

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Dr. Moulay Tahar de Saida**



**Faculté des Sciences**

**Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme en master**

**Options : Chimie inorganique et environnement**

**Thème :**

**Elimination des micropolluants ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par une  
résine naturelle (Ecorce du pin) et des résines synthétisées  
poly (TD-g) et poly (To-F).**

**Présenté par :**

**M<sup>me</sup> Serrar Fatima et M<sup>me</sup> Ghout Hanane.**

**Soutenu le 21/06/2017 devant le jury composé de :**

<b>M<sup>me</sup> Yahia Cherif .F</b>	<b>M.A U. Saida</b>	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>me</sup> Ramdani .A</b>	<b>M.C U. Saida</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>elle</sup> Ayat.O</b>	<b>M.A U. Saida</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup> Miloudi.S</b>	<b>M.A U. Saida</b>	<b>Encadreur</b>

**Année universitaire : 2016-2017**

# REMERCIEMENT

*Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui nous a aidé de réaliser ce travail.*

*Ce travail de recherche a été mené au laboratoire de la chimie d'université Dr Moulay Tahar  
à Saida,*

*Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur, M<sup>me</sup>Miloudi. Spour son encadrement qui nous suscitè toujours nos profond respect , pour l'aide compétente qu'elle nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et Son œil critique qui nous a été très Précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, nous la remercions vivement.*

*Nos vifs remerciements vont au M<sup>me</sup>Yahiacherif.F pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury. Nous remercions également chaleureusement M<sup>me</sup>Ramdani.A, M<sup>lle</sup> Ayat. O d'avoir acceptées d'examiner ce travail.*

*Les remerciements ne seraient rien sans une mention particulière pour nos collègues de la promotion « chimie inorganique et environnement » et pour nôtres amies de longues dates. Merci pour tous les moments qu'on a passé ensemble, et à tous ceux qui nous a aidées de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

## *DÉDICACES*

*Je dédie ce modeste travail*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de*

*Mon cœur, ma vie et mon bonheur ; mes parents que j'adore.*

*A mon exemple éternelcelui qui s'est toujours sacrifié pourme voir réussir, que dieu te garde*

*dans son vaste paradis, à toimon marie.*

*A mes enfants Tahar, Ayoub et Aya.*

*A mes sœurs et leurs enfants sans oublier mon cher frère, sa femme et ses enfants.*

*A toute ma famille, et mes amis,*

*A mon binôme Hanane et toute la famille Ghout.*

*Enfin, à tous ceux qui ont contribué de près Ou de loin à la réalisation*

*De ce travail.*

*Fatima*

## *DÉDICACES*

*Je dédie cet humble travail*

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre, À cette source de tendresse, de patience et de générosité, À ma mère !*

*À mon cher père qui est su m'insuffler la volonté de Toujours aller de l'avant.*

*À l'homme de ma vie et celui que j'aime beaucoup et mon soutien moral et source de joie et de bonheur, qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon mari ; sans oublier mes chères parents Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*À mon ange mon fils **Djaouad** ; À mon frère **Azzedine** et À tous mes sœurs **Djihad, Sara, Fatima, Fatoum** et ses enfants **Farouk** et **Yaakoub, Zhouret** à mes frères d'une part de mon mari ;*

*À toute ma famille, et mes amis*

*À mon binôme **Fatima** et toute la famille **Serrar** ;*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

