élémentaire) et se confond avec la molécularité (loi de van't hoff).

$$v = kC_{AIBN} = -\frac{dC_{AIBN}}{dt} \quad soit \quad \boxed{C_{AIBN} = C^0_{AIBN} e^{-kt}}$$

1.18. La réaction est réalisée à 60°C.

$$k = \frac{Ln(2)}{\tau_{1/2}} = \frac{Ln(2)}{22,6 \times 60} = 5,11.10^{-4}\, mn^{-1}$$

$$p(t = 50\ mn) = \frac{C_{AIBN}(t = 50\ mn) - C^0_{AIBN}}{C^0_{AIBN}} = 1 - e^{-5,11.10^{-4} \times 50} = 2,5\,\%$$

La réaction d'amorçage est relativement lente, ce qui explique un temps de réaction important (24h).

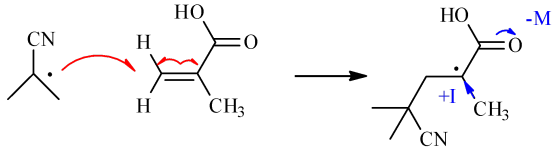
1.19. On utilise la relation d'Arrhénius.

$$\begin{cases} k(T_1) = Ae^{-\frac{E_A}{RT_1}} \\ k(T_2) = Ae^{-\frac{E_A}{RT_2}} \end{cases} \qquad k(T_2) = k(T_1)e^{-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

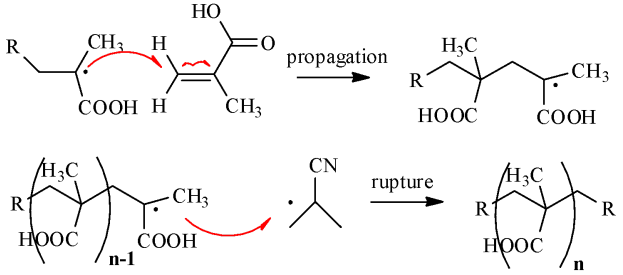
$$\frac{k(20°C)}{k(60°C)} = e^{-\frac{123.10^3}{8,31}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{333}\right)} = 2,3.10^{-3}$$

A 20°C, constante de vitesse de la réaction est divisée par 500 ce qui justifie l'emploi du bain thermostaté à 60°C.

1.20. On envisage l'addition du radical sur l'acide méthacrylique. La réaction de polymérisation est régiosélective, cependant l'information donnée par le texte n'est pas suffisante pour conclure. Le **document 6** donne la structure du polymère de l'acide méthacrylique ce qui lève toute ambiguïté.



L'effet inductif donneur du méthyle l'emporte pour justifier la stabilité du radical. La suite de la réaction de polymérisation permet de construire l'enchainement régulier des motifs.



1.21. Dosage en retour du dinoterbe. Le principe du dosage en retour du dinoterbe est ici justifié par la réduction lente des groupements nitro $-NO_2$ en ammonium et l'oxydation rapide des ions Sn^{2+} en excès par les ions dichromate.

● Réduction de $-NO_2$ par les ions Sn^{2+} en excès.

$$\begin{cases} -NO_2 + 7H^+ + 6e^- = -NH_3^+ + 2H_2O \\ Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+} \end{cases}$$

$$-NO_2 + 3Sn^{2+} + 7H^+ = -NH_3^+ + 3Sn^{4+} + 2H_2O$$

En ce qui concerne le bilan de matière, il faudra prendre garde à compter deux groupes NO_2 par molécule de dinoterbe.

