

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAÏDA



Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie

Mémoire de Master
Spécialité : Chimie
Option : Chimie Inorganique et environnement

Thème:

***Rétention du (cadmium, plomb et le nickel)
par deux résines (p-PG,p-AG) synthétisés***

Présenté par : Kadeche abdelkader
Khalfallah laredj

Soutenu le 04/07/2013

Devant le jury composé de :

Mr Kaid M'hamed	M.C.A	U. Saida	Président
Mr Kebir Taher	M.C.B	U. Saida	Examineur
M ^{me} Zaoui Fatiha	M.C.B	U. Saida	Examinatrice
M ^{me} Miloudi Safia	M.A.A	U.Saida	Rapporteur

Année universitaire : 2012-2013

Dédicace

Je ddédie ce mémoire :

A mes très chers parents et avec beaucoup

**D'amour mes frères et sœurs « karim, Abdelkader, Mohamed,
Othmen, youcef »**

Et tout mes amies,

A mes enseignants,

A tout ceux qui nous avons apportés de l'aide de prés ou de loin.

Laredj

Dédicace

Je ddédie ce mémoire :

A mes très chers parents et avec beaucoup

**D'amour mes frères et sœurs « krimo, youcef, Mohamed, sofiane,
Iness et waffa »**

Et tout mes amies,

A mes enseignants,

A tous ceux qui nous avons apportés de l'aide de près ou de loin.

Abdelkader

Remerciements

On remercie vivement notre encadreur Mme. MILOUDI pour l'honneur qu'elle nous a accordé pour diriger notre projet.

Nos remerciements les plus vifs sont adressés également aux membres du jury en l'occurrence Mr KAID (président de jury), Mme ZAOUÏ (examinatrice) et Mr Kebir (examineur), pour avoir accepté de juger notre travail.

On remercie toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

O.M.S :	Organisation Mondiale de la Santé.
C.E.E :	Communauté Economique Européenne.
p-PG :	poly (phénol-glucose)
p-AG :	poly (o-acide salicylique glucose)
C_i :	Concentration initial du métal
C_{eq} :	Concentration du métal à l'équilibre
meq :	Milli Equivalent
Q_{max} :	Capacité maximum d'adsorption.
K_L :	Constante de la relation de Langmuir
X :	Quantité adsorbée de l'ion métallique étudié
m :	Masse de l'adsorbant.
R² :	Coefficient de régression linéaire
min :	Minute
RMN ¹H :	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ¹³C :	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13
IR :	Infra-rouge
DSC:	Differential Scanning Calorimetry

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Eléments traces coprécipités avec les principaux minéraux secondaires.....	8
Tableau I.2 : Principaux effets des métaux lourds.....	10
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du plomb.....	11
Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	15
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du Nickel.....	18
Tableau I.6 : Concentrations en métaux et métalloïdes.....	21
Tableau I.7 : Normes des métaux lourds.....	22
Tableau I.8 : variation du rapport molaire du formol/ phénol des résines Phénoliques.....	34
Tableau II.1 : les valeurs de pH et de longueur d'onde du chaque métal.....	46
Tableau III.1 : test de solubilité sur le polymère <i>p-PG</i>	47
Tableau III.2 : assignement des bandes en IR de la <i>p-PG</i>	49
Tableau III.3 : Déplacement chimique des protons.....	50
Tableau III.4 : Déplacement chimique des carbones.....	52
Tableau III.5 : influence de la pH sur l'adsorption de <i>p-PG</i>	61
Tableau III.6 : influence de la température sur l'adsorption de <i>p-PG</i>	62
Tableau III.7 : Isotherme de fixation du Cd^{2+} sur la résine <i>p-PG</i>	64
Tableau III.8 : Isotherme de fixation du Pb^{2+} sur la résine <i>p-PG</i>	67
Tableau III.9 : Isotherme de fixation du Ni^{2+} sur la résine <i>p-PG</i>	69
Tableau III.10 : test de solubilité sur le polymère <i>p-AG</i>	71
Tableau III.11 : différentes bandes d'absorption IR de la résine.....	74
Tableau III.12 : Déplacement chimique des protons.....	76
Tableau III.13 : Déplacement chimique des carbones.....	77
Tableau III.14 : influence du pH sur l'adsorption de <i>p-AG</i>	86

Tableau III.15: influence de la température sur l'adsorption de <i>p-AG</i>	86
Tableau III.16 : Isotherme de fixation du Cd^{2+} sur la résine <i>p-AG</i>	87
Tableau III.17 : Isotherme de fixation du Pb^{2+} sur la résine <i>p-AG</i>	89
Tableau III.18 : Isotherme de fixation du Ni^{2+} sur la résine <i>p-AG</i>	91

Listes des figures

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments chimiques.....	6
Figure I. 2 : Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb.....	12
Figure I.3 : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique.....	24
Figure I.4 : les polymères aliphatiques par polycondensation.....	26
Figure I.5.: Mécanisme de la synthèse du novolaque	29
Figure I.6 : la structure chimique du Novolaque.....	30
Figure I.7 : Voies réactionnelles pour la réaction phénol-formaldéhyde.....	31
Figure I.8 : La structure chimique du Résol.....	32
Figure II.1. Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.....	43
Figure II.2 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.....	44
Figure II.3 : appareillage de l'UV/Vis.....	45
Figure II.4 : Structure de Arsenazo III.....	46
Figure III.1 : Spectre IR de la résine <i>p-PG</i>	50
Figure III.2 : spectre RMN ¹ H de la résine <i>p-PG</i>	51
Figure III.3 : spectre RMN ¹³ C de la résine <i>p-PG</i>	53
Figure III.4: thermogramme de la résine <i>p-PG</i>	53
Figure III.5 : Cinétique de fixation du cadmium par la résine <i>p-PG</i>	56
Figure III.6 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine <i>p-PG</i>	58
Figure III.7 : Cinétique de fixation du Nickel sur la résine <i>p-PG</i>	60

Figure III.8 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Cd ²⁺ par la résine <i>p-PG</i>	65
Figure III.9 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption du Cd ²⁺ par la résine <i>p-PG</i>	65
Figure III.10 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Pb ²⁺ par la résine <i>p-PG</i>	67
Figure III.11 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption du Pb ²⁺ par la résine <i>p-PG</i> ...	68
Figure III.12 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Ni ²⁺ par la résine <i>p-PG</i>	69
Figure III.13 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption Ni ²⁺ par la résine <i>p-PG</i>	70
Figure III.14 : variation du PH de la résine en fonction du volume de NaOH.....	72
Figure III.15 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V)$	72
Figure III.16 : Spectre infra-rouge de la résine <i>p- AG</i>	75
Figure III.17 : spectre RMN ¹ H de la résine <i>p-AG</i>	76
Figure III.18 : spectre RMN ¹³ C de la résine <i>p-AG</i>	78
Figure III.19 : thermogramme de la résine <i>p-AG</i>	79
Figure III.20 : Cinétique de fixation du cadmium sur la résine <i>p-AG</i>	81
Figure III.21 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine <i>p-AG</i>	83
Figure III.22 : Cinétique de fixation du Nickel sur la résine <i>p-AG</i>	85
Figure III.23 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Cd ²⁺ par la résine <i>p-AG</i>	88
Figure III.24 : Isotherme de langmuir appliquée à l'adsorption du Cd ²⁺ par la résine <i>p-AG</i>	88
Figure III.25 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Pb ²⁺ par la résine <i>p-AG</i>	90
Figure III.26 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption du Pb ²⁺ par la résine <i>p-AG</i>	90
Figure III.27 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Ni ²⁺ par la résine <i>p-AG</i>	92
Figure II.28 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption du Ni ²⁺ par la résine <i>p-AG</i>	92

Sommaire

Sommaire

Introduction générale

Revue bibliographique

I. Pollutions hydrique.....	1
I.1. Aperçu sur l'eau	1
I.2. Origine et nature de la pollution.....	1
I.3. Classification de la pollution.....	2
a. Pollution toxique	2
b. Pollution particulaire.....	3
c. Pollution thermique	3
d. Pollution microbiologique.....	3
e. Pollution radioactive	4
f. Pollution organique.....	4
g. Pollution par les métaux lourds.....	4
II. Métaux lourds.....	5
II.1. Introduction.....	5
II.2. Définition des métaux lourds.....	5
II.3. Propriétés physico-chimique des métaux lourds	6
II.4. Importances physiologique des métaux	6
II.5. Les métaux dans les systèmes naturels	7
II.5.1. Origines des métaux.....	7
II.5.1.1. Origine naturelle	7
II.5.1.2. Origine anthropique	8
II.6. Impact toxicologique	8
II.6.1. Exposition	8
II.6.2. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique	9

II.6.3. Effets sur la santé	9
II.7. Les principaux métaux lourds utilisés	11
II.7.1.1. Le plomb	11
II.7.1.2. Propriétés physico-chimique	11
II.7.1.3. Oxydation du plomb.....	12
II.7.1.4. Spéciation du plomb.....	12
II.7.1.5. Comportement dans l'eau.....	12
II.7.1.6. Toxicité.....	13
II.7.1.6.1. Devenir dans l'organisme.....	13
II.7.1.6.2. Toxicité aiguë.....	13
II.7.1.6.3. Toxicité chronique.....	13
II.7.1.6.3.1. Effets systémiques.....	13
II.7.1.6.3.2. Effets cancérogènes.....	14
II.7.1.7. Utilisation.....	14
II.7.2.1. Le cadmium.....	15
II.7.2.2. Propriétés physico-chimiques	15
II.7.2.3. Oxydation du cadmium	16
II.7.2.4. Comportement dans l'eau.....	16
II.7.2.5. Toxicité.....	16
II.7.2.5.1. Devenir dans l'organisme.....	16
II.7.2.5.2. Toxicité aiguë.....	17
II.7.2.5.3. Toxicité chronique.....	17
II.7.2.6. Application	18
II.7.3.1. Le nickel.....	18
II.7.3.1.1. Introduction	18
II.7.3.1.2. Propriétés physico-chimiques	18
II.7.3.1.3. Comportement du nickel dans un milieu aquatique	19

II.7.3.1.4. Effets du nickel sur la santé humaine.....	19
II.7.3.1.5. Effet du nickel sur l'environnement.....	20
II.7.3.1.6. Utilisation.....	20
II.8. Normes et réglementation.....	21
III. Chimie des polymères phénoliques.....	23
III.1. Introduction.....	23
III.2. Polycondensation.....	24
III.3. les Techniques de polycondensation.....	26
III.3.1. Polycondensation en masse.....	26
III.3.2. Polycondensation interraciaie.....	27
III.3.3. Polycondensation en émulsion.....	27
III.3.4. Polycondensation en solution.....	27
III.3.5. Polymérisation en phase gazeuse.....	28
III.4. Les phénoplastes.....	28
III.4.1. Resines novolaque.....	28
III.4.2. Résine résol.....	30
IV. Rétention résine-métaux lourds.....	34
IV.1. Procédés de transfert liquide –solide.....	35
IV.1.1. La précipitation.....	35
IV.1.2. Echange d'ions.....	35
IV.1.3. Adsorption.....	36
IV.1.4. Electrolyse.....	36
IV.2. Procédés de transfert membranaire.....	36
IV.2.1. Osmose inverse.....	36
IV.2.2. Electrodialyse.....	36
IV.3. procédés biologiques.....	36
IV.4. Conclusion.....	37

Partie Technique expérimentales

Methodes spectroscopiques

I. Spectroscopie IR.....	38
a. Définition	38
b. Principe	38
c. Les modes de vibration	40
II. Spectroscopie RMN	40
II.1.Principe.....	40
II.2. Méthode interprétation d'un spectre	41
III. Analyse enthalpique différentielle DSC	42
IV. Spectrophotométrie UV/Vis	43
IV.1. principe	44
V. L'arsenazo III.....	46
V.1. Utilisation de l'arsenazo III.....	46

Partie expérimentales

I. synthèse et caractérisation de la résine p-PG.....	47
I.1. Mode opératoire	47
I.2. Taux de Gonflement de la résine	48
I.3.caracterisation par spectroscopie IR	49
I.4.Analyse RMN ¹ H	50
I.5. Analyse RMN ¹³ C	52
I.6. Analyse par DSC	53
II.la rétention des métaux étudié par la résine p-PG.....	55
II.1.Etude cinétique de la complexation	55

II.1.1. cinétique de fixation du cadmium par la résine p-PG	55
II.2. cinétique de fixation du plomb par la résine p-PG	57
II.1.3. cinétique de fixation du nickel par la résine p-PG	59
II.2. Influence de la température et du PH de la solution	61
a. Influence du PH de la solution a T et t constant.....	61
b. Influence de la température a PH et t constant.....	62
II.3. Modèles thermodynamiques	62
II.3.1. Isotherme de fixation du cadmium sur la résine p-PG	64
II.3.2. Isotherme de fixation du plomb sur la résine P-PG	66
II.3.3. Isotherme de fixation du nickel sur la résine p-PG	68
III. Synthèse et caractérisation de la résine p-AG.....	71
III.1. Mode opératoire	71
III.2. Détermination du pKa de la résine.....	71
III.3. Caractérisation par spectroscopie IR	74
III.4. Analyse RMN ¹ H	75
III.5. Analyse RMN ¹³ C	77
III.6. Analyse par DSC.....	79
IV. La rétention des métaux par la résine p-AG	80
IV.1. Etude cinétique de la complexation.....	80
IV.1.1. Cinétique de fixation du cadmium par p-AG	80
IV.1.2. cinétique de fixation du plomb par p-AG	81
IV.1.3. Cinétique de fixation du nickel par p-AG.....	83
IV.2. Influence de la température et du pH.....	85
IV.3. Model thermodynamique.....	87
IV.3.1. Isotherme de fixation du Cd ²⁺	87
IV.3.2. Isotherme de fixation du Pb ²⁺	89
IV.3.3. Isotherme de fixation du Ni ²⁺	90

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement aquatique par les substances toxiques est un des problèmes majeurs auxquels doit faire face la société actuelle. Ces substances entrent dans les sédiments et dans plusieurs cas à se concentrer dans les chaînes alimentaires aquatiques. Cette dégradation de la qualité des ressources a des répercussions sociales et économiques importantes.

La présence des métaux toxiques tels que le plomb, le cadmium, le nickel,... dans les déchets déversés dans la nature notamment dans les rivières menace les espèces aquatiques et végétales.¹

La découverte de chimie macromoléculaire pour dépolluer l'eau comme méthode à partir de la synthèse des polymères contenant différents groupes fonctionnelles, la rétention des métaux lourds par ces résines synthétisés a fait l'objet de plusieurs études.

L'intérêt de notre étude est la fixation du cadmium, le nickel et le plomb sur les résines synthétisés à partir des monomères : «phénol» et «o-acide salicylique- » par une réaction de polycondensation avec le D-glucose (p-PG ; p-AG), Pour cela nos produits sont analysés par méthodes spectroscopiques (IR, RMN, DSC et UV-Vis).

Ce mémoire se compose en trois parties :

Dans la première nous aborderons des rappelles de connaissances de base sur la pollution hydrique, les métaux lourds en particulier le cadmium, le plomb et le nickel, et un aperçu sur les résines phénolique et leurs dérivés et enfin un rappelle sur la rétention : polymère avec métaux lourds.

Dans la deuxième partie nous parlerons sur les techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.

Dans la troisième partie nous décrivons la synthèse et la caractérisation des résines et l'étude de la rétention des métaux par ces dernières.

¹ Encyclopedia of polymer science and engineering (EPSE); 7,2° éd. New York, John Wiley et sons, inc. (1987).

Revue bibliographique

I. Pollution hydrique :

I.1. Aperçu sur l'eau :

Elément majeur en monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. A l'heure actuelle l'utilisation globale de l'eau, en incluant les usages domestiques, industrielles et agricoles représente le chiffre impressionnant de 250 m³ par an et par individu. Et encore les pertes sont énormes de 100m³ pour les pays en voie de développement à 1500m³ pour les Etats Unis. Il est donc certain que le besoin en eau de l'humanité ne cessera de croître.

Ceci implique la nécessité de protéger l'eau, il faut traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limité les rejets (polluants) dans le milieu naturel².

I.2. Origine et nature de la pollution

Polluer l'eau d'une réserve superficielle ou profonde ³, c'est modifier ses caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en y rejetant certaines substances soit à l'état solide (matières en suspension), soit à l'état dissous, susceptibles :

- de perturber, à plus ou moins longue échéance, l'équilibre biologique du milieu en rendant toute vie animale et végétale aléatoire ;
- de rendre l'eau impropre à toute réutilisation ultérieure (production d'eau destinée à la consommation humaine, usage industriel...).

Nous sommes tous des pollueurs... chacun à sa mesure, certes. Les industriels rejettent un bon nombre de substances qui vont polluer nos rivières et nos nappes d'eau, parfois d'une manière d'autant plus pernicieuse que l'on n'en connaît pas les effets à long terme.

² JEROM MONOD, «Mémento technique de l'eau, Ed de la cinquantaine T1 .5, 1996

³ BONTOUX (J.). -« Introduction à l'étude des eaux douces. Eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson». «Technique et documentation Paris et Cebedoc», Éd. Liège ,1983

Revue bibliographique

Il est tout aussi vrai que par nos lavabos, nos éviers, nos salles de bains, par exemple, passe chaque jour une pollution proportionnelle au nombre d'habitants. Elle consiste essentiellement en matières organiques biodégradables, mais aussi en des germes pathogènes (causes d'épidémie) et en des produits chimiques.

Or, si l'on peut espérer arrêter la progression de la pollution industrielle, voir la diminuer dans l'absolu, la pollution domestique augmentera sans doute aussi vite que la population et les concentrations urbaines... à moins que nous ne prenions conscience du danger et consentions à modifier notre comportement, même par des petits gestes (par exemple, éviter l'abus de détergents).

Même l'agriculture, qui est pourtant indiscutablement la gardienne de la nature, est à l'origine de certaines pollutions. C'est le cas des gros élevages de porcs et de bovins notamment, mais surtout des engrais chimiques, des pesticides et autres produits qui protègent les cultures ou facilitent la vie des agriculteurs. Ces produits peuvent polluer les nappes d'eau par infiltration et les rivières par lessivage et ruissellement en période de pluie.

I.3. Classification de la pollution en fonction de sa nocivité et de ses effets sur le milieu naturel :

On peut classer qualitativement la pollution en plusieurs catégories en fonction de sa nature, de sa nocivité et de ses effets.

a. Pollution toxique :⁴

Elle est due, d'une manière générale, aux rejets industriels⁵ qui renferment des produits toxiques d'origine minérale (métaux lourds, cyanures, sulfures, etc.), ou organique (composés phénoliques, hydrocarbures, pesticides, etc.) qui provoquent la mort de tous les êtres vivants (et, en particulier, du poisson) à des concentrations très faibles (< 1 mg/l).

