



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

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par

M^{elle} Benouis Halima et M^{elle} Bakhtaoui Maàzouza

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie inorganique et environnement

Thème

***Rétention des ions métalliques
(Plomb, Cobalt et Cuivre)
Par les résines synthétisées (Poly-
HGL,-HFL,-HGC et -AGC)***

Soutenu le 22/06/2016 devant le jury composé de :

Présidente	Chaabani .M	M .A.A	Université de Saida
Encadreur	M ^{me} Miloudi .S	M .A.A	Université de Saida
Examinatrice	M ^{me} Belarbi .O	M.A.A	Université de Saida
Examinatrice	M ^{me} Ramdani .A	M.A.B	Université de Saida

Année universitaire 2015/2016

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoires de la chimie de l'Université Dr.moulay Tahar de Saida.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, M^{me} Miloudi .S, Maître de conférences à l'Université de Saida, pour Tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la Confiance qu'elle nous a toujours témoignée nous ont été d'une grande aide.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à M^{me} Belarbi .O maître de conférences à l'Université de Saida ; M^{me} Ramdani. A Maître de conférences à l'Université de Saida et M^{me} Chaabani .M maître de conférences à l'Université de Saida, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Notre reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce Travail.

Dédicace

Arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

Aux êtres les plus chers a mon cœur, ma mère et mon père

Qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont

Toujours soutenu que dieu les protège

A mes sœurs Bakhta, Amina, Farida, Fatima, et Hanane

ainsi que leur époux.

A mon très chéré frère Houari et sa femme

A ma tante Fatna

Particulièrement Aziza, Hanane

A Tous mes professeurs

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de

"master"

Liste des abréviations

Liste des abréviations

ETM : Élément trace métallique

ADN : Acide désoxyribonucléique

ICP : Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit

SM : Spectrométrie de masse

SAA : Spectrophotométries d'absorption atomique à flamme

SAAE : Spectrophotométries d'absorption atomique à flamme et électrothermique

IR: Spectroscopie infrarouge

DSC: Differentiel scanning calorimetry

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

I : Intensité (A)

I₀ : Intensité initiale (A)

L : Longueur de la cuve (cm)

ε: Le coefficient molaire d'absorption

C : Concentration (mol /l)

T : La transmittance

A : L'absorbance

$\bar{\nu}$: Le nombre d'onde (cm⁻¹)

λ : La longueur d'onde (nm)

ΔE : La différence d'énergie (J)

h : Constant de Planck

V : La fréquence (Hz)

n : Le nombre quantique

TF : Transformée de fourier

K:La constante de force de l'oscillateur.

μ: Masse réduite (g)

m : La masse (g)

T_g : Température de gélification (°C)

T_f : Température de fusion (°C)

T_{eb} : Température d'ébullition (°C)

K : La constante d'équilibre d'adsorption (m³.mol⁻¹).

K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption dans l'équation de Freundlich.

R_L : Le facteur de séparation

pH : potentiel d'hydrogène

Liste des abréviations

C₀ : la concentration initiale de l'adsorbant dans la solution (mol /L).

Q_{max} : La quantité d'adsorption maximale (mol.kg⁻¹adsorbant)

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

X : Quantité adsorbée de l'ion métallique étudié (mg)

m : Masse de l'adsorbant (g).

ppm : particule par million (mg /l)

TMS : Tétraméthylsilane

THF: Tétra hydro furane

DMSO: Diméthylsulfoxyde

P_S : le poids de la résine sèche

P_G : le poids de la résine hydratée

P-HGL: polymère- Hydroquinone-D-glucose linéaire

P-HFL: polymère- Hydroquinone-formaldéhyde linéaire

P-HGC: polymère- Hydroquinone-D-glucose cyclique

P-AGC: polymère-p-Acide salicylique-D-glucose cyclique

Liste des tableaux

Liste des tableaux		
N°	Titre	Page
I.1	les principaux polymères et des domaines d'application	3
II .4.5	Classification des éléments métalliques en fonction de leurs propriétés chimiques de coordination	32
II. 5.1	Propriété physico-chimique de cuivre	35
II .5.2	Propriété physico-chimique de plomb	37
II.5.3	Propriété physico-chimique de Cobalt	42
III.1.3	Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III	56
III.1.3	les valeurs de pH et de longueur d'onde du chaque métal au coure du dosage	56
IV.1.1	Récapitulatif des réactifs utilisés	63
IV.2.1	test de solubilité sur le polymère p-HG Linéaire	65
IV.2.3	Bandes caractéristiques de la résine HGL en IR	66
IV.3.1	Test de solubilité sur le polymère p-HFL	68
IV.3.3	Bandes caractéristiques de la résine HFL en IR	69
IV.4.1	Test de solubilité sur le polymère <i>p-HGC</i>	71
IV.4.3	Bandes caractéristiques de la résine HGC en IR	72
IV.5.1	Test de solubilité sur le polymère p-AG cyclique	74
IV.5.4	Bandes caractéristiques de la résine p-AGC en IR	76
IV.6 .1	Bandes caractéristiques de la résine p-HGL-Pb en IR	78
IV.6.2	Bandes caractéristiques de la résine p-HGL-Co en IR	80
IV.6.3	Bandes caractéristiques de la résine p-HGL-Cu en IR	82
IV.7.1	Bandes caractéristiques de la résine p-HFL-Pb en IR	83
IV.7.2	Bandes caractéristiques de la résine p-HFL-Co en IR	85
IV.7.3	Bandes caractéristiques de la résine p-HFL-Cu en IR	86
IV.8.1	Bandes caractéristiques de la résine p-HGC-Pb en IR	88
IV.8.2	Bandes caractéristiques de la résine p-HGC-Co en IR	90
IV.8.3	Bandes caractéristiques de la résine p-HGC-Cu en IR	91
IV.9.1	Bandes caractéristiques de la résine p-AGC-Pb en IR	93
IV.9.2	Bandes caractéristiques de la résine p-AGC-Co en IR	94
IV.9.3	Bandes caractéristiques de la résine p-AGC-Cu en IR	96

Liste des tableaux

IV.10.2	Résultats de la cinétique de rétention à différents temps	97
IV.10.3	Résultats de la cinétique de rétention du Pb^{2+} à différents Concentration	98
IV.10.4	Résultats de la cinétique de rétention du Pb^{2+} à différentes Température	99
IV.10.5	Résultats de la cinétique de rétention du Pb^{2+} à différents pH	100
IV.11.1	Résultats de la cinétique de rétention du Cu^{2+} à différents Temps	102
IV.11.2	Résultats de la cinétique de rétention du Cu^{2+} à différentes Concentrations	103
IV.11.3	Résultats de la cinétique de rétention du Cu^{2+} à différentes Température.	104
IV.11.4	Résultats de la cinétique de rétention du Cu^{2+} à différentes pH.	104
IV.12.1	Résultats de la cinétique de rétention du Co^{2+} à différents temps.	105
IV.12.2	Résultats de la cinétique de rétention du Co^{2+} à différentes Température.	107
IV.12.3	Effet de pH initial sur la rétention du Co^{2+}	108
IV.12.4	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Co^{2+}	109

Liste des figures

Liste DES Figures		
N°	Titre	Page
I.8	Unité constitutive de répétition d'un polymère phénolique	9
I.9.1	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	10
I.9.1	Polymère formo-phénolique linéaire	11
I.9.1	Mécanisme réactionnelle de la Synthèse du Bakélite à partir du phénol et du formol	11
I.9.2	Origine du terme 'calixarène' : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec "calix crater"	13
I.9.2	Représentation schématique des quatre différentes conformations du calix [4] arène	15
I.9.2	Les trois positions de fonctionnalisation pour un calix [4] arène	16
II.5.2	a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical.	39
II.5.2	b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire	39
II .6	structure générale de rétention des métaux par les résines phénoliques.	46
III.1.3	III.1.3:Acide 3 o-aminophenylarsonique	55
III.1.3	Acide Chromotropique	55
III.1.3	3,6-bis ((E)-(2-arsonophenyl) diazenyl)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid (Arsenazo)	55
III.2.2	Le principe d'un spectrophotomètre IR	58
IV.2.3	Spectre IR de la résine p-HGL	66
IV.3.3	Spectre IR de la résine HFL	69
IV.4.3	Spectre IR de la résine p-HGC	72

Liste des figures

IV.5 .3	variation du pH de la résine PAG en fonction du volume de NaOH	75
IV.5.3	Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $dpH/dV= f(V)$	75
IV.5.4	Spectre IR de la résine p-AGC	76
IV.6 .1	Spectre IR de la résine p-HGL-Pb	78
IV.6 .2	Spectre IR de la résine p-HGL-Co	80
IV.6 .3	Spectre IR de la résine p-HGL-Cu	81
IV.7 .1	Spectre IR de la résine p-HFL-Pb	83
IV.7 .2	Spectre IR de la résine p-HFL-Co	84
IV.7 .3	Spectre IR de la résine p-HFL-Cu	86
IV.8 .1	Spectre IR de la résine p-HGC-Pb	88
IV.8 .2	Spectre IR de la résine p-HGC-Co	89
IV.8 .3	Spectre IR de la résine p-HGC-Cu	91
IV.9 .1	Spectre IR de la résine p-AGC-Pb	92
IV.9 .2	Spectre IR de la résine p-AGC-Co	94
IV.9 .3	Spectre IR de la résine p-AGC-Cu	95
IV.10.2	Effet du temps d'agitation sur la rétention du Plomb par la résine AGC.	98
IV.10. 3	Effet de Concentration sur la rétention du Plomb par la résine AGC.	99
IV.10.4	Effet de Température sur la rétention du Pb^{2+} par la résine p-AGC	100
IV.10.5	Effet de pH sur la rétention du Pb^{2+} par la résine p-AGC	101
IV.11.1	Effet du temps d'agitation sur la rétention du Cu^{2+} par la résine p-AGC.	102
IV.11.2	Effet de concentration sur la rétention du Cu^{2+} par la résine p-AGC.	103
IV.11.3	Effet de Température sur la rétention du Cu^{2+} par la résine AGC.	104
IV.11.4	Effet de pH sur la rétention du Cu^{2+} par la résine AGC	105
IV.12.1	Cinétique d'adsorption du Co^{+2} par la résine p-AGC	106
IV.12.1	Spectre IR de la résine associée à l'ion Co^{2+}	106
IV.12.2	Effet de Température sur la rétention du Co^{2+} par p-AGC	107

Liste des figures

IV.12.4	Effet de pH sur la rétention du Co^{2+} par la résine p-AGC	108
IV.12.4	Représentation de l'équation de Langmuir	109
IV.12.4	Représentation de l'équation de Freundlich	109
IV.13.1	Représentation de l'équation de Langmuir	110
IV.13.1	Représentation de l'équation de Freundlich	110

I. Les polymères

I.1 Histoire des polymères^{1,2}

Léo Hendrik Baekeland est né en 1863 dans la ville de Gand (Belgique) son brillant cursus scolaire, se déroule entièrement à Gand. Il étudie la chimie à l'Ecole Technique Municipale, devient docteur de l'Université à 21 ans, puis professeur de chimie, professeur associé, enfin professeur de chimie et physique à l'Ecole Normale du Gouvernement de Gand. Il reçoit un premier prix de chimie qui lui apporte une certaine aisance financière et lui permet de se rendre aux Etats-Unis.

Baekeland est passionné de photographie. C'est donc assez naturellement que, arrivant aux Etats-Unis, il entre dans une société de photographie : il devient chimiste dans les sociétés Richard (société de fabrication de papier photographie au bromure d'argent).

Baekeland s'intéresse ensuite aux applications de l'électricité et participe à la fondation de la société Hooker Electrochemical.

Quittant le domaine de la photographie puis de l'électricité, Baekeland revient à la chimie, riche du pactole que lui rapporté le papier Velox, du moins à celle des systèmes phénol formaldéhyde que plusieurs chercheurs essayent d'exploiter sans succès. Son ambition est d'en faire des bases de vernis, voire de nouvelles matières plastiques.

On sait, depuis Adolphe Bayer (1872) que l'acétaldéhyde est susceptible de réagir avec le phénol. Les travaux de Bayer sont académiques. Le sujet ne suscite pas d'autre intérêt. L'horizon s'élargit lorsque les conditions de fabrication industrielles du formol, par oxydation catalytique du méthanol, sont décrites par Trillat. Le formol, le premier terme de la série des aldéhydes aliphatiques, devient aisément et économiquement accessible ; Trillat dépose un brevet³ et étudie les applications possibles. Mais sa propension personnelle le porte vers l'exploitation des propriétés bactéricides du formol et l'emploi de ce dernier pour la désinfection. Les applications en synthèse chimique retiennent peu son attention. Il écrira trente ans plus tard : « J'avais signalé (Dictionnaire de Wurtz Supplément, article Phénol) que le formol pourrait se condenser avec le phénol pour donner des résines solubles ou insolubles.

¹ Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France par Jean-Marie Michel

² Bayer français 199, 919 du 31 juillet 1889. Trillat a commencé sa carrière comme chimiste autodidacte chez Gilliard, Monnet et Cartier, (origine de la société des usines du Rhone) usine de la plaine

J'ai montré plus tard, à l'exposition de 1900, toute une série de ces résines. Elles furent d'abord utilisées en 1894 à la préparation de vernis et comme succédané du camphre dans la fabrication du celluloid ». Faute d'approfondissement le sujet est laissé en jachère.

A la fin du 19^{ème} siècle, le procédé de Trillat incite, en effet, les chercheurs à s'intéresser au formol comme agent de synthèse et notamment à entreprendre des travaux sur la réaction du formol et du phénol. Ce furent surtout le fait des chercheurs germaniques, la France étant représentée seulement par Fayolle et De Laire. Le bilan des recherches en ce début du XX^e siècle est assez désappointant et peu encourageant.

Certes, le phénol et le formaldéhyde réagissent facilement l'un sur l'autre⁴, mais, les produits obtenus sont mal définis, allant selon les conditions opératoires (le rapport des réactifs, la température de la réaction, le pH, la présence de solvant, sa nature), de masses plastiques solubles à des substances dures, insolubles, infusibles. La réaction peut être violente, fortement exothermique, avec dégagement de substances volatiles, laissant des masses solides dures et poreuses. Les produits, mal définis, résultant de réactions incontrôlées.

Les travaux des uns et des autres étaient guidés par l'espoir de découvrir une résine pour vernis capable de rivaliser avec la gomme laque (shellac) ou un nouveau celluloid. Les résultats sont décevants.

C'est à ce moment que Baekeland s'intéresse à la question. Son objectif est aussi de découvrir des vernis supérieurs à ceux existants. Son mérite est de s'être attelé à cette chimie considérée comme complexe, de l'avoir comprise et maîtrisée suffisamment pour définir les conditions de création d'un nouveau domaine industriel.⁵

I.2 Introduction

Les polymères sont des substances constituées de molécules dont la taille est plus grande que celle de la majorité des espèces moléculaires. Ils existent dans la nature ou peuvent être synthétisés, ils sont aujourd'hui devenus incontournables dans de nombreuses applications à cause de :

- leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis.
- leur faible cout.

⁴ Monnet et Cartie (les propriétés applicatives aux phénols et aux aldéhydes) **1995**

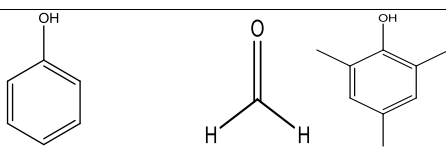
⁵ L.H.Baekeland. Journal of Ind.Eng.Chem. 149 mars 1909 ; perkin Medal Award Journal of Ind Eng. Chem. 177 fevrier **1916**

Revue bibliographique

-leurs propriétés thermiques, mécanique, électrique⁶

Les applications des polymères sont nombreuses : l'agroalimentaire, les emballages, la santé, l'automobile, l'aérospatiale, le bâtiment.

Tableau I.1 : les principaux polymères et des domaines d'application⁷

Polymère	structure	usage
Polyéthylène	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_n \text{---}$	Sacs plastique, tuyaux, films, minces.
polypropylène	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{---}$	Emballage alimentaires, tapis, moquette.
polybutadiène	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n \text{---}$	pneumatiques
polyisoprène	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n \text{---}$	pneumatiques
Poly (chlorure de vinyle)	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n \text{---}$	Bouteilles, câbles, tuyaux, cartes à puce....
Polystyrène	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n \text{---}$	Emballage, alimentaire, matériaux isolants.
Poly (méthacrylate de méthyle)	$\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \right)_n \text{---}$	Baignoire, feux arrière de véhicules, vitrages
Poly (téréphthalate d'éthylène)	$\text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_2 \text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \right]_n \text{---}$	Emballage boissons.
Phénoplastes (phénol/formol)		Industrie du bois, isolation, imprégnation.

⁶ L'indispensable en polymères, Genevière M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim, Ed breal, P 8 ,2008.

⁷ L'indispensable en polymères, Genevière M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim, Ed breal, P 9 et 120 ,2008.

I.3 Classification des polymères : On classe les polymères selon

I.3.1 Polymères artificiels

Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux plastiques qui sont de plus en plus utilisés, et ce dans un nombre toujours croissant d'applications. Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer, chaque plastique répondant à des besoins spécifiques en termes de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques. Deux grandes catégories de polymères sont utilisées pour élaborer des composites : les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leur température suffisamment élevée. Parmi ces polymères on distingue :

- les polymères organiques obtenus à partir de monomères carbonés.
- les polymères inorganiques obtenus à partir des autres monomères principalement des dérivés du silicium, de l'aluminium.

I.3.2 Polymères naturels

- Les polymères naturels qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine).
- Les polymères artificiels qui résultent de la modification chimique effectuée par l'homme de macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette.
- Les polymères synthétiques qui sont fabriqués par l'homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents. Ils sont synthétisés en vue d'applications variées.

I.4 Propriétés thermomécaniques

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- ✓ Les thermoplastiques.
- ✓ Les thermodurcissables.
- ✓ Les élastomères.
- ✓ Les élastomères thermoplastiques⁸

⁸ Christophe Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual, L'indispensable en polymères, Ed breal, P 110 ,2008.