● Titrage de l'excès d'ions Sn^{2+}

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+} \end{cases} \qquad K^0 = 10^{\frac{6}{0,06}(1,33-0,14)=119}$$

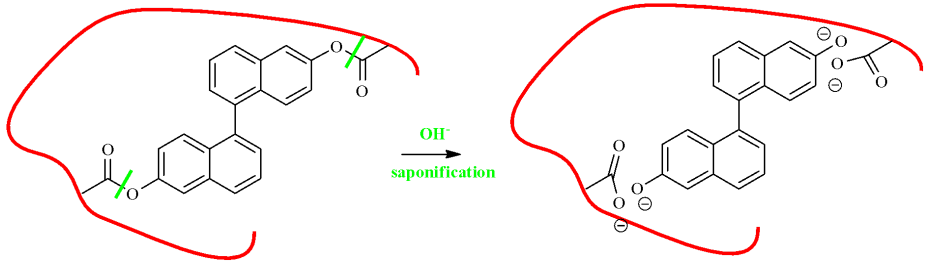
$$Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O$$

La réaction est quantitative ($K_0=10^{119} >> 1$).

En ce qui concerne l'atrazine, l'absence de groupement nitro $-NO_2$ interdit l'utilisation de cette méthode de dosage en retour par l'étain.

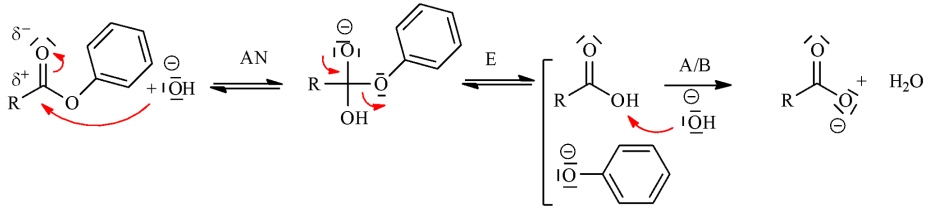
Partie 2 : ***Analyse de documents.***

2.1. L'étape 1 du **document 2** consiste à rompre les liaisons covalentes entre le polymère précurseur et le complexe de de prépolymérisation, sans altérer la structure du polymère précurseur.

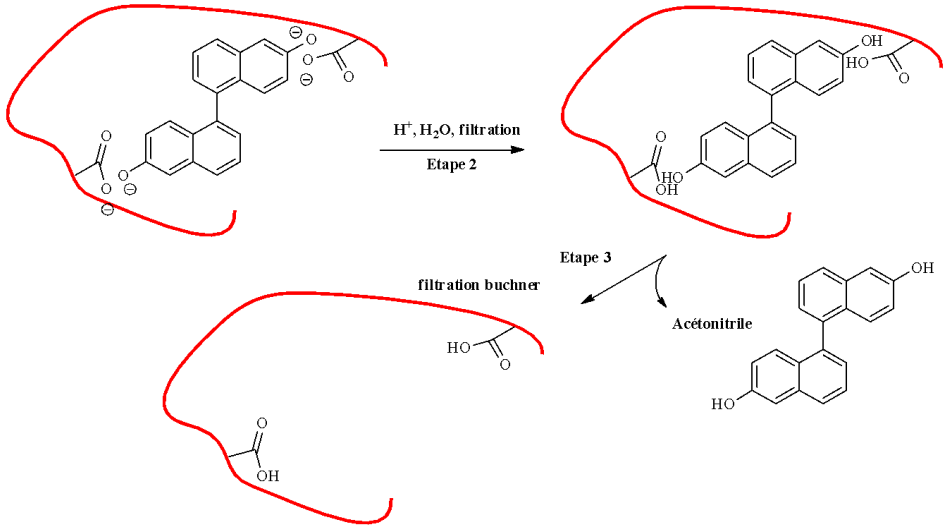


Dans les conditions choisies, l'alcool (dérivé du phénol) est obtenu sous sa forme basique.

2.2.. On réalise une réaction de saponification (**AN+E**).