⁴MEINCK (F.), STOOFF (H.) et KOHLSCHUTTER (H.). « Les eaux usées industrielles », Masson Éd. Paris, 1977

b. Pollution particulaire :

Elle est due à des rejets urbains et industriels par des matières en suspension qui provoquent des dépôts et envasements nuisibles à la navigation en favorisant les inondations, endommagent les organismes des poissons par simple action mécanique en colmatant les voies respiratoires, enfin, et surtout, augmentent la turbidité de l'eau, gênant ainsi la pénétration des rayonnements lumineux, c'est-à-dire le phénomène de photosynthèse.

c. Pollution thermique :

Elle résulte des rejets d'eaux à température trop élevée (eau de refroidissement, par exemple) qui influe à la fois sur la solubilité de l'oxygène et sur l'équilibre biologique du milieu, Les poissons les plus résistants meurent à 35 °C.

d. Pollution microbiologique :⁶

Elle provient des eaux urbaines renfermant des germes pathogènes et des virus dangereux pour l'homme et les animaux , La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques⁷. L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins. Les bactéries pathogènes (*Vibrionacea*, *Enterobacteriaceae*, etc...) sont responsables des principales maladies hydriques. Les parasites sont eux aussi la cause de plusieurs autres maladies (hépatite infectieuse, méningite, etc...).

e. Pollution radioactive :

C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouve sa source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ses formes (installations et centrales nucléaires, exploitation de mines d'uranium, traitement des déchets radioactifs...).

⁶ BLOCK (J.-C.) et SCHWARTZBROD (L.). « Analyse virologique des eaux », Technique et documentation, Paris, 1982

⁷ BELHAJ A. « Les épidémies d'origine hydrique dans le monde », Synthèse Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, 2001, pp 1-16.

*f. Pollution organique :*⁸

Elle a pour origine les eaux usées domestiques et industrielles⁹. Une eau polluée par des matières organiques arrive, à la suite de transformations physiques, chimiques et biologiques, à se débarrasser spontanément des éléments nocifs qu'elle contient. C'est le phénomène d'autoépuration qui parvient à préserver le milieu tant que la pollution demeure au-dessous d'un seuil critique. Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une activité textile comme l'Algérie.

g. Pollution par les métaux lourds :

L'utilisation de diverses substances chimiques pour les besoins du développement industriel entraîne dans presque toutes les régions du monde, une dissémination dans le milieu naturel de différents types de résidus toxiques et de sels des métaux lourds.

Déversées généralement en faibles quantités, mais avec les années, plusieurs tonnes de métaux lourds se dispersent dans la nature et s'accumulent progressivement dans toute la chaîne alimentaire et dans les êtres vivants. La particularité de la pollution des eaux ou des aliments par les métaux lourds est son irréversibilité.

Les normes retenues pour ce groupe de substances sont estimées en tenant compte d'une « marge d'incertitude » utilisée dans les études toxicologiques. Les marges sont généralement inférieures aux seuils considérés comme étant acceptables. Ainsi les teneurs en substances chimiques toxiques dans l'eau sont minimales, parfois de l'ordre du millionième de gramme.

Parmi les substances chimiques très toxiques que l'on peut retrouver accidentellement dans l'eau, on distingue : **plomb, cadmium, mercure, cyanure, arsenic, chrome, nickel, antimoine, sélénium.**

⁸ ECKENFELDER (W.W.). « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles ». Caractérisation. Technique d'épuration. Technique et documentation, Paris, 1982.

II. Métaux lourds

II.1. Introduction

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb, il y aurait pas non plus de peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le « jaune de Naples » à base de plomb, le « vermillon de mercure »...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure...

L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser, parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire, car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants¹⁰.

II.2. Définition des « métaux lourds »

Du point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux¹¹.

Du point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm³ et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11)¹².

Ces métaux sont présentés dans la figure ci-après :

¹⁰ Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport n° 2979, Assemblée nationale, rapport n° 261 du Sénat

¹¹ Adriano, D.C. Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 2001.

¹² Di Benedetto M, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1997.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les groupes numérotés de 1 à 18 et les périodes de 1 à 7. Les éléments sont colorés par groupes : 1 (bleu), 2 (orange), 3-10 (rouge), 11-12 (jaune), 13-14 (vert), 15-16 (bleu clair), 17 (bleu foncé), 18 (bleu très foncé). Les lanthanides (57-71) et actinides (89-103) sont placés en dessous du tableau principal.

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments chimiques.

Le terme « métaux lourds » (**heavy metal**), implique une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement¹³.

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements.

II.3. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électron des cations métalliques de charge variable, ces cations métalliques qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables¹⁴.

II.4. Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : **Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se** sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse¹⁵. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Ce pendant,

¹³ Baker, A.J.M. and Walker, P.L. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Heavy metal tolerance in plants - Evolutionary aspects. Shaw, A. (Eds). CRC Press, 155-177, 1989.

¹⁴ Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.

¹⁵ Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.

l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocif pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc... ne sont pas essentiels pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques¹⁶.

II.5. Les métaux dans les systèmes naturels

II.5.1 Origines des métaux

II.5.1.1 Origine naturelle

Un métal est issu le plus souvent d'un minerai et est souvent associé à d'autres métaux ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité similaires. La concentration naturelle d'un métal est liée à la roche mère dont il est extrait (notion de fond géochimique).

La plupart des minerais métallifères sont :

- des oxydes (bauxite : mélange de minéraux d'aluminium gibbsite $Al(OH)_3$, boehmite et diaspore $AlOOH$);
- des sulfures (galène PbS , sphalérite ZnS) ;
- des carbonates (malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, sidérite $FeCO_3$) ;

Quel que soit le minerai, il contient des éléments traces, coprécipités tableau ci dessous On trouve par exemple des gisements de minerais de galène (PbS) accompagné de traces de Ag, Zn, Cu, Cd etc. ou de sphalérite (ZnS) associés aux éléments Cd, Pb, As, Se, Ag, Au...

Tableau I.1 : Eléments traces coprécipités avec les principaux minéraux secondaires de la matière organique¹⁷.

Solide	Eléments traces coprécipité
oxydes de Fe et d'Al	B, P, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As, Se
oxydes de Mn carbonates (Ca)	P, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, As, Se, Pb
illites	P, V, Mn, Fe, Co, Cd
smectites vermiculites matière organique	B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mo, As, Se, Pb B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb Ti, Mn, Fe Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

¹⁶ Mirghffari N., Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France 1998.

¹⁷ Sposito, G. The chemistry of soils (Oxford University Press, Inc.) 1989.

II.5.1.2 Origine anthropique

Dans le cas d'une pollution diffuse, une large surface est concernée, elle peut avoir été causée :

- Dans le cas d'une pollution diffuse, une large surface est concernée, elle peut avoir été causée. La dispersion peut alors aller très loin du lieu originel de production;
- Par l'**agriculture** (engrais phosphatés source de Cd -10/450ppm- ou de Zn -50/450ppm-);
- Par une **source domestique** (transport, boue de stations d'épuration).

Dans les cas d'une pollution plus localisée, comme au niveau de zones de dépôts dans des industries métallurgiques ou chimiques ; les concentrations de métaux sont beaucoup plus élevées et provoquent des effets graves sur l'écosystème local.

II.6. impact toxicologique

II.6.1 exposition¹⁸

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels.

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique.

Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

¹⁸ Ramade, F. Ecotoxicologie. (2ème édition). Masson, Paris.1979.

II.6.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique¹⁹

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton.

Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

II.6.3. Effets sur la santé

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépend également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau I.3)²⁰.

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999²¹. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue²². La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles.

¹⁹ Tarras-Wahlberg, N H; Flachier, A; Lane, S N; Sangfors D. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci Total Environ* ; 278 : 239-61. (2001).

²⁰ El Hraiki, A, Kessabi M, Sabhi, Y, Bernard, P, Buhler, DR. Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. *Rev Med Vet*. 143 : 49-56. (1992).

²¹ Rooney, CP, McLaren, RG and Cresswell, RJ. Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot. *Water Air and Soil*. 116 : 535-48. 1999.

²² Derache, R. Toxicologie et sécurité des aliments. Paris: Tech Doc-Lavoisier,. 159-78. 1989.

Tableau I.2 : Principaux effets des métaux lourds²³

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveau modéré
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

II.7. Les principaux métaux lourds utilisés

II.7.1.1. LE PLOMB

Le plomb est un métal gris terne, ductile, mou et fragile, il se ternit à l'air humide mais est stable vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Il se dissout dans l'eau pour former le cation incolore Pb^{2+} . L'écorce terrestre renferme environ 0,002% de plomb. Les principaux composés minéraux sont les suivants: galène (PbS), cérusite ($PbCO_3$), crocoïse ($PbCrO_4$) et pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$).

²³ Uj, J, Kitamura, S. Mercury in the Adriatic. Mar Pollut Bull ; 2 : 56-8. 1971.

II.7.1.2. Propriétés physico-chimiques

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleu brillant, très mou, très malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air humide, ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau et il est attaqué par l'acide nitrique. Ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion. Les effets sont cumulatifs. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS)²⁴.

Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques du plomb

Nombre atomique	82
Masse atomique	207,21
Densité (g/cm ³)	11,34
Conductivité électrique, 10 ⁶ /Ω cm	0,0481
Point de fusion (°C)	327,4
Point d'ébullition (°C)	1 740
Les énergies d'ionisation (kJ/mol)	
Pb → Pb ⁺ + e ⁻	715.5
Pb → Pb ²⁺ + 2e ⁻	2165.9
rayon ionique (Å) Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺	1.2 0.84
rayon atomique (Å)	1.8

II.7.1.3. Oxydation du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, Cependant l'état d'oxydation le plus courant Pb(II) et Pb(IV)) bien que la première soit majoritaire. Lorsqu'il est lié à un ligand organique, les électrons 6s de Pb(II) le rendent soit hémidirectionnel (la forme de l'orbitale moléculaire 6s bloque la moitié de l'espace) ou holodirectionnel (il n'y a pas de préférence spatiale).

²⁴ Rapport National MEDPOL, Evaluation de la pollution tellurique véhiculée vers la mer Méditerranée marocaine, Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement, avril 2005

La plupart des composés inorganiques du plomb sont peu solubles dans l'eau (PbS , PbCO_3 , PbSO_4)²⁵.

II.7.1.4. Spéciation du plomb

Le plomb a une stéréochimie plus variée. Dans le cas des hydroxy-complexes polynucléaires, il forme plutôt des formes bi, tri ou tétradentées (figure I 2)

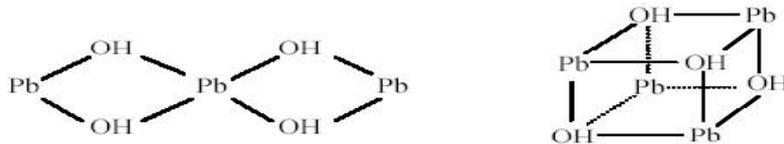


Figure I. 2 : Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb (d'après Stumm et Morgan, 1981)

La formation de ces hydroxy-complexes multidentés est symptomatique de la propension du plomb à former des liaisons multiples. Ce comportement est général.

II.7.1.5 Comportement dans l'eau

Le plomb existe sous trois formes essentielles : le plomb dissous, colloïdale et le plomb particulaire.

Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont les carbonates PbCO_3 ou les chlorures PbCl_2 et PbCl^+ . Il présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente²⁶. De même que pour le mercure, le plomb peut être méthylyé par les bactéries dans les sédiments.

²⁵ Adriano, D. C, Trace Elements in the Terrestrial Environment. . 1986.

²⁶ Cossa D., Elbaz-Poulichet F., Gnassia-Barelli M., Roméo M., Le plomb en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, Edition Ifremer, Plouzané, France. 77p, 1993

II.7.1.6. Toxicité

II.7.1.6.1. Devenir dans l'organisme

Le plomb existe principalement sous forme inorganique. L'ingestion est la voie d'exposition principale du plomb. Le taux d'absorption est compris entre 5 et 10% chez l'adulte, il est de 20% chez l'enfant et de 50% chez l'enfant de moins de 2 ans.

Après absorption, le plomb passe facilement dans l'organisme, après quelques semaines 90% du plomb conservé dans l'organisme est stocké dans les os²⁷ ou dans les dents ou il peut rester des dizaines d'années s'il n'est pas remobilisé (grossesse, lactation, vieillesse) de même certaines pathologies (ostéoporose, fracture) pourraient entraîner une mobilisation intense du plomb osseux.

Le plomb sanguin représente 2% de la quantité présente dans l'organisme. Sa demi-vie biologique chez l'adulte est de 20 à 30 jours. Le plomb qui n'est pas stocké est éliminé par les urines ou les fèces.

La consommation des produits de la mer (poissons frais, crustacés et mollusques) représente 3 à 11% de l'apport en plomb via l'alimentation.

II.7.1.6.2. Toxicité aiguë

Elle se produit par inhalation ou par absorption du Pb dans des situations accidentelles et provoque : troubles digestifs, lésions tubulaires, atteintes hépatiques, atteintes cardio-vasculaires et lésions au niveau du système nerveux central se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort²⁸.

II.7.1.6.3. Toxicité chronique

II.7.1.6.3.1. Effets systémiques

Le plomb est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme, dont une manifestation aiguë est la colique du plomb.

Il modifie le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine, des effets rénaux (insuffisance rénale). Il possède des effets sur le système nerveux central (retard

²⁷ Links J.M., Schwartz B.S., Simon D., Bandyopadhyay K., Stewart W.F., Characterization of toxicokinetics and toxicodynamics with linear systems theory: application to lead-associated cognitive decline. Environ. Health Perspect. 109, 361–368, 2001.

²⁸]Mémoire sur l'Impact de la pollution du Plomb sur l'environnement de Rabat- Salé, El Abidi. A, 1997.

Revue bibliographique

de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire,...) et à long terme sur la fertilité²⁹.

Les effets du plomb sont généralement amplifiés chez le fœtus et l'enfant (anomalies congénitales, déficits neurocomportementaux durables)³⁰.

II.7.1.6.3.2. Effets cancérogènes

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés inorganiques dans la catégorie 2B (potentiellement cancérogènes pour l'homme). Des études montrent des cas de cancer chez les professionnels.

Chez les organismes aquatiques, le plomb se fixe au niveau des os et au niveau des coquilles chez les mollusques, ses formes inorganiques sont moins toxiques que les formes organiques qui provoquent des anomalies dans le développement embryonnaire des bivalves³¹.

II.7.1.7. Utilisation

Pour ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion, pouvoir d'arrêter les rayonnements, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux, réservoirs...

De même, il est utilisé dans le développement des technologies modernes telles que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires, ...etc³²

²⁹ Bisson M., Hulot C., Lacroix G., Lefèvre J.P., Magaud H., Oberson-Geneste D., Morin A., Pépin G. Plomb et ses dérivés, 90 p., 2003

³⁰ Payen P., Evaluation des risques liés à la consommation des produits de la pêche à pied récréative en Basse-Normandie. Mémoire d'ingénieurs du génie sanitaire de l'école nationale de la santé publique, 57p, 2007.

³¹ Lachambre M., Fisson C., La contamination chimique « Quel risque en estuaire de Seine ». Fiche substance: Plomb, 2007, 11p.

³² Rapport de l'OMM, OMS/PNUE, 1995.

II.7.2.1. Le Cadmium

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais en 1817 par STROMEYER au cours d'une inspection de pharmacie de HANOVRE. Il a constaté que certains échantillons d'oxyde de zinc dissous dans un acide donnaient un précipité jaune avec l'oxygène sulfuré, il a isolé le métal de ce sulfure et lui a donné le nom de cadmium³³. Le cadmium est un métal relativement rare; Son minerai naturel est la Greenockite dans lequel le cadmium est à l'état de sulfure³⁴. Les principales sources de cadmium dans l'environnement résultent d'activités telles que l'extraction des métaux non-ferreux : Essentiellement le zinc, le cuivre, et le plomb auquel le cadmium est très souvent associé sous forme de sulfure³⁵. Le cadmium est stable au contact de l'air, car il se recouvre d'une couche d'oxyde.

II.7.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le cadmium est un métal naturel présent à l'état de traces. C'est un métal solide, blanc, flexible, très malléable et très ductile à l'état pur³⁶.

Il se situe dans le groupe IIB de la classification périodique des éléments, entre le zinc et le mercure. Les principales propriétés physico-chimiques du cadmium sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du cadmium

Nombre atomique	48
Masse atomique (g/mole)	112.41
Point d'ébullition (°C)	767
Point de fusion (°C)	320.9
l'énergie d'ionisation [eV]	9
Densité à 300 °K (g/cm ³)	7,31
Rayon : atomique, covalent (°A)	1,71, 1,41

³³ B. Benguella. « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine » thèse magister université de Tlemcen ;1999

³⁴ Haguenoer J. M And Furon D. Toxicologie et Hygiène industrielles. Technique et documentation, 1981.

³⁵ Lenon. G. Biosorption du cadmium par la biomasse Rhizopus arrhizus. Rapport de stage de l'université Joseph Fourier-Grenoble1, France, 1988.

³⁶ Bellam G. et Pérès J.M. Lapollution des mers. Press univercitaires de France, 1974.

II.7.2.3. Oxydation du cadmium

La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle du mercure ou du plomb car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent : Cd^{++} , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre (Cd^0)³⁷.

L'ion Cd^{2+} est susceptible de former des sels dont les plus courants sont le chlorure de cadmium, le sulfate de cadmium, le sulfure de cadmium.

Les principales formes du cadmium présentes en solution sont : Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+ et CdHCO_3^+ en l'absence de ligands organiques³⁸.

II.7.2.4. Comportement dans l'eau

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimique (minérale ou organique).

Un ensemble de variables physicochimiques du milieu (salinité, pH, caractéristique sédimentologique, concentration en chlorure...) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement³⁹.

II.7.2.5. Toxicité

II.7.2.5.1. Devenir dans l'organisme

L'absorption digestive du cadmium est faible (environ 5 à 10%). Après passage de la barrière intestinale, le cadmium se trouve dans le sang ou il est rapidement distribué dans le foie et les reins et dans une moindre mesure dans le pancréas et la rate.

Le cadmium est un toxique cumulatif dont la demi-vie biologique est très longue puisqu'elle a été estimée de 20 à 30 ans chez l'homme. Son excrétion est très lente presque exclusivement par voie urinaire.

³⁷ Conseil supérieur d'hygiène publique en France, ministère du Travail et des Affaires sociales, Direction générale de la santé, Tec Doc, Lavoisier, 1996

³⁸ Sposito G 7KH_FKHPLVWU\ _RI_VRLOV. Oxford Univ. Press, 277 p, 1989.

³⁹ Gonzalez J. L., Chiffolleau J. F., Miramand P., Thouvenin B., Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Programme scientifique Seine Aval, Editions Ifremer, Plouzané, France: 31, 1999.

Revue bibliographique

Les métaux lourds ne sont pas détruits par la chaleur : ainsi, que les coquillages soient cuits ou crus, la quantité de métaux lourds ingérée par les consommateurs est la même⁴⁰.

II.7.2.5.2 Toxicité aiguë

Les effets aigus n'apparaissent qu'après ingestion d'au moins 10mg de cadmium. Les symptômes observés sont des gastro-entérites avec des vomissements, des diarrhées, des myalgies et des crampes épigastriques.

II.7.2.5.3. Toxicité chronique

II.7.2.5.3.1. Effets systémiques

Les effets toxiques du cadmium sont nombreux, mais les principales atteintes de l'organisme suite à une exposition prolongée au cadmium sont, chez l'animal comme chez l'homme des atteintes de la fonction rénale. Après 60 à 75 jours d'exposition à 50 mg/kg, il se produit une dégénérescence des cellules des tubules proximaux se traduisant par une perte anormale de protéines de faible poids moléculaire dans les urines (protéinurie).