I.4.1 Thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Contrairement aux thermodurcissables, le processus de ramollissement et de durcissement peut être récupérés et recyclés. Leur mise en œuvre est aisée une gamme d'objets peut être obtenue après solidification.

I.4.2 Thermodurcissables

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

I.5 Élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Le terme vulcanisation est équivalent au terme réticulation mais il est spécifiquement réservé aux élastomères (caoutchouc naturel ou synthétique néoprène, silicones).

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

I.5.1 Les élastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique⁹

I.6 Réaction de la chaîne du polymère

On distingue deux types de polymérisation : les polyadditions et les polycondensations. Elles se distinguent par leur mécanisme réactionnel et par les types de monomères impliqués.

⁹ Christophe Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual, L'indispensable en polymères, Ed breal, P 110 et 111.2008.

I.6.1 Polyadditions

La polyaddition est une réaction dans laquelle les molécules d'un monomère se soudent les unes aux autres en nombre très grand, sans aucune élimination, pour donner un polymère dont le poids moléculaire est un multiple entier de celui du composé initial (monomère)¹⁰. Les réactions de polymérisation font intervenir les centres actifs (radicaux, anions, cation) présents en faibles concentrations (10^{-7} à 10^{-8} mole/l en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs additionnent en un temps très court (généralement inférieure à une seconde) un grand nombre de molécules de monomère (10^3 à 10^5 molécules/ seconde)¹¹

I.6.2 Polycondensations

La polycondensation se déroule par étapes, non pas monomère par monomère, mais par association de polymères de tailles moindres. Elles résultent le souvent d'une réaction d'addition-élimination. De plus, une « petite » molécule (H_2O , HCl). Dans la plupart des polycondensations, éliminée à chaque fois que la chaîne s'allonge¹²

➤ Définition

La polycondensation est une réaction chimique qui s'effectue sur des composés polyfonctionnels. Elle conduit à la formation de longues chaînes qui se construisent par l'intermédiaire de réaction de condensation entre les groupements fonctionnels des monomères et ceux des molécules de polymères en formation par une série de réaction de condensation successives, la macromolécule s'édifie progressivement. Dans la polycondensation, il y'a toujours élimination de composés secondaires¹³

➤ Techniques de polycondensation

➤ 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 :

¹⁰ P.Mercier, E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation. Diffusion Lavoisier Tec&Doc.(1992).

¹¹ G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », p 19,75, 76, Ed ; Masson et Cie, (1969).

¹² Romaine Barbe, Jean-Francois Le Maréchal, La chimie expérimentale (chimie organique et minérale), Ed Dunod, P 109 et 110

¹³ G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », p 19, 75,76, Ed ; Masson et Cie, 1969.

- 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 stades de la réaction quand le milieu reste suffisamment fluide pour l'éliminer¹⁴

➤ **Polycondensation interraciaie**

La polycondensation interraciaie met généralement en jeu des systèmes biphasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et d'une phase organique qui dissolvants 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 large¹⁵

➤ **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 (T_g et T_m) élevée. Nous allons, à titre d'exemple, donner quelques informations sur la synthèse des polyamides aromatiques. Le pouvoir solvant de ces 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 exemple¹⁶

I.7 Aperçu sur les Résines phénoliques

Les résines phénoliques sont obtenues par la polycondensation du phénol et du formol elles présentent une très bonne tenue au feu, sans fumée (d'où leur utilisation dans le ferroviaire). Elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à mettre en œuvre^{17,18}

Ces polymères ou 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 des matériaux synthétiques polyvalents avec une large gamme d'applications commerciales contre-plaqué adhésifs représentent près de la moitié de toutes

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

¹⁵ J. R. Whinfield and J. T. Diskson, British Patent 578,079, June 14, 1946.

¹⁶ J. Pierre, Mercier, E, Maréchal : Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, PP 33

¹⁷ **Potter K.**, « Beyond the Pin Jointed Net: Maximising the Deformability of Aligned Continuous Fibre Reinforcements », Composites Part An Applied Science and Manufacturing, vol. 33, pp. 677-683, 2002.

¹⁸ **Wang J., Page J.R., Patod R.**, « Experimental Investigation of the Draping Properties of Reinforcement Fabrics », Composites Science and Technology, vol. 58, pp. 229-231, 1998.

les applications phénoliques tandis que le bois de liaison et les matériaux d'isolation font aussi une portion importante¹⁹ d'autres utilisations pour les composés phénoliques 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 a trouvé en 1891 que des produits résineux pourraient également être formés par réaction du phénol avec le formaldéhyde, mais Baekeland qui a accordé des brevets en 1909 décrivant à la fois le résol catalysé par une base et en présence de catalyse acide des produits novolacs (connu sous le nom de bakélite résines)²⁰.

Les oligomères phénoliques sont préparés 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. Novolac sont dérivés d'un excès de phénol dans des conditions neutres acides, tandis que les réactions dans des conditions de milieu basique en utilisant un excès de formaldéhyde résultent en le résol. Ces copolymères peuvent être synthétisés par condensation d'un mélange de phénol ou d'acide hydroxybenzoïque et du 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 Nonakaa²¹ a préparé une résine dérivée de la résine phénolique par la Deuxième méthode.

I.8 Réaction phénol – formaldéhyde

Ce type de réaction résulte à une substitution électrophile (milieu acide, milieu alcalin)²² où l'attaque sur la position para est favorisée par les solvants polaires et les conditions acides alors que l'attaque sur la position ortho est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu alcalin²³

¹⁹ Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, **1994**.

²⁰ A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins—Chemistry Applications and Performance, Springer-Verlag, Berlin, **1985**.

²¹ L. Biblione Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1, France, **1990**.

²² Tatjana Malavašič Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins, Aškerčeva 5, P. O. Box 537, SI-1001 Ljubljana, 06-**2005**.

²³ J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 **1994**.

a)-Avec un catalyseur acide, les premiers termes de la condensation sont des dihydroxydiphénylméthanés. 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.

b)-Avec les catalyseurs alcalins, les premiers termes de la réaction sont des phénols-alcools, la fonction méthylol se trouvant encore en ortho ou en para de la fonction phénol. Ces phénols-alcools se polycondensent avec départ d'eau en donnant des produits analogues aux précédents mais présentant des groupements méthyles terminaux d'une masse moléculaire de l'ordre de 500 qui sont solubles et fusibles. Mais la réaction peut se poursuivre en donnant des macromolécules plus ou moins ramifiées dont la solubilité et la fusibilité diminuent au fur et à mesure que la réaction progresse.

La polycondensation conduit finalement à un réseau macromoléculaire tridimensionnel infusible et insoluble.

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) joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques).

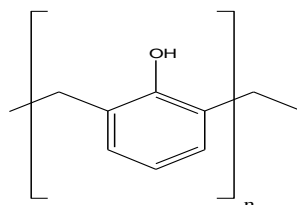


Figure I.8 : Unité constitutive de répétition d'un polymère phénolique

I.9 Résines phénoliques linéaire et cycliques

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

Ce type de polymères se déverse en 02 formes générales soit la forme linéaire soit la forme cyclique.

I.9.1 Les polymères phénoliques linéaires

➤ Définition

Ce sont des polymères pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères non ramifiée²⁴

De ce fait, ils obtiennent un polymère linéaire car la condensation a lieu uniquement en position ortho.

On retrouve ces polymères justement dans ce qu'on appelle les plastiques, mais aussi les textiles, les peintures, les colles..., jusqu'aux matériaux composites ultra performants.

Lorsque les molécules de polymères sont reliées entre elles on des ponts autres que leurs extrémités, les polymères sont dits réticulés²⁵.

La réticulation peut être provoquée pendant le processus de polymérisation par l'utilisation de monomères approprié. Elle peut également être provoquée après l'achèvement de la polymérisation par l'emploi de diverses réactions chimiques.

Les longueurs des chaînes comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie et les conditions expérimentales utilisées. On peut également faire varier le nombre de points de jonction afin d'obtenir des polymères plus ou moins réticulés.

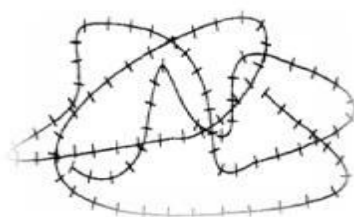


Figure I.9.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

²⁴ La chimie des polymères. Société Francophone de Biomateriaux Dentaires-8-. P. WEISS. 2009.

²⁵ Wikipedia, l'encyclopédie. Résine de formaldéhyde de phénol, octobre 2005.

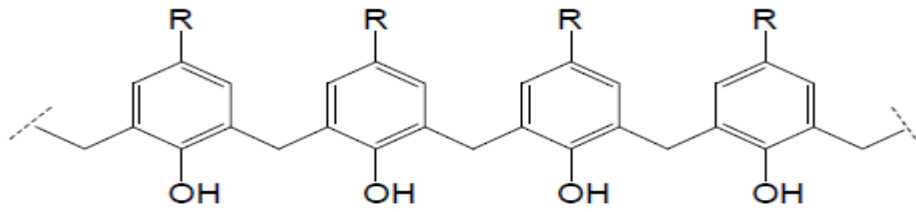


Figure I.9.1 : Polymère formo-phénolique linéaire.

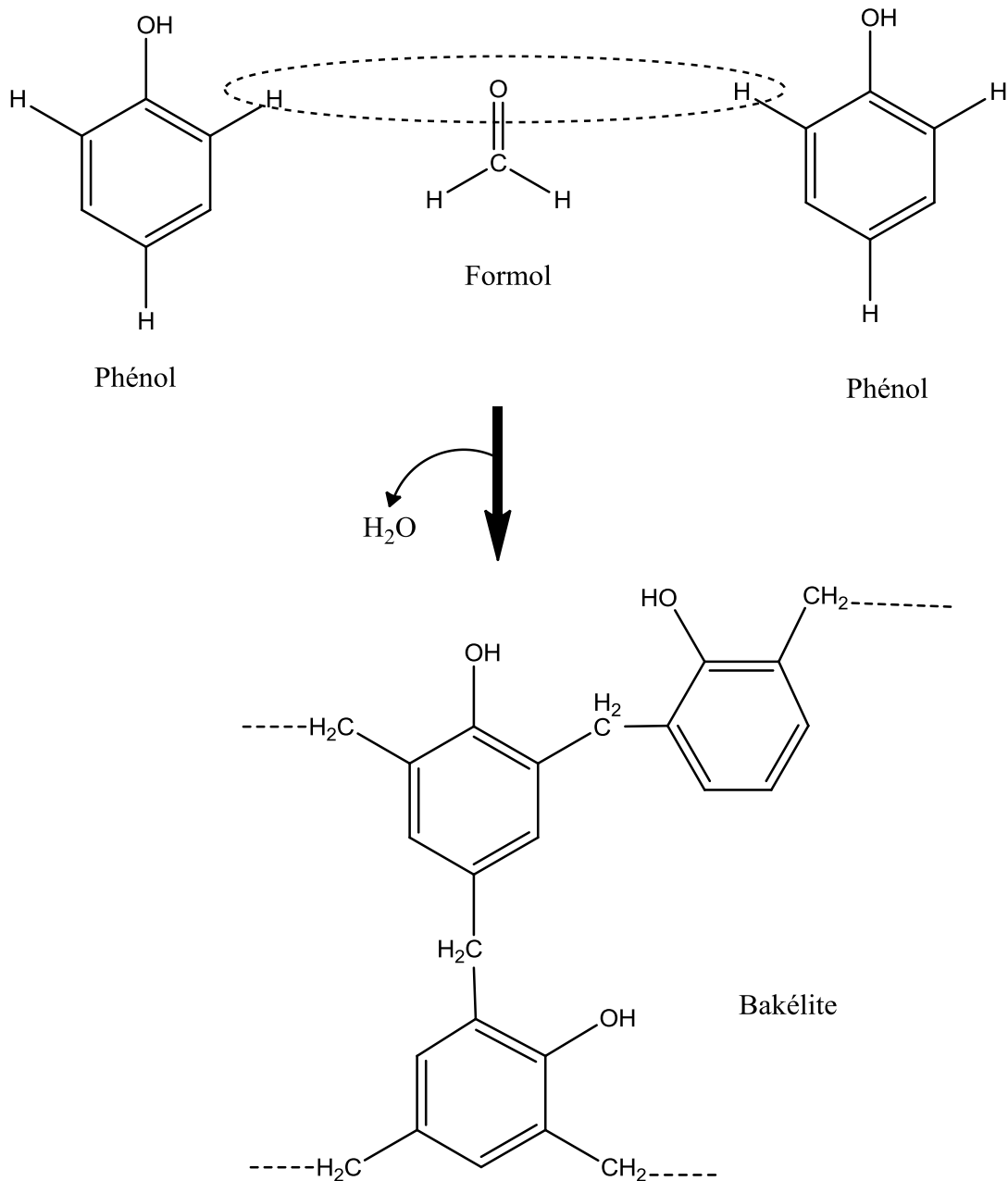


Figure I.9.1 : Mécanisme réactionnelle de la Synthèse du Bakélite à partir du phénol et du formol

➤ Applications

Ces polymères ont de nombreuses applications, particulièrement comme adhésive²⁶ ou comme reliures dans le contre-plaqué, le panneau de particules, et les roues de meulage abrasives, faire cuire-sur des enduits sur des boîtes ou des pipes, les couvercles chimique-résistants de fiole, les poignées ou les boutons sur des pots et des casseroles, fabrication de bois fibreux et granulés, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits, Saturation de papier, Composants des véhicules à moteur, Matériaux ablatifs, Produits de mousse,...etc.

I.9.2 Polymères phénoliques cycliques (calix[n]arènes)

➤ Définitions et structure

Un calixarène est par définition un macrocycle formé de n unités phénoliques, substituées ou non, et reliées par un pont méthylénique^{27 28} cette oligomère cyclique est une suite de $n = 4$ à $n = 16$ phénols refermés sur eux-mêmes et reliés par un pont méthylène^{29,30} ceux-ci sont substitués ou non en position para. Le nombre d'unités phénoliques dont il est constitué est indiqué entre crochets entre calix et arène. Ainsi, un calixarène qui contient quatre phénols sera appelé calix [4] arène Figure I.6

²⁶ Anthony H. Conner, Linda F. Lorenz, Kolby C. Hirth, Accelerated Cure of Phenol-Formaldehyde Resins: Studies With Model Compounds, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 53705-2398. **February 2002.**

²⁷ Gutsche C.D, *Calixarenes revisited*, Monographs in Supramolecular Chemistry. Stoddart J.F, Ed Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1998.**

²⁸ Vicens J, Böhmer V, Calixarenes, Versatile Class of Macrocyclic Compounds. Topics in inclusion science, 263 p, **1991.**

²⁹ Gutsche C.D, Calixarenes revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry. Stoddart J.F, Ed Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1998.**

³⁰ Böhmer V, Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities. *Ed. Engl*, 713-745p, **1995.**

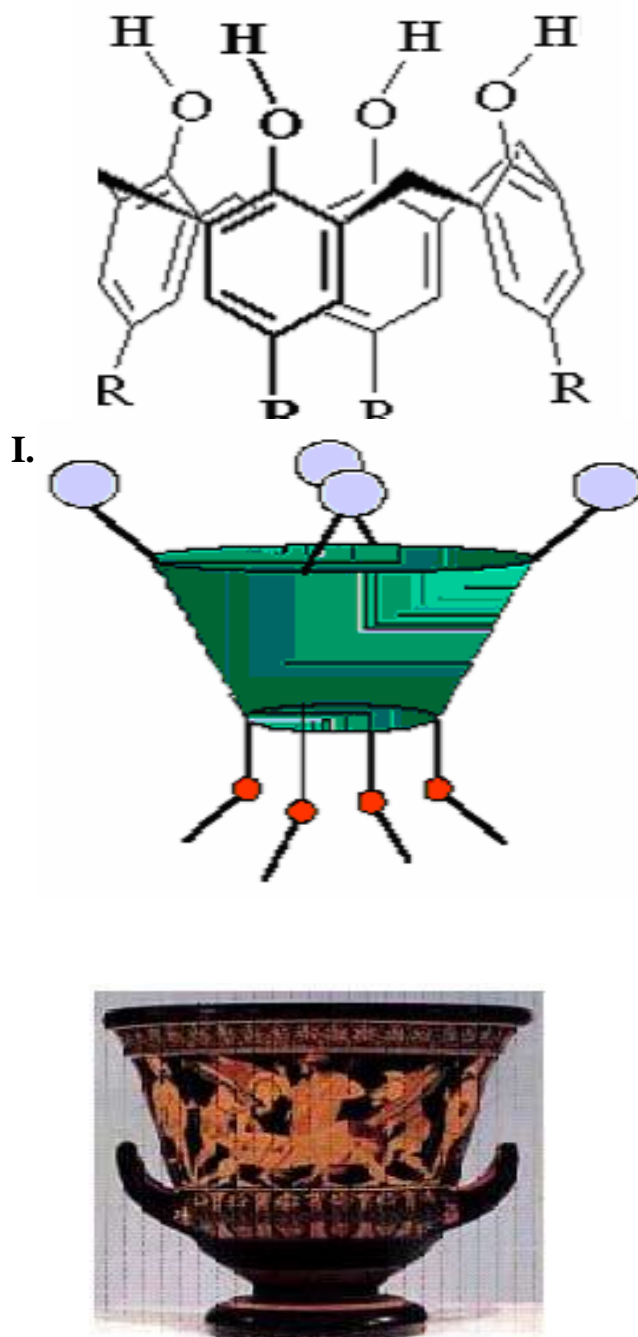


Figure I.9.2 : Origine du terme 'calixarène' : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec "calix crater"³¹

Le mot "arène" désigne les unités aromatiques qui constituent la molécule. Le terme "calix" provient du grec et signifie vase. En effet, le calixarène a une forme de vase ou de calice, à cause des liaisons hydrogènes générées par les protons des groupements OH

³¹ B. Dietrich J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNicol, "Inclusion compounds" Ed., Academic Press, London, Vol.2, 337p 1984.

situés en ortho, les OH attirés entre eux créant un rapprochement et une inclinaison des phénols^{32,33}

De part sa forme de vase, le calixarène est déjà disposé à la capture de molécules. De plus la forte polarisation négative générée par les oxygènes lui permet d'attirer un cation et de le retenir dans l'espace vide situé au centre du macrocycle. On obtient alors un complexe très stable que l'on pourra dissocier ultérieurement afin de récupérer le cation. Les propriétés complexantes de ces molécules, à l'instar de celles de nombreux autres calixarène, découlent directement de la structure particulière du cœur macrocyclique. Celle-ci est, en effet, parfaitement adaptée à la confection de molécules-cages dont la taille et les propriétés

Complexantes peuvent être modulées en faisant varier les substituants greffés sur les parties haute et basse du calixarène. La richesse des calixarène réside dans le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables, donnant ainsi accès à de véritables bouquets de ligands arrangés autour d'une même unité centrale^{34,35}.