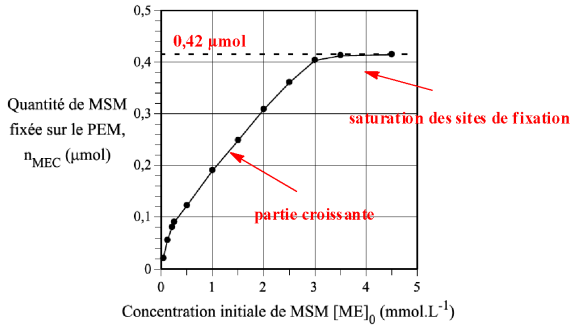


2.3..L'étape 2 est une neutralisation des fonctions carboxylate, phénolate et de la soude en excès. Les molécules non chargées (polymère et molécule empreinte) précipitent. **L'étape 3** est une dissolution dans l'acétonitrile de la molécule empreinte. Le solvant est ici choisi pour sa capacité à solubiliser la molécule empreinte (molécule peu polaire) et ne pas solubiliser le polymère PEM. Une filtration sur buchner permet d'obtenir le polymère.



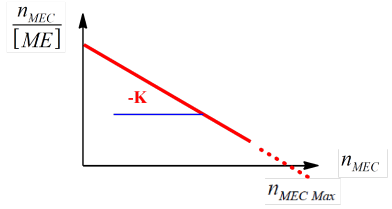
2.4..*Question ouverte pour laquelle les éléments de réponse sont confus.* Les propriétés du PEM proviennent de sa structure tridimensionnelle, obtenue lors de sa formation (polymérisation + empreinte moléculaire). Il est possible que le changement de solvant perturbe les interactions faibles polymère-solvant et ainsi perturbe la structure de l'empreinte ce qui nuirait à l'efficacité générale.

2.5. Le **document 3** propose les résultats d'une expérience de fixation d'une molécule empreinte sur une quantité connue et fixée de polymère PEM. Dans une première partie de la courbe, la quantité de molécules empreintes MSM fixées au PEM augmente pour des concentrations initiales croissantes de MSM. Dans une seconde partie, la courbe fait apparaitre un palier de saturation lorsque tous les sites de fixation sur le PEM sont occupés.



Par lecture graphique on relève une valeur maximale de 0,42 µmol de molécule MSM fixée pour 10 mg de PEM.

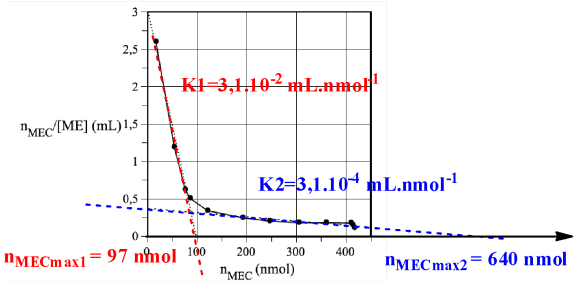
2.6. Modélisation de l'interaction ME/PEM par le modèle de Scatchard (sites de même nature).



$$\frac{\eta_{MEC}}{[ME]} = K\left(n_{MEC\,\max} - n_{MEC}\right)$$

Dans le cas de la **figure 7**, la courbe présentée est décroissante mais n'est pas linéaire. Elle peut néanmoins être modélisée par deux portions de droites. Ce résultat semble contredire l'hypothèse « d'équivalence des sites de fixation » utilisée par le modèle de Scatchard.

2.7. On utilise les deux régressions linéaires réalisées. La pente de la portion de droite donne directement le coefficient **-K**.



On peut ici envisager la présence de deux sites avec des affinités très différentes et caractérisées par les constantes **K1** et **K2**. L'un des sites peut éventuellement correspondre à une interaction spécifique (**K1**) et l'autre à une interaction non spécifique (**K2**).

2.8. La valeur de n_{MECmax} correspond à l'intersection de la droite affine avec l'axe des abscisses.

$$\frac{n_{MEC}}{[ME]} = a \times n_{MEC} + b \qquad \boxed{n_{MEC\,\max} = -\frac{b}{a}}$$

Les deux valeurs calculées sont reportées sur le graphe ci-dessus.
$n_{MECmax1}$ et $n_{MECmax2}$ sont du même ordre de grandeur et encadrent la valeur obtenue à partir de la **figure 6**.