L'endémie **Itai-Itai** illustre bien la contamination de l'homme par ce métal, en effet cette maladie est apparue en 1950 au Japon et se traduisait par une atteinte rénale très importante associée avec une ostéoporose (démminéralisation et fragilisation des os) et des symptômes d'ostéomalacie (démminéralisation et déformation des os). Son nom provient des cris poussés par les malades riziculteurs (âgés de 40 à 60 ans), du bassin de la rivière Jintsu au Japon, intoxiqués par l'eau de boisson et la consommation de riz contaminés par les rejets d'une usine de métaux non ferreux.

II.7.2.5.3.2. Effets cancérogènes

Le cadmium est aussi considéré comme un agent tératogène et cancérogène⁴¹ a été classé dans la catégorie « cancérogène pour l'homme » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), mais cette classification a été basée sur l'exposition par inhalation.

⁴⁰ Ricoux C., Gasztowtt B., Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de forts consommateurs de produits de la pêche de rivières contaminées par des toxiques de l'environnement. In VS, 124p, 2005.

⁴¹ JWaalkes M.P., Cadmium carcinogenesis in review. J. Inorg.Biochem. 79, 241–244,2000.

II.7.2.6. Application

Le cadmium métallique est utilisé comme anticorrosif pour le fer et comme alliage dans l'industrie automobile. Ses dérivés sont utilisés comme pigments (surtout sulfure de Cd), comme stabilisants pour les plastiques, dans la fabrication de batteries alcalines, de fongicides, d'accumulateurs Ni-Cd et de photopiles pour réacteurs nucléaires⁴².

II.7.3.1. Le nickel

II.7.3.1.1. Introduction

L'utilisation du nickel est antique, il est découvert dès 1751 par un chimiste suédois Alex Fredrik Cronstedt. Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie dont le territoire possède lui seul 30% des réserves mondiales⁴³.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) pour aboutir de nos jours à une part de marché égale pour ces deux types de traitements⁴⁴.

II.7.3.1.2. Propriétés physico-chimiques :

Les principales propriétés physico-chimiques du nickel sont résumées sur le tableau ci-dessous :

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du Nickel

Masse atomique	58,6934 uma
Rayon atomique	1,62 Å ⁰
Point de fusion	1455 °C
Nombre d'oxydation	II+ III+
Electronégativité	1,8
Potentiel(s) d'ionisation	7,64 ; 18,17 ; 35,19 eV
Masse volumique	8,90 g/cm ³
Structure cristalline	Cubique a faces centrées

⁴² L. Bibliane Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1, France, 1990.

⁴³ L'état du monde, annuaire économique géopolitique mondial, 2005

⁴⁴ Guillaume Berionni, Vincent Blairon, Guillaume Hainault, Sylvain Humbert Michel Moufarege le nickel
COMMANDITAIRE : DOMINIQUE BOUY DEBEC ANNEE 2005-2006 P1

II.7.3.1.3. Comportement du nickel dans un milieu aquatique

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni^{2+} . La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH.

Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il n'existe pas de composés de Ni qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique⁴⁵.

II.7.3.1.4. Effets du nickel sur la santé humaine

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. Selon le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer).

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par des accessoires vestimentaires. Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes

En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut avoir les conséquences suivantes⁴⁶:

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- Embolies pulmonaires.
- Echec respiratoire.
- Echec de naissance.
- Asthme et bronchite chronique.
- Problèmes cardiaques.

En revanche, certains composés organiques sont extrêmement toxiques (nickel tétracarbonyle) et possèdent un fort potentiel allergène et mutagène. Le nickel tétracarbonyle est employé dans la fabrication de poudre de nickel de haute pureté et comme catalyseur en synthèse organique. Son inhalation peut provoquer

⁴⁵ Zaroogian G.E. and Johnson M. Nickel uptake and loss in the bivalves *Crassostrea virginica* and *Mytilus edulis*. *Arch Environ contam Toxicol*, 13, 411-418 1984 .

⁴⁶ Thyssen JP, Linneberg A, Menné T, Johansen JD "L'épidémiologie de l'allergie de contact dans la population-prédominance générale et les résultats principaux". *Dermatite de contact* 57 (5): 287-99. doi:10.1111/j.1600-0536.2007.01220.x. PMID 17937743 ,2007.

des maux de tête, vomissements, insomnies voire même des tachycardies⁴⁷. Il est cependant difficile de séparer l'action du nickel et celle d'éléments associés comme l'arsenic et le chrome⁴⁸.

II.7.3.1.5. Effets du nickel sur l'environnement

Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées.

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines. Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux en dépassant les quantités maximales. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.

II.7.3.1.6. Utilisations

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables. Les sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie. Le nickel est utilisé en bijouterie avec de l'or afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique⁴⁹.

Utilisations du nickel dans le secteur de l'énergie :

- Plusieurs composantes des éoliennes modernes sont fabriquées à partir de fonte, additionnée de nickel.
- Les conduites, vannes et cuves utilisées d'un bout à l'autre du circuit d'une centrale d'énergie solaire sont en acier inoxydable au nickel.

⁴⁷ PICHARD A. (coord.), Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 64 pp 2005

⁴⁸ RODIER J, L'analyse de l'eau – eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, Paris, Dunod, 1394p 1996,

⁴⁹ Zarogian G.E. and Johnson M. Nickel uptake and loss in the bivalves *Crassostrea virginica* and *Mytilus edulis*. Arch Environ contam Toxicol, 13, 411-418, 1984.

Revue bibliographique

- De nombreux composants en acier inoxydable au nickel et en alliages de nickel sont retrouvés dans les centrales nucléaires pour leur solidité et leur résistance à la corrosion.
- Le nickel est la clé du développement des piles à combustible à oxyde solide, une technologie à développer pour produire de l'électricité en grandes quantités.

II.8. Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier.

Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices (I.6, I.7)

Tableau I.6 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS)⁵⁰

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 µg/l	10 µg/l
Cd	5,0 µg/l	3,0 µg/l
Cr	50 µg/l	50 µg/l (chrome total)
Cu	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Hg	1,0 µg/l (mercure total)	1,0 µg/l (mercure total)
Ni	20 µg/l	20 µg/l
Pb	10 µg/l	10 µg/l
Se	10 µg/l	10 µg/l

⁵⁰ Bourgois J. Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9. 2000.

Revue bibliographique

Tableau I.7 : Normes des métaux lourds⁵¹

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels
Mercure	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr VI)
Arsenic	50 µg/l	-

Conclusion

Il est aujourd'hui clair que la pollution par les métaux lourds, dans les pays développés et en voie de développement, est un problème majeur pour le XXIème siècle⁵².

Ces métaux, utilisés encore dans de nombreuses applications, ont des impacts souvent très néfastes sur l'environnement et la santé des populations.

En absence de donnée exhaustive concernant les flux des métaux émis par les différentes activités, on ne dispose pas actuellement d'un plan détaillé pour la réduction des impacts de ces substances. Il est nécessaire d'établir un inventaire des émissions et un registre des rejets et des transferts de polluants afin d'élaborer une stratégie et un plan d'action intégrés visant à prévenir et à réduire les rejets de métaux lourds.

⁵¹ WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets, 2004.

⁵² N. Mamère et J.-F. Narbonne, Ed. Rams « Toxiques : de l'affaire de la dioxine à la vache folle », p. 177-180 : les métaux lourds, Ed. Rams

III. Chimie des polymères phénoliques :

III.1. Introduction :

Les résines phénoliques comprennent une grande famille d'oligomères et les polymères, qui sont des produits différents de phénols ayant réagi avec du formaldéhyde. Ils sont polyvalents matériaux synthétiques avec une large gamme d'applications commerciales. Contre-plaqué adhésifs représentent près de la moitié de toutes les applications phénoliques tandis que le bois de liaison et les matériaux d'isolation font aussi une portion importante⁵³ D'autres utilisations pour les composés phénolique les revêtements, les adhésifs, les liants pour abrasifs, de l'automobile et électrique composants, packaging électronique, et les matrices pour les composites.

Les résines phénoliques ont été découvertes par Baeyer en 1872 grâce à une réaction de phénols et de l'acétaldéhyde (catalyse acide). Kleeberg trouvé en 1891 que des produits résineuse pourrait également être formé par réaction du phénol avec le formaldéhyde. Mais Baekeland qui a accordé des brevets en 1909 décrivant à la fois le résol catalysée par une base et en présence de catalyse acide des produits novolaques (connu sous le nom de bakélite résines)⁵⁴.

Les Oligomères phénoliques sont préparées en faisant réagir des phénols ou phénol substitué par formaldéhyde ou d'autres aldéhydes. Selon les conditions de la réaction (par exemple, le pH) et le rapport du phénol au formaldéhyde, deux types de résines phénoliques sont obtenues. Novolaques sont dérivés d'un excès de phénol dans des conditions neutres à acides, tandis que les réactions dans des conditions de base en utilisant un excès de formaldéhyde résultat donne le résol⁵⁰.

⁵³ Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, 1994.

⁵⁴ A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins—Chemistry, Applications and Performance, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

Ces copolymères peuvent être synthétisés par condensation d'un mélange de phénol ou d'acide hydroxybenzoïque et le formaldéhyde.

Les résines chélatantes sont principalement préparées par deux méthodes :

-Incorporation du groupement fonctionnel dans la matrice de polymère.

-polymérisation ou copolymérisation de monomère porteur de groupement fonctionnel

Takamasa Nonaka⁵⁵ a préparé une résine dérivée de la résine phénolique par la deuxième méthode (figure III.1).

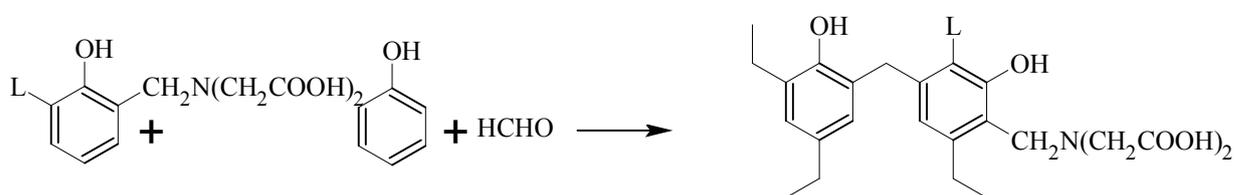


Figure I.3 : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique

III.2. Polycondensation :

Les réactions de polycondensation consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles par les réactions habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification etc. La réaction s'effectue avec élimination d'un constituant qui, le plus souvent, est de l'eau, mais qui peut être un hydracide, de l'ammoniac ou tout autre corps.

Les réactions de polycondensation diffèrent des réactions de polymérisation en ce qu'elles ne nécessitent pas de réaction d'amorçage. Elles se produisent soit par chauffage, soit sous l'action des catalyseurs employés pour les réactions analogues entre molécules monofonctionnelles. Elles correspondent à une suite de réactions soit entre une chaîne en croissance et une petite molécule, soit entre deux chaînes en croissance.

⁵⁵ -L. Bibiane Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1, France, 1990.

Revue bibliographique

Une autre distinction entre les réactions de polycondensation et les réactions de polymérisation réside dans la composition centésimale du polymère. Pour les réactions de polymérisation, si l'on ne tient pas compte des groupements terminaux des macromolécules, dont l'influence est négligeable lorsque le degré de polymérisation est suffisamment grand, la composition centésimale du polymère est la même que celle du monomère. Par contre, les réactions de polycondensation s'effectuant avec élimination d'un composé chimique, la composition centésimale du polymère diffère de celles des monomères⁵⁶.

La polycondensation méthode de synthèse de polymères est l'un des moyens les plus répandus de la fabrication de produits de haut poids moléculaire.

Les potentialités suffisantes de cette méthode réside tant dans la variété impressionnante de monomères utilisés et le large éventail de réactions chimiques conduisant à la formation de macromolécules. Compte tenu de la plus haute importance pratique de polycondensation il a été largement étudié dans une foule de travaux expérimentaux⁵⁷

Certaines des premiers utiles matériaux polymères, les résines bakélite formé de la condensation de phénol et de formaldéhyde, sont des exemples de l'étape de croissance processus⁵⁸.

Cependant, il n'était pas jusqu'à ce que le travail de pionnier de Carothers et son groupe de DuPont que les principes fondamentaux de la condensation (étape de croissance) ait été élucidées et les processus spécifiques étape de croissance des structures ont été intentionnellement synthétisés^{59,60}

Bien qu'il soit généralement admis que le travail Carothers a été limité à des polyesters aliphatiques, qui ne possèdent pas les points de fusion élevés et d'autres propriétés pour une application commerciale, le présent document d'origine ne décrit polyesters amorphes en utilisant le diacide aromatique, l'acide phtalique, et éthylène glycol comme diol.

⁵⁶ R.E. MAIZELI, J. Wiley Ed. Chemical Information- A practical guide 2nd. Y. Wolman, J. Wiley Ed.

⁵⁷ V.V. Korshak, T.M. Frunze; Synthetic heterochain polyamides Nauka, Moscow, 1962.

⁵⁸ L.H. Beakland, U.S. Patent. 942, 699, 1907; L. H. Beakland, Ind. Eng. Chem., 1, 149, 1909

⁵⁹ W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 51, 2548, 1929.

⁶⁰ W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 51, 2560, 1929.

Les polyesters, les polycarbonates, les polyamides, les polyuréthanes et peut être produit à partir de monomères aliphatiques avec des groupes fonctionnels appropriés (Figure I.2)⁶¹. Dans ces polymères aliphatiques, la concentration des groupes de liaison (ester, carbonate, amide, uréthane ou) dans le squelette grande influence sur les propriétés physiques.

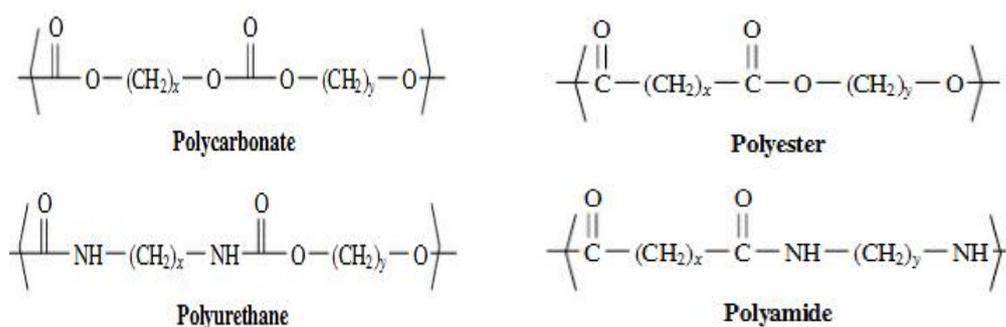


Figure I.4 : les polymères aliphatiques par polycondensation.

III.3. Les techniques de polycondensation :

Les polycondensations sont réalisées en milieu fondu en masse, en solution, en suspension ou à l'aide de techniques interfaciales. Mais la plus employée c'est la polycondensation en masse.

III.3.1. Polycondensation en masse :

La plupart des polycondensations industrielles sont réalisées en milieu fondu entre 120 et 280 °C ou même à température supérieure en atmosphère inerte à condition toutefois que les monomères et le polymère soient thermiquement stables. Il peut y avoir éventuellement addition de faibles quantités de diluant.

Il est important de souligner que, dans une polycondensation :

- ❖ la viscosité du milieu réactionnel n'est élevée que dans les dernières étapes de la réaction ;
- ❖ l'élévation de température, due à la chaleur de réaction, est en général modérée car la majeure partie de cette chaleur est dégagée dans les premiers

⁶¹ Roger & Long ,structure-property relationships in step-growth polymers ; p 5

stades de la réaction quand le milieu reste suffisamment fluide pour l'éliminer⁶².

III.3.2. Polycondensation interraciaie :

La polycondensation interraciaieer met généralement en jeu des systèmes bi phasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et d'une phase organique qui dissolvants sélectivement les deux monomères sont très réactifs et la réaction de Schotten-Baumann de synthèse des polyamides aromatiques.

Pour augmenter la réactivité de certains monomères et les rendre moins solubles dans l'eau, on procède parfois à une modification des groupes fonctionnels. Cette méthode de synthèse est employée pour la préparation de polyamides aromatiques.

On obtient des produits de masse moléculaire élevée mais de distribution moléculaire très large⁶³.

III.3.3. Polycondensation en émulsion :

Un polyvalent non-aqueux procédé de polycondensation en émulsion pour la fabrication de nanoparticules doux polyester est présenté. Nanoparticules sphériques avec des diamètres inférieurs à 60 nm sont préparées dans les systèmes d'émulsion non-aqueux. Ces émulsions composé dans un cas de DMF dispersé dans du n-hexane et en une seconde avec de l'acétonitrile dispersée dans une phase continue cyclohexane. La stabilisation de ces systèmes a été réalisée en utilisant un copolymère bloc de polyisoprène polyméthacrylate de méthyle. La pertinence de ces émulsions aprotiques de synthèse de nanoparticules de polyester par polycondensation en émulsion ayant des masses moléculaires allant jusqu'à 22 000 g / mol est démontrée⁶⁴.

III.3.4. Polycondensation en solution :

Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est plus limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (Tg et Tm) élevée. Nous allons, à titre d'exemple, donner quelques informations sur la synthèse des polyamides aromatiques. Le pouvoir solvant de ces

⁶² J. R. Whinfield and J. T. Dickson, British Patent 578,079, June 14, 1946

⁶³] J. R. Whinfield and J. T. Dickson, British Patent 578,079, June 14, 1946.

⁶⁴ Ernest Maréchal : Plastochimie et analyse physico-chimique ; 1998.

composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels mi-moléculaire comprise entre 100 et 4000 qui est pulvérisé et polycondensé, à l'état solide sur lit fluidisé par exemple⁶⁵.

III.3.5. polymérisation en phase gazeuse

La polymérisation en phase gazeuse peut s'effectuer dans un simple tube, long de plusieurs centaines de mètres, quand le monomère et le catalyseur sont eux-mêmes gazeux dans les conditions de la réaction (par exemple, le polyéthylène basse densité avec des traces d'oxygène comme initiateur). Si le catalyseur est solide, on procède en lit fluidisé, c'est-à-dire que ce catalyseur, supporté par une plaque poreuse, est soulevé par le passage du monomère gazeux (par exemple, le polyéthylène basse densité linéaire [PEBDL] initié par un catalyseur Ziegler à base de chrome). La séparation du polymère ne pose pas de difficulté.

III.4. Les phénoplastes

On désigne sous le nom général de phénoplastes les produits de polycondensation des phénols et des aldéhydes dont les plus courantes sont des polymères obtenus à partir du formaldéhyde et du phénol ordinaire (résines formophénoliques) qui ont été préparés industriellement, dès 1909, par Baekeland sous le nom de Bakélites.

a-Résines formophénoliques

Ces résines sont obtenues par condensation du phénol avec le formaldéhyde en milieu acide ou alcalin. La fixation a lieu en ortho et en para de la fonction phénolique et conduit, à des composés macromoléculaires à réseau tridimensionnel.