➤ Conformations des calix[n]arène

A l'état solide, tout comme en solution, le calix [4] arène adopte une forme conique (liaisons H) dans laquelle peuvent alors se distinguer deux bords : le bord inférieur ou bord étroit où se retrouvent les groupements hydroxyles, et le bord supérieur ou bord larg. constitué par les groupements en position para.

Le squelette calixarène fait preuve d'une grande flexibilité en raison d'une rotation possible des unités phénoliques au niveau des pont méthyléniques. Ainsi les calix [4] arènes peuvent exister sous la forme de quatre conformations par basculement de ces unités de part et d'autre du plan moyen délimité par les groupements méthylènes. Elles sont appelées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée³⁶

³² Kappe (T.) - The early history of calixarene chemistry. - J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., **1994**, **19**(1-4), 3-15.

³³ Gutsche (C.D.) - Calixarenes. - Aldrichim. Acta, **1995**, **28**(1), 3-9.

³⁴ Ikeda A, Shinkai S, Novel cavity design using calix[n]arene skeletons: toward molecular recognition and metal binding. **1997**

³⁵ Wieser C, Dieleman C.B, Matt D. Calixarène and resorcinarene ligands in transition metal chemistry. **1997**.

³⁶ C. D. Gutsche, P. A. Reddy, J. Org. Chem., **56**, **1991**.

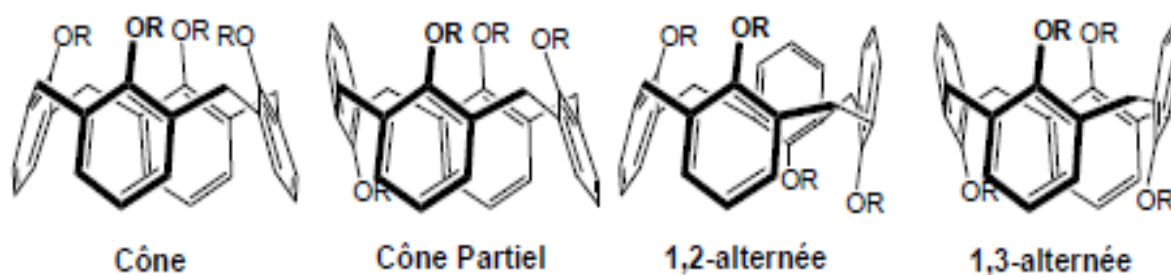


Figure I.9.2 : Représentation schématique des quatre différentes conformations du calix [4] arène³⁷

L'introduction de groupes fonctionnels suffisamment longs ou volumineux au niveau des atomes d'oxygène permet, selon les conditions expérimentales choisies, de stabiliser en solution les différentes conformations en empêchant le basculement trans-annulaire des entités phénoliques. Dans le cas de groupements alkyles, les chaînes *n*-propyle constituent le minimum permettant de figer une conformation.

La première conformation s'appelle la conformation cône, c'est la plus stable thermodynamiquement à cause des liaisons hydrogènes des groupements OH qui sont maintenus rapprochés l'un de l'autre, tous les phénols sont orientés dans le même sens.

Dans une conformation cône partiel, l'un des phénols est inversé, c'est à dire quel groupement OH se trouve à l'opposé des autres. Dans la conformation 1,2-alternée, les phénols placés en 1 et 2 sont inversés, il en va de même pour la conformation 1,3-alternée.

L'introduction de groupes fonctionnels suffisamment longs ou volumineux au niveau des atomes d'oxygène permet, selon les conditions expérimentales choisies, de stabiliser en solution les différentes conformations en empêchant le basculement Trans-annulaire des entités phénoliques. Dans le cas de groupements alkyles, les chaînes *n*-propyle constituent le minimum permettant de figer une conformation.

L'identification des différentes conformations en solution peut se faire en utilisant la spectroscopie RMN, à l'aide des signaux de résonance des protons méthyléniques différents selon la géométrie adoptée. En absence d'alkylation des phénols ou lorsque des symétries C_{4V} et C_{2V} sont obtenues, la conformation cône est caractérisée par un système AX (deux doublets dus à un couplage géminale entre les protons en position axiale (orientés

³⁷ C. D. Gutsche, P. A. Reddy. Chimie organique, **1991**.

vers les groupements OH) et les protons en position équatoriale), alors que la conformation cône partiel présente deux systèmes AX. La conformation 1,2-alternée se caractérise par la présence d'un singulet et d'un système AX, tandis que la conformation 1,3-alternée est représentée par un ou plusieurs singulets en fonction de la symétrie globale. L'étude du déplacement chimique des atomes de carbone méthyléniques en RMN du ^{13}C , lui aussi fonction de la conformation, permet également de confirmer celle-ci.³⁸

C'est ainsi que les calixarènes constituent des éléments de base adéquats pour la construction de nombreux édifices pouvant accueillir une très grande variété de substrats.

En raison d'un potentiel de sites complexants différents immense et modulable, d'un accès facile et d'une identification aisée (RMN) de la conformation et de la position de la fonctionnalisation, ils connaissent depuis quelques dizaines d'années un intérêt constant que ce soit en chimie organique ou organométallique.

➤ Les calixarènes chimiquement modifiés

Des substitutions de groupements fonctionnels peuvent être effectuées sur l'édifice calixarénique. Les types de substitution sont présentés ici sur l'exemple d'un édifice de « calix [4] arène ». Le greffage de groupements fonctionnels peut se faire en trois positions différentes (Figure I.8):

- Au niveau des ponts méthyléniques entre les noyaux aromatiques^{39, 40}
- Sur le bord supérieur, en position para des unités phénoliques⁴¹
- Sur le bord inférieur, constitué par les groupements hydroxyles.⁴²

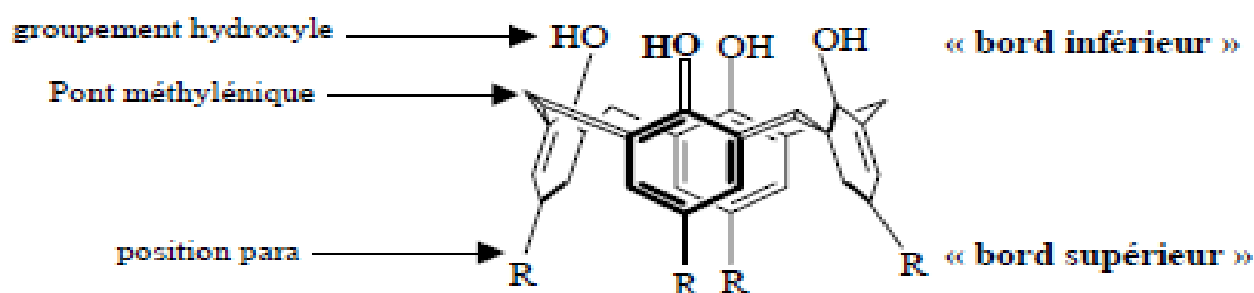


Figure I.9.2 : Les trois positions de fonctionnalisation pour un calix [4] arène.

³⁸ C. Jaime, J de mendoza, P.M.Nieto, C.Sanchez, J.Org.Chem, 563372.1991.

³⁹ G. Happel, B. Mathiasch ET H. Kammerer, Makromol. Chem., 176, 3317. 1975,

⁴⁰ A. Pochini et R. Ungaro, "Calixarènes and Related Hosts", J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol et F. Vögtle, Executive Eds, J. M. Lehn Chairman of the Editorial Board, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", 1er ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, Vol. 2, p. 103, 1996.,

⁴¹ C. Jaime, J de mendoza, P.M.Nieto, C.Sanchez, J. Organic Chemistry 1991

⁴² B. T. Hayes, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., 234-237. 1958.

Alors que plusieurs modifications ont été effectuées au niveau des ponts méthyléniques. Ces modifications ont permis d'augmenter les sites de coordinations et de modifier la taille de la cavité des calixarènes. Il existe par exemple : les homo-calixarènes^{43, 44} où les ponts méthyléniques (CH₂) sont remplacés par les groupements (CH₂CH₂), les homooxalixarènes⁴⁵ dans lesquels les ponts méthyléniques sont remplacés par les groupements (CH₂OCH₂) et enfin les thiacalixarènes⁴⁶ où les ponts méthyléniques sont remplacés par des atomes de soufre.

➤ Synthèse des calix[n]arène

- En une seule étape :

Par condensation directe du formaldéhyde sur des phénols para-substitués, chauffés en présence d'une base, telle que l'ont décrite Zinke et Ziegler⁴⁶ Cette synthèse permet d'obtenir les différents calix[n]arènes souhaités en jouant sur la nature de la base, le rapport des réactifs et la température de la réaction^{47,48} Des molécules apparentées aux calixarènes, dans lesquelles un ou plusieurs ponts méthyléniques sont remplacés par des ponts CH₂-CH₂, les homo-calixarènes, ou par des ponts CH₂OCH₂, les homo-oxa-calixarènes⁴⁹ ont également été isolés au cours de ces réactions de condensation. Le produit cinétique isolé dans le cas du para t-butyl-phénol et du formaldéhyde est le calix [8] arène. Le cracking dans le diphenyl-éther permet de préparer le produit thermodynamique : le para t-butyl-calix [4] arène. Aussi, l'hexamère cyclique peut également être obtenu en utilisant par exemple KOH pour base, dans des proportions plus importantes que NaOH, utilisée pour les autres types de composés.

- En plusieurs étapes :

La synthèse en une seule étape conduit à des rendements élevés, mais des problèmes surviennent lorsqu'il s'agit de préparer des macrocycles comportant différentes unités phénoliques, ou encore lorsque les différents oligomères cycliques du brut réactionnel sont difficiles à séparer. Les premières synthèses par étapes ont été réalisées par B. T. Hayes et R. F. Hunter ; ils présentèrent une méthode en dix étapes pour les tétra-méthyl-calixarènes

⁴³ A. Tsuge, K. Tanaka, S. Sonda, S. Tamaka et M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1329, 1991.

⁴⁴ Y. Nakamura, T. Fujii, S. Inokuma et J. Nishimura, "Homocalixarenes" in " Calixarenes 2001", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, p. 21, 2001.

⁴⁵ B. Masci, "Homooxa- and homoaza-calixarenes" in " Calixarenes 2001", Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds), Kluwer Academic Publishers, p. 235, 2001.

⁴⁶ A. Zinke, E. Zeigler, *Ber. Detsh. Chem. Ges.*, 1941, 47, 1729.

⁴⁷ C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905.

⁴⁸ C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782.

-C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth., coll. vol.*, **1993**, 8, 75.

⁴⁹ B. Dhawan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1536.

à partir du 4-méthyl-phénol⁵⁰ Les rendements sont meilleurs en condensation fragmentée, lorsqu'on fait réagir dans l'étape de cyclisation deux oligomères linéaires de degré de condensation inférieur au calixarène désiré⁵¹

➤ **Application des calixarènes**

Grâce à leurs nombreuses propriétés les calixarènes ont depuis quelques années trouvés de nombreuses applications pour l'industrie.

Des recherches sont poursuivies quant à la propriété de certains calixarènes à transporter des ions à travers des membranes liquides.

Les calixarènes sont déjà utilisés dans le retraitement des déchets nucléaires pour leurs propriétés de complexants notamment en ce qui concerne l'uranium.

Cette propriété de complexant est également utilisée dans l'environnement pour décontaminer certains liquides (l'eau) c'est à dire y extraire certaines molécules indésirables ou pour neutraliser certains polluants.

Des recherches sont encore en cours pour étendre les propriétés des calixarènes afin qu'ils soient sélectifs envers d'autres molécules grâce à de nouvelles réactions de condensations ou de polymérisations.

De nouveaux procédés utilisent les calixarènes pour extraire certaines molécules puis les récupérer en décomplexant le macrocycle.

Les calixarènes ont été aussi exploités en tant que catalyseurs de réactions chimiques. A titre d'exemple, la société Loctite a déposé des brevets concernant l'utilisation des calixarènes comme accélérateurs pour leurs adhésifs cyanoacrylés^{52,53} D'autre part la présence du p-tert-butylcalix [4]arène permet de réduire la quantité de catalyseur utilisé pour activer la réaction d'alkylation énantiosélective des aldéhydes⁵⁴

⁵⁰ B. T. Hayes, R. F Hunter, *J. Appl. Chem.*, **1958**, 8, 743.

⁵¹ V. Böhmer, P. Chhim, H. Kammerer, *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 2503.

⁵² "Polymer-bound Calixarenes" S. J. Harris, J. M. Rooney, J. G. Wood (Loctite (Ireland) Ltd.) *Eur. Pat. Appl. EP 195,895*, 8 octobre, (C. A. 106: 67887v), **1986**.

⁵³ "Polymerization Process and Catalyst Using a Calixarene Compound" B. Kneafsey, J. M. Rooney, S. J. Harris (Loctite (Ireland) Ltd.) *Brit. UK. Pat. Appl. GB 2,185,261*, 15 juillet, (C. A. 108: 95105y), **1987**.

⁵⁴ "Chiral-achiral Ligand Synergy : Activation of a Zirconium-BINOL Lewis Acid Complexes by the Addition of p-tert-butylcalix[4]arene" S. Casnolari, P. G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. Umami-Ronchi *Chem. Commun.*, 2123, **1997**.

II. Généralité sur la pollution hydrique et les métaux lourds

II.1 Introduction

Parler de pollution des milieux aquatiques signifie que des substances introduites par l'homme, volontairement ou non, ont des conséquences nuisibles sur les hydrosystèmes et en retour sur l'utilisation que l'homme peut en faire : accroissement de la mortalité de certaines espèces, altération de leurs capacités physiologiques, détérioration de la qualité de l'eau rendue impropre à certains usages, risques accrus pour la santé humaine, etc. Si l'écologie des systèmes aquatiques prend nécessairement en compte les pollutions, il n'est pas toujours facile, cependant, de bien identifier les sources et leurs contributions relatives. Depuis le XIX^e siècle, en effet, les cours d'eau ont servi à collecter et à évacuer les eaux usées et les déchets, et la pollution a connu différentes phases : pollutions fécales et organiques d'abord, puis phénomènes de salinisation et pollutions métalliques. L'eutrophisation des milieux aquatiques liée à des apports excessifs de sels nitrés date de la seconde guerre mondiale, ainsi que les rejets radioactifs.

Cependant, la pollution des cours d'eau dans les régions tempérées et industrialisées a pris une ampleur nouvelle et inquiétante dans la seconde moitié du XX^e siècle, avec l'apparition des pesticides, les rejets d'origine industrielle ou urbaine qui vinrent saturer les capacités d'auto-épuration des eaux ; ou bien se révélèrent non dégradables. Les vallées fluviales sont ainsi devenues des collecteurs de substances d'origine diverses, transport vers le littoral marin des déchets qui viennent s'accumuler dans les baies¹.

II.2 Types de pollution

II.2.1 Pollution bactériologique²

La pollution par des agents pathogènes, comme les virus et les bactéries provenant de rejets d'origine domestique, des hôpitaux, des élevages et de certaines industries peuvent représenter un danger pour la santé. Certains de ces rejets peuvent s'infiltrer dans le sol et polluer de façon durable les eaux souterraines.

Cette pollution est à l'origine de graves maladies infectieuses comme le choléra, la typhoïde, et de maladies moins graves comme les diarrhées et les gastro-entérites.

¹ Christian Lévêque *Écosystèmes Aquatiques* Ed Hachette Page 131 **1996**

² Christian Lévêque *Écosystèmes Aquatiques* Ed Hachette Page 135 **1996**

II.2.2 Pollution par les médicaments³

Depuis quelques années, nous sommes confrontés à une nouvelle forme de pollution : celle des résidus médicamenteux. Une fois ingéré, le médicament se retrouve dans les selles et les urines, et rejoint les stations d'épuration. Or, les stations d'épuration ne dégradent pas totalement les médicaments et une partie se retrouve dans les rivières puis dans l'eau que nous buvons. Plusieurs études scientifiques ont fait le lien entre la présence de résidus médicamenteux dans l'eau potable l'autisme et des troubles du comportement. D'autres ont montré des effets sur l'hermaphrodisme dans l'écosystème, les troubles de la reproduction ou encore la résistance bactérienne. Une association de médecins, l'Association Santé Environnement France, s'inquiète des effets sanitaires de cette pollution émergente

II.2.3 Pollutions radioactives

Les pollutions par contamination radioactive sont effectuées volontairement lors de guerre (notamment les bombardements atomiques d'Hiroshima et Nagasaki), de tests (essais nucléaires notamment français), gestion des déchets radioactifs, et involontairement par inconséquence (catastrophes de Tchernobyl et de Fukushima et de), négligence (l'extraction d'uranium d'Areva notamment), etc.

II.2.4 Pollution par les métaux lourds

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de process, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bio-accumulation dans les organismes.