2.9 . Modélisation de l'interaction ME/PEM par le modèle de Freundlich (sites diversifiés).

$$n_{MEC} = a[ME]^m$$

Les coefficients *a* et *m* sont obtenus par régression linéaire :

$$Ln\left(n_{MEC}\right) = Ln(a) + m \times Ln([ME])$$

La résolution à la calculatrice donne (en tenant compte des unités du tableau) :

$$\begin{bmatrix} Ln\left(n_{MEC}\right) = Ln(a) + m \times Ln([ME]) \\ y = \beta + \alpha \times x \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \alpha = m = 0,65 \\ \beta = Ln(a) = 11,1 \\ r = 0,99910 \end{bmatrix}$$

On obtient des points correctement alignés : le modèle de Freundlich est donc adapté.
La valeur de $m = 0,65$ est très différente de 1 ce qui renforce l'hypothèse de sites diversifiés.

2.10 Dans le cas d'un polymère non imprimé PNI, le coefficient $m = 0,72$ et se rapproche de l'unité. La diversité des sites est alors moins grande.

Dans le cas d'un polymère PEM, on doit tenir compte à la fois des sites spécifiques et des sites non spécifiques, ce qui augmente la diversité et justifie une valeur de $m = 0{,}65$ plus faible.

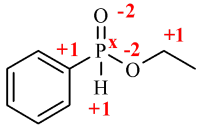
2.11. Le phosphore se trouve dans la troisième ligne de la classification périodique et au-dessous de l'azote.

$$[P] = 1s^2\,2s^2\,2p^6\,\underbrace{3s^2\,3p^3}_{valence}$$

Il y a 5 électrons de valence. Les degrés d'oxydation extrêmes du phosphore sont – III et +V.

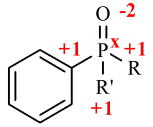
2.12. Degrés d'oxydation de composés phosphorés : $\sum_i n_{ox} = \text{charge}$

Phénylphosphinate d'éthyle



x-2-2+1+1+1 = 0
x = +1

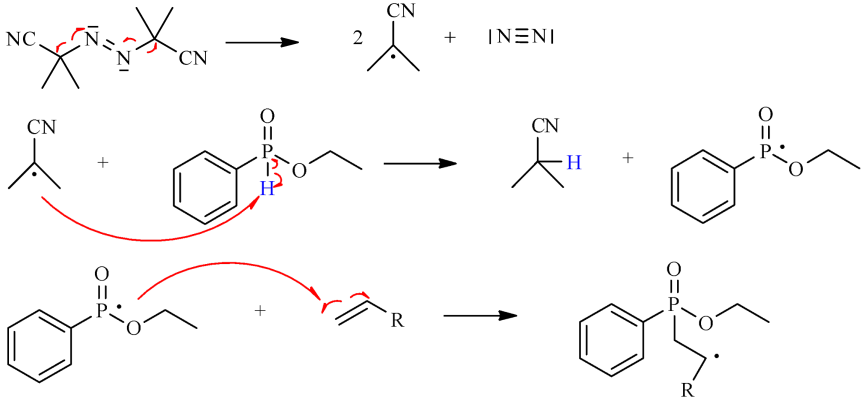
Molécule empreinte

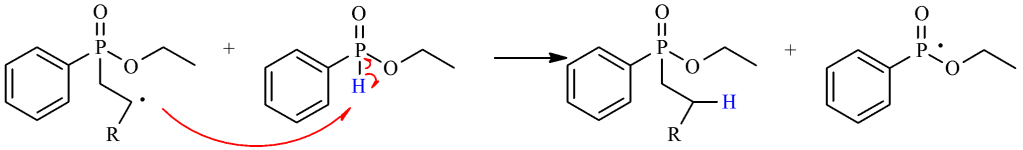


x-2+1+1+1 = 0
x = -1

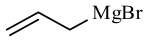
Au cours de la synthèse, il y a eu réduction du phosphore.

2.13.. Mécanisme d'addition radicalaire. On suit les indications du texte.