III.4.1. Résines novolaque :

Les précurseurs les plus courants pour la préparation des oligomères et des résines novolaques, les sources sont le phénol formaldéhyde, et, dans une moindre mesure, crésols. Trois réactivités de substitution aromatique électrophile sont disponibles sur le phénol qui donnent lieu à trois types de liens entre les cycles aromatiques,

⁶⁵ J.Pierre, Mercier, E, Maréchal : Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, PP 33

c'est-à-dire ortho-ortho, ortho-para, et para-para. La complexité de l'isomère conduit à des amorphes matériels. Pour une chaîne de novolaque avec 10 groupes phénol, 13,203 isomères⁶⁶, ce qui rend la séparation de composés phénoliques purs à partir du novolaques presque impossible.

Novolaques sont préparés avec un excès de formaldéhyde par rapport au phénol dans des conditions acides. (Figure I.5)

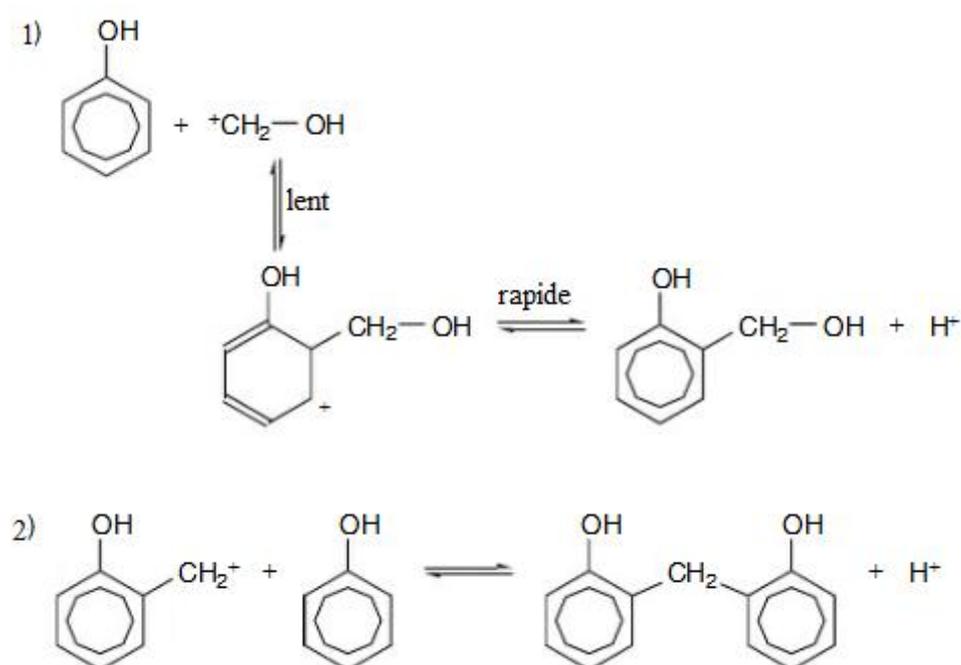


Figure I.5.: Mécanisme de la synthèse du novolaque par substitution aromatique électrophile.

La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est exothermique. Par conséquent, la température doit être contrôlée pour éviter l'accumulation de chaleur, en particulier pendant les premiers stades de la réaction⁶⁷.

⁶⁶ A. Knop and W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, New York, 1979.

⁶⁷ J. S. R. Sandler and W. Karo, Polymer Synthesis, 2nd ed., Vol. 2, Academic Boston, 1992

Revue bibliographique

a)-Avec un catalyseur acide, les premiers termes de la condensation sont des dihydroxydiphénylméthane. La réaction se poursuit en donnant des macromolécules linéaires de masse moléculaire peu élevée, de l'ordre de 500 à 1000. Ces polymères sont solubles dans l'alcool et sont employés comme succédanés de la gomme laque dans l'industrie des vernis (novolaques).

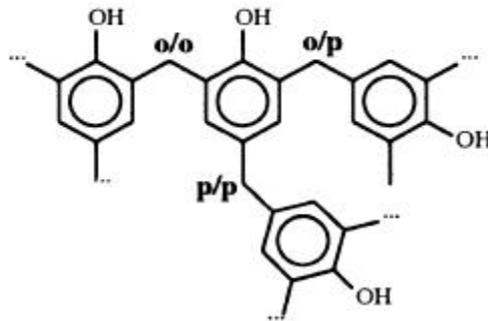


Figure I.6 : la structure chimique du Novolaque

III.4.2. Résine résol :

Résol sont préparés dans des conditions alcalines en utilisant un excès de formaldéhyde par rapport au phénol (1: 1 à 3: 1) à des températures typiques de 60-80°C.

Les catalyseurs basiques couramment utilisés sont NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Ba(OH)₂, NH₃, RNH₂ et R₂NH₄.

Réaction du phénol avec le formaldéhyde en position ortho ou la position para à former le monohydroxyméthyl phénols substitués, qui en outre réagissent avec

le formaldéhyde pour former di et trihydroxyméthyl phénols substitués ⁶⁸

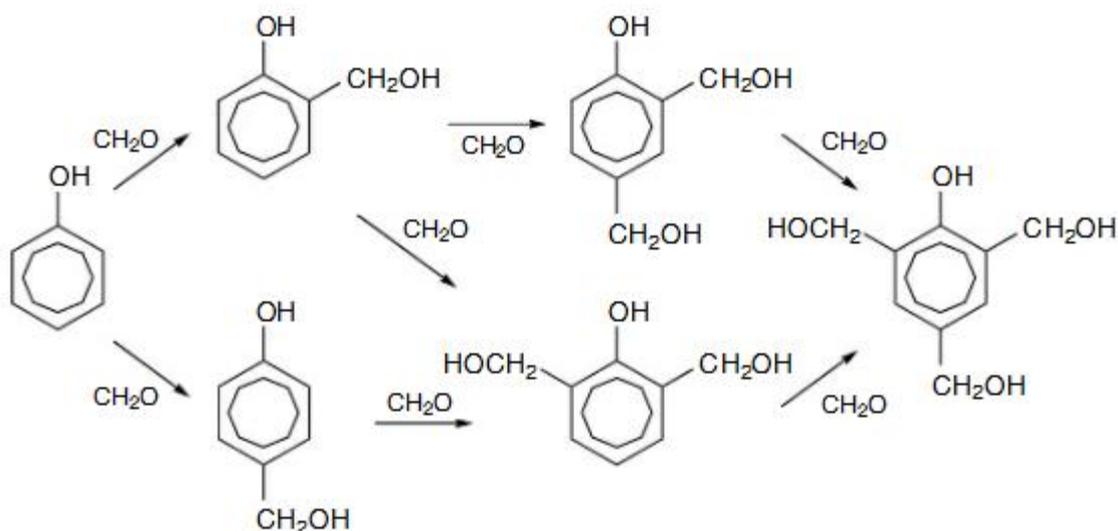


Figure I.7 : Voies réactionnelles pour la réaction phénol-formaldéhyde dans des conditions alcalines.

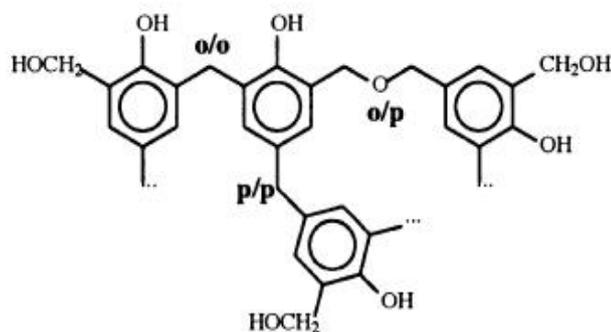


Figure I.8 : La structure chimique du Résol

La polycondensation conduit finalement à un réseau macromoléculaire tridimensionnel infusible et insoluble (stade résite).

Il semble que la structure des résines phénoliques soit en réalité beaucoup plus complexe et que les noyaux aromatiques ne soient pas liés uniquement par des ponts méthyléniques.

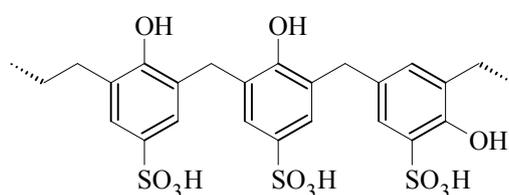
La condensation du phénol et du formaldéhyde peut être réalisée par voie sèche ou aqueuse, Dans le procédé à sec, le formol est introduit sous forme d'hexaméthylène tétramine, Le trioxyméthylène peut être aussi employé. Dans les

⁶⁸ S.R.Sandler and W. Karo, Polymer Synthesis, 2nd ed., Vol. 2, Academic Boston, 1992

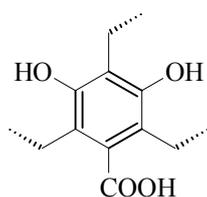
procédés humides, on peut mélanger en une seule phase du formol à 35-40 % de formaldéhyde, et du phénol en proportions convenable⁶⁹.

b- Phénoplastes échangeurs d'ions

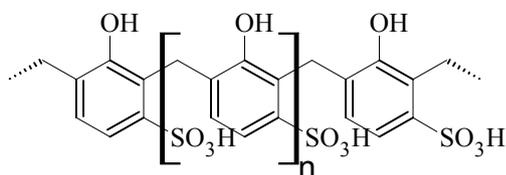
Ces produits ont pris un grand développement technique au cours de ces dernières années (Wofatites, Dowex, Amberlites). Les résines échangeuses de cations sont des phénoplastes comportant des groupements acides carboxyliques ou sulfoniques sur certains de leurs noyaux aromatiques. On peut les préparer en polycondensant, par exemple, du formaldéhyde avec un mélange d'acides O et P-phénol sulfoniques



Ou encore du formaldéhyde avec de l'acide dihydroxy-3,5 benzoïque



Dans les années 1930, on découvrit l'aptitude des produits organiques sulfonés à se comporter comme des échangeurs cationiques⁷⁰ les résines phénoliques sulfonées furent alors obtenus par condensation de l'acide m-phénol sulfonique (hydroxy-3-benzène sulfonique) avec du formol.



⁶⁹ G. Champetier et L Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, Paris, 1969.

⁷⁰ E. BOWERS, ion-exchang softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971

Revue bibliographique

Dans la réaction de phénol-formaldéhyde, deux types de prépolymère peuvent être réalisés dans des conditions de réaction (par exemple le pH et le rapport molaire du phénol au formaldéhyde (P/f)).

Novolacs sont dérivés d'un excès du phénol, P/f 1/0.75, sous les conditions acides, tandis qu'avec les réactions dans des conditions basiques en utilisant un excès du formaldéhyde, P/f 1:1.0-3.0 (résols)⁷¹.

En plus, le rapport molaire entre phénol/ formaldéhyde joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques. Comme le montre (tableau I.8) :

Tableau I.8 : variation du rapport molaire du formol/ phénol des résines Phénoliques⁷²

CODE	Résol			Novolac		
	1	2	3	1	2	3
F/P	1.3	1.9	2.5	0.5	0.7	0.9
M _n	240	380	400	380	390	390
M _m	460	630	670	540	560	580
M _n / M _m	1.92	1.66	1.67	1.44	1.42	1.49
Viscosité(m pa.s)	157	445	1390	22.6	25.7	29.8

Un rapport molaire P/F inférieur à un doit être appliqué à la préparation du résol, afin de fournir une source des groupes de méthylol. D'autre part, le novolac ne contient pas des groupes de méthylol en sa molécule ce qui implique que l'excès du formaldéhyde ne soit pas nécessaire. Par conséquent, un rapport molaire de phénol/formaldéhyde supérieur à un est employé dans ce cas

IV. Rétention résine- métaux lourds :

la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions,

⁷¹ Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2003. 365.

⁷² Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis Young-Kyu Lee, 2002.

et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou formation d'hydrate sur la surface.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement :

IV.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption)⁷³.

IV.1.1 La précipitation

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous⁷⁴. Le procédé le plus fréquent consiste à précipiter ces métaux sous forme d'hydroxydes à un PH de précipitation maximale par ajout de NaOH₂, CaCO₃, Ca(OH)₂ et NaHCO₃. Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacales, EDTA, ...) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/l⁷⁵.

IV.1.2 Echange d'ions

Les systèmes échangeurs d'ions sont constitués de résines possédant un squelette obtenu par polymérisation, plus un groupement actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de même signe. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continuent dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent

⁷³ Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant. Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.

⁷⁴ Budries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, 1997.

⁷⁵ Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tomel, 1989.

en compétition avec les métaux lourds⁷⁶

IV.1.3 Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé⁷⁷.

IV.1.4 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes⁷⁸.

IV.2. Procédés de transfert membranaire

IV.2.1 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression⁷⁹. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires.

IV.2.2 Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse⁸⁰, l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface⁸¹.

IV.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer

⁷⁶ Budries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, (1997).

⁷⁷ Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tomel, 1989.

⁷⁸ Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant. Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.

⁷⁹ Azzoug S. Dialyse de donneur de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG. Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger, 1995.

⁸⁰ Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tomel, 1989.

⁸¹ Budries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, 1997

et accumuler les métaux⁸². Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays⁸³. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

IV.4. Conclusion

Les technologies conventionnelles d'élimination des métaux lourds dans les effluents industriels telles que : la précipitation, l'échange d'ion, l'électrolyse, l'adsorption..., ont atteint leurs limites dans beaucoup de cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 mg/l⁸⁴. Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires limitent leur utilisation dans l'élimination des métaux.

Grâce au progrès de la biotechnologie et devant le besoin d'une nouvelle technique plus performante, économiquement compétitive, les procédés biologiques par l'utilisation des matériaux physico-chimiques (méthodes traditionnelles) pur de faible concentration⁸⁵. Ils peuvent également être utilisés pour épure des effluents fortement pollués d'où la performance et la crédibilité de ces matériaux.

⁸² Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant .Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.

⁸³ Goudeau J.C, Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites. 2^{ème} Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 Novembre, 1985.

⁸⁴ Benaissa H., Ozil P, Caire J.P Delachaume J.C, Essai de récupération du cuivre en solution sur un matériau biosorbant à l'état brut. Actes du 3^{ème} colloque franco-Maghrébin de catalyse Rabat Mai, 1994.

⁸⁵ Benaissa H. Benguella B, Essai de modélisation de l'équilibre de Biosorption du cadmium en solution par la chitine. Deuxième colloque de Génie Chimique. Boumerdes 23-24 Février, 1999.

Technique expérimentales

Dans ce chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux des différentes techniques utilisées dans la réalisation de ce travail.

METHODES SPECTROSCOPIQUES

I.Spectroscopie IR

a. Définition :

Spectroscopie infrarouge (IR) est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé. Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm (domaine du moyen infrarouge).

La région de IR habituellement utilisée va de 4000cm^{-1} à 625cm^{-1} . plus le nombre d'onde est grand, plus la longueur d'onde est petite, plus la fréquence et l'énergie impliquée sont élevées.

Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires.

Le rayonnement infrarouge est un rayonnement d'énergie relativement réduite d'environ 8 à 50KJ/mol .Cette énergie est trop faible pour provoquer une excitation électronique, Mais correspond tout juste aux énergies d'élongation et de déformation, appelées la vibration de liaison¹.

b. Principe :

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques.

¹ ALYN WILLIAM JOHNSON, « Invitation à la chimie organique », 2003 page 371

Techniques expérimentales

L'infrarouge est une énergie électromagnétique regroupant les longueurs d'onde comprise entre 0.8 et 100 μm et qui est divisée en : proche l'infrarouge 0.8-2.5 μm , moyen infrarouge 2.5-25 μm et l'infrarouge lointain 25-100 μm ².

Bien que la spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge puisse être utilisée pour l'observation de spectre de rotation ou même de spectre électronique.

L'énergie de vibration de la molécule excitée par le rayonnement infrarouge peut s'accroître par absorption d'un photon incident dont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de vibration quantifiés chacun par un nombre quantique n . Cette absorption d'énergie se traduit par un affaiblissement du faisceau incident aux énergies, donc aux fréquences de vibration correspondantes.

Les transitions les plus probables, appelées vibration fondamentales, correspondent au passage du niveau fondamentale $n=0$ vers le niveau excité $n=1$. Lorsque la différence entre les nombres quantiques de vibration est supérieure ou égale à 2, les transitions sont dites harmoniques ou de combinaison. Leurs fréquences se trouvent le plus souvent dans le domaine proche l'infrarouge et elles sont de faibles intensités par rapport aux bandes fondamentales.

Dans le cas le plus simple d'une molécule diatomique A-B, la seule vibration possible est une élévation le long de l'axe qui relie les deux atomes. Cette vibration ressemble à l'oscillation entre deux corps A, B de masse respective m_A et m_B connectés par un ressort de raideur K . La fréquence de l'oscillation peut être déterminée, en première approximation, par l'équation suivante³:

² CAROLE LAPOINTE-VIGNOLA-JEAN AMIOT « Science et technologie du lait » transformation du lait, 2002 page 64

³ JOHN LYNCH, « analyse physico-chimique des catalyseurs industriels manuel pratique de caractérisation » 2001, page 244

$$\nu \text{ (Hz)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec:

K: la constante de force de l'oscillateur.

μ : masse réduite: $1/\mu=1/m_A+1/m_b$

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation x_0 peut varier de manière continue : $E = \frac{1}{2} kx_0^2$

Les fréquences de vibrations moléculaires et par la même, celles des radiations, sont comprises entre 400 cm^{-1} et 3200 cm^{-1}

c. Les modes de vibration :

Des molécules linéaires et non linéaires formées de N atomes possèdent respectivement $3N-5$ et $3N-6$ fréquences de vibration dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires⁴.

II.Spectroscopie RMN

La spectrophotométrie de R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

II.1.Principe

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire (ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire). Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations.

⁴ MARCEL CHAVANNE, «organique expérimentale » ; modulo éditeur, page 413.

Techniques expérimentales

A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
- l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h \nu$.

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

- La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent.
- Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption.

II.2 Méthode d'interprétation d'un spectre

- Le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondant, ce qui permet d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents ;
- La courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.);
- la forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. (Un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de $(n+1)$ pics, appelé multiplet.)
- Si le produit analysé est un acide carboxylique la résonance est obtenue pour un déplacement chimique $10 < \delta < 13$. Les spectres n'étant gradués que jusqu'à 10 ppm, on effectue un changement d'échelle ("offset"). Ce changement d'échelle est, en général, donné en Hz et il faut le recalculer en ppm d'après la formule $(10^6 \cdot \Delta \nu / \nu_0)$;

est le décalage offset affiché. A cette valeur de δ on doit ajouter la valeur du déplacement chimique où apparaît ce pic pour obtenir le déplacement chimique réel⁵.

III. Analyse enthalpique différentielle (Differential scanning calorimetry DSC)

Cette technique permet une analyse quantitative des transitions en termes énergétiques en mesurant le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique variant linéairement en fonction du temps.

Cette technique est la plus courante, pour la caractérisation des polymères selon leurs différents états morphologiques on distingue généralement deux états : l'état amorphe (désordonné et isotrope) et l'état cristallin (ordonné).

On conçoit que le cas des polymères totalement cristallins soient rares. On observe cependant des polymères semi-cristallins caractérisés par une organisation partielle, juxtaposition de zones cristallines (cristallites), ou les chaînes se replient sur elles-mêmes pour donner naissance à des cristaux dont les formes géométriques extérieures peuvent refléter l'arrangement cristallin et de zones amorphe ou les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées et disposées en désordre.