*Hanane*

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	les principaux polymères et des domaines d'application.	1
I.2	Compositions chimique de différentes variétés de bois.	7
I.3	Caractéristique du pin d'Alep en Algérie.	8
I.4	Quelques types des pins et leurs caractéristiques.	9
I.5	Composition chimique moyenne de l'écorce de Pinus Pinea. Phénoliques et tanins totaux du Pinus Pinea	12
I.6	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.	12
II.1	flux des métaux lourds dans l'environnement. Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites	21
III.1	de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS)	27
III.2	Normes des métaux lourds.	29
III.3	Effets de certains métaux lourds sur la santé.	30
III.4	Propriétés physico-chimiques du nickel.	32
III.5	Propriétés physico-chimiques du cobalt.	34
III.6	Caractéristiques physico-chimiques du plomb.	39
III.7	Récapitulatif des réactifs utilisés.	44
1.1	les valeurs des solutions tampon et des longueurs d'onde de chaque métal	61
2.1	Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage	62
3.1	Bandes caractéristiques de la résine naturelle (écorce de pin) en IR	66
3.2	Bandes caractéristiques de l'écorce de pin-Pb en IR	67
3.3	Bandes caractéristiques de l'écorce de pin-Co(II) dans CoSO <sub>4</sub> en IR	68
3.4	Bandes caractéristiques de l'écorce de pin-Co(II) dans Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en IR	69
3.5	Bandes caractéristiques d'écorce de pin-Ni dans Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en IR	70
3.6	Bandes caractéristiques l'écorce de pin-Ni dans NiSO <sub>4</sub> en IR	71
3.7	Résultats cinétique de la rétention du Co <sup>2+</sup> à différents temps	72
3.8	Résultats cinétique de la fixation du Co <sup>2+</sup> à différents temps	73
3.9	Résultats cinétique de fixation du Ni <sup>2+</sup> à différents temps	74
3.10	Résultats cinétique de rétention du Ni <sup>2+</sup> à différents temps	75
3.11	Résultats cinétique de la rétention du Pb <sup>2+</sup> à différents temps	76
3.12	Résultats cinétique de la fixation du Co <sup>2+</sup> à différentes concentrations	77
3.13	Résultats cinétique de la fixation du Co <sup>2+</sup> à différentes concentrations	78
3.14	Résultats cinétique de la rétention du Ni <sup>2+</sup> à différents concentrations	79
3.15	Résultats cinétique de la rétention du Ni <sup>2+</sup> à différents	80

## Liste des tableaux

	concentrations	
3.16	Cinétique de la rétention du $Pb^{2+}$ à différents concentrations	81
3.17	Résultats cinétique de la fixation du $Co^{2+}$ à différents masses	82
3.18	Résultats cinétique de la fixation du $Co^{2+}$ à différentes masses	83
3.19	Résultats cinétique de la rétention du $Ni^{2+}$ à différentes masses	84
3.20	Résultats cinétique de la fixation du $Ni^{2+}$ à différentes masses	85
3.21	Résultats cinétique de la fixation du $Pb^{2+}$ à différents masses	86
3.22	Evolution du pH de l'écorce du pin en fonction du temps ( $w_t=150$ )	87
3.23	Résultats cinétique de rétention du $Co^{2+}$ à différents pH.	88
3.24	Résultats cinétique de la fixation du $Co^{2+}$ à différents pH	88
3.25	Résultats de la cinétique de rétention du $Ni^{2+}$ à différents pH.	89
3.26	Résultats de la cinétique de fixation du $Ni^{2+}$ à différents pH	90
3.27	Résultats de la cinétique de fixation du $Pb^{2+}$ à différents pH	91
3.28	Résultats cinétique de rétention du $Co^{2+}$ à différentes Températures	92
3.29	Résultats cinétique de rétention du $Co^{2+}$ à différentes Températures.	93
3.30	Résultats cinétique de fixation du $Ni^{2+}$ à différentes Températures.	94
3.31	Résultats cinétique de rétention du $Ni^{2+}$ à différentes Températures	95
3.32	Résultats cinétique de la rétention du $Pb^{2+}$ à différentes Températures	96
3.33	Types des isothermes trouvées représentée par les figures.	97
3.34	Constantes de modèle de Langmuir et de Freundlich issues de	98
3.35	la modélisation de l'isotherme de sorption du plomb par l'écorce.	103
4.1	Test de solubilité sur le polymère T-D-g.	104
4.2	Différentes bandes d'absorption IR de la résine T-D- g en IR	105
4.3	Bandes caractéristique de la résine T-D-g-Co dans $CoSO_4$ .	105
4.4	Bandes caractéristique de la résine T-D-g-Co dans $Co(NO_3)_2$	106
4.5	Bandes caractéristique de la résine T-D-g-Ni dans $Ni(NO_3)_2$	107
4.6	Bandes caractéristique de la résine T-D-g-Ni dans $NiSO_4$	108
4.7	Bandes caractéristique de la résine T-D-g- Pb dans $Pb(NO_3)_2$	109
5.1	Test de solubilité pour le polymère To-F	122
5.2	Bandes caractéristiques de la résine To-F en IR	123
5.3	Bandes caractéristique de la résine To-F-Ni dans $NiSO_4$	124
5.4	Bandes caractéristique de la résine To-F-Co dans $CoSO_4$	126
5.5	Bandes caractéristique de la résine To-F-Co dans $Co(NO_3)_2$	127
5.6	Bandes caractéristique de la résine To-F-Pb dans $Pb(NO_3)_2$	128