³ Anonym 2013 <http://www.lepoint.fr/editos-du-point/anne-jeanblanc/-21-03-2013>

La pollution des océans par les métaux lourds (plomb, mercure, arsenic, cuivre, zinc et le cobalt) due à des émissions provenant des activités humaines est diverse. Essentiellement, elle a pour origine les fonderies de la métallurgie et les incinérateurs d'ordures, ainsi que les installations minières abandonnées. Pollution à l'arsenic par les stériles d'une ancienne mine d'or. Avec les pluies et le lessivage, ils se retrouvent dans les océans. La facilité avec laquelle les polluants sont emportés par l'eau de lessivage dépend fortement de conditions spécifiques (surface spécifique, forme, taille des grains...).

II.3 Techniques de dépollution

L'application par les industriels des restrictions fixant des teneurs limites pour les métaux lourds, dans les effluents liquides, a encouragé le développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter ces limites imposées. Plusieurs procédés existent et ou les plus importants et les plus utilisés à l'échelle industrielle sont basés sur des transferts liquide-liquide biologique et liquide-solide⁴.

En effet, actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ion, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est très simple et performante pour l'élimination de certains métaux lourds. Cependant, son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent, tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche dont l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Ceci passe inévitablement par la compréhension du mécanisme de rétention du polluant par le support solide. Cette étude s'inscrit dans cette perspective, en considérant comme adsorbant des déchets de céréales pour la rétention de certains métaux lourds comme le cuivre.

⁴ M. G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.

II.4 Les métaux lourds

II.4.1 Introduction

Sous le nom de métaux lourds, son englobe généralement plusieurs familles de substance :

Des métaux lourds au sens strict, à masse atomique élevée et à forte toxicité, dont la présence en faible quantité n'est pas nécessaire à la vie (oligo-éléments), mais qui deviennent vite toxique quand leur concentration augmente : cuivre, molybdène, manganèse, cobalt. On y rattache par fois l'aluminium, métal léger, mais phytotoxique dans certains conditions ces métaux proviennent des sols agricoles qui ont reçu des épandages délibérés d'oligo-élément ou de boues résiduelles des stations d'épuration, des rejets d'usine traitant les métaux non ferreux (cuivre, Zinc, plomb, chrome, cadmium), des rejets de tanneries (cadmium, chrome) ou de fabrique de pâte à papier (mercure). Il faut ajouter à cela des retombées atmosphériques de pollutions liées aux activités humaines (activités industrielles, notamment) et le ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (Zinc, cuivre, plomb)⁵.

II.4.2 Rappels généraux sur les métaux lourds

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols,

Les sédiments, les eaux de surface et les Organismes vivants^{6,7} (Ces faibles concentrations en métaux lourds constituent le fond géochimique d'un certain environnement. Pour évaluer l'impact d'un métal lourd dans l'environnement, la seule présence n'est pas suffisante. Cet impact est potentiel si le métal donné se trouve à des niveaux des concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique⁸.

⁵ Christian Lévêque *Écosystèmes Aquatiques* Ed Hachette Page 138 **1996**

⁶ Alloway, B.J. ET Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp **1997**.

⁷ Callender, E., *Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67- 105 **2003**.

⁸ Alloway, B.J. ET Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp **1997**.

Revue bibliographique

C'est pourquoi bien connaître le fond géochimique est essentiel pour déterminer la contamination en métaux lourds causée par l'activité minière⁹.

Une fois que les métaux lourds ont été libérés dans le milieu, soit par des processus naturels (ex. altération) ou anthropiques (ex. exploitation minière) depuis leur source, ils peuvent être transportés par voie éolienne via des aérosols ou par voie aqueuse via l'eau, les matières en suspension ou les sédiments de fond des cours d'eau ; leurs concentrations est un paramètre important pour caractériser l'impact, toutefois il est très important de connaître la disponibilité de leur concentrations dans le milieu vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques¹⁰. Cette « disponibilité » d'un élément vis-à-vis des organismes (appelée parfois abusivement « biodisponibilité ») est très contrôlée par la dissolution et la mise en solution à partir des minéraux porteurs, et par la suite par l'adsorption et la précipitation de cet élément par des réactions géochimiques ayant lieu dans les eaux, les sédiments ou les aérosols. Le degré dans lequel un métal est absorbé ou précipité dépend notamment de ses propriétés intrinsèques (état(s) d'oxydation, rayon atomique, etc.), des paramètres physico-chimiques de l'environnement (pH et potentiel d'oxydoréduction), de la nature de l'absorbant (charge dépendant du pH, type de complexes ligands, surface spécifique), des autres métaux (ou d'autres cations majeurs) présents et de leurs concentrations¹¹.

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques). En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement¹².

Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration^{13,14,15,16}. Toutefois, il semble que la source

⁹ Runnels, D.D., Sheperd, T.A. et Angino, E.E. Metals in water, determining natural background Concentrations in mineralized areas. *Environmental Science and Technology*, 26(12): 2316-2323. **1992**

¹⁰ Alloway, B.J. ET Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp **1997**.

¹¹ Alloway, B.J. ET Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp **1997**.

¹² Callender, E. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105 **2003**.

¹³ Cotran, R.S., Kumar, V. ET Robbins, S.L. *Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional*. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546 **1990**.

anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme^{17,18,19}.

II.4.3 Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

¹⁴ Fergusson, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamum Press, Oxford, 614 pp **1990**.

¹⁵ Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C. et Boutron, C.F. Greenland ice evidence of Hemispheric Lead Pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*, 265(September): 1841-1843 **1994**.

¹⁶ Candelone, J.-P., Hong, S., Pellone, C. et Boutron, C.F. Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in Central Greenland snow and ice. *Journal of Geophysical Research*, 100(8): 605-616 **1995**.

¹⁷ Nriagu, J.O., A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(April): 223-224 **1996**.

¹⁸ Larocque, A.C.L. ET Rasmussen, P.E. An overview of trace metals in the environment, from Mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33(2-3): 85-91 **1998**.

¹⁹ Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. ET Elbaz-Poulichet, F. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95(3): 655-662 **2000**.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié. En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétrastyle des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la spéciation des métaux lourds.

Nous exposerons successivement les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, ainsi que les impacts observés ou supposés chez l'homme.

II.4.4 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 stables²⁰.

II.4.5 Réactivité des métaux

Les échanges solide-liquide des ETM impliquent des liaisons chimiques plus ou moins fortes entre les métaux et les sites de surface des particules qui se comportent comme des ligands : il est observé soit des interactions spécifiques impliquant des liaisons covalentes, soit des interactions non spécifiques impliquant des liaisons électrostatiques. D'après ces observations, il est intéressant de regrouper les métaux suivant les types de liaisons

²⁰ Diard P, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mises-en Oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, **1996**.

qu'ils sont susceptibles de former. Différentes classifications des éléments ont été proposées. Notamment ont proposé de répartir les éléments métalliques en différentes catégories, selon leurs propriétés chimiques de coordination. En effet, suivant le type de liaison qu'ils sont susceptibles de former avec les particules, les métaux peuvent être regroupés de la manière suivante²¹ :

Les métaux de type A ont la configuration électronique d'un gaz rare ; leurs interactions avec les ligands sont principalement de nature électrostatique ; ils sont de préférence liés aux ligands comme les fluorures F^- , les ligands donneurs d'oxygène, les sulfates SO_4^{2-} . La liaison est relativement faible et les ions métalliques sont souvent entourés par des molécules d'eau. Ils vont réagir préférentiellement avec les particules par échanges ioniques et complexation de sphère externe. Dans cette catégorie, ce sont principalement les alcalins et les alcalino-terreux comme Cs^+ , K^+ , Na^+ , Be^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} mais aussi des ions métalliques comme Al^{3+} , Ln^{3+} (Lanthanides), Sc^{3+} , Y^{3+} .

Les métaux de type B ont une configuration électronique avec 10 ou 12 électrons périphériques ; ils ont tendance à former des liaisons plutôt covalentes ; ils vont de préférence se lier aux ligands comme les chlorures Cl^- . Ils se fixeront sur les particules par formation de complexes de sphère interne. C'est notamment le cas des métaux de transition comme Ag^+ , Hg^{2+} , Au^+ ... Les métaux de type C ont un caractère intermédiaire : ils forment principalement des liaisons ioniques mais selon les conditions physico-chimiques peuvent se comporter comme les cations B et former des liaisons covalentes : Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ... Ils vont interagir avec les particules par échanges ioniques, par formation de complexes de sphère externe et de sphère interne.

Les métaux de type D ont également un caractère intermédiaire : ils forment principalement des liaisons covalentes mais, selon les conditions physico-chimiques, ils peuvent se comporter comme les métaux de type A et former des liaisons covalentes : Cu^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} ,... Comme les métaux de type C, ils réagissent par complexation de sphère interne et de sphère externe et, plus rarement, par échanges ioniques.

²¹ Turner, D.R., Withfield, M. and Dickson, A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica*, **45**: 855-881**1981**.

Revue bibliographique

Tableau II .4.5 : Classification des éléments métalliques en fonction de leurs propriétés chimiques de coordination^{22,23}

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Non métaux
	Type A: caractère électrostatique
	Type B: caractère covalent
	Type C: caractère électrostatique dominant mais possibilité de caractère covalent selon les conditions
	Type D : caractère covalente dominant mais possibilité de caractère électrostatique selon les conditions

Les métaux de type A et C sont les plus facilement démobolisables, du fait de leurs liaisons plus ou moins faibles avec les particules, ils vont donc présenter un risque plus grand de contamination pour l'écosystème aquatique.

Les métaux de type B et D, du fait des liaisons plus fortes avec les particules, vont présenter un risque moindre de remobilisation.

²² Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W.. Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod, Paris, 567 pp **2001**.

²³ Turner, D.R., Withfield, M. and Dickson, A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica*, 45: 855-881**1981**.

II.4.6 Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes Enzymatiques²⁴. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait Indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette dernière est régie par des législations nationales et internationales.

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations.

Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques²⁵.

Donc d'une manière générale ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané et l'exposition Quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans le sol, l'eau et l'air. C'est le résultat de la modification défavorable de l'équilibre naturel, plus précisément par La pollution qui est une cause de la dégradation de l'environnement résultant de la dissémination de produits toxiques ou de l'abandon de matériaux non biodégradables, comme les métaux lourds. Cependant ces derniers, à de faibles concentrations et sous forme d'oligoéléments, ils sont indispensables à la vie. Par contre à de fortes concentrations, ils sont dangereux pour les systèmes vivants car ils perturbent les équilibres et les mécanismes biologiques.

Par conséquent, la pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est Surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément et de prévoir à long terme le ressentiment de cette pollution sur la biosphère²⁶.

²⁴ Wang. W, Toxicity of aquatic pollutants by using common duckweed, Environment pollution 11:1-14 **1986**.

²⁵ M. G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, **2001**.

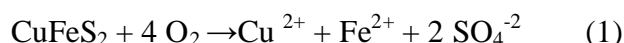
²⁶ Chapman. G, Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In Toxic Materials in the Aquatic Environment, Oregon State University, WRI, Corvallis, OR **1978**.

II.5 Métaux Etudies

II.5.1 Cuivre (Cu)

➤ Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique est l'argent^{27,28}. Sa couleur rougeâtre le diffère au même titre que l'or par la couleur généralement grise des métaux. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible²⁹. Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd³⁰; on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel³¹. Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion II+ jusqu'à un pH de 6 unités (1). Pour la plupart des eaux neutres, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et CuCO_3 sont également importants³², le second est plus important entre pH 7 et 8. Ensuite, à pH au dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre (II+) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligand organiques³³.



Dans le cycle sédimentaire, Cu est associé aux minéraux argileux, et spécialement associé au carbone et manganèse. En conditions acides, Cu est plus soluble que dans les milieux tamponnés. La malachite précipite dès que le pH est supérieur à 7³⁴. Toutefois, dans un milieu réducteur la phase minérale prédominante est le sulfure cuivreux ou chalcosine (Cu_2S).

²⁷ (Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp. **1982**.

²⁸ Mahan, B.H., Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.

²⁹ Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp. **1982**.

³⁰ Wedepohl, H.K., The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232 **1995**.

³¹ Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp. **1982**.

³² Millero, F.J., The physical chemistry of estuaries. In: T. Church (Ed.), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. ACS Symposium Series 18. American Chemical Society, pp. 25-55 **1975**.

³³ Callender, E. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.),

Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67- 105 **2003**.

³⁴ Garrels, R.J. ET Christ, C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Haper and Row, New York **1965**.

➤ **Propriété physico-chimique de cuivre** ³⁵

Tableau II. 5.1 Propriété physico-chimique de cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,55 g .Mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,95 Kg.L ⁻¹ à 20 °C
Température de Fusion	1356 ,6 K
Température d'ébullition	2840 K
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	745,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1957,9 kJ.mol ⁻¹
Année de la Découverte	-5000

➤ **Application**

Les propriétés du cuivre (haute conductivité électrique et thermique, résistance à la corrosion recyclabilité) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro.

➤ **Impacte sur la santé**

Pour l'homme, le cuivre ingéré à très haute dose, en particulier sous ses formes oxydées (vert de-gris, oxyde cuivreux) peut se révéler nocif. Quelques cas d'exposition prolongée au cuivre ayant entraîné des désordres sur la santé ont été observés. La "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques" de l'INERIS consacrée au cuivre et à ses dérivés peut être consultée librement.

C'est un oligoélément indispensable à la spermatogenèse (un taux anormalement bas de cuivre dans le plasma séminal est associé à l'oligospermie et à l'azoospermie⁸³), mais il peut, comme d'autres métaux, avoir un effet inhibiteur sur la motilité des spermatozoïdes.

³⁵ Programme free tab 2 par David (theebogeyman@usa.net) www.chez.com/bogeyman

C'est ce que révèle une étude menée dans les années 1970 sur les métaux suivants : cuivre, laiton, nickel, palladium, platine, argent, or, zinc et cadmium)³⁶

D'autres travaux menés *in vitro* sur des rats ont montré dans les années 1980 que l'inhalation prolongée de chlorure de cuivre pouvait entraîner une immobilisation non réversible du sperme chez le rat^{37,38,39,40}, du Département d'études vétérinaires de l'université de Sydney, remarquent que cet effet pourrait expliquer l'efficacité contraceptive des stérilets en cuivre, en plus de l'effet mécanique du stérilet qui inhibe le processus contraceptif en milieu utérin humain⁴¹. Une autre étude montre que c'est une phagocytose activée par les leucocytes de la cavité utérine qui expliquerait l'efficacité de stérilets de cuivre⁴².

➤ Impacte de cuivre sur l'environnement

Le cuivre, quand il est présent sous forme d'ions ou de certains composés biodisponibles peut être écotoxique même à faible dose notamment pour certains organismes aquatiques, et sur terre pour les mousses et lichens (ce pourquoi il est employé dans de nombreux antifouling et agent de traitement des bois utilisés à l'extérieur⁴³).

- Pour l'agriculture et l'élevage

Du fait de ses propriétés algicides, bactéricides et antifongiques, le cuivre est également utilisé comme pesticide pour l'agriculture. Conformément à la Directive européenne 2092/91, il peut être utilisé en agriculture biologique sous forme d'hydroxyde de cuivre, d'oxychlorure de cuivre, de sulfate de cuivre et d'oxyde de cuivre. Il est en particulier utilisé en viticulture biologique sous forme de Bouillie bordelaise pour lutter contre le mildiou. Cette technique ancestrale est efficace, mais doit être raisonnée : un épandage trop intensif peut entraîner une accumulation de cuivre dans le sol et - à long terme - en détériorer la qualité. Des effets toxiques ont par exemple été observés chez le mouton pâturent près

³⁶ E Kesserü, F León Int J ; Effect of different solid metals and metallic pairs on human sperm motility ; Fertil January (Vol. 19, Issue 2, Pages 81-4) **1974**.

³⁷ Les M K Holland, I G White, Heavy metals and spermatozoa. Inhibition of the motility and metabolism of spermatozoa by metals related to copper. ; Fertil Steril November (Vol. 34, Issue 5, pages 483-9) **1980**

³⁸ A Makler, O Zinder Am, The effect of copper on spermatozoal motility and viability evaluated objectively with the aid of the multiple-exposure photography method ; J Obstet Gynecol., septembre (Vol. 138, Issue 2, pages 156-64) **1980**

³⁹ Michael K. Holland, Ian G. White, Heavy metals and human spermatozoa. III. The toxicity of copper ions for spermatozoa, Volume 38, Issue 6, Pages 685-695, décembre **1988** (Résumé)

⁴⁰ M K Holland, D A Suter, I G White, Proceedings: Possible mechanisms involved in the reduction in motility of human spermatozoa by copper, zinc and silver ; J Reprod Fertil., (Vol. 46, Issue 2, pages 507-8) mars **1976**

⁴¹ Liedholm P, Sjöberg NO, Migration of spermatozoa in cervical mucus from women using copper intrauterine devices ; Acta Obstet Gynecol Scand; 53:375-6. **1974**.

⁴² Leroy-martin B, Saint-pol P, Hermand E, Copper - a major contraceptive agent ? ; Contracept Fertil Sex (Paris); 15:599-602 **1987**.

⁴³ Clements W.H., Cherry D.S. & Cairns Jr J. Structural alterations in aquatic insect communities exposed to copper in laboratory streams. Environ. Toxicol. Chem. **1988**.

de vignes. Ce mammifère est l'un des plus sensibles au cuivre - parmi ceux dont les réactions au cuivre ont été étudiées : 15 mg de Cu par kg d'aliment est le seuil létal. L'Union Européenne a donc fixé à $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la teneur maximale des sols en cuivre en agriculture biologique

Les moûts de raisin issus de la viticulture biologique peuvent renfermer du cuivre. Celui-ci est soustrait des vins par traitement au ferrocyanure de potassium ou par le monosulfure de sodium qui le précipite à l'état de sulfures éliminées avec les levures et les lies.

II.5.2 Plomb (Pb)

➤ Généralités

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 ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$).

➤ Propriété physico-chimique de plomb ⁴⁴

Tableau II .5.2 Propriété physico-chimique de plomb.