Les polymères semi-cristallins et surtout les polymères amorphes présentent la transition vitreuse (transition de la phase amorphe correspondant au passage de l'état solide vitreux à basse température à l'état solide non rigide ou caoutchoutique à température élevée).

Cette méthode « DSC » permet de déterminer les températures conventionnelles de transition vitreuse des polymères amorphes ou partiellement cristallisés à partir du diagramme d'un flux de chaleur en fonction de la température.

Les faibles masses d'échantillon (quelques milligramme), la rapidité des mesures (la vitesse de variation en température est de l'ordre de 10 °C/min, la large

⁵ Francis Rouessac., « Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5^e édition DUNOD, PARIS (2000), p258-293.

Techniques expérimentales

diffusion des dispositifs commerciaux ainsi que leur application très répandue dans les laboratoires, tant au niveau de la recherche que du contrôle de fabrication, font de ces techniques un outil de première importance pour l'étude des propriétés techniques des polymères. Ceci n'est possible qu'après un étalonnage rigoureux de l'appareil par l'indium (par exemple)⁶.

IV. Spectrophotométrie UV/Vis

Cette extraction est suivie par une détermination spectrométrique UV/Vis, La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau⁷.

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm

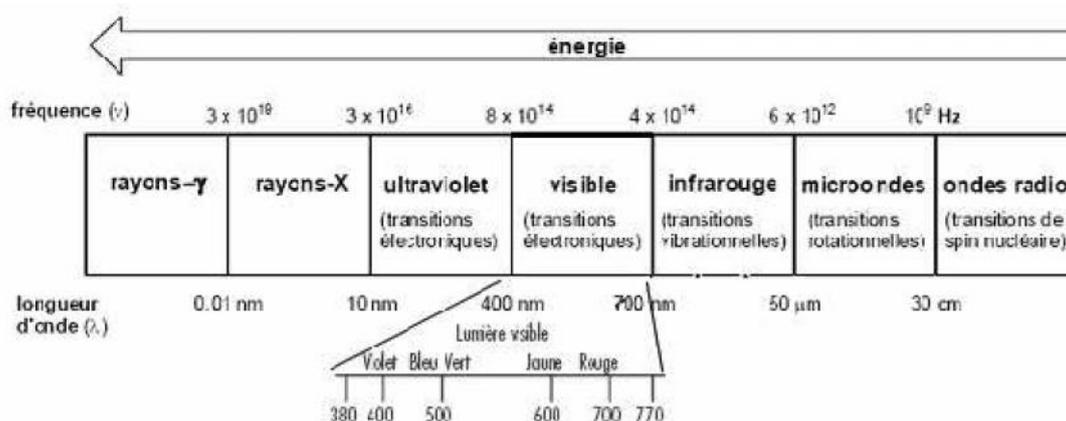


Figure II.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible⁸

⁶ G Odian., La polymérisation : principes et applications. 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc. (1994).

⁷ M. Le moniteur de l'internet. Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer. 2005

⁸ Richard Giasson. Cours de chimie de l'université de Montréal. Spectroscopie infrarouge. <http://www.chimie.umontreal>.

IV .1 principe

Le terme photométrie signifie que l'on mesure une densité de photons.

En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de fréquence ν_0 absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 .

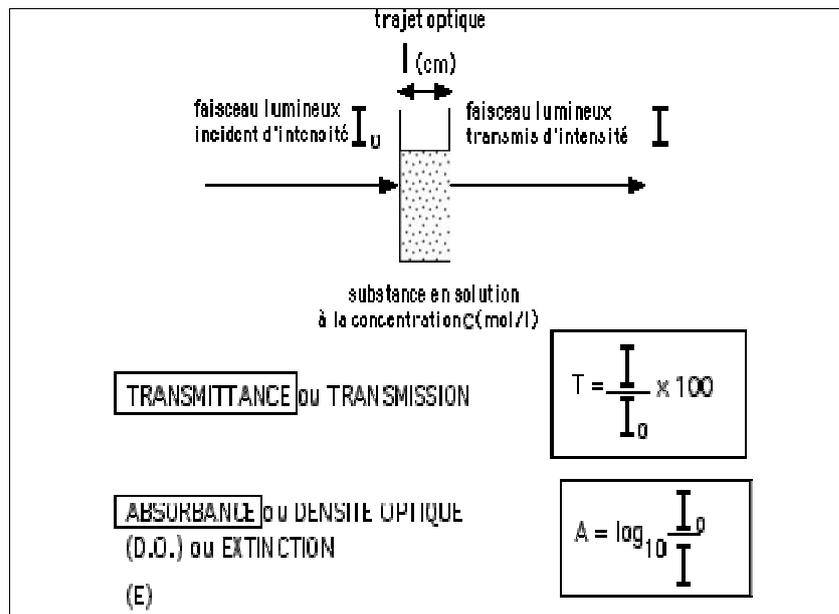


Figure II.2 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire⁹

L'application analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 .

Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

I = intensité transmise

I_0 = intensité incidente

⁹ Lafont R. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie. Méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules C-Techniques spectroscopiques.

Techniques expérimentales

K= constante de proportionnalité

C= constante de la solution en soluté absorbable

L= épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$$

$$d'ou \quad \epsilon = K/2,303$$

Et ou ϵ est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

Appareillage

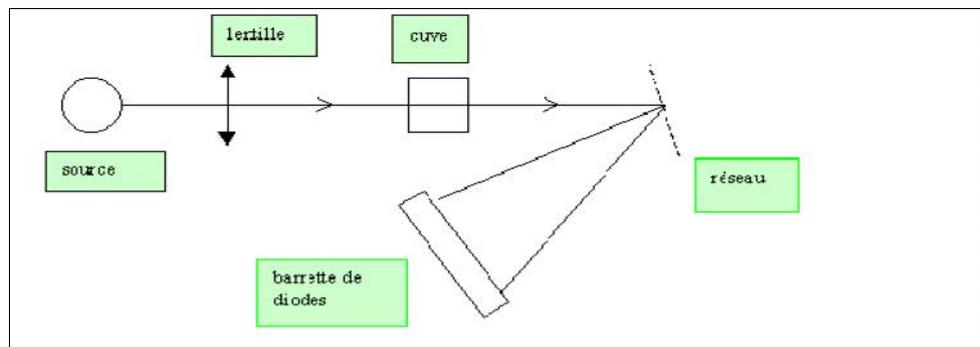


Figure II.3 : appareillage de l'UV/Vis

V. L'arsenazo III

Arsenazo III (1,8-dihydroxynaphtalène-3,6-disulfonique acide-2,7-bis[azo-2-phénylarsonique acide]) est un colorant Bis-azo très utile basé sur l'acide chromotropique et l'acide o-aminophénylarsonic. Il est modérément soluble dans les solutions neutres et acides, et aisément soluble dans les solutions légèrement alcalines.

L'oxydation forte (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et les agents réducteurs forts (*par exemple*, $TiCl_3$) causent la décomposition. Dans les solutions acides (de l'acide 10m chlorhydrique au pH 4) Arsenazo III a une couleur rouge/violacé, alors qu'à des valeurs du pH plus élevées c'est bleu violet.

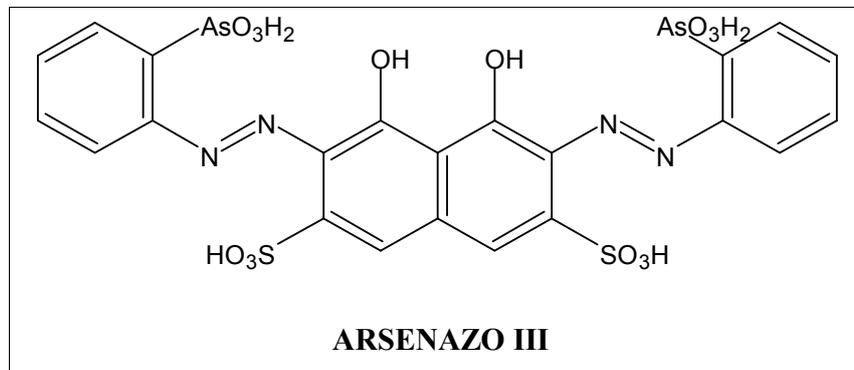


Figure II.4 : Structure de Arsenazo III

Utilisation de l'arsenazo III

Dans notre travail on mélange 1ml de l'échantillon avec 1ml l'arsenazo III (0.001M) plus 2ml d'une solution tampon (l'arsenazo III a un effet chromophore)

Tableau II.1 : les valeurs de pH et de longueur d'onde du chaque métal au cours du dosage

L'échantillon	pH de solution Tampon	Longueur d'onde
Le cadmium	9.5	600nm
Le plomb	4.5	595nm
Le nickel	7.0	581nm

Partie Expérimentale

Partie expérimentale

I. Synthèse et caractérisation de la résine *p-PG* :

I.1. Mode opératoire :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermomètre, on introduit 9.4g (0.099 mole) de phénol 99,5% et 9g (0.045 mole) de D-glucose, la température est réglée à 120⁰C, on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 1heure et à l'aide d'une ampoule à coulée on ajoute goutte à goutte 0.09g d'acide sulfurique 98%, ensuite on laisse le mélange sous agitation et chauffage, après 2heures on récupère le mélange et on ajoute 1.7ml de soude (1M) pour la neutralisation des produits en solution ensuite l'élimination de l'eau.

Nous avons purifiées le produit de synthèse par utilisation d'acétone 99% comme solvant, ce dernier a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessus.

Tableau III.1 : test de solubilité sur le polymère *p-PG*

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	EtOH	THF	DMSO
solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	soluble	soluble	insoluble	insoluble

Nous faisons dissoudre le produit de synthèse dans le minimum de solvant, cette solution est rempli dans une burette, l'écoulement se fait goutte à goutte dans un bécher qui contient l'eau distillée, la résine est séchée à l'air libre et broyée enfin on obtient une poudre marron.

Partie expérimentale

I.2. Taux de Gonflement de la résine :

Le caractère hydrophile des résines *p-PG* du aux groupes hydroxyles portés par les chaînes qui sont responsables de la pénétration du solvant aqueux dans la résine .Les motifs polymériques non chargés ont tendance à expulser l'eau . La réticulation chimique entre les chaînes du polymères réduit le taux de gonflement et la taille des pores qui est inversement proportionnelle à la quantité des réticulant.

La mesure du taux de gonflement se fait par pesée de la résine hydratée et essuyée rapidement entre deux feuilles de papier filtre, soit P_G le poids de la résine hydratée (mg).

Après séchage, on obtient le poids de la résine déshydratée, soit P_S le poids de la résine sèche (mg) et P_G le poids de la résine gonflée. Le taux de gonflement est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$t = \frac{P_G - P_S}{P_S}$$

- **Application :**

On a pris 1g de la résine mis en contact avec de l'eau distillée à 25⁰ C pendant 24 h, puis après filtration l'échantillon mis entre deux feuilles de papiers filtre on a eu le résultat suivant :

$$t = \frac{P_G - P_S}{P_S} = 0.2469$$

Le taux de gonflement est de l'ordre de 24,69%.

Partie expérimentale

I.3.caracterisation par spectroscopie IR :

Le type d'appareil utilisé : JASCO FT/IR-4200 à université d'Oran-Essenia

Le spectre IR dans la figure III 3 montre des bandes d'absorptions caracteristiques de la résine AF, et leurs attributions sont représentées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : assignement des bandes en IR de la *p*-PG

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3150-3600	Bande de OH libre
ν_{CH}	2966.95	Aromatique
ν_{CH}	2925.48	Aliphatique
$\nu_{(C-C)}$	1512.88	Cycle benzénique
$\nu_{(C-C)}$	1596.77	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1701.87	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1366.3	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1233.25	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1020.16	Aromatique, aliphatique
$d_{op(CH)}$	833.098	Para substitué
$d_{op(CH)}$	754.031	Ortho substitué

La bande large entre 3150-3600 cm^{-1} qui correspond à la fonction OH elle est attribuable à la présence d'alcool aromatique

Partie expérimentale

La bande de vibration de déformation 1020,16 indique la présence du groupement –CHR- (pont méthylène) qui confirme la polymérisation.

Figure III.1 : Spectre IR de la résine *p*-PG

I.4. Analyse RMN ¹H :

Le type d'appareil utilisé :Brucker 400 MHz, au Laboratoire de synthèse organique appliquée à université d'Oran-Essenia. La multiplicité des signaux est représenté par les abréviations suivantes : (s) : singulet ; (m) : multiplet.

Le polymère est dissous dans l'acétone. Les déplacements chimiques caractéristiques sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Déplacement chimique des protons

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
	(3,01,d)	H _m
	(1,42,d)	H _b
	8,3	H _a
	(6,68-6,97,m)	H aromatique
	(3,8, m)	H _{d,g,h,j}
	(1,89-2,31, m)	H _e H _f H _i H _k

Figure III.2 : spectre RMN ^1H de la résine *p-PG*

Partie expérimentale

I.5. Analyse RMN¹³C :

RMN¹³ C est parmi les techniques spectroscopiques utilisée afin de déterminer la structure de notre produit. Elle repose sur le couplage carbone proton. L'analyse a été faite au laboratoire de la chimie des polymères à l'université d'Oran ES-sénia.

L'échantillon a été dissous dans le DMSO deutéré, les résultats sont portés sur le tableau ci-dessous

Tableau III.4 : Déplacement chimique des carbones

Structure	Attribution	(ppm)
	C _a	205,09-205,43
	C _b	28,19
	C _{c,d,e,f}	28,45-28,96
	C _g	115
	C _h	29,22-29,71

Figure III.3 : spectre RMN ^{13}C de la résine *p-PG*

I.6. Analyse par DSC :

On a pris 9.5mg de la résine, mise dans une capsule d'appareil de type SETARAMDSC131, le test a été fait à l'université d'ORAN laboratoire du polymère.

Le thermo gramme est le suivant :

Figure III.4: Thermo gramme de la résine *p-PG*

Partie expérimentale

- **Interprétation :**

D'après le thermogramme on tire les résultats suivants :

- 1- La température de la transition vitreuse est de (43.9).
- 2- La partie ascendante à $T = 286^{\circ}\text{C}$ (constante) indique une dégradation de la résine.

Partie expérimentale

II.la rétention des métaux étudié par la résine *p-PG*

II.1.Etude cinétique de la complexation :

Cette étude est menée de la façon suivante : certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer le phénomène de rétention des métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) sur la résine sont considérés .Nous commencerons par une étude cinétique.

II.1.1.Cinétique de fixation du cadmium par la résine *p-PG*

Le taux d'adsorption du cadmium est déterminé par addition d'une quantité précise de la résine (25mg) suspendu dans un erlenmeyer contenant 25ml d'une solution de NaNO_3 0.01N agitée pendant 24h, ensuite on ajoute un volume du sel de l'élément à doser $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.001mole/l) sous une agitation. Le pH de la solution est mesuré à la température du laboratoire $20^\circ\text{C}\pm 2$.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre est mesurée après le dosage. Les temps de contact varient de 5 à 135mn.

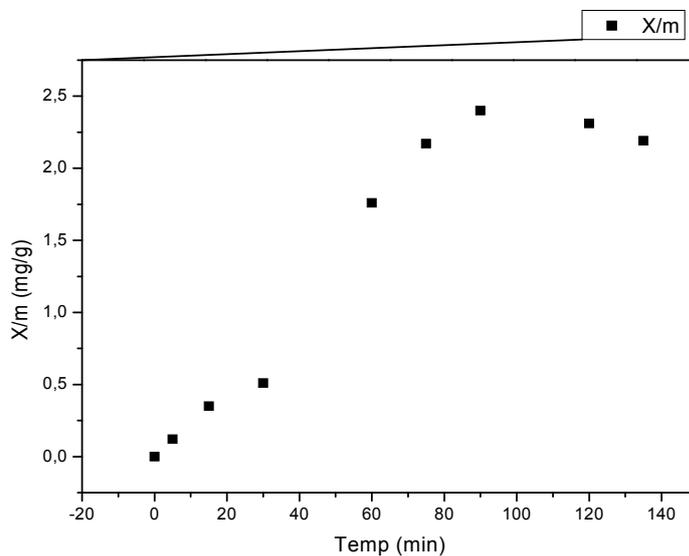


Figure III.5 : Cinétique de fixation du cadmium par la résine *p-PG*

pH=4,58

Partie expérimentale

D'après la figure III.5, la cinétique d'adsorption du cadmium par la résine *p-PG* présente une allure caractérisée par une forte augmentation de la capacité d'adsorption du cadmium par la résine dès les premières minutes de contacts solution-résine puis s'atténue avant d'atteindre un plateau celui ci permet de déterminer les capacités maximales d'adsorption. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 90 minutes.

II.1.2. Cinétique de fixation du plomb par la résine *p-PG*

La même méthodologie est suivie pour déterminer le taux d'adsorption du plomb. A 25ml de la solution de la résine sodique (25mg de la résine dans 25ml d'une solution de NaNO_3 0.01N agiter pendant 24h) on ajoute un volume d'une solution 0.001M du sel de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Le pH de la solution mesuré est 4.58 à la température $20^\circ\text{C}\pm 2$, ensuite le mélange est agité.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et les temps de contact varient de 5 min à 135 min.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont exposés dans la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en mn est tracée sur la figure III.6.

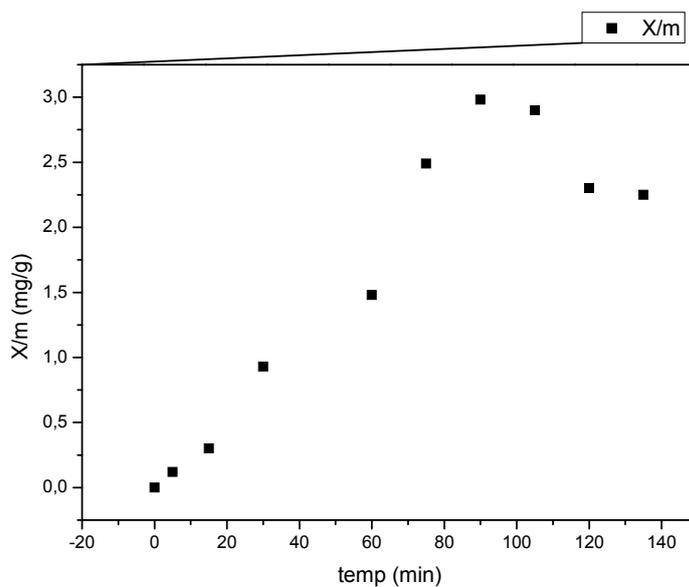


Figure III.6 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine *p-PG*

Partie expérimentale

La courbe cinétique représentée sur la figure III.6 montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant la première heure (la quantité en Pb^{2+} introduite est adsorbée de (35,95%), puis s'atténue avant d'atteindre un plateau, celui ci permet de déterminer la capacité maximale de fixation.