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Photographie de pin maritime , arbre, épines et fruits, écorce et bois de cœur.	7
I.2	Écorce, arbre du pin.	11
I.3	sacs d'écorces de pin.	13
I.4	Ecorce de pin :Calibre 10-25 et 20-40.	13
III.1	Classification des éléments métalliques en fonction de leurs propriétés chimiques de coordination	24
III.2	Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb).	43
IV.3	Nodules de plomb, raffinés par électrolyse.	45
IV.4	Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.	45
IV.1	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.	49
IV.2	Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.	50
IV.3	Isotherme du type (II) Les multicouches se forment pour les faibles valeurs de Ce/Co .	50
IV.4	Isotherme du type (III)Les multicouches se forment pour les fortes valeurs de Ce/Co.	50
IV.5	Isotherme du type (IV);fortes valeurs de Ce/Co.	50
IV.6	Isotherme du type (V)faibles valeurs de Ce/Co.	50
IV.7	Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles <i>et coll.</i> , 1960.	51
2.1	Courbe d'étalonnage de Pb II dans Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	52
2.2	Courbe d'étalonnage de Co II dans CoSO <sub>4</sub> .	63
2.3	Courbe d'étalonnage de Co II dans Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63
2.4	Courbe d'étalonnage de Ni II dans NiSO <sub>4</sub>	64
2.5	Courbe d'étalonnage de Ni II dans Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64
3.1	Ecorce de pin.	65
3.2	Evolution de lamassed'écorce de pin en fonction du temps.	66
3.3	Spectre IR de la résine naturelle (Ecorce de pin).	67
3.4	Spectre IR de l'écorce de pin-Pb <sup>2+</sup> .	68
3.5	Spectre IR de l'écorce de pin-Co(II) dans CoSO <sub>4</sub> .	69
3.6	Spectre IR de l'écorce de pin-Co dans Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	70
3.7	Spectre IR d'écorce de pin-Ni dans Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	71
3.8	Spectre IR d'écorce de pin-Ni dans Ni(SO <sub>4</sub> ).	72
3.9	Effet du temps d'agitation du cobalt par l'écorce du pin.	
3.10	Effet du temps d'agitation du cobalt par l'écorce du pin.	73
3.11	Effet du temps d'agitation du Nickel par l'écorce de pin.	74
3.12	Effet du temps d'agitation du Nickel par l'écorce de pin.	75
3.13	Effet du temps d'agitation du plomb par l'écorce de pin.	76
3.14	Effet de la concentration sur la rétention du cobalt par la résine naturelle.	77
3.15	Effet de la concentration sur la rétention du cobalt par l'écorce de pin.	78
3.16	Effet de la concentration sur la rétention du Nickel par l'écorce du	79