Numéro atomique	82
Masse atomique	$207,2 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	$12 \text{ Kg}\cdot\text{L}^{-1}$
Température de Fusion	600.7 K
Température d'ébullition	2015 K
Isotopes	4
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Energie de première ionisation	$715,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	$14540 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Année de la Découverte	-1000

⁴⁴ Programme free tab 2 par David (theebogeyman@usa.net) www.chez.com/bogeyman

➤ **Utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité**

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic. Très facile à fondre et mettre en forme, il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. Lors du Moyen Âge, les alchimistes croyaient que le plomb était le métal le plus ancien et l'associaient à la planète Saturne.

En alliage avec l'étain (Sn) et l'antimoine (Sb) il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie⁴⁵. Actuellement plusieurs applications de ce métal sont encore trouvées, bien que beaucoup d'applications historiques du plomb ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants^{46, 47}. Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse⁴⁸.

Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons, les rayons X. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb^{49,50}. En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 % de la consommation de plomb. Les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation⁵¹. A la différence d'As et Zn, Pb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique bien connu⁵². Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire⁵³. L'Organisation Mondiale de la Santé signale aussi le risque grave

⁴⁵ Anonym. Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda, Lima, 2800 pp **2007**.

⁴⁶ Fergusson, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp **1990**.

⁴⁷ Anonym. Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp , **2007**.

⁴⁸ Anonym, Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda, Lima, 2800 pp **2007**.

⁴⁹ Fergusson, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp **1990**.

⁵⁰ Anonym. Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp **2007**.

⁵¹ Anonym, Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp **2007**.

⁵² Nriagu, J.O. The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier, Amsterdam, 1011 pp **1978**.

⁵³ Grandjean, P. Biological effects of organolead compounds. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, United States, Pages: 288 pp **1984**.

Revue bibliographique

produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau⁵⁴.

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques^{55,56}. Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer Ca dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies Figure. II.1. a⁵⁷. Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb⁵⁸, Finalement chez la femme quand elle est enceinte, Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus.

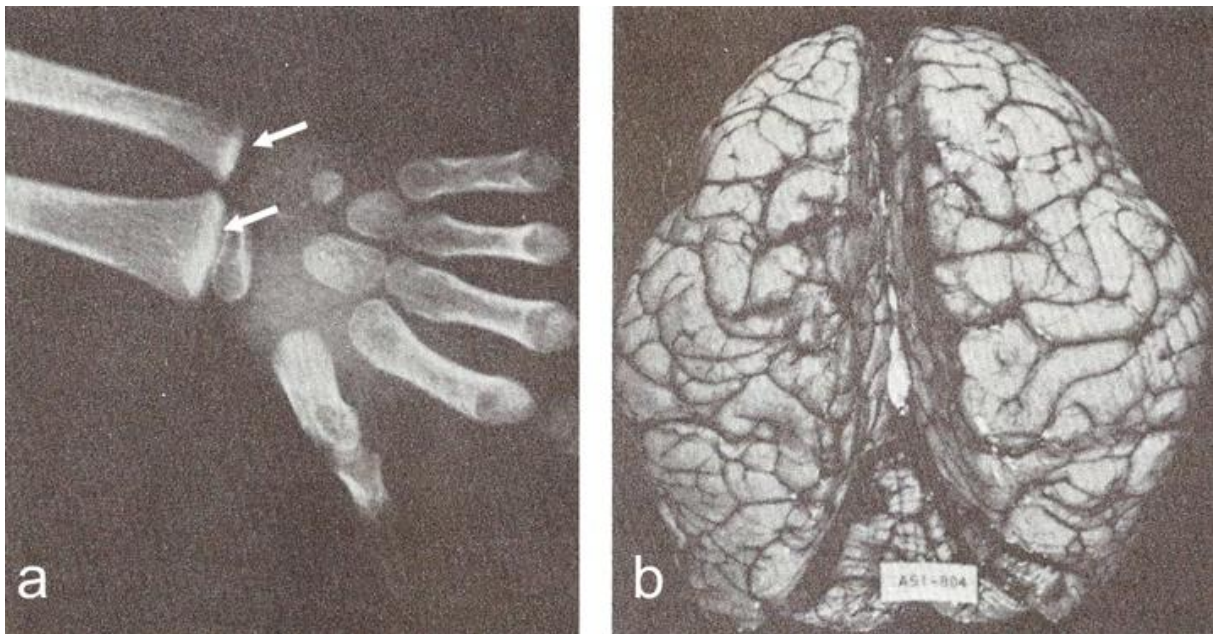


Figure II.5.2 : a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire⁵⁹

⁵⁴ O.-P.-S. Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 pp 1987.

⁵⁵ Fergusson, J.E.. The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effects, 1990.

⁵⁶ Plumlee, G.S. ET Ziegler, T.L. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310 2003.

⁵⁷ Cotran, R.S., Kumar, V. ET Robbins, S.L. Patología ambiental, Patología Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546 1990.

⁵⁸ Goyer, R.A. ET Clarkson, T.W. Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. McGraw-Hill, New York, pp. 811-868 2001.

⁵⁹ Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L. Patología ambiental, Patología Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546 1990.

Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb Figure **II.5.2.b**. Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes^{60,61,62, 63}.

II.5.3 Cobalt (Co)

➤ Histoire

Des composés de cobalt sont utilisés depuis l'Antiquité pour colorer le verre d'un bleu intense. Jusqu'au XVIII^e siècle, le terme de « cobalt » (du mot kobold, les minerais trop riches en cobalt donnant par fusion un speiss cassant qu'on ne savait pas traiter, les mineurs allemands le croyaient ensorceler) désigne le minerai contenant cet élément.

En 1735, le chimiste suédois Georg Brandt (1694-1768) extrait de ce minerai un « semi-métal » nouveau qu'il nomme « cobalt »⁶⁴. En 1745, il démontre que le cobalt est la cause de la couleur bleue que le minerai de cobalt communique aux verres⁶⁵, alors que l'on attribuait précédemment celle-ci soit au bismuth, soit au fer et à l'arsenic⁶⁶.

Pendant le XIX^e siècle, le bleu cobalt fut produit par la fabrique norvégienne Blaafarveværket (70-80 % de la production mondiale) dirigée par l'industriel prussien Benjamin Wegner.

Les bases de la chimie de coordination furent posées par Alfred Werner au début du XX^e siècle, essentiellement avec des complexes de cobalt. Ce chimiste suisse fut le premier à proposer que les complexes sont constitués d'un ion métallique entouré de ligands, et non d'un ion métallique accroché à une chaîne de ligands, comme le soutenaient

⁶⁰ Fergusson, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp **1990**.

⁶¹ Goyer, R.A. Transplacental transport of lead. Environmental Health Perspectives, 89: Pages: 101- 105 **1990**.

⁶² Goyer, R.A. ET Clarkson, T.W., 2001. Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. McGraw-Hill, New York, pp. 811–868 **2001**.

⁶³ Plumlee, G.S. ET Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310 **2003**.

⁶⁴ G. Brandt, *Dissertatio de Semi-Metallis*, Acta literaria et scientiarum Sueciae, vol. IV, 1735, p. 1-12. Uppsala, **1742**.

⁶⁵ G. Brandt, *Cobalti nova species examinata et descripta*, Acta Societatis regiae scientiarum upsaliensis, 1742, p. 33-41. Stockholm, 1748.

⁶⁶ F. Delamare, *Saffre, smalt, bleu d'esmail et azur*, in *Bleus en poudres, de l'Art à l'Industrie*, Mines Paris, Paris Tech, Les Presses, 2008, p. 71-122.

les chimistes de l'époque à la suite de Jorgensen. En 1938, John Livingood et Glenn Seaborg découvrirent le cobalt 60.

➤ **Cobalt dans l'environnement**⁶⁷

Le cobalt est une substance terreuse naturellement présente à l'état de trace dans le sol, les plants et les aliments .il est habituellement associé à d'autres métaux comme le cuivre, le nickel et manganèse.

Le cobalt est un élément que l'on trouve dans toutes sortes de composés chimiques présents dans l'environnement .C'est une substance terreuse naturellement présente en quantité infimes dans le sol, les plantes et les aliments .à l'état pur, il existe aussi comme cobalt II et cobalt III, qui forment un certain nombre de sels organiques et inorganiques.

La plupart des roches, des sols, des plantes, des animaux et des eaux de surfaces et souterraines en en contiennent une infime quantité.

La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont tous des sources naturelles de cobalt, qui est aussi libéré dans les milieux naturels par les fumées de charbon et de pétrole, les gaz d'échappement des véhicules et des avions, et les procédés industriels qui emploient du cobalt ou ses composés.

⁶⁷ Bowen, H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements, London, Academic press, 1979.

➤ Propriétés physico-chimique de cobalt ⁶⁸

Tableau II.5.3 Propriété physico-chimique de Cobalt.

Numéro atomique	27
Masse atomique	58,93 g .Mol ⁻¹
Etat physique	solide
Electronégativité	1,7
Masse volumique	8,9 Kg.L ⁻¹
Température de Fusion	1770 K
Température d'ébullition	3370 K
Isotopes	1
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Energie de première ionisation	758,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3232 ,2 kJ.mol ⁻¹
Année de la Découverte	1737

➤ Utilisation du cobalt

La principale utilisation du cobalt à l'heure actuelle est dans les accumulateurs du type accumulateur lithium-ion, une des deux électrodes est constituée de LiCoO₂. Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt.

- Dans les alliages⁶⁹, tels que :
 - Les super-alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
 - Les alliages résistants à la corrosion
 - Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
 - Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres

⁶⁸ Programme free tab 2 par David (theebogeyman@usa.net) www.chez.com/bogeyman

⁶⁹ Michael Cox and Hans Reinhardt .The Use of solvent Extraction in the Recovery of Waste .In:Jan Rydberg.,Michael Cox.,Claude Musikas .,Gregory R .Choppin(eds).,solvent Extraction Principals and practice.Marcel Dekker pub .New York .U.S.A.pp.1-39.2004

- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B₁₂⁷⁰.
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B₁₂ destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.

➤ **Toxicité**

La toxicité du cobalt peut être triple, due :

- à ses propriétés chimiques ;
- à la radio toxicité de certains de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses ;
- à des actions synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic (As), et moindrement cuivre (Cu), nickel(Ni), manganèse(Mn)).

Dans tous les cas, le risque toxique semble fortement augmenter quand il est introduit dans l'organisme sous forme de nanoparticules, mais la recherche est encore lacunaire dans ce domaine.

À dose infime, c'est un oligoélément ; il est présent dans la vitamine B₁₂, et utilisé contre l'anémie, car favorisant les globules rouges. Le cobalt est un oligoélément nécessaire à certaines cellules et processus biologiques, mais à très faible dose.

Le cobalt est hautement toxique à des doses dépassant celles où il est un oligoélément élevées. Les tests faits in vitro avec des ions cobalt sur des cellules de mammifères montrent qu'il est cytotoxique et induit l'apoptose et la nécrose cellulaire à des concentrations plus élevées que celle induisant une réponse inflammatoire.

⁷⁰ European Food Safety Authority, 2009.

- **Génotoxicité :**

Le cobalt et les sels de métal se montrent aussi génotoxiques, principalement en raison des dommages oxydatifs de l'ADN par des espèces réactives de l'oxygène, et peut être en raison d'une inhibition de certains processus de réparation de l'ADN.

- **Cancérogénicité**

Le cobalt est classé comme "cancérogène possible" par le Centre international de recherche sur le cancer ; car il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, mais il ne semble pas être cancérogène lorsqu'inhalé par animaux exposés via l'air, la nourriture ou l'eau. Les preuves de cancérogénicité du cobalt métallique et du sulfate de cobalt sont considérées comme suffisantes chez l'animal de laboratoire, mais encore jugées insuffisantes chez l'humain.

- **Métabolisme**

Il est encore incomplètement cerné, mais on comprend mieux ses liens avec la carence en oxygène (hypoxie) dans les cellules animales : le Cobalt sous forme d'ion Co^{++} stabilise les dégâts cellulaires dus à l'hypoxie et stimule la production d'érythropoïétine et semble (par le même mécanisme) contribuer à coordonner et réguler d'autres réponses adaptatives à l'hypoxie, mais pour la plupart de ces réponses avec des effets cancérogènes potentiels (avérés dans le modèle animal).

- **Effets**

Des effets cardiaques et pulmonaires indésirables ont été récemment démontrés pour une exposition au cobalt proche ou légèrement inférieure à la limite d'exposition professionnelle actuelle. L'exposition au cobalt peut induire des affections pulmonaires (difficultés respiratoires évoluant éventuellement en asthme, ou pneumonie chez des travailleurs ayant respiré un air chargé en cobalt), et il peut gravement affecter le tractus gastro-intestinal, la thyroïde, le cœur et les systèmes sensoriels.

➤ **Dépollution**

Pour extraire la forme ionique (dissoute) du cobalt d'un liquide on peut utiliser des chélateurs, des résines échangeuse d'ions, du charbon de bois activé, des techniques de nanofiltration, et peut-être bientôt des polymères susceptibles d'absorber ce polluant. Des systèmes de refroidissement des centrales nucléaires sont à l'étude. Des chercheurs allemands et indiens cherchent à développer des polymères capables de concentrer des isotopes de cobalt radioactifs pour traiter l'eau de refroidissement de centrales nucléaires : un nouveau procédé pour réduire les déchets radioactifs.

Ce cobalt provient de l'alliage d'acier spécial qui compose des tubes dans lesquels circule sous pression l'eau bouillante. Ce cobalt est bombardé de neutrons quand il passe dans le cœur du réacteur, ce qui donne des isotopes radioactifs (Co 60 ; dont la période de demi-vie radioactive dépasse 5 ans).

La nanostructure de ce polymère forme une « empreinte moléculaire », c'est-à-dire que les vides contenus par le polymère sont exactement à la forme d'un ion de cobalt. Ce polymère est en fait un produit antérieurement riche en ions cobalt qui a été passé à l'acide pour extraire le cobalt de la matrice ; Quand on place cette matrice dans un environnement contenant du cobalt, celui-ci tendrait à s'insérer dans les vides laissés par le passage à l'acide. Ainsi, une grande quantité d'isotopes radioactifs de cobalt en solution pourrait être piégée et éliminée avec ce polymère.

➤ **Sources d'exposition et de risques pour la santé**

Dans les années 1960, certaines brasseries ajoutaient du cobalt dans leurs bières pour en stabiliser la mousse, ce qui a provoqué chez de grands buveurs de bière des nausées, vomissements et graves affections cardiaques^{71,72}. On n'a toutefois pas noté d'affections cardiaques chez les anémiques et femmes enceintes ayant été médicamentés au cobalt, mais des anomalies fœtales sont provoquées chez des animaux exposés en laboratoire à des taux élevés de cobalt lors de la grossesse.

⁷¹ Alexander C.S. - Cobalt and the heart. *Ann Intern Med*, 70, 2, 411-413 **1969**.

⁷² Alexander C.S. - Cobalt-beer cardiomyopathy. A clinical and pathologic study of twenty-eight cases. *Am J Med*, 53, 4, 395-417. **1972**

Une des sources d'exposition humaine nouvelle et récente est l'introduction dans le corps de prothèses (prothèses de hanche en particulier) en contenant. Ces prothèses sont sources - par usure - de particules nanométriques qui diffusent systématiquement dans le corps via la lymphe et le système vasculaire systémique, avec des réactions locales indésirables dans les tissus mous entourant la prothèse, et avec une toxicité systémique. Il est démontré que les particules nanométriques de cobalt (et d'autres métaux) sont bien plus toxiques que les particules micrométriques. Dans ce cas il faut faire appel à la nanotoxicologie pour l'évaluation des risques ; Un des indices (à interpréter avec prudence toutefois) est une augmentation du taux de cobalt sanguin après insertion de la prothèse⁷³.

II.6 Rétention des métaux lourds par les résines

Parallèlement aux procédés traditionnels de dépollution des eaux ou des effluents contenant des métaux, d'autres méthodes plus performantes permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles se sont développées.

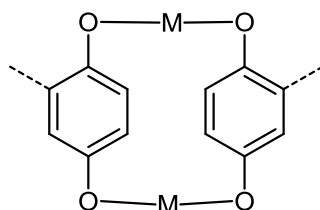


Figure II .6 : structure générale de rétention des métaux par les résines phénoliques.

Parmi celles-ci, nous citerons plus particulièrement :

- L'échange d'ions
- L'adsorption
- La Précipitation
- L'électrodialyse
- L'osmose inverse

II.6.1 L'échange d'ions

Depuis longtemps, il existe sur le marché des résines échangeuses d'ions dont les applications touchent aux domaines de la purification et de la chimie analytique et préparative. Ces résines sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate par exemple) sur laquelle sont greffés des groupements

⁷³ Paustenbach DJ, Galbraith DA, Finley BL, Interpreting cobalt blood concentrations in hip implant patients ; Clin Toxicol (Phila). 2013-11-20; Epub 20Nov 2013.

fonctionnels. Ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion.

Les résines échangeuses d'ions servent à enlever certains ions présents dans l'eau pour ce faire, il y a deux types de résines : anionique et cationique, reflétant ainsi les ions ciblés. Il existe dans la nature certains composés qui permettent l'échange d'ions, comme par exemple la kaolinite et la montmorillonite, tous deux des minéraux composés de silicate d'aluminium hydraté. Leur efficacité n'est toutefois pas comparable à celles des résines synthétiques⁷⁴. Pour obtenir une résine synthétique, il faut procéder à la polymérisation d'un monomère tel que le styrène ou l'acrylate. Ce procédé consiste à former de longues chaînes polymériques attachées entre elles avec un réticuleur qui est majoritairement le divinylbenzène. Les deux squelettes de résines les plus communs sont les polystyréniques et les polyacrylates. Il existe aussi des résines avec des squelettes à base de polyépoxyde ou de polymères de pyridine⁷⁵. Le squelette de la résine est façonné chimiquement de manière à obtenir une bille sphérique de taille définie. Le squelette de la résine est façonné chimiquement de manière à obtenir une bille sphérique de taille définie. La structure de la résine est soit macroporeuse ou en gel. Les résines en gel sont plus utilisées que les résines macroporeuses⁷⁶. Ces dernières sont obtenues en ajoutant une substance inerte au procédé de polymérisation afin de créer des pores dans la structure. Ces pores permettent de retenir des composés de plus grande taille et d'augmenter la longévité de la résine mais ont une capacité d'échange ionique plus faible. C'est le groupe fonctionnel greffé à la bille de résine qui lui donne ses propriétés d'échange. C'est d'ailleurs ce groupe fonctionnel qui déterminera si la résine est anionique ou cationique.