II.1.3. Cinétique de fixation du Nickel par la résine *p-PG*

La même méthodologie est suivie pour déterminer le taux d'adsorption du plomb. A 25ml de la solution de la résine sodique (25mg de la résine dans 25ml d'une solution de $NaNO_3$ 0.01N agiter pendant 24h) on ajoute un volume d'une solution 0.001M du sel de $Ni(NO_3)_2$. Le pH de la solution mesuré est 3,87 à la température $20^{\circ}C \pm 2$, ensuite le mélange est agité.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration C_{eq} mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV-vis. Les temps de contact varient de 5 min à 135min.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont exposés dans la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en mn est tracée sur la figure III.7.

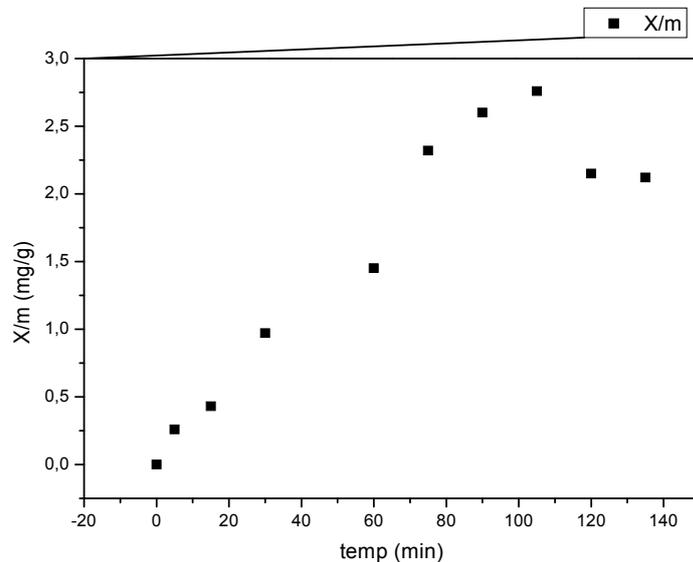


Figure III.7 : Cinétique de fixation du Nickel sur la résine *p-PG*

Partie expérimentale

La courbe cinétique représentée sur la figure III.7 montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant la première heure (la quantité en Ni^{2+} introduite est adsorbée de (37,83%).

II.2. Influence de la température et du pH de la solution :

a. Influence du pH de la solution à T et t constants :

Le pH a une grande influence sur le phénomène de fixation des cation métalliques sur la résine *p-PG*, vu que la surface de la résine *p-PG* est constituée des groupements fixateurs (hydroxyde) qu'ils fixent les cations métalliques à l'aide des doublet libre d'oxygène, pour cela on a pris quatre valeur de pH : 3.22, 3.15, 2.54 et la dernière où on a étudié la cinétique 4.58. Le pH des solutions préparés est ajusté par l'ajout d'une solution de HNO_3 (0.1N).

Nous conservons les mêmes concentrations initiales des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) que l'on utilisé dans l'étude cinétique et aussi la masse de la résine.

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans le tableau III.5

Tableau III.5 : influence du pH sur l'adsorption de *p-PG*

Temps de contact		60min			
Température		25 ⁰ C			
Masse de la résine		25mg			
pH		4.58	3.22	3.15	2.82
% adsorption	Cd^{2+}	22.78	17.14	14.91	13.16
	Pb^{2+}	17.87	12.66	11.96	10.83
	Ni^{2+}	19.88	14.09	13.21	11.83

Discussion : On remarque que l'adsorption de chaque métal diminue quand l'acidité de milieu augmente.

Partie expérimentale

b. Influence de la température à pH et t constants :

On prend les mêmes concentrations initiales des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) que l'on utilisé dans l'étude cinétique et aussi la masse de la résine. Et on travail à des déférents températures :

Tableau III.6 : influence de la température sur l'adsorption de *p-PG*

Temps de contact		60min			
pH		4.58			
Masse de la résine		25mg			
Température		11 ⁰ C	25 ⁰ C	31 ⁰ C	44 ⁰ C
% adsorption	Cd^{2+}	16.54	22.78	22.83	19.36
	Pb^{2+}	12.19	17.87	17.90	15.23
	Ni^{2+}	12.76	19.88	20.04	14.49

Discussion : On remarque que dans le domaine de la température [25, 30] °C l'adsorption de chaque métal est importante.

II.3.Modèles thermodynamiques

L'hypothèse de **Langmuir** (Langmuir, 1918)¹ est la plus simple pour l'adsorption qui décrit thermodynamiquement la fixation d'un métal sur une surface, sachant que :

- la surface est invariante durant toute l'adsorption,
- une seule monocouche se forme durant l'adsorption,
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'adsorbat.

L'isotherme de type Langmuir a la forme algébrique suivante :

$$Q=Q_{\max} * K * C_{eq} / (1 + K(C_{eq}))$$

¹ Langmuir L. The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361, 1918.

Partie expérimentale

$$C_{eq}/Q = (1/Q_{max} * K) + (C_{eq}/Q_{max})$$

Avec Q la quantité de métal adsorbé par unité de masse en $mg.g^{-1}$,

En posant $Q=X/m$, où X : représente la quantité adsorbée de l'ion métallique étudié, et m la masse de l'adsorbant.

La relation de Langmuir se transforme en : $1/(X/m) = (1/Q_{max}) + (1/Q_{max} * K_L) * (1/C_{eq})$

C_{eq} la concentration résiduelle en métal dans la solution à l'équilibre en $mg.g^{-1}$,

et K un coefficient proportionnel à la constante thermodynamique de la réaction d'adsorption en solution.

L'isotherme de type **Freundlich** correspond à une isotherme de langmuir multisites et suit les hypothèses suivantes :

-la surface est constituée par des sites hétérogènes,

-il existe des interactions latérales entre les espèces adsorbées sur des sites voisins.

$$Q = K_F * (C_{eq})^n \quad \longrightarrow \quad \log(Q) = f(\log(C_{eq}))$$

$$\text{Ou bien } X/m = K_F * (C_{eq})^n \quad \longrightarrow \quad \log X/m = \log K_F + n \log C_{eq}$$

Pour connaître le modèle qui décrit mieux l'adsorption d'un ion sur la surface de la résine, il suffit de tracer les courbes $\log Q$ en fonction de $\log C_{eq}$ et déterminer les paramètres n, K_F , et r^2 (Coefficient de régression linéaire), permettant de tester si les courbes obtenues suivant tel ou tel modèle.

Partie expérimentale

II.3.1. Isotherme de fixation du cadmium sur la résine *p-PG*

Les isotherme d'adsorption sont tracés par la méthode dite de simple équilibre (méthode en batch)

La méthode consiste à déterminer la concentration à l'équilibre C_{eq} pour différentes concentrations en Cd^{2+} : 7.7, 11.2, 22.4, 50.3 mg/l. pour cela après avoir déterminé les conditions optimales de fixation (temps de contact, paramètres cinétiques). 25ml d'une solution de cadmium a une concentration initiale fixée est agitée en présence de 25mg de la résine sodique pendant une heures.

Résultats et interprétations

Les résultats sont donnés dans le tableau III.7. Et les courbes des modèles de Langmuir et Freundlich sont représentées sur les figures III.8, III.9.

Tableau III.7 : Isotherme de fixation du cadmium sur la résine *p-PG*

Masse de la résine (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
$C_i Cd^{2+}$	7.70	11.2	22.4	50.3
C_{eq} (mg/l)	5.94	9.35	18.41	39.12
X/m (mg/g)	1.76	1.85	3.99	11.18
$\text{Log}(C_{eq})$	0.773	0.970	1.265	1.592
$\text{Log}(X/m)$	0.245	0.267	0.600	1.048
$1/(C_{eq})$	0.168	0.106	0.054	0.025
$1/(X/m)$	0.598	0.540	0.250	0.089
%d'adsorption	22.85	16.51	17.81	22.22

Partie expérimentale

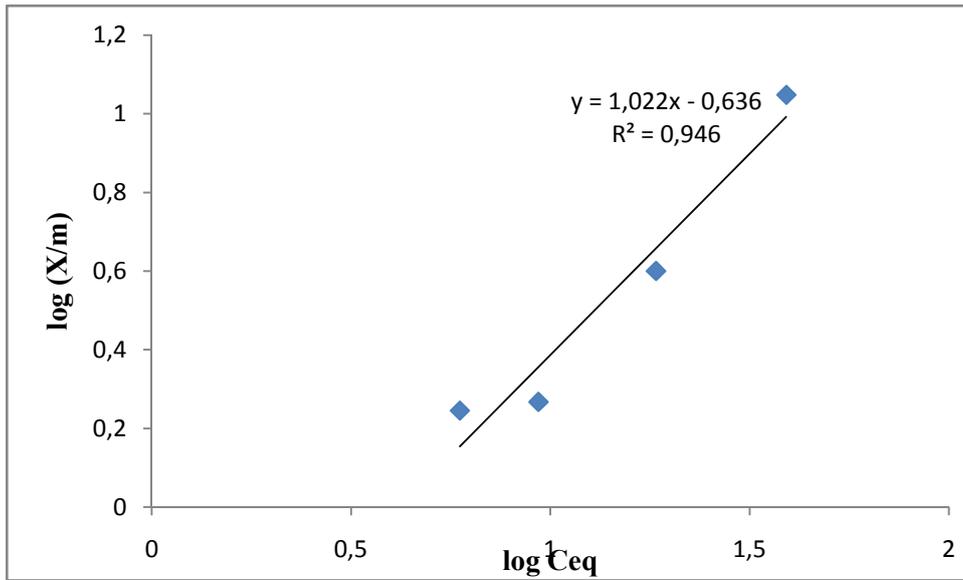


Figure III.8 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine *p-PG*

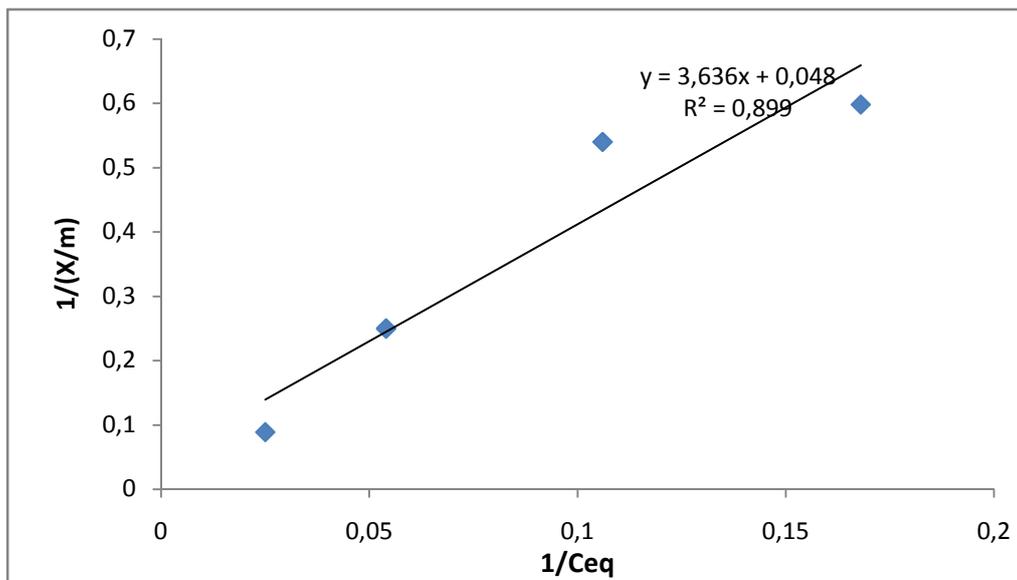


Figure III.9 : Isotherme de type Langmuir appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine *p-PG*

Le tracé graphique de la figure III.8, représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la valeur de coefficient de régression linéaire $R^2(0.946)$.

Partie expérimentale

La figure III.9, représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/(X/m)=f(1/C_{eq})$, d'après la valeur de 89.9% obtenue pour le coefficient de régression et qui caractérise la linéarité du tracé.

D'après les coefficients de régression obtenus, nous déduisons que le modèle de Langmuir est mieux adéquat que celle de freundlich pour modéliser les isothermes de l'adsorption du cadmium sur la résine *p-PG* dans tout le domaine de concentration étudiés.

Les valeurs K_L et Q_{max} expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption qui son égaux à 0.174 et à 20,83 mg/g.

II.3.2. Isotherme de fixation du plomb sur la résine *p-PG*

Le même protocole réalisé précédemment répété avec une solution de sel de $Pb(NO_3)_2$, les concentrations initiales croissantes en Pb^{2+} : 8.28, 11.2, 22.4 et 50.3 mg/l. La durée de contact déduit de la cinétiques de fixation est de 60 mn.

Afin de n'étudier que l'influence de la concentration sur l'adsorption, le pH de la solution initial est maitenu constant.

Résultats et interprétations

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.8 et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figures III.10, III.11

Partie expérimentale

Tableau III.8 : Isotherme de fixation du plomb sur la résine *p-PG*

Masse de la résine (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
Ci Pb ²⁺	8.28	11.2	22.4	50.3
Ceq (mg/l)	6.80	9.26	18.47	41.92
X/m (mg/g)	1.48	1.94	3.93	8.38
Log(Ceq)	0.832	0.966	1.266	1.622
Log(X/m)	0.170	0.287	0.594	0.923
1/(Ceq)	0.147	0.107	0.054	0.023
1/(X/m)	0.675	0.515	0.254	0.119
%d'adsorption	17.87	17.32	17.54	16.66

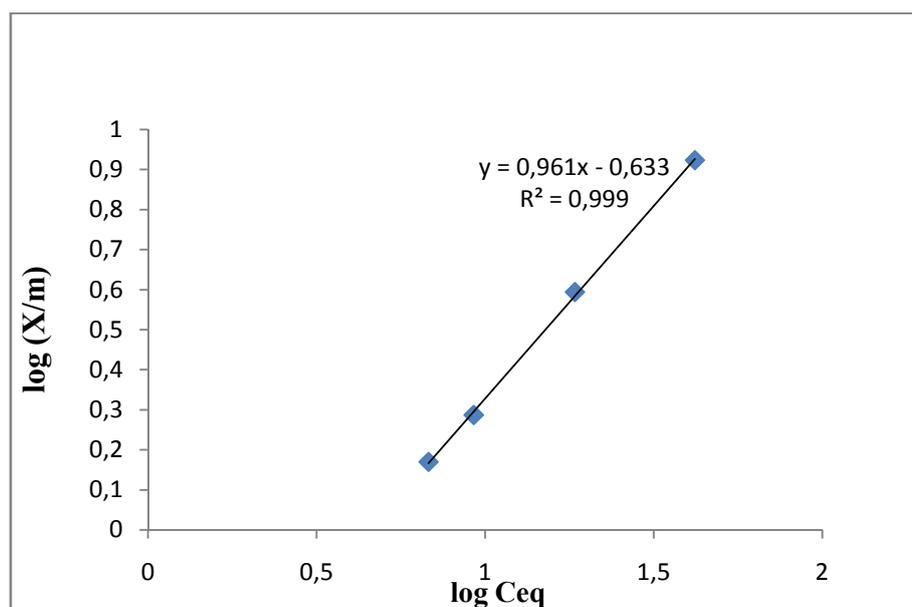


Figure III.10 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Plomb par la résine *p-PG*

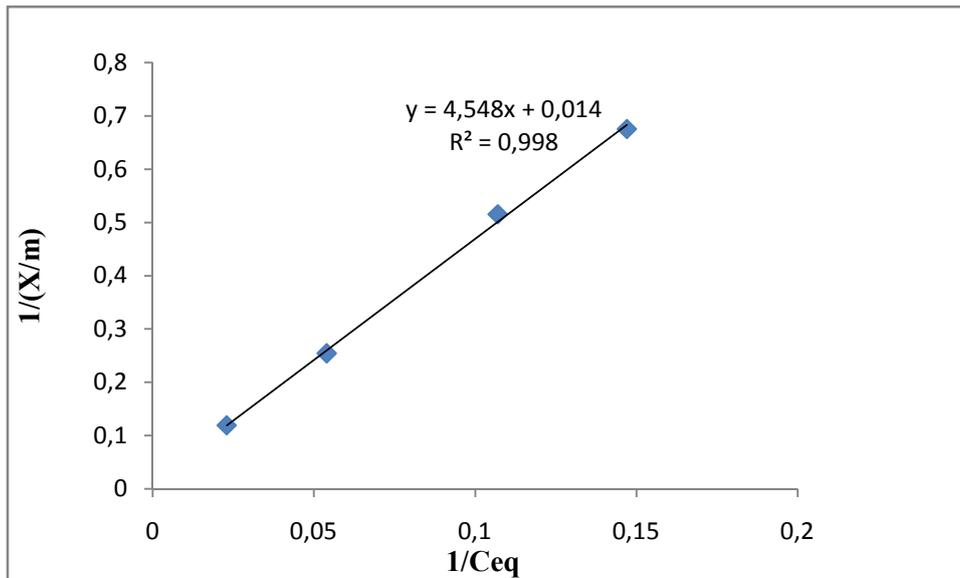


Figure III.11 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption du Plomb par la résine *p-PG*

La figure III.10 représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue ($R^2=0.999$).

La figure III.11 représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/(X/m)=f(1/C_{eq})$. la valeur de 99.8% obtenue pour le coefficient de régression est acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Les valeurs K_L et Q_{max} expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption qui son égaux à 0.063 et à 71,42 mg/g.

II.3.3. Isotherme de fixation du Nickel sur la résine *p-PG*

Le même protocole réalisé précédemment répété avec une solution de sel de $Ni(NO_3)_2$, les concentrations initiales croissantes en Ni^{2+} : 11.2 ; 22.4 et 50.3 mg/l. La durée de contact déduit de la cinétiques de fixation est de 360 mn.

Afin de n'étudier que l'influence de la concentration sur l'adsorption, le pH de la solution initial est maintenu constant.