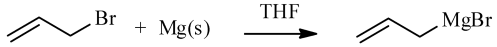


2.14. Le composé est un organométallique. Un organomagnésien par exemple.



B

2.15.. Synthèse d'un organomagnésien.



B

La verrerie est adaptée et parfaitement sèche. Au fond du ballon, on place les cristaux de magnésium recouverts du solvant THF anhydre. On ajoute quelques cristaux de diiode (catalyseur). On verse le dérivé monohalogéné d'alcane (*RBr*) en solution dans le THF, à partir de l'ampoule de coulée isobare. L'ajout est réalisé goutte à goutte pour éviter :

· une augmentation brutale de la température (exothermique).

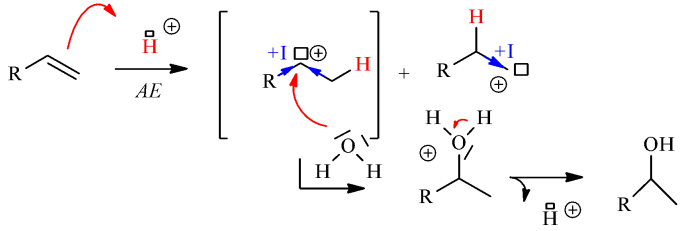
· une réaction parasite en cas d'excès de *RBr* selon la réaction de WURST.

2 *RBr* + *Mg(s)* → *R-R* + Br*MgBr*

On chauffe légèrement à l'aide d'un chauffe ballon et on observe le reflux du solvant dans le réfrigérant.

Le texte évoque **des** réactions parasites : On peut alors citer l'hydrolyse de l'organomagnésien si des traces d'eau sont encore présentes.

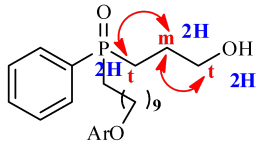
2.16. Hydratation : Addition électrophile disymétrique sur un alcène en catalyse acide.



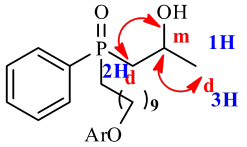
Cette réaction n'est pas utilisée ici car nous n'aurions pas obtenu le bon produit (alcool secondaire).

2.17. On peut utiliser la RMN du proton. Ce qui est intéressant dans le cas de l'hydroboration, c'est de vérifier que l'alcool formé est ici un alcool primaire. On doit, par conséquent retrouver l'enchainement d'hydrogènes couplés scalairement.