II.6.2 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide.

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité ; les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon

⁷⁴ John Wiley, Montgomery Watson Harza (MWH). Water treatment . 2005.

⁷⁵ Baruth, E. E. Water treatment plant design. 2005.

⁷⁶ Janelle, A. Traitement autonome et décentralisé : Eau potable, 2012.

Étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881. On va alors aussi parler d' « isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide). Son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont étendu sa théorie. L'adsorption est une méthode efficace pour la réduction de la concentration du bore dans l'eau. Le rendement de ce procédé reste particulièrement lié au pH, à la concentration initiale en bore, au type et au nombre de sites actifs, aux propriétés de la surface de l'adsorbant et à la composition de la solution⁷⁷.

II.6.3 La précipitation

Les procédés par précipitation de composés insolubles (hydroxydes, carbonates, Sulfures) sont sans doute les plus connus et les plus anciens, ils dépendent essentiellement du pH, des produits de solubilité et du potentiel redox du milieu. La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution épurée ; de tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes de réactifs, rendant la méthode peu attractive d'un point de vue économique. Il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement. Ces concentrations limite, souvent supérieures aux normes actuelles, nécessitent alors des traitements complémentaires^{78,79}.

⁷⁷Choi, W. W. and Chen, K.Y., Sciences et Technologie, **1979**.

⁷⁸J. Mc Nutt et A. Wuilloud, 'Electrodéposition sans effluents', Galvano-Organ, **1976**.

⁷⁹El-Housseine R, Dominique L et J.F. Maurice Leroy, 'Extraction de l'argent par des gels d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium. Application à l'élimination des ions chlorures', Comptes Rendus Chimie, Volume 8, Pages 917-921, May **2005**.

II.6.4 L'électrodialyse

En électrodialyse, le potentiel moteur du transfert de matière est un champ électrique disposé perpendiculairement au sens d'écoulement de l'eau. Parallèlement à cet écoulement est disposé une série de membranes semi-perméables, alternativement aux anions et aux cations. Sous l'action du champ électrique, ces ions tentent de migrer vers l'anode ou la cathode. Ils sont ainsi pris en " sandwich" entre deux membranes, l'une étant imperméable aux anions et l'autre aux cations. L'électrodialyse n'est efficace que pour les formes ionisées des métaux lourds⁸⁰.

II.6.5 L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose est bien connu. Il est responsable du transfert d'un solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une membrane semi-perméable.

Le phénomène d'osmose inverse est basé sur la perméabilité de certaines membranes aux courants d'eau. Ainsi, si deux compartiments contenant des solutions de concentrations différentes sont séparés par une membrane semi-perméable, le solvant (l'eau) passera de l'un vers l'autre compartiment jusqu'à égalité des pressions osmotiques. Dans l'inversion du processus, une pression supérieure à la pression osmotique est appliquée sur l'un des compartiments. Cela a pour effet la poursuite du phénomène jusqu'à obtention de solutions très diluées. L'osmose inverse reste la seule technique membranaire actuellement envisageable⁸¹.

II.7 Description des isothermes

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

⁸⁰ Terchi Smail, Adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution, Mémoire Magister en Chimie Analytique et Physique, l'Université de Constantine, 2009.

⁸¹ Pastor, M.R. Ruiz, A. F. Chillón, M.F. Rico, D. P, Desalination, 2001.

II.7.1 Isotherme de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir⁸² repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place⁸³. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique: on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = Q_{\max} * K C_r / (1 + K C_r) \quad (2)$$

Où

Q_{\max} est la quantité d'adsorption maximale (mol.kg-1 adsorbant) ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption (K dépendant de la température) dite constante de Langmuir (m³.mol-1).

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (adimensionnel) R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \quad (3)$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbant dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$
- Favorable pour $0 < R_L < 1$

II.7.2 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux

⁸² EPA; —Understanding variation in partition coefficient, Kd Values. Vol. 1: The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. *U.S Environmental Protection Agency*.

⁸³ D. D. Do; —Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2), 1989.

Revue bibliographique

dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution solide. Il se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (4)$$

- Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

- C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

- K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

- n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

III. Techniques expérimentale

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible¹.

Les plus utilisées actuellement sont: UV/Visible, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA) et électrothermique (SAAE), ...².

III.1 Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

III.1.1 Théories et Applications

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement Électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR Soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur La structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Béer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm. La plupart des Spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

III.1.2 Linéarité de Béer-Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Béer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption.

¹ D.Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin, Méthodes d'analyse quantitative –Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.

² O.Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.

Technique expérimental

L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité.

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol /L), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation (5)³:

$$I = I_0 e^{(-\varepsilon \cdot L \cdot C)} \quad (5)$$

ε est appelé le coefficient molaire d'absorption. L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0 \quad (6)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par:

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \quad (7)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (8)$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et ε est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant, il s'exprime en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et C est la concentration de l'analyte exprimée en mol/L.

- Si ε et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,
- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté.
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes

³ H. TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.

colorés. A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuvettes de même épaisseur, on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

- La loi de Béer- Lambert n'est v erifi e rigoureusement que sous les conditions suivantes:
- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,...).

III.1.3 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

➤ Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotropique (Fig4) sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arsénieux- AsO_3H_2 . L'Arsenazo a été synthétisé pour la première fois en 1941⁴. Plusieurs analogues de L'Arsenazo ont été synthétisés tels que : l'Arsenazo (II) qui est une double molécule d'Arsenazo⁵, l'Arsenazo (III) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarsonique⁶. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium (U), thorium(Th), zirconium (Zr), et de quelques autres éléments par spectrophotométrie UV-Visible.

⁴ V. I. Kuznetsov, Doklady Akad. Nauk USSR, 31 895; **1941**

⁵ Elizabeth ROWATT and Robert J. P. WILLIAMS, The interaction of cations with the dye Arsenazo III, Biochem. J. 259, 295-298 ; **1989**

⁶ S. B.Savvin, Doklaa'y Akad. Nauk USSR, 127 1231; **1959**.

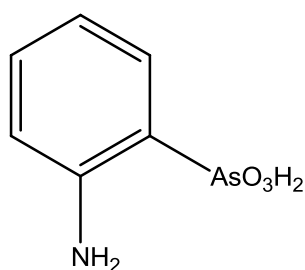


Figure III.1.3: Acide 3 o-aminohenylarsonique

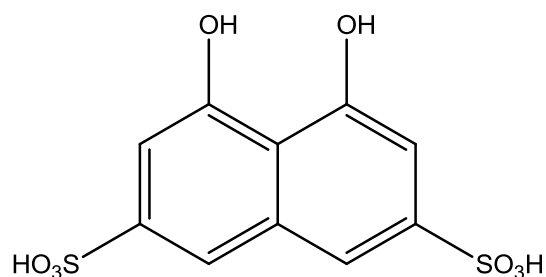


Figure III.1.3: Acide Chomotropique

➤ Propriétés de l'Arsenazo (III)

L'Arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique (voir fig.11.). Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo (III) dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

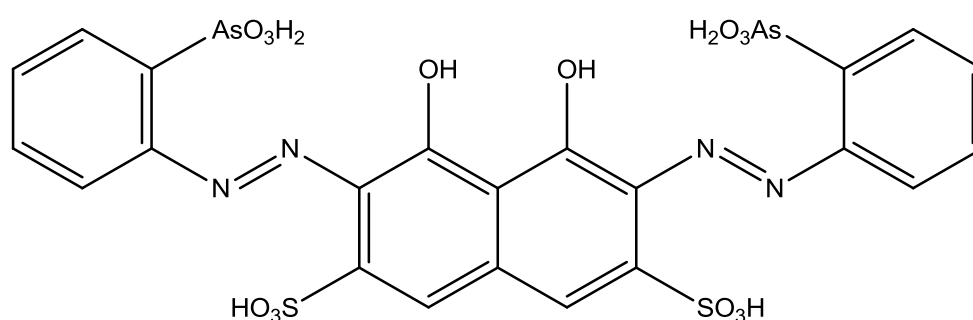


Figure III.1.3: 3,6-bis((*E*)-(2-arsenophenyl)diazenyl)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid (arsenazo)

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations
Tableau III.1.3. Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments

Technique expérimental

dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/ml ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau III.1.3 : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III ⁷

Elément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Eléments empêchant la détermination
Réactif à blanc	HCl 4-10N	Rosâtre Cramoisie	
Th	HCl 0,01-10N	Vert	Zr ¹
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th ¹
Zr	HCl 0,2-10N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH=1-4	Vert	Zr, terres rares, Ca ²
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y, La et lanthanides	pH=3-4	Vert	Th, Zr, U, Ca, Cu
Bi	pH=1,5-4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH=4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH=1,5-3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH=4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH=4,5-5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH=4-5	Bleu	Plusieurs éléments

➤ Utilisation de l'Arsenazo III

Dans notre travail on mélange 1ml de l'échantillon avec 1ml l'Arsenazo III (0.0001M) 3ml d'une solution tampon (l'Arsenazo III à un effet chromophore)

Tableau III.1.3 : les valeurs de pH et de longueur d'onde du chaque métal au coure du dosage

l'échantillon	pH de solution tampon	Longueur d'onde
Plomb	4	595 nm
Cobalt	7	600 nm
Cuivre	4	600nm

⁷ S.B.Savvin, Talanta. Pergmon Press Ltd. 8 673 1961.

III.2 Spectroscopie infrarouge IR

III.2.1 Définition

Spectroscopie infrarouge c'est une absorption du rayonnement infrarouge, la région infrarouge utilisée dans la plupart des cas en spectroscopie IR va de 2,5 μm à 16 μm , les pics d'absorption infrarouge sont généralement repères par leur nombre d'onde (cm^{-1}), c'est-à-dire le nombre de crêtes d'onde par centimètre. La conversion de la longueur d'onde en nombre d'onde (cm^{-1}), équation (9).

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (9)$$

Par conséquent, la région d'IR habituellement utilisée va de 4000 à 400 cm^{-1} .

Le rayonnement infrarouge est un rayonnement d'énergie relativement réduite, d'environ 8 à 50 KJ/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 liaison⁸.

III.2.2 Principe de base de l'infrarouge

L'infrarouge est une énergie électromagnétique regroupant les longueurs d'onde comprise entre 0.8 et 100 μm et qui est divisée en proche infrarouge 0.8 et 2.5 μm , moyen infrarouge 2.5 - 25 μm et l'infrarouge lointain 25 -100 μm ⁹. 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 des faisceaux incident aux énergies, donc aux fréquences de vibration correspondantes.

Les transitions les plus probables appelées vibration fondamentales correspondent au passage des niveaux 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 infrarouge et elles sont de faibles intensités par rapport aux bandes fondamentales, Figure (III.2.2).

⁸ ALYN WILLIAM JOHNSON, « Invitation à la chimie organique », page 371, 2003.

⁹ CAROLE LAPOINTE-VIGNOLA-JEAN AMIOT « Science et technologie du lait » transformation du lait, p64 2002.

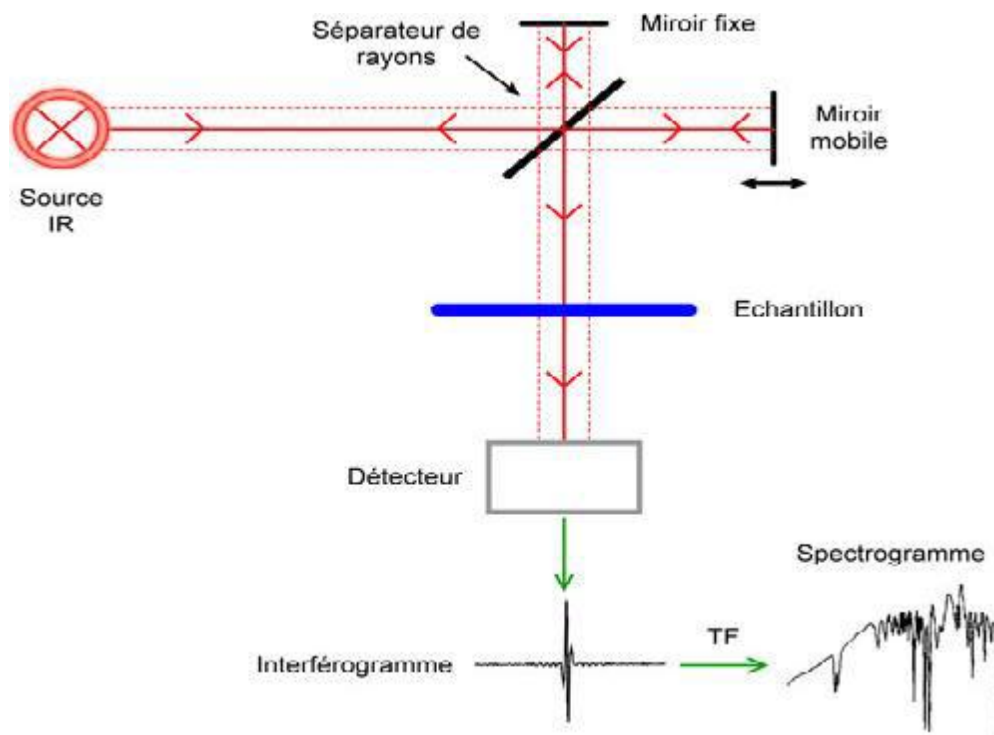


Figure III.2.2 : Le principe d'un spectrophotomètre IR

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 connectées par un ressort de raideur K.

La fréquence de l'oscillation peut être déterminée en première approximation par l'équation (10)¹⁰.

$$V_{(\text{Hz})} = \frac{1}{2\pi c} \frac{\sqrt{K}}{\mu} \quad (10)$$

Avec :

K: la constante de force de l'oscillateur.

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

¹⁰ JOHN LYNCH, « analyse physico-chimique des catalyseurs industriels manuel pratique de caractérisation », p 244 2001.

III.2.3 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 angulaires¹¹.

III.3 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 soit rare. 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 amorphes où 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 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la large diffusion

¹¹ Marcel Chavanne, *organique expérimentale*; modulo éditeur, p 413.

des dispositifs commerciaux ainsi que leur application très répandue dans les laboratoires, tant aux niveaux 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'appareille par l'indium (par exemple)¹².

III.4 Spectroscopie RMN

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

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).

Certains noyaux ne sont pas observables en R.M.N. car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations. 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

$$\Delta E = h \nu \quad (11)$$

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau¹³.

III.4.1 Blindage des noyaux

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit ; dans un plan

¹² G Odian., La polymérisation : principes et applications. 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc. **1994**.

¹³ Marcel Chavannes, Chimie organique expérimentale ; Modulo éditeur, p 413-460.

perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne.

Ce champ peut s'additionner au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage.

Ce champ peut s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran.

Plus le blindage est intense, plus le proton doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage.

L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du proton, donc de la structure chimique du composé, et en particulier est très sensible à la présence d'électrons p ou d'électrons libres.

Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent pour le même champ : ils sont dits équivalents.

III.4.2 Déplacement chimique ou glissement chimique

Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton on doit utiliser une référence.

On utilise le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ que l'on introduit en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages :

- Les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.
- Il est utilisable en faible quantité car son absorption est intense.
- Sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement.
- Il présente une grande inertie chimique et ne risque pas de réagir avec l'échantillon.
- Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon.

Ce pic constitue l'origine de l'échelle de mesure. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par

rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée en unité de champ magnétique ou en Hertz.

III.5 Banc Köfler PRINCIPE

III.5.1 Principe

La température de fusion est une propriété physique utilisable comme caractéristique d'un corps pur.

Le banc Köfler permet de déterminer cette température de fusion après étalonnage de celui-ci¹⁴. La précision est de l'ordre du degré Celsius ($\Delta T=2^\circ\text{C}$).¹⁵

III.5.2 Utilisation

Le banc Köfler est constitué d'une plaque métallique chauffée électriquement de manière à produire un gradient de température (la température augmente de droite à gauche et varie de 50°C à 250°C ¹⁶).

Afin d'être fiable, on ne pourra entreprendre la détermination d'une température de fusion qu'après avoir :

- branché au moins une heure avant l'appareil pour que l'équilibre du gradient thermique soit atteint.
- Étalonné l'appareil avec une substance de référence dont la température de fusion est parfaitement connue.

On distingue deux cas :

1) La température de fusion est connue pour le produit que l'on vient de synthétiser. On procède alors à l'étalonnage puis à la détermination de la température de fusion du solide considéré.

2) On ne connaît pas la température de fusion du solide synthétisé. On fait alors une première détermination de la température de fusion grossière sans étalonnage du banc. Puis, on étalonne le banc dans la zone correspondant à la température de fusion repérée. Enfin on détermine précisément la température de fusion du solide synthétisé. D'un point de vue pratique, l'étalonnage se fait de la même façon que la détermination de la température de fusion du solide synthétisé.

¹⁴ N. Cheymol, ENCPB / RNChimie **2009**

¹⁵ Armand JULLIEN ; Germain ODERMATT ; Gaston J. BEAUDOIN; Eddy FLAMAND; Charles TANIÉLAN; CHAVANNE; Chimie organique expérimentale ; Edition Gaston J. BEAUDOIN p 332 **1986**

¹⁶ Boulekras Nadia ; Chimie organique expérimentale ; Edition N° 5136 p (35) **2010**

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux résiduelles industrielles, a eu pour objectif d'utiliser des résines phénoliques pour le traitement des eaux chargées par les cations (Pb^{2+} ; Cu^{2+} et Co^{2+}) qui sont des métaux lourds toxiques.

La première étape a permis de synthétiser des polymères phénoliques linéaires et cycliques tel que (p-HGL, p-HFL, p-HGC et la p-AGC) sur lesquels nous avons effectué des réactions de polycondensation en milieu acide.