Résultats et interprétations

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.9 et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figures III.12, III.13

Partie expérimentale

Tableau III.9: Isotherme de fixation du Nickel sur la résine *p-PG*

Masse de la résine (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
Ci Ni ²⁺	7.27	11.2	22.4	50.3
Ceq (mg/l)	5.82	9.11	18.03	40.31
X/m (mg/g)	1.45	2.09	4.37	9.99
Log(Ceq)	0.764	0.959	1.255	1.605
Log(X/m)	0.161	0.320	0.640	0.999
1/(Ceq)	0.171	0.109	0.055	0.024
1/(X/m)	0.689	0.478	0.228	0.100
%d'adsorption	19.94	18.66	19.5	19.86

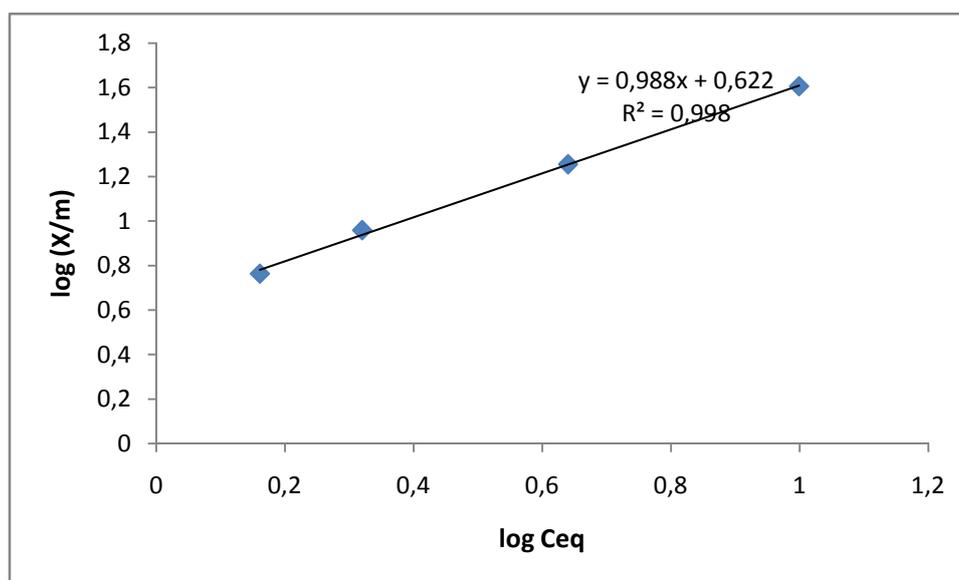


Figure III.12 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Nickel par la résine *p-PG*

Partie expérimentale

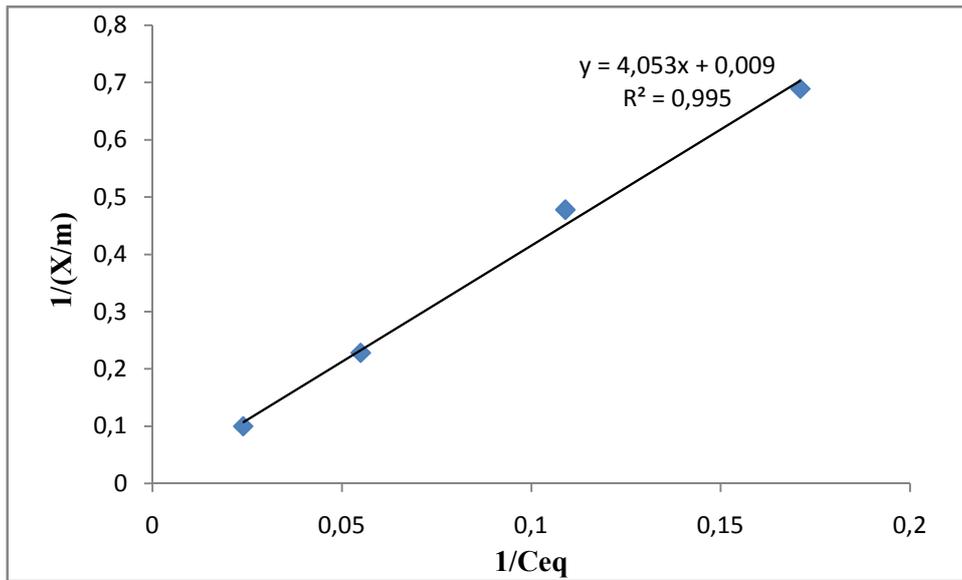


Figure III.13 : Isotherme de type langmuir appliquée a l'adsorption du Nickel par la résine *p-PG*

La figure III.12 représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue ($R^2=0.998$) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont respectivement de 4,18 et 0.988.

La figure III.13 représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/(X/m)=f(1/C_{eq})$. la valeur de 99.5% obtenue pour le coefficient de régression est acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Les valeurs K_L et Q_{max} expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption qui son égaux à 0.036 et à 111.11 mg/g.

III. Synthèse et caractérisation de la résine *p-AG*:

III.1. Mode opératoire :

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermomètre on introduit 13,94 g d'acide salicylique (0,099 mole), et 9 g de glycol (0,045 mole), la température est réglée entre 120-150 °C on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 1 heure et avec une ampoule on ajoute 0.01 g d'acide sulfurique.

Après 2 heures, on récupère le contenu du ballon et on ajoute 1.7ml de solution de soude (1M) pour la neutralisation. Ensuite on le chauffe pour éliminer l'eau.

Nous avons purifiées le produit de synthèse par utilisation d'acétone 99% comme solvant, ce dernier a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau ci-dessous.

Tableau III.10 : test de solubilité sur le polymère *p-AG*

Solvants	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	acétone	EtOH	THF	DMSO
solubilités	insoluble	insoluble	insoluble	soluble	Peut soluble	Peut soluble	Insoluble

Nous faisons dissoudre le produit de synthèse dans minimum de solvant, cette solution est rempli dans une burette, l'écoulement se fait goutte à goutte dans un bécher qui contient l'eau distillée, la résine est séchée à l'air libre et broyée enfin on obtient une poudre noire.

III.2. Détermination du pKa de la résine

La résine est un composé polyacide, pour déterminer son pka on procède comme suit :

On met un échantillon de 25mg de la résine dans 25ml de solution de NaNO₃ (0,01 N) on laisse en agitation pendant 24h, après on dose avec une solution de HNO₃ jusqu'à le pH fixe puis on dose la solution par NaOH (0,01N). On aura le graphe suivant :

Partie expérimentale

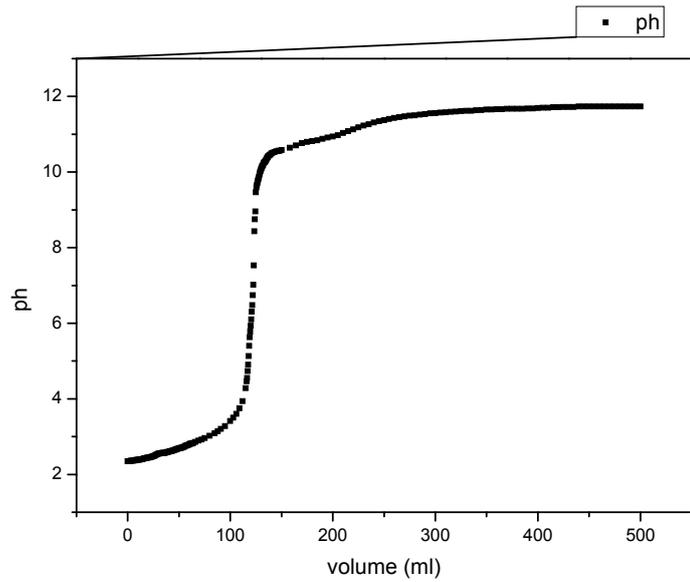


Figure III.14 : variation du pH de la résine en fonction du volume de NaOH.

- Calcul du pKa de la résine

En s'appuyant sur la méthode des dérivés on aura le graphe suivant :

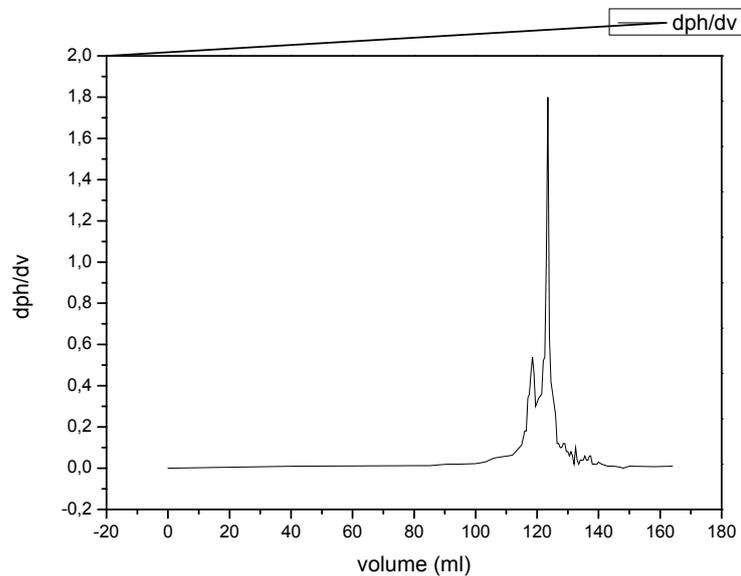


Figure III.15 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$

Partie expérimentale

A partir du graphe $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$ on a l'ordonnée du sommet correspond à $V_{eq} = 124\text{ml}$, comme le pKa correspond au pH à la demi équivalence ($V=62\text{ml}$) et en projetant cette valeur sur le graphe V.A.8.on aura le pKa =2,90.

Partie expérimentale

III.3. Caractérisation Par spectroscopie IR

Le spectre IR dans la figure III.16 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine p-AG, et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.11 : différentes bandes d'absorption IR de la résine synthétisée

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3200-3500 3241.75	Bande d'OH Vibration d'élongation OH acide
ν_{CH}	3065.3	Aromatique
ν_{CH}	2859.92	Aliphatique
$\nu_{(C=O)}$	1660.41	Acide carboxylique
$\nu_{(C=C)}$	1611.23-1578.45	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1363.6	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1232.4	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1103.2-1014.5	Aromatique
$d_{op(CH)}$	890.952	Para substitué
$d_{op(CH)}$	758.85	Ortho substitué

La position de la bande d'absorption vers 1660,41 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation du groupement C=O indique que le groupement C=O est conjugué avec une double liaison (cycle aromatique)

La bande large entre 3065 à 3400 cm^{-1} qui correspond à la fonction OH elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique et d'alcool.

Partie expérimentale

La vibration de déformation de la liaison C-H indique la présence du groupement -CH- (pont méthylène)

Figure III.16: Spectre infra-rouge de la résine *p-AG*

III.4. Analyse par RMN ^1H

Le type d'appareil utilisé :Brucker 400 MHz. La multiplicité des signaux est représenté par les abréviations suivantes : (s) : singulet ; (m) : multiplet.

Le polymère est dissous dans l'acétone. Les déplacements chimiques caractéristiques sont donnés sur le tableau suivant :

Partie expérimentale

Tableau. III.12 : Déplacement chimique des protons

Structure	δ (ppm), intensité	Attribution
	(2,05-2,23,d)	H _m
	(1,42,d)	H _d
	(4,25,s)	H _a
	(6.7-6.93,s),	H _c aromatique
	(11,15, s)	H _b
	(3,61-3,66, m)	H _{n, l, j, g, f}
	(1,78-1,82, m)	H _{e, h, i, k}

Figure III.17 : spectre RMN ¹H de la résine *p-AG*

Partie expérimentale

III.5. Analyse RMN¹³C

RMN¹³ C est parmi les techniques spectroscopiques utilisée afin de déterminer la structure de notre produit. Elle repose sur le couplage carbone proton. L'analyse a été faite au laboratoire de la chimie des polymères à l'université d'Oran ES-sénia.

L'échantillon a été dissous dans le DMSO deutéré, les résultats sont portés sur le tableau ci-dessous

Tableau III 13: Déplacement chimique des carbones

Structure	Attribution	(ppm)
	C _a	205,32
	C _b	135,86
	C _c	119,06
	C _d	25,25
	<u>COOH</u>	130,35
	C _{e,f,g,h,i}	28,16-29,81

Figure III.18 : spectre RMN ^{13}C de la résine *p-AG*

III.6. Analyse par DSC

On a pris 9.5mg de la résine, mise dans une capsule d'appareil de type SETARAMDSC131, le test a été fait à l'université d'ORAN laboratoire du polymère. Le thermo gramme est le suivant :

Figure III.19 : thermo gramme de la résine *p-AG*

- **Interprétation :**

D'après le termogramme on tire les résultats suivants :

- 1- La température de la transition vitreuse est de (55.9⁰C).
- 2- La température de fusion est de (198,4⁰C).

IV. la rétention des métaux par la résine *p-AG* :

IV.1. Etude cinétique de la complexation :

Cette étude est menée de la façon suivante : certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer le phénomène d'adsorption des métaux sur la résine sont considérés .Nous commencerons par une étude cinétique.

IV.1.1.Cinétique de fixation du cadmium par la résine *p-AG*

Le taux d'adsorption du cadmium est déterminé par addition d'une quantité précise de la résine (25mg) suspendu dans un erlenmeyer contenant 25ml d'une solution de NaNO_3 0.01N agitée pendant 24h, ensuite on ajoute un volume du sel de l'élément à doser $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.001mole/l) sous une agitation (200tr/min). Le pH de la solution est mesuré à la température du laboratoire $20^\circ\text{C}\pm 2$.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre, Les temps de contact varient de 5 à 135mn.

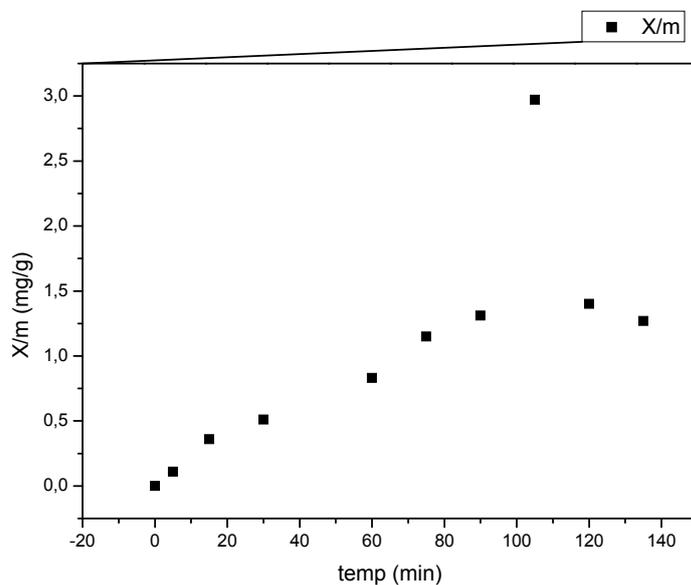


Figure III.20 : Cinétique de fixation du cadmium sur la résine *p-AG*

D'après la figure III.20, la cinétique d'adsorption du cadmium par la résine *p-AG* présente une allure caractérisée par une forte augmentation de la capacité d'adsorption du cadmium par la résine dès les premières minutes de contacts solution-résine puis

Partie expérimentale

s'atténue avant d'atteindre un plateau celui ci permet de déterminer les capacités maximales d'adsorption. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 105min.

IV.1.2. Cinétique de fixation du plomb par la résine *p-AG*

La même méthodologie est suivie pour déterminer le taux d'adsorption du plomb. A 25ml de la solution de la résine sodique (25mg de la résine dans 25ml d'une solution de NaNO_3 0.01N agiter pendant 24h) on ajoute un volume d'une solution 0.001M du sel de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Le pH de la solution mesuré est 3,87 à la température $20^\circ\text{C}\pm 2$, ensuite le mélange est agité avec une vitesse de (200tr/min).

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration C_{eq} mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV.vis. Les temps de contact varient de 5 min à 135min.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont exposés dans la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en mn est tracée sur la figure III.21.

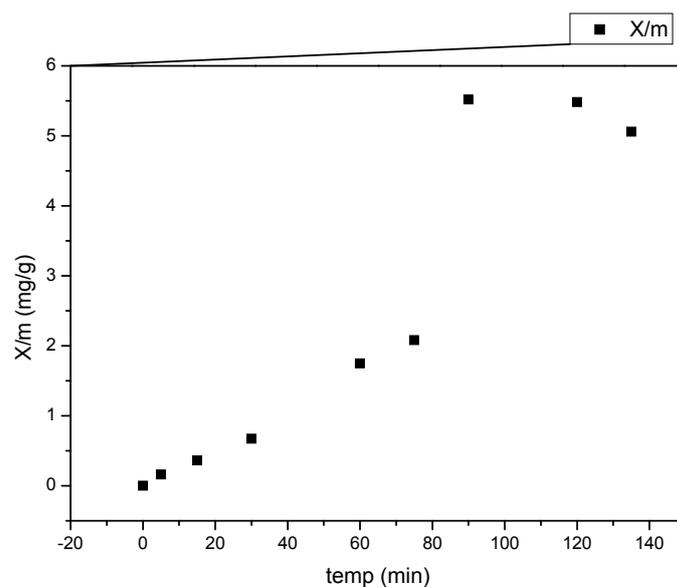


Figure III.21 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine *p-AG*

Partie expérimentale

La courbe cinétique représentée sur la figure III.21 montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant la première heure (la quantité en Pb^{2+} introduite est adsorbée de 66.13), puis s'atténue avant d'atteindre un plateau, celui-ci permet de déterminer la capacité maximale de fixation.

L'équilibre cinétique est atteint pour un temps de 105min.

IV.1.3. Cinétique de fixation du Nickel par la résine *p-AG*

La même méthodologie est suivie pour déterminer le taux d'adsorption du plomb. A 25ml de la solution de la résine sodique (25mg de la résine dans 25ml d'une solution de $NaNO_3$ 0.01N agiter pendant 24h) on ajoute un volume d'une solution 0.001M du sel de $Ni(NO_3)_2$. Le pH de la solution mesuré est 3,8 à la température $20^{\circ}C \pm 2$, ensuite le mélange est agité avec une vitesse de (200tr/min).

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration C_{eq} mesurée à l'aide du spectrophotomètre à filtre. Les temps de contact varient de 5 min à 135min.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont exposés dans la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en mn est tracée sur la figure III.22

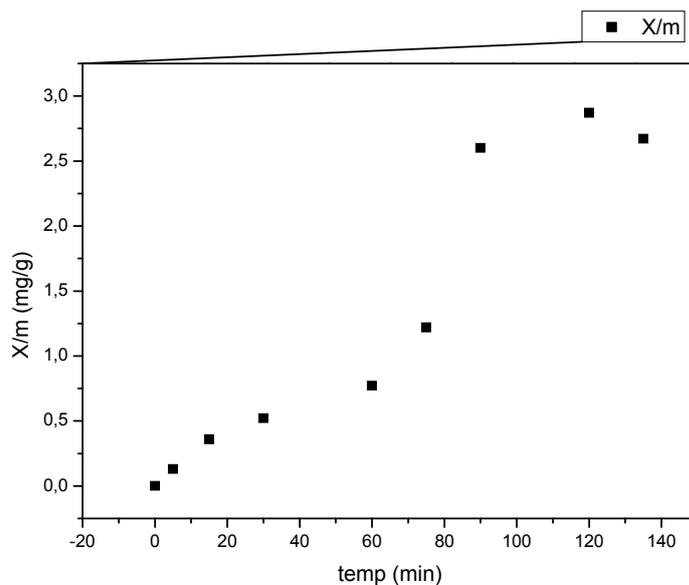


Figure III.22 : Cinétique de fixation du Nickel sur la résine *p-AG*

Partie expérimentale

La courbe cinétique représentée sur la figure III.22 montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant la première heure (la quantité en Pb^{2+} introduite est adsorbée de 39.43%), puis s'atténue avant d'atteindre un plateau, celui-ci permet de déterminer la capacité maximale de fixation.

L'équilibre cinétique est atteint pour un temps de 240min c'est ce temps de contact qui sera fixé pour la suite de l'étude.

IV.2. Influence de la température et du pH de la solution :

a. Effet du pH de la solution :

Le pH a une grande influence sur le phénomène de fixation des cations métalliques sur la résine *p-AG*, vu que la surface de la résine *p-AG* est constituée des groupements fixateurs (hydroxyde, carboxylique) qu'ils fixent les cations métalliques à l'aide des doublets libres d'oxygène, pour cela on a pris quatre valeurs de pH : 3.15, 2.82, 2.74 et la dernière où on a étudié la cinétique 3.8. Le pH des solutions préparées est ajusté par l'ajout d'une solution de HNO_3 (0.1N).

Nous conservons les mêmes concentrations initiales des métaux (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) que l'on utilise dans l'étude cinétique et aussi la masse de la résine.