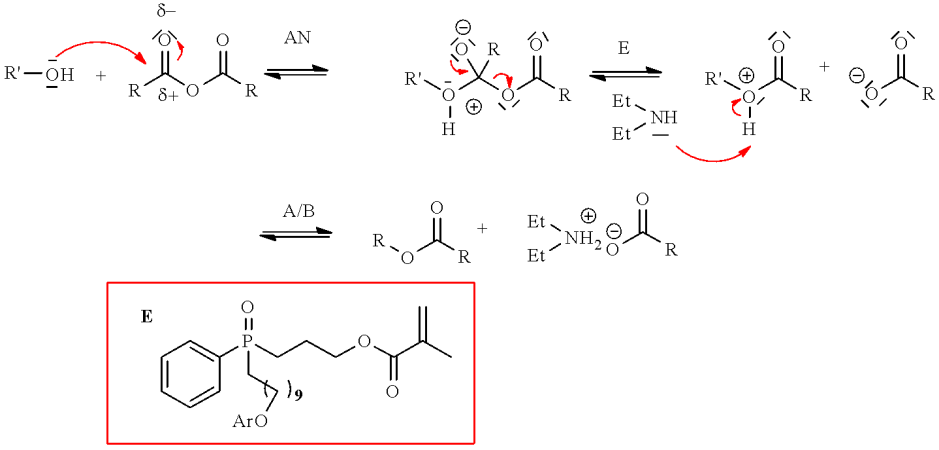
D



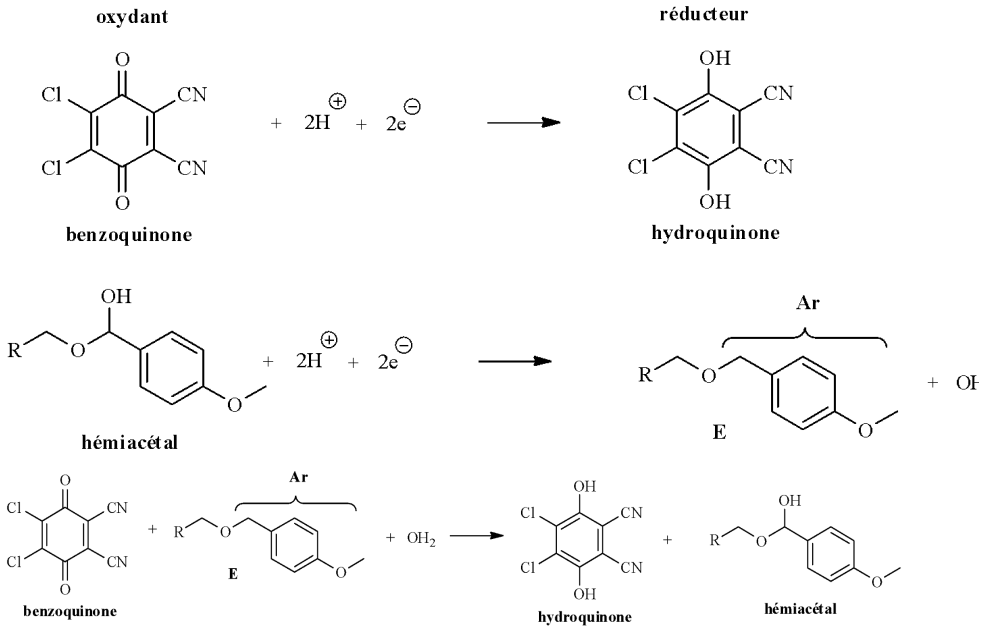
Dans le cas d'un alcool secondaire, le spectre RMN aurait présenté l'enchainement suivant.



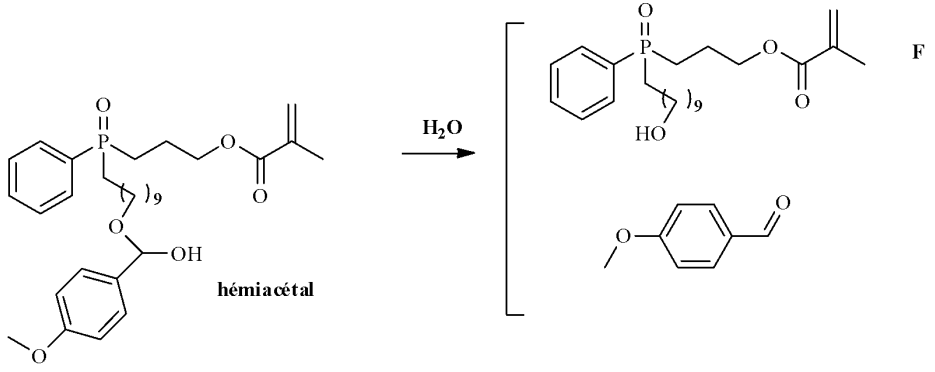
2.18. On retrouve la formation d'un ester par réaction d'un alcool sur un anhydride d'acide. Le mécanisme est une *AN+E*. La diéthylamine est ajoutée ici pour capturer le proton excédentaire.



2.19.. Réaction d'oxydoréduction. On ne s'intéresse qu'à la partie de **E** possédant la fonction etheroxyde.