Au cours de la deuxième étape, nous avons analysé tous les produits de synthèse avec des différentes méthodes spectroscopiques (IR, RMN ^1H et la DSC).

Les spectres infra-rouge de la résine HGL et la liaison HGL-cations métalliques indiquent que la résine HGL a des propriétés de rétention pour les cations métalliques étudiés Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} ; les différents changements dans les groupements caractéristiques observés sont:

Les bandes de vibrations $-\text{OH}$ de la résine HGL décalées vers des basses fréquences indiquant la présence de nouvelles substitutions. Ces bandes caractéristiques situées entre $3050\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ dans la résine HGL par contre dans la résine liée avec les cations métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} ces fréquences sont situées successivement entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, $3000\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ et $3100\text{-}3470\text{ cm}^{-1}$.

La bande de vibration de déformation de la liaison $-\text{CH}$ proposées et confirme l'existence d'un pont méthylène ($-\text{CHR}-$) ainsi que la réalisation de la polymérisation.

La rétention de nos cations métalliques a été affirmée par la présence des bandes $\text{C}-\text{O}$ symétrique et antisymétrique et aussi l'appariation des nouvelles bandes d'absorption correspond à des liaisons métalliques ($\text{O}-\text{Pb}$, $\text{O}-\text{Cu}$ et $\text{O}-\text{Co}$).

Pour la résine HFL et la liaison HFL-cations métalliques, les spectres infra-rouge indiquent que la résine HFL a des propriétés de fixation pour les cations métalliques étudiés Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} ; leurs différents changements dans les groupements caractéristiques observés sont:

Les bandes de vibrations $-\text{OH}$ de la résine HFL décalées vers des basses fréquences indiquant la présence de nouvelles substitutions d'alcool aromatique. Pour la résine seule les bandes de vibrations situées à $3233,47\text{ cm}^{-1}$ pour la résine fixée

Conclusion Générale

avec les cations métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} leurs fréquences sont alternativement $3195,04 \text{ cm}^{-1}$, $3248,33 \text{ cm}^{-1}$ et $3194,29 \text{ cm}^{-1}$.

La bande de vibration de déformation de la liaison $-\text{CH}$ proposées et confirme l'existence d'un pont méthylène ($-\text{CHR}-$) ainsi que la réalisation de la polymérisation.

La rétention de nos cations métalliques a été affirmée par la présence des bandes $\text{C}-\text{O}$ symétrique et antisymétrique et aussi l'appariation des nouvelles bandes d'absorption correspond à des liaisons métalliques ($\text{O}-\text{Pb}$, $\text{O}-\text{Cu}$ et $\text{O}-\text{Co}$).

Les spectres infra-rouge de la résine HGC et la liaison HGC-cations métalliques indiquent que la résine HGC a des propriétés de rétention pour les cations métalliques étudiés Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} et les différents changements dans les groupements caractéristiques observés sont:

Les bandes de vibrations $-\text{OH}$ de la résine HGC décalées vers des basses fréquences indiquant la présence de nouvelles substitutions d'alcool aromatique. La fonction $-\text{OH}$ dans la résine HGC située à $3205,92 \text{ cm}^{-1}$ mais dans la résine attachée avec les cations métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} les fréquences placée successivement à $3226,46 \text{ cm}^{-1}$, $3195,91 \text{ cm}^{-1}$ et $3193,1 \text{ cm}^{-1}$.

L'existence d'un pont méthylène ($-\text{CHR}-$) ainsi que la polymérisation a été témoigné par l'existence de la liaison $-\text{CH}$.

La présence des bandes $\text{C}-\text{O}$ symétrique et antisymétrique et aussi l'appariation des nouvelles bandes d'absorption correspond à des liaisons métalliques ($\text{O}-\text{Pb}$, $\text{O}-\text{Cu}$ et $\text{O}-\text{Co}$) nous assuré la rétention de nos cations métalliques.

L'analyse spectroscopique infra-rouge de la résine AGC et la liaison AGC-cations métalliques indique que la résine AGC a des propriétés de rétention pour les cations métalliques étudiés Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} et leurs différents changements dans les groupements caractéristiques observés sont:

La variation de l'intensité des groupements carboxyle démontre qu'il existe une interaction entre $-\text{COOH}$ et les cations métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+}).

Les bandes de vibrations de la fonction hydroxyle $-\text{OH}$ aliphatique et aromatique de la résine AGC dû à la présence d'acide carboxylique et d'alcool.

Conclusion Générale

L'existence d'un pont méthylène (-CHR-) ainsi que la polymérisation a été certifiée par l'existence de la liaison -CH.

La rétention de nos cations métalliques a été affirmée par la présence des bandes C-O symétrique et antisymétrique et aussi l'appariation des nouvelles bandes d'absorption correspond à des liaisons métalliques (O-Pb, O-Cu et O-Co).

L'étude potentiométrique acido-basique de la résine AGC nous a permis de suivre la dissociation des sites acides et d'identifier une acidité faible liée à la dissociation des groupements carboxyliques, avec un $pK_a=3,75$ et une acidité peu faible liée à la dissociation des groupements phénoliques.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) d'un échantillon de chaque polymère nous indique que le polymère HGL présente une $T_g= ???^{\circ}C$ et une $T_f= ???^{\circ}C$, le polymère HFL présente une $T_g= ???^{\circ}C$, et une $T_f= ???^{\circ}C$, le polymère HGC présente une $T_g= ???^{\circ}C$, et une $T_f= ???^{\circ}C$ et le polymère AGC présente une $T_g= ???^{\circ}C$, et une $T_f= ???^{\circ}C$.

L'étude réalisée expérimentalement a permis de suivre des cinétiques de rétention des métaux étudiés sur la résine AGC.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le Cu^{+2} a un meilleur taux de rétention par rapport à la rétention de (Pb^{+2} et Co^{+2}).

La cinétique de rétention du Pb^{2+} par la résine AGC montre que la capacité de rétention du Plomb par la résine augmente fortement à partir des 20 minutes de contacts solution-résine puis s'affaiblit avant d'atteindre les capacités maximales de rétention.

De l'effet de Concentration sur la rétention du Plomb par la résine AGC on remarque que pour pouvoir réaliser cette expérience nous pouvons travailler dans le domaine de concentration de 2.10^{-3} à 4.10^{-3} M.

On observe que la variation de la température a une influence sur le rendement de la réaction d'élimination du Pb^{2+} par la résine AGC et le meilleur rendement d'élimination sera à $T= 40^{\circ}C$.

On voit que la variation de pH n'a aucune influence sur le rendement de la réaction d'élimination du Pb^{2+} par la résine AGC et le $pH= 2,77$ c'est le pH optimale pour l'élimination avec un rendement de 68,94%.

Conclusion Générale

D'après les cinétiques de rétention la rapidité de la rétention de Cu^{+2} par la résine AGC est : 97,94% de quantités sont retenir durant les premières minutes.

Le rendement d'élimination augmente avec la diminution de la concentration initiale du Cu^{2+} et pour avoir un rendement maximal (94,16%) il faut travailler à une concentration d'adsorbat égal à 10^{-3} M.

Pour atteindre un rendement optimal (94%) il faut travailler à une température entre 32 et 40°C.

Une augmentation du pH facilite La rétention des cations métalliques Cu^{+2} en limitant la compétition entre métal et le proton et pour un pH=5,24 on a aboutir un rendement de 96,66%.

D'après la Cinétique de rétention de Co^{+2} par la résine p-AGC On remarque une forte rapidité durant les premières trente minutes (97,134%).

De la rétention de Co^{+2} par la résine AGC on tire que 10^{-3} M est la meilleure concentration pour avoir un bon rendement d'élimination (93,15%).

Le meilleur rendement de fixation des ions Co^{+2} par la résine AGC (94,32%) correspond à la température 32°C.

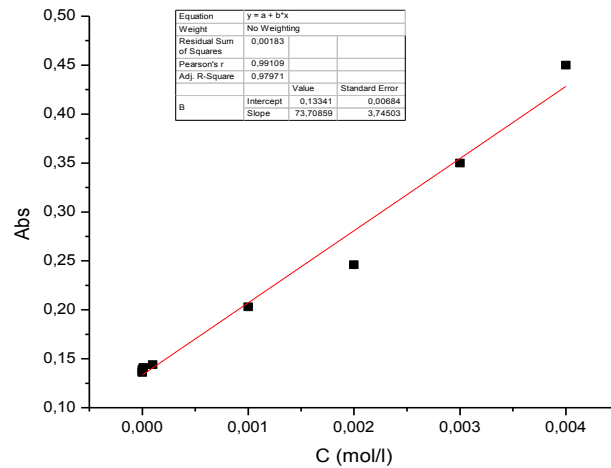
Le pH optimal pour atteindre un bon rendement de rétention de Co^{+2} (97,74%) est égal 2,62.

Annexes

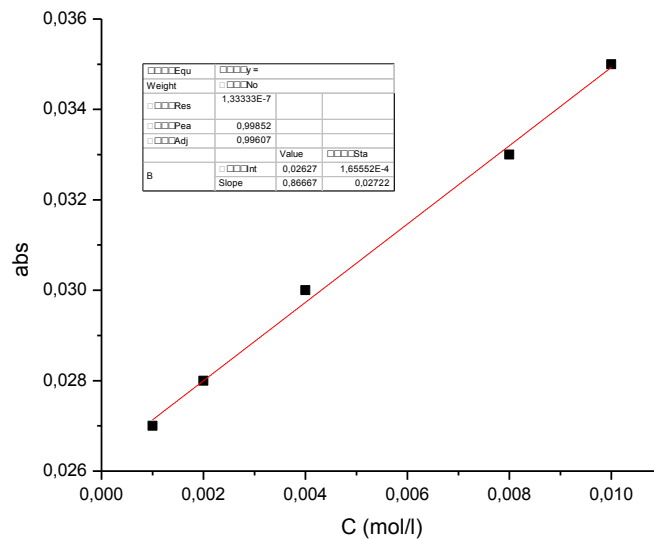
Les normes des rejets d'effluents en Algérie¹

Métal	Al	Cd	CrIII	CrIV	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg /l	5	0,2	3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

Courbe d'étalonnage de Co²⁺

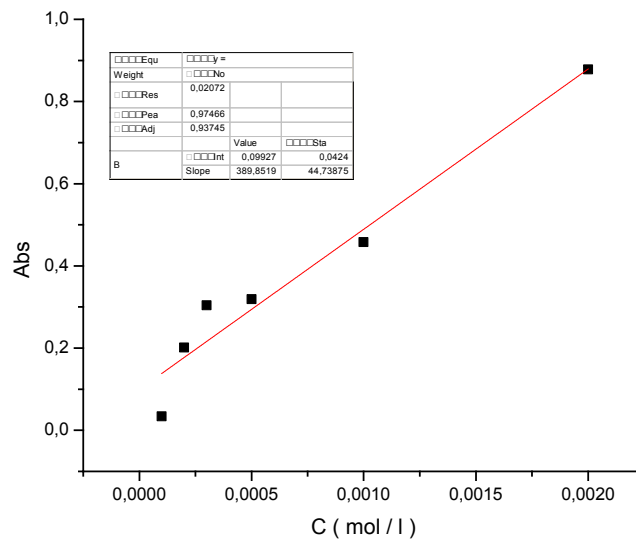


Courbe d'étalonnage de Cu²⁺



¹ Décret exécutive N° 93-160 réglementant les rejets effluents liquide industriels Du 10 Juillet 1993

Courbe d'étalonnage de Pb²⁺



Effet de nombre de tour sur la fixation du pb²⁺ et Cu²⁺ par le monomère para acido phenol

Tableau 1 effet de nombre de tour sur la fixation du pb²⁺

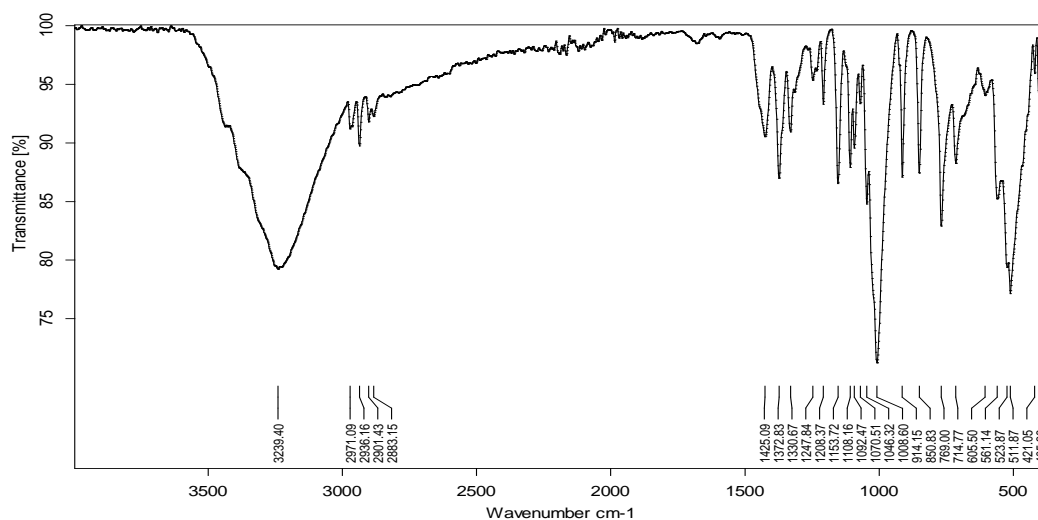
		Acétate de plomb 10 ⁻² M m _A = 50 mg λ=595 nm					
t (min) \ tour	1	5	20	30	45	60	120
100	0,002	0,019	0,035	0,02	0,017	0,012	0,006
150	0,02	0,077	0,028	0,029	0,03	0,031	0,027
200	0,024	0,021	0,023	0,025	0,024	0,025	0,021
300	0,02	0,02	0,021	0,018	0,023	0,023	0,029
400	0,023	0,022	0,023	0,031	0,036	0,026	0,026
500	0,002	0,127	0,055	0,058	0,055	0,01	0,013
600	0,004	E	0,015	0,01	0,094	E	0,4

Annexes

Tableau 1 effet de nombre de tour sur la fixation du Cu^{2+}

Acétate de plomb 10^{-2} M $m_A = 50$ mg $\lambda = 595$ nm							
t (min) \ tour	1	5	20	30	45	60	120
100	0,063	0,004	0,006	0,005	0,003	0,002	0,001
150	0,062	0,059	0,061	0,061	0,06	0,001	0,061
200	0,012	0,01	0,005	0,029	0,131	0,062	0,022
300	0,026	0,022	0,026	0,035	0,033	0,047	0,041
400	0,023	0,028	0,054	0,032	0,038	0,055	0,041

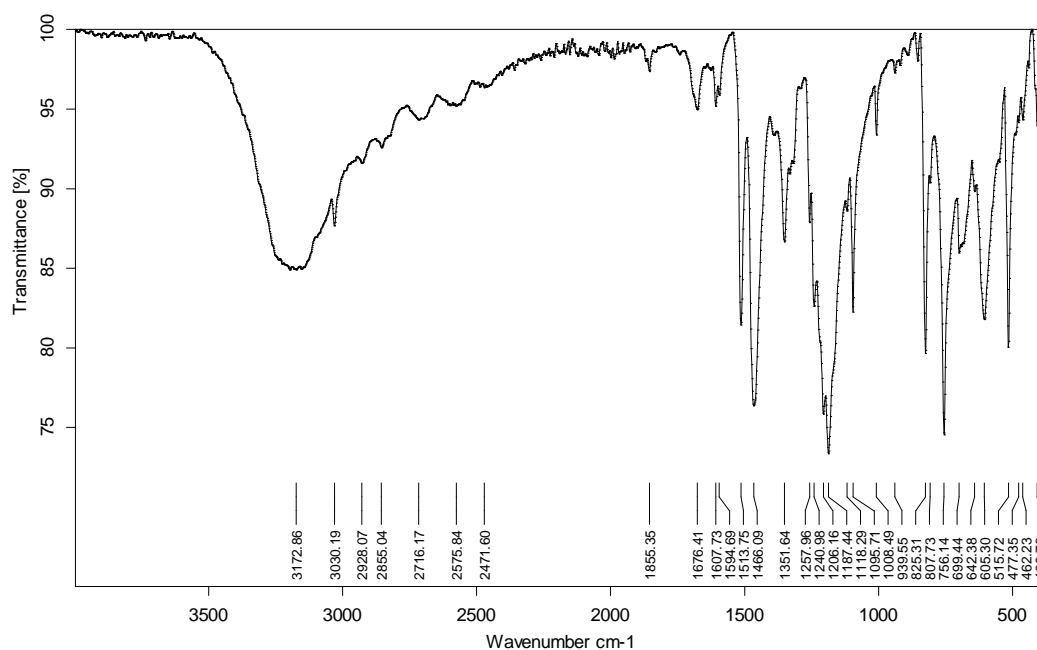
Spectre IR de monomère D-Glucose



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\152 G Instrument type and / or accessory 20/03/2016