## Liste des figures

	pin.	80
3.17	Effet de la concentration sur la rétention du Nickel par la résine naturelle.	81
3.18	Effet de la concentration sur la rétention du Plomb par la résine naturelle.	82
3.19	Effet de la masse de résine naturelle de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{CoSO}_4$ .	83
3.20	Effet de la masse de résine naturelle de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .	84
3.21	Effet de la masse de résine naturelle de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution de $\text{NiSO}_4$ .	85
3.22	Effet de la masse de résine naturelle de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .	86
3.23	Effet de la masse de résine naturelle de $\text{Pb}^{2+}$ dans la solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .	87
3.24	Effet de pH du cobalt dans le sulfate de cobalt par l'écorce de pin.	88
3.25	Effet de pH du cobalt dans le nitrate de cobalt par l'écorce de pin.	89
3.26	Effet de pH du nickel dans le nitrate de nickel par l'écorce de pin.	90
3.27	Effet de pH du nickel dans le sulfate de nickel par l'écorce de pin.	91
3.28	Effet de pH du Plomb dans le nitrate de Plomb par l'écorce de pin.	92
3.29	Effet température de cobalt dans le sulfate de cobalt par la résine naturelle (écorce de pin).	93
3.30	Effet de la température de cobalt dans le nitrate de cobalt par la résine naturelle (écorce de pin).	94
3.31	Effet de la température de nickel dans le sulfate de nickel par l'écorce de pin.	95
3.32	Effet de la température de nickel dans le nitrate de nickel par l'écorce de pin.	96
3.33	Effet de la température de plomb dans le nitrate de plomb par l'écorce de pin.	97
3.34	Isotherme de sorption de Co par l'écorce de pin à $25^\circ\text{C}$ ( $m=2.5\text{mg}$ , $w=150$ tr/min, granulométrie = $500\ \mu\text{m}$ ).	98
3.35	Isotherme de sorption de Co par l'écorce de pin à $25^\circ\text{C}$ ( $m=12.5\text{mg}$ , $w=500$ tr/min, granulométrie = $500\ \mu\text{m}$ ).	99
3.36	Isotherme de sorption de Ni par l'écorce de pin à $25^\circ\text{C}$ ( $m=50\text{mg}$ , $w=150$ tr/min, granulométrie = $500\ \mu\text{m}$ ).	99
3.37	Isotherme de sorption de Pb par l'écorce de pin à $25^\circ\text{C}$ ( $m=12.5\text{mg}$ , $w=500$ tr/min, granulométrie = $500\ \mu\text{m}$ ).	100
3.38	Isotherme de sorption des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) par l'écorce de pin.	101
3.39	Essai de la modélisation des isothermes de sorption du Pb par l'écorce de pin, selon le model de Langmuir,	102
3.40	Essai de modélisation des isothermes de sorption du Pb par l'écorce	103



## Liste des figures

	de pin, selon le modèle de Freundlich.	
4.1	Spectre IR de la résine T-D-g.	105
4.2	Spectre IR de la résine T-d-g-Co dans $\text{CoSO}_4$	106
4.3	Spectre IR de la résine T-D-g-Co dans $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	107
4.4	Spectre IR de la résine T-D-g-Ni dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	108
4.5	Spectre IR de la résine T-D-g- Ni dans $\text{NiSO}_4$	109
4.6	Spectre IR de la résine T-D-g Pb dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	110
4.7	Effet du temps d'agitation du cobalt par la T-D-g	111
4.8	Effet du temps d'agitation du cobalt par la T-D-g	111
4.9	Effet du temps d'agitation du Nickel par la T-D-g	112
4.10	Effet du temps d'agitation du Nickel par la T-D-g	112
4.11	Effet du temps d'agitation du Plomb par la T-D-g	113
4.12	Effet de la concentration sur la rétention du cobalt par la T-D-g	113
4.13	Effet de la concentration sur la rétention du cobalt par la T-D-g	114
4.14	Effet de la concentration sur la rétention du Nickel par la T-D-g	114
4.15	Effet de la concentration sur la rétention du Nickel par la T-D-g	115
4.16	Effet de la concentration sur la rétention du Plomb par la T-D-g	115
4.17	Effets de la concentration du métal pour les métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly(T-D-g)	116
4.18	Effets de la masse de résine pour les métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( T-D-g)	117
4.19	Effet du pH pour les métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( T-D-g)	118
4.20	Effet de température des cations adsorbée (Co, Ni et Pb) par la poly(T-D-g)	119
4.21	Isotherme de sorption de cation Co dans $\text{CoSO}_4$ par la poly (TD-g)	119
4.22	L'isotherme de sorption de cation Co dans $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ par la poly (TD-g)	120
4.23	Isotherme de sorption de cation Ni dans $\text{NiSO}_4$ par la poly (TD-g)	120
4.23	Isotherme de sorption de cation Ni dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ par la poly (TD-g)	120
	L'isotherme de sorption de Pb dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ par la poly (TD-g)	
4.24	Spectre IR de la résine To-F	121
5.1	Spectre IR de la résine To-F-Ni dans $\text{NiSO}_4$	123
5.2	Spectre IR de la résine To-F-Ni dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	125
5.3	Spectre IR de la résine To-F- Co dans $\text{CoSO}_4$	125
5.4	Spectre IR de la résine To-F-Co dans $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	126
5.5	Spectre IR de la résine To-F- Pb dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	127
5.6	Effet du temps des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}$ ) par le To-F.	128
6.1	Effet de la concentration du métal par le To-F	129
6.2	Effet de la masse de la résine To-F	130
6.3	Effet du pH des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) par le To-F	130
6.4	Isotherme de sorption de Co dans la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ par la	131
65	poly (To-F)	132