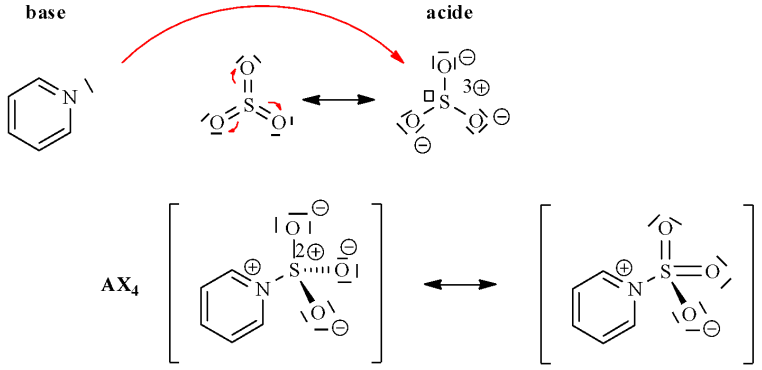


L'hydrolyse de l'hémiacétal donne entre autres le composé **F**.



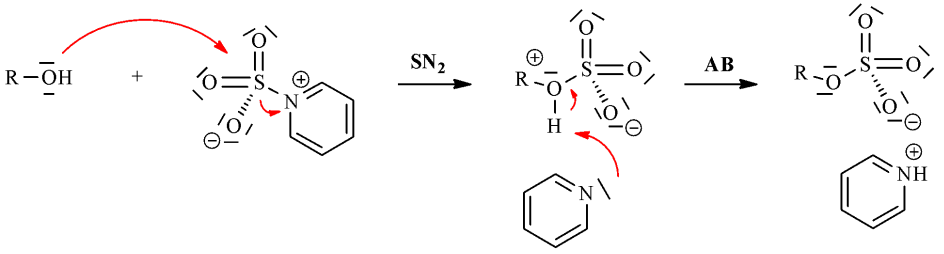
Dans cette synthèse, **Ar** a joué le rôle de groupement protecteur de la fonction alcool primaire de la chaine la plus longue.

2.20.. On envisage une liaison acide-base de Lewis entre la pyridine et le trioxyde de soufre.



On retrouve une géométrie tétragonale de l'adduit.

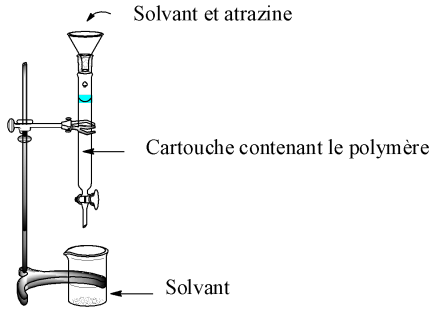
2.21. Étant donné que l'adduit est de géométrie **tétragonale**, on envisage un mécanisme de substitution nucléophile **SN2** : la pyridine joue le rôle de nucléofuge et l'alcool de nucléophile.



*Il ne serait pas raisonnable de sanctionner un étudiant qui, pour cette question, proposerait un mécanisme de type **AN+E.***

Partie 3 : *Approche critique et prospectives.*

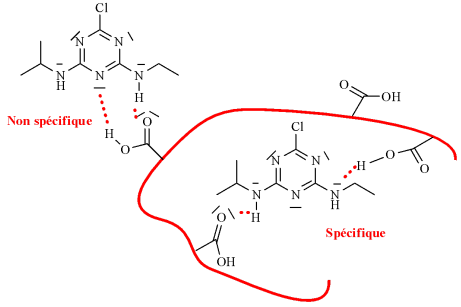
3.1. L'étape de percolation consiste à réaliser des interactions spécifiques et non spécifiques entre le polymère et l'atrazine de manière à mobiliser le polluant au sein du polymère.



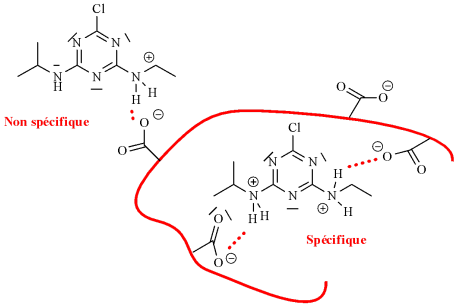
Lors de cette première étape (percolation), les interactions entre le polymère et l'atrazine doivent être plus fortes que celles entre le solvant et l'atrazine, de manière à mobiliser le polluant sur le polymère.