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans le tableau III.14

Partie expérimentale

Tableau III.14 : influence du pH sur l'adsorption de *p-AG*

Temps de contact		60min			
Température		20 ⁰ C			
Masse de la résine		25mg			
pH		3.8	3.15	2.82	2.74
% adsorption	Cd²⁺	10.67	9.14	8.20	7.93
	Pb²⁺	21.02	17.5	15.95	15.11
	Ni²⁺	10.56	8.80	8.02	7.92

b. Effet de la température à pH et t constants :

On prend les mêmes concentrations initiales des métaux (Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺) que l'on utilisé dans l'étude cinétique et aussi la masse de la résine. Et on travail à des déférents températures comme le montre le tableau ci-dessus :

Tableau III.15: influence de la température sur l'adsorption de *p-AG*

Temps de contact		60min			
pH		3.8			
Masse de la résine		25mg			
Température		11 ⁰ C	20 ⁰ C	31 ⁰ C	40 ⁰ C
% adsorption	Cd²⁺	5.71	10.67	10.22	8.96
	Pb²⁺	10.61	21.02	19.34	16.86
	Ni²⁺	5.43	10.56	10.08	8.57

Discussion : On remarque que l'adsorption de chaque métal diminuer quand l'acidité de milieu augmente.

Partie expérimentale

IV.3. Modèles thermodynamiques

IV.3.1. Isotherme de fixation du cadmium sur la résine *p-PG*

La méthode consiste à déterminer la concentration à l'équilibre C_{eq} pour différentes concentrations en Cd^{2+} : 2.24, 5.6, 11.2, 22.4, 112 mg/l. pour cela après avoir déterminé les conditions optimales de fixation (temps de contact, paramètres cinétiques). 25ml d'une solution de cadmium a une concentration initiale fixée est agitée en présence de 25mg de la résine sodique pendant 6heures.

Résultats et interprétations

Les résultats sont donnés dans le tableau III 16. et les courbes des modèles de Langmuir et Freundlich sont représentées sur les figures III.23, III.24.

Tableau III.16 : Isotherme de fixation du cadmium sur la résine *p-AG*

Masse de la résine (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
$C_i Cd^{2+}$	7.70	11.2	22.4	50.3
C_{eq} (mg/l)	6.87	10.11	19.84	44.93
X/m (mg/g)	0.83	1.09	2.56	5.37
$\log(C_{eq})$	0.836	1	1.297	1.652
$\log(X/m)$	-0.080	0.037	0.408	0.729
$1/(C_{eq})$	0.145	0.098	0.050	0.022
$1/(X/m)$	1.204	0.917	0.390	0.186
%d'adsorption	10.77	9.73	11.42	10.67

Partie expérimentale

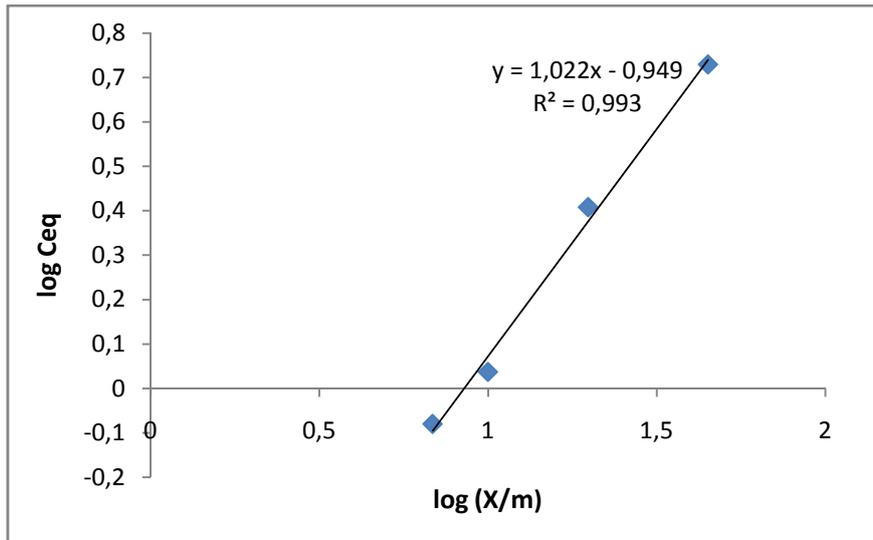


Figure III.23 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine *p-AG*

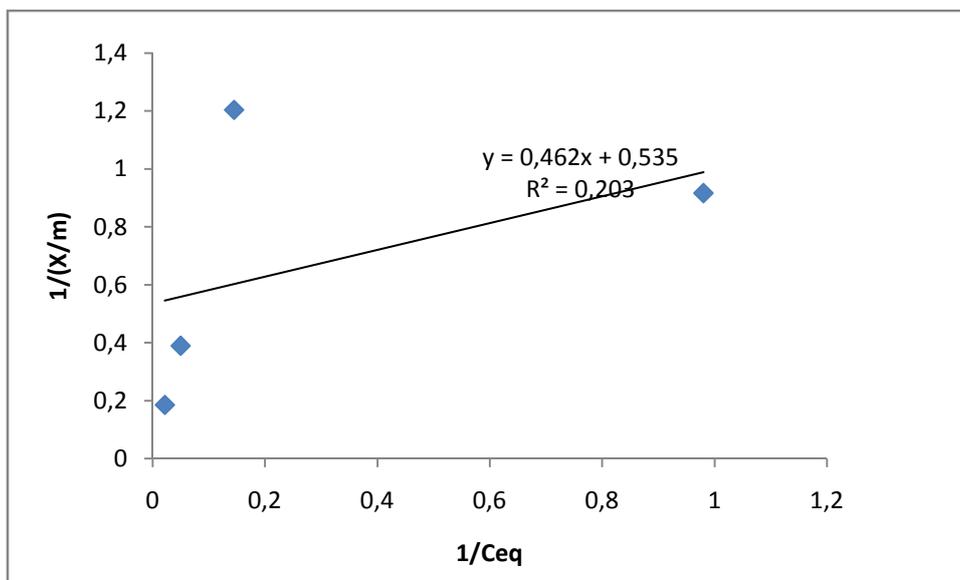


Figure III.24 : Isotherme de langmuir appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine *p-AG*

La figure III.23 représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue ($R^2=0.993$) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont respectivement de 1,022 et 0,203.

La figure III.24 représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/(X/m)=f(1/C_{eq})$. la valeur de 20.3% obtenue pour le coefficient de régression est non acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Partie expérimentale

IV.3.2. Isotherme de fixation du plomb sur la résine *p-AG*

Le même protocole réalisé précédemment répété avec une solution de sel de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, les concentrations initiales croissantes en Pb^{2+} : 8.28, 11.2, 22.4 et 50.3 mg/l. La durée de contact déduit de la cinétiques de fixation est de 60 mn.

Afin de n'étudier que l'influence de la concentration sur l'adsorption, le pH de la solution initial est maintenu constant.

Résultats et interprétations

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.17 et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figures III.25, III.26

Tableau III.17 : Isotherme de fixation du plomb sur la résine *p-AG*

Masse de la résine (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
$C_i \text{ Pb}^{2+}$	8.28	11.2	22.4	50.3
C_{eq} (mg/l)	6.53	8.91	17.94	40.26
X/m (mg/g)	1.75	2.29	4.46	10.04
$\text{Log}(C_{eq})$	0.814	0.949	1.253	1.604
$\text{Log}(X/m)$	0.243	0.359	0.649	1.001
$1/(C_{eq})$	0.153	0.122	0.056	0.024
$1/(X/m)$	0.571	0.436	0.224	0.099
%d'adsorption	21.13	20.44	19.91	19.96

Partie expérimentale

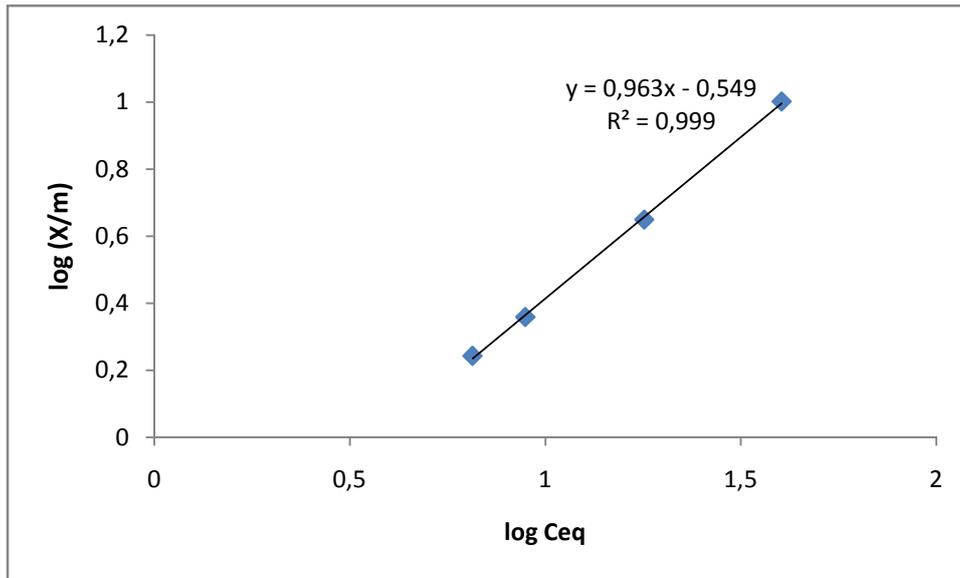


Figure III.25 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Plomb par la résine *p-AG*

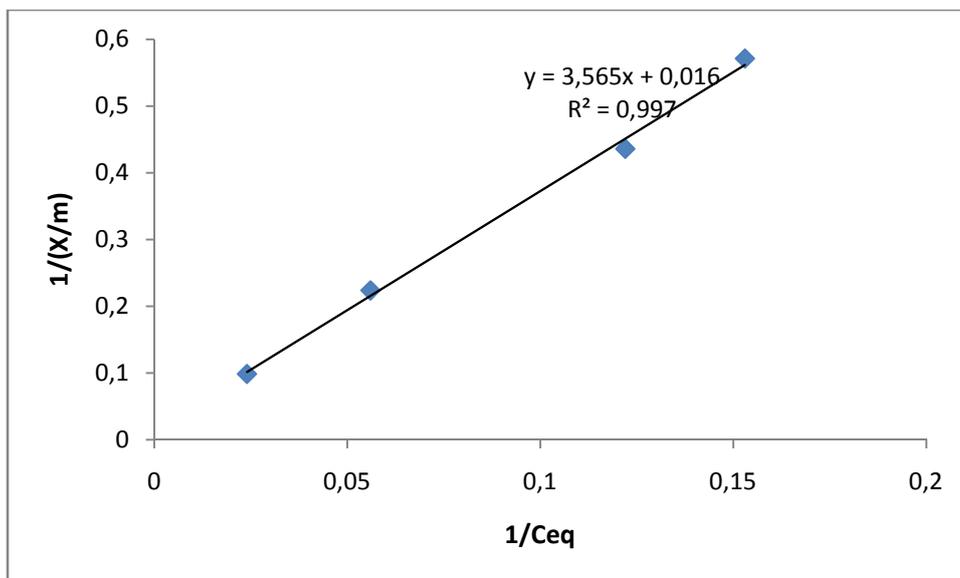


Figure III.26 : Isotherme de type Langmuir appliquée à l'adsorption du Plomb par la résine *p-AG*

La figure III.25 représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue ($R^2=0.999$).

La figure III.26 représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/(X/m)=f(1/C_{eq})$. la valeur de 99.7% obtenue pour le coefficient de régression est acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Les valeurs K_L et Q_{max} expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption qui son égaux à 0.057 et à 62,5 mg/g.

Partie expérimentale

IV.3.3. Isotherme de fixation du Nickel sur la résine *p-AG*

Le même protocole réalisé précédemment répété avec une solution de sel de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, les concentrations initiales croissantes en Pb^{2+} : 11.2 ; 22.4 et 50.3 mg/l.

La durée de contact déduit de la cinétiques de fixation est de 60min.

Afin de n'étudier que l'influence de la concentration sur l'adsorption, le pH de la solution initial est maintenu constant.

Résultats et interprétations

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.18 et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figures III.27., III.28

Tableau III.14 : Isotherme de fixation du Nickel sur la résine *p-AG*

Masse de la résine (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
$C_i \text{ Ni}^{2+}$	7.27	11.2	22.4	50.3
C_{eq} (mg/l)	5.82	9.11	18.03	40.31
X/m (mg/g)	1.45	2.09	4.37	9.99
$\text{Log}(C_{eq})$	0.764	0.959	1.255	1.605
$\text{Log}(X/m)$	0.161	0.320	0.640	0.999
$1/(C_{eq})$	0.171	0.109	0.055	0.024
$1/(X/m)$	0.689	0.478	0.228	0.100
%d'adsorption	19.94	18.66	19.5	19.86

Partie expérimentale

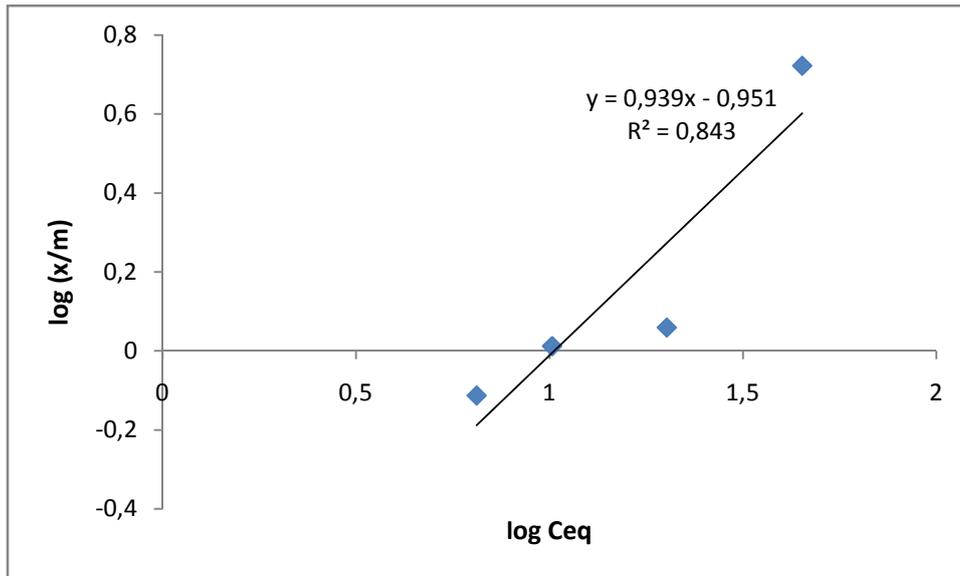


Figure III.27 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du Nickel par la résine *p-AG*

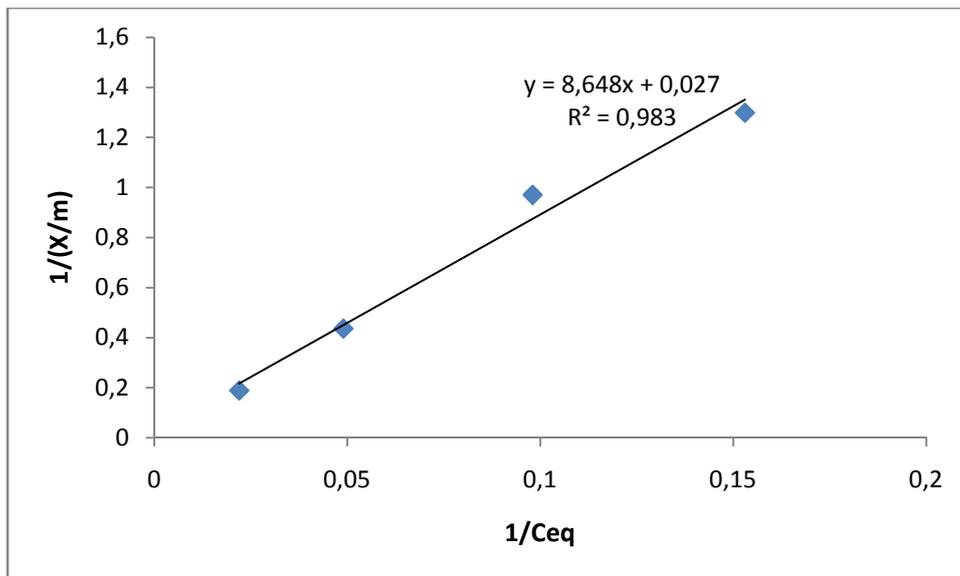


Figure III.28 : Isotherme de type langmuir appliquée à l'adsorption du Nickel par la résine *p-AG*

La figure III.27 représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue ($R^2=0.843$).

La figure III.28 représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/(X/m)=f(1/Ceq)$. la valeur de 98.3% obtenue pour le coefficient de régression est acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Partie expérimentale

Les valeurs K_L et Q_{\max} expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption qui son égaux à 0.233 et à 37,03 mg/g.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le but d'élaborer des nouveaux matériaux possédant des propriétés de fixation des métaux lourds, tel que le cadmium, le plomb et le nickel, nous avons synthétisé la résine phénol-glucose (p-PG) et la résine o-acide salicylique-glucose (p-AG).

Les analyses spectroscopiques IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C utilisées dans cette synthèse mettre en accord les structures des résines « phénol-glucose »(p-PG) et « o-acide salicylique-glucose»(p-AG) proposées et confirme l'existence d'un pont méthylène (-CHR-), ainsi que les fonction qui existent dans les deux résines sont montrés par la spectroscopie infrarouge, tandis que l'analyse enthalpique différentielle (DSC) d'un échantillon de p-PG nous indique que le polymère présente une $T_g=43,9^\circ\text{C}$ et pour le p-AG $T_g=55.9^\circ\text{C}$ et

$f=198,4^\circ\text{C}$.

L'étude potentiométrique acido-basique de la résine p-AG nous a permet de suivre la dissociation des sites acides et d'identifier une acidité faible liée à la dissociation des groupements carboxyliques, avec un $pK_a=2,90$.

L'étude réalisée expérimentalement a permis de calibrer des cinétiques de rétention des métaux étudiés sur nos résines.

Une augmentation du pH facilite la rétention des cations métalliques en limitant la compétition entre métal et le proton.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le nickel à un meilleur taux de rétention (37,83%) sur la résine p-PG par rapport à la fixation du cadmium et du plomb (31,07 et 35,95). Par contre la rétention de la résine p-AG on observe que le plomb a le meilleur taux de rétention (66,13%) par rapport à celle du cadmium et du nickel (20,16 et 39,43) successivement.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la rétention du cadmium, le plomb et le nickel par deux résines synthétisées [phénol-glucose (p-PG), o-acide salicylique-glucose (p-AG)], qui sont caractérisés à l'aide de différentes techniques expérimentales spectroscopiques.

Summary

In this work, we are interested in the study of the retention (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+}), and the lead uptake on the «poly (phenol-glucose) » and the «poly (o- Acide salicylique-glucose)», which are characterized with different experimental spectroscopic technique.

ملخص

لقد اهتمنا في هذا العمل بدراسة تثبيت المعادن الثقيلة (الكاديوم، الرصاص و النيكل) على الراتنجات " فينول غليكوز " ، " حمض الساليسيليك غليكوز " وقمنا بتحديد بنية هذه المركبات بالطرق المطيافية التجريبية المختلفة.