Seite 1 von 1

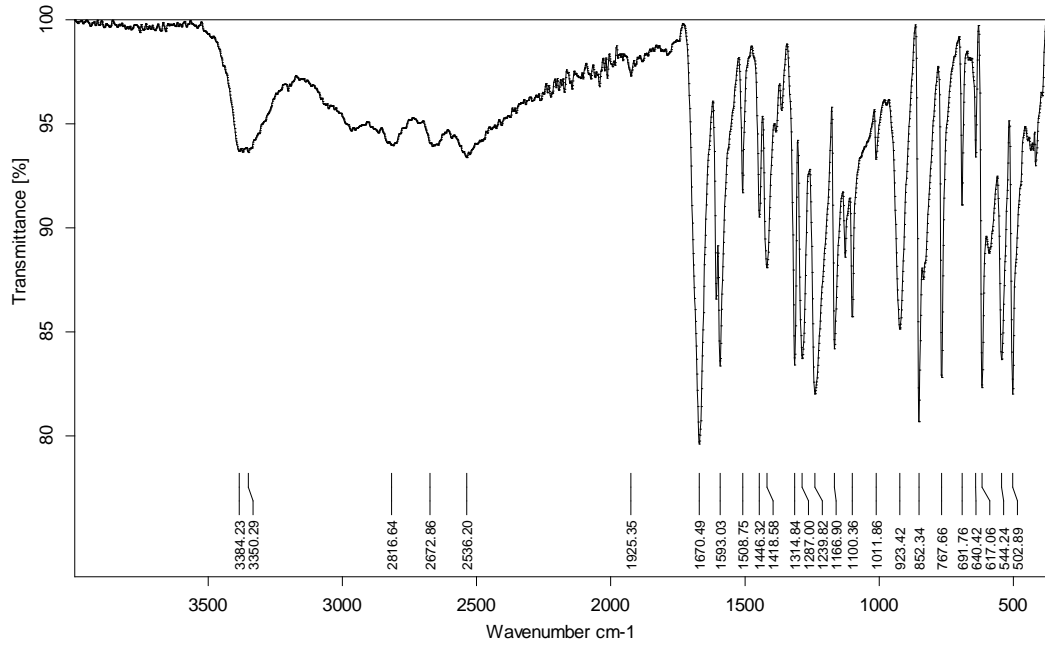
Spectre IR de monomère Hydroquinone



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\160 H Instrument type and / or accessory 20/03/2016

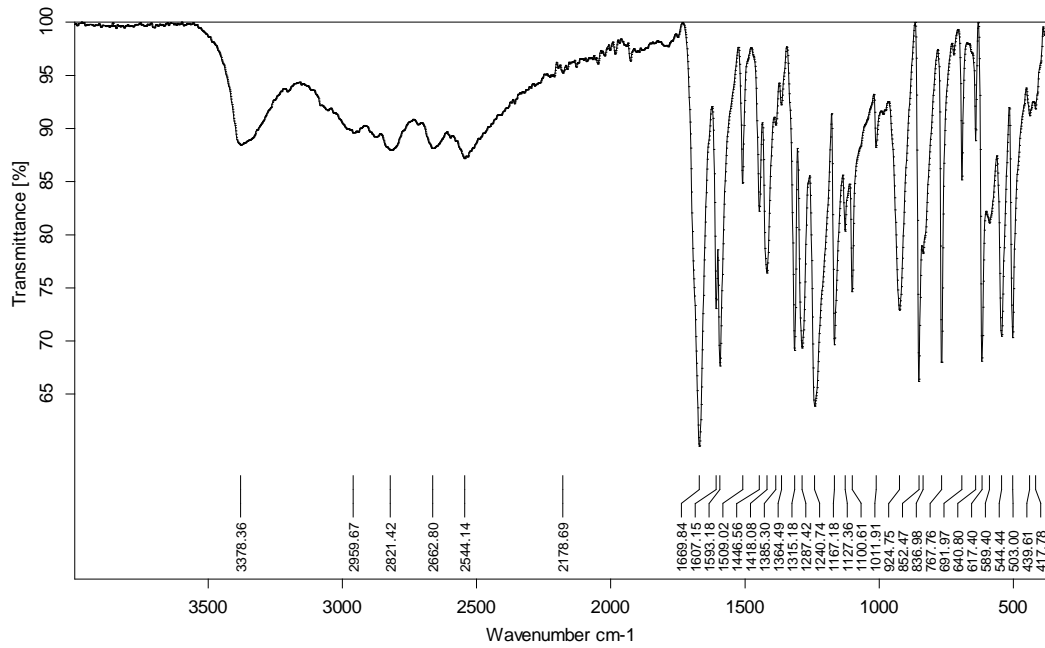
Seite 1 von 1

Spectre IR de monomère p-Acide salicylique



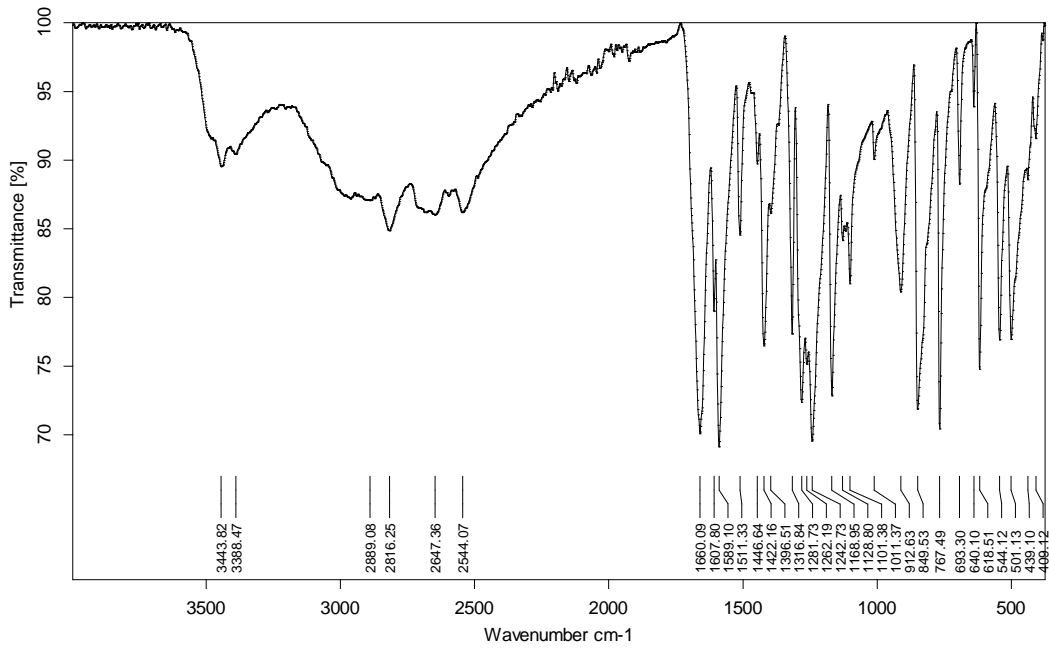
C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\1.685	A	Instrument type and / or accessory	22/05/2016
-------------------------------------	---	------------------------------------	------------

Spectre IR de monomère p-Acide salicylique /cuivre a différent nombre de tour.



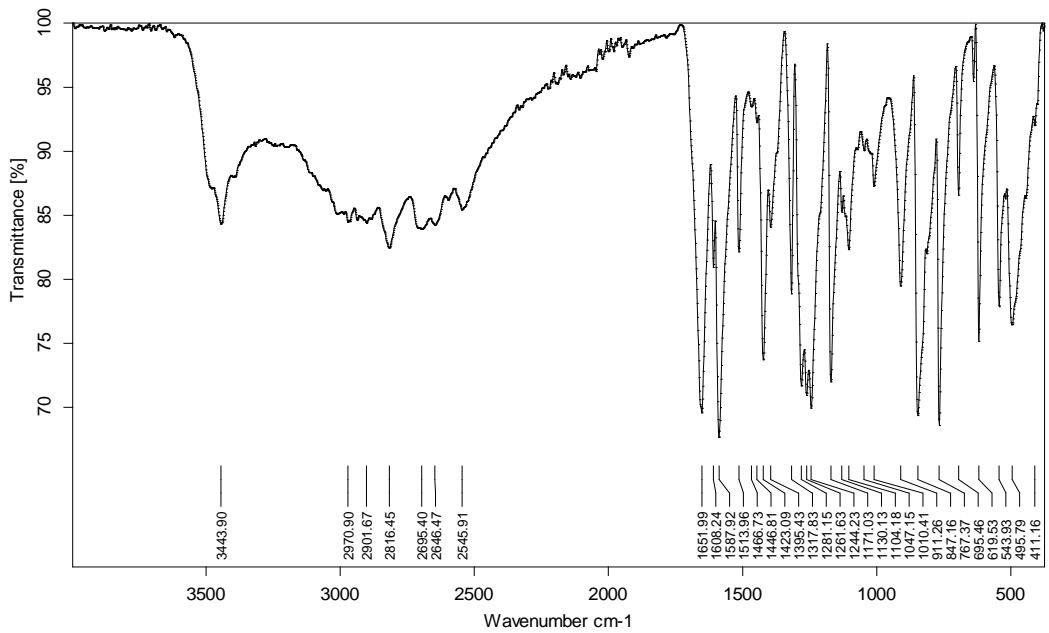
C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\1.157	A Cu15	Instrument type and / or accessory	20/03/2016
-------------------------------------	--------	------------------------------------	------------

Annexes



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\158	A Cu 2	Instrument type and / or accessory	20/03/2016
-----------------------------------	--------	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

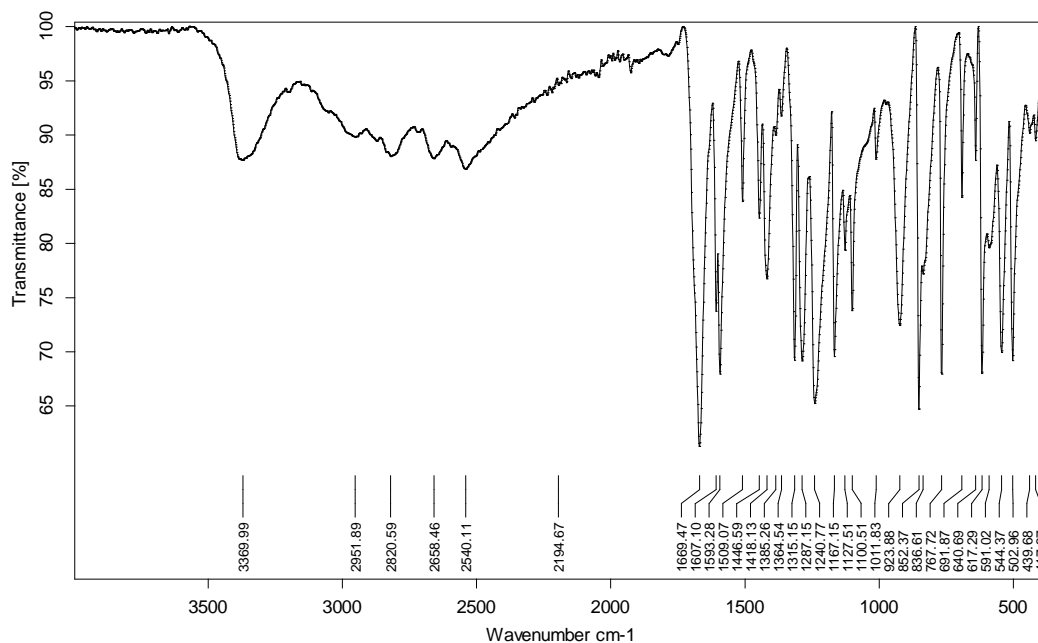


C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\155	A Cu3	Instrument type and / or accessory	20/03/2016
-----------------------------------	-------	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

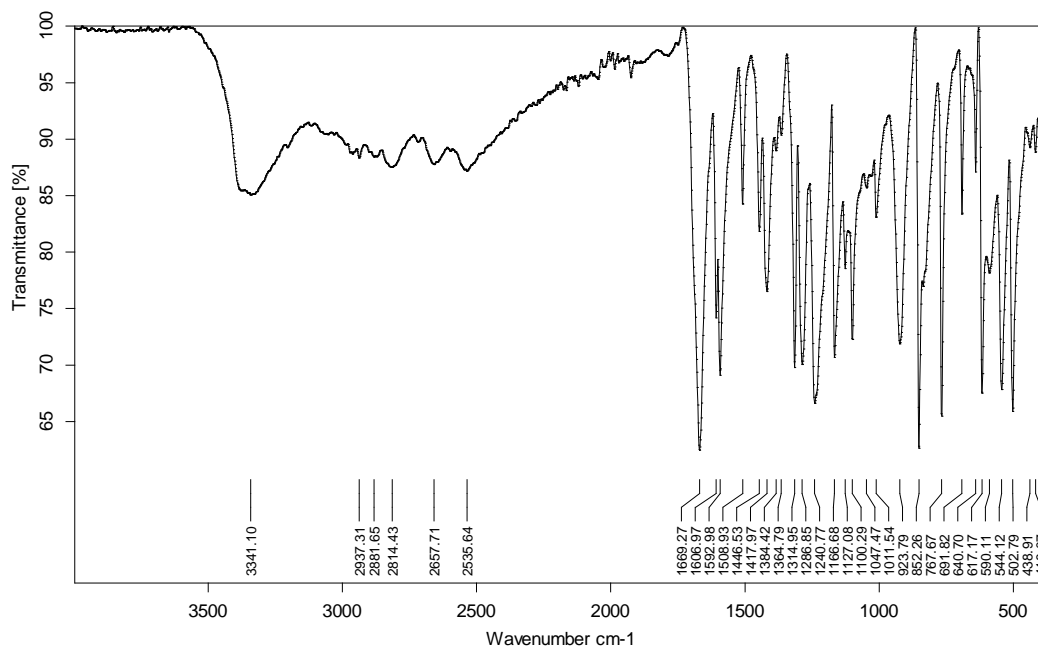
Annexes

Spectre IR de monomère p-Acide salicylique /Plomb a différent nombre de tour.



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\151	Apb 15	Instrument type and / or accessory	20/03/2016
-----------------------------------	--------	------------------------------------	------------

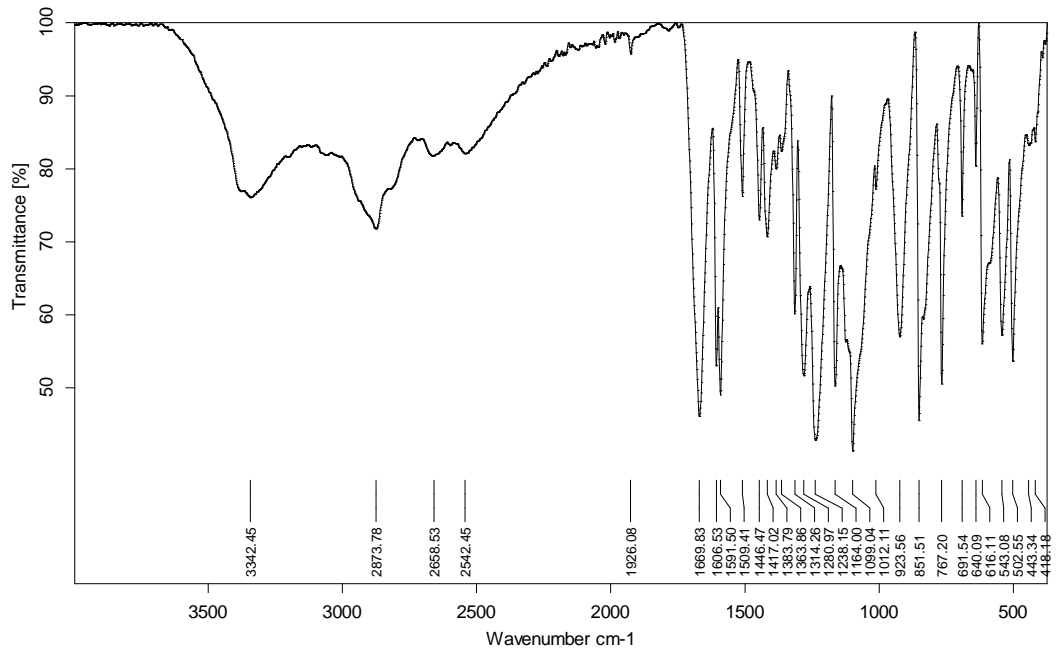
Seite 1 von 1



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\154	Apb 2	Instrument type and / or accessory	20/03/2016
-----------------------------------	-------	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Annexes



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\159	A pb3	Instrument type and / or accessory	20/03/2016
-----------------------------------	-------	------------------------------------	------------

Résumé

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de la rétention des métaux lourds (Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Co^{2+}) sur les résines phénoliques synthétisées « p-HGL [hydroquinone –D-glucose (linéaire)]; p-HFL [hydroquinone –Formaldéhyde (linéaire)]; p-HGC [hydroquinone –D-glucose (Cyclique)]; p-AGC [para-Acide salicylique –D-glucose(Cyclique)] ». Afin de préparer et caractériser les résines à l'aide des techniques Résonance Magnétique Nucléaire RMN, Infrarouge IR, analyse Enthalpique différentielle DSC; Les meilleures conditions de rétentions ont été déterminées en faisant varier différents paramètres physico-chimiques tels que le temps d'agitation, la concentration d'adsorbant, le pH initial et la température.

Mots clés : Métaux lourds; Résines phénoliques , p-HGL, p-HFL, p-HGC, p-AGC, rétention .

ملخص

لقد اهتمنا في هذا العمل بدراسة تثبيت المعادن الثقيلة (الرصاص، النحاس الكوبالت) على الراتنج " هيدروفينول غليكوز " , " هيدروفينول-فورمالدهيد " , " حمض الساليسيليك غليكوز " بعد تحضير و تحديد بنية الراتنج عن طريق التقنيات مثل الطنين النووي المغناطيسي (RMN) , مطيافية تحت الحمراء (IR) , التحاليل الانتالبية التفاضلية (DSC) ; تم تحديد أفضل ظروف التثبيت من خلال تغيير مختلف العوامل الفيزيائية و الكيميائية مثل وقت التحريك , درجة الحرارة , درجة الحموضة الأولية , تركيز الممتز .

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة , راتنج " هيدروفينول غليكوز " , راتنج " هيدروفينول-فورمالدهيد " , راتنج " حمض الساليسيليك-فورمالدهيد " , تثبيت.

Summary

In this work, we are interested in the study of the retention (Pb^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+}) uptake on the phenolic resin synthesizes « p-HGL [hydroquinone –D-glucose (linear)]; p-HFL [hydroquinone –Formaldehyde (linear)]; p-HGC [hydroquinone –D-glucose (Cyclic)]; p-AGC [p-salicylic acid –D-glucose(Cyclic)] ». . And in order to prepare and characterize this resins with different technique: RMN, IR, DSC, we have determined the best factors condition of the retention process by changing deferent parameter as stir time ;concentration ; pH initial; temperature.

Key words: heavy metals, phenolic resins, p-HGL, p-HFL, p-HGC, p-AGC, retention.