Selon la nature du solvant, l'atrazine et le polymère ne se trouvent pas nécessairement dans le même état d'ionisation.

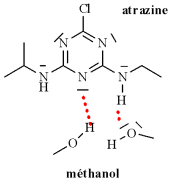
● Solvant organique CH_2Cl_2 aprotique polaire. Dans ces conditions, l'atrazine et le polymère sont sous une forme neutre. Les interactions sont vraisemblablement des liaisons hydrogènes.

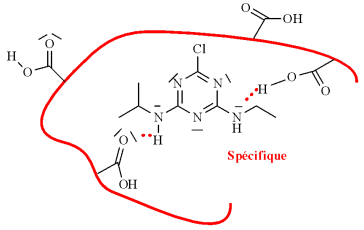


● Solvant eau H_2O protique et polaire. Le texte n'évoque pas le pH du milieu mais on peut imaginer que celui-ci est proche de pH = 7. Les groupements polaires du polymère sont alors sous forme carboxylate et l'atrazine sous forme ammonium. Les interactions (liaisons H) peuvent éventuellement prendre en compte des interactions ioniques, néanmoins, la forte permittivité relative de l'eau en atténue l'intensité.



3.2. L'ajout de méthanol dans le dichlorométhane, permet de renforcer graduellement les interactions entre le solvant et l'atrazine. Ces interactions sont vraisemblablement des liaisons hydrogène (qui étaient inexistantes avec le dichlorométhane) et des liaisons dipôle-dipôle (augmentation du moment dipolaire). L'atrazine est alors mieux solvatée et se détache du polymère. Le faible pourcentage de méthanol, permet l'extraction des molécules d'atrazine externes à la cavité (non spécifique) sans perturber les molécules d'atrazine confinées dans l'empreinte (spécifique). D'ailleurs, dans le cas du polymère PNI, le rendement de capture final est de 0% suggérant une dissociation totale des molécules d'atrazine en interaction non spécifique.





3.3..L'utilisation du méthanol pur lors de l'étape d'élution provoque l'extraction des molécules d'atrazine en interaction forte avec le polymère. Le rendement de capture, en milieu organique est de 95 %. Il est pratiquement égal à 100 %. On peut vraisemblablement envisager une légère perte de molécules d'atrazine en interaction spécifique lors de l'étape de lavage, néanmoins, la sélectivité de la procédure est excellente, étant donné que l'atrazine récupérée par cette méthode correspond aux molécules liées spécifiquement dans la cavité du polymère.

3.4. Dans ces conditions et après percolation par de l'eau, l'atrazine est en interaction non spécifique avec le polymère.

3.5. Il semble, d'après ces documents, que l'atrazine soit en compétition avec les ions positifs pour une fixation efficace dans les cavités du polymère. Compte tenu de la présence d'ions hydrogénocarbonate dans une eau minérale, le pH est ici voisin de 7. Les fonctions acide carboxylique du polymère sont sous forme carboxylate et sont alors en interaction forte avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents. L'atrazine, alors chargée positivement (ammonium), ne peut se substituer à ses ions.

3.6. L'atrazine est un désherbant puissant autrefois utilisée par la SNCF pour l'entretien des voies ferrées. D'une toxicité élevée pour l'organisme, son emploi est désormais interdit. L'extraction de l'atrazine des eaux résiduelles est un enjeu important pour la dépollution des sites contaminés.

3.7. Les études réalisées dans le **document 6** montrent la grande efficacité des polymères PEM dans un protocole d'extraction d'un polluant organique. Cette méthode semble donc prometteuse. Néanmoins le recours à un solvant organique toxique (CH_2Cl_2) semble limiter l'utilisation de ce polymère à grande échelle. De plus, la méthode d'extraction est très sensible à la présence d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, ce qui limite le champ d'application aux eaux résiduelles non chargées en ions.