## Liste des figures

6.6	Isotherme de sorption de cation Co dans la solution de $\text{CoSO}_4$ par la poly (To-F)	132
6.7	Isotherme de sorption de cation Ni dans la solution de $\text{NiSO}_4$ par la poly (To-F)	133
6.8	Isotherme de sorption de cation Ni dans la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ par la poly (To-F)	133
6.9	Isotherme de sorption du cobalt dans la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ par le poly (To-F)	134
6.10	Isotherme de sorption de cation Co dans la solution de $\text{CoSO}_4$ par la poly (To-F)	134
6.11	Isotherme de sorption de cation Ni dans la solution de $\text{NiSO}_4$ par la poly (To-F)	135
6.12	Isotherme de sorption de cation Ni dans la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ par la poly (To-F)	135
6.13	Isotherme de sorption de cation Pb dans la solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ par la poly (To-F)	135
6.14	Effet du Température des métaux.	136

## Liste des abréviations

---

**MES** : Matière En Suspension.

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.

**ICP** : Spectrométrie d'émission atomique à Plasma Induit.

**SM** : Spectrométrie de Masse.

**SAA** : Spectrométrie d'Adsorption Atomique à flamme.

**SAAE** : Spectrométrie d'Adsorption Atomique à flamme et Electrothermique.

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**I** : Intensité (A).

**I<sub>0</sub>** : Intensité initiale (A).

**ε** : Le coefficient molaire d'adsorption.

**L** : Longueur de la cuve (cm).

**C** : Concentration (mol/l)

**T** : La transmittance.

**A** : L'absorbance.

**λ** : La longueur d'onde (nm).

**Q** : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à t = 0.

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l'instant t du processus d'adsorption.

**V** : Volume de la solution (litre).

**m** : Masse du support (g).

**Q<sub>e</sub>** : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g<sup>-1</sup>) ;

**C<sub>e</sub>** : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>) ;

## Liste des abréviations

---

- a** : Capacité d'adsorption à la saturation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);
- b** : coefficient d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbé sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbé.
- a . b =  $K_L$** : constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L.g}^{-1}$ ) ;
- $Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg.g}^{-1}$  et la concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre ( $\text{L}^{-1}.\text{mg}$ ) respectivement.
- $K_f$  et  $n$** , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.
- pH** : Potentiel d'hydrogène.
- THF** : Tétra hydro furane.
- DMSO** : Diméthylsulfoxyde..
- P<sub>s</sub>** : Le poids de la résine sèche.
- P<sub>G</sub>** : Le poids de la résine hydratée.
- P-T D-G** : Polymère- Toluène D-glucose.
- P-To-F** : Polymère- Toluidine -Formaldéhyde.
- m<sub>ep</sub>** : la masse de l'écorce du pin.
- m<sub>T-D-g</sub>** : la masse de la résine Toluène- D-glucose.
- m<sub>To-F</sub>** : la masse de la résine Toluidine- Formaldéhyde.
- T<sub>f</sub>** : Température de fusion.

## SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Sommaire

Résumé

Introduction générale

### CHAPITRE I : REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

I. Polymères.....	1
I.1.Introduction.....	1
I.2.Classification des polymères.....	2
I.2.1.Polymères artificiels .....	2
I.2.2.Polymères naturels.....	2
I.3.Propriétés thermomécaniques.....	3
I.3.1.Thermoplastiques.....	3
I.3.2.Thermodurcissables.....	3
I.3.3.Élastomères.....	3
I.4.Réaction de la chaîne du polymère.....	4
I.4.1.Polyaddition.....	4
I.4.2.Polycondensations.....	4
I.4.2.1.Définition.....	4
I.5.Techniques de polycondensation.....	5
I.5.1.Polycondensation en masse.....	5
I.5.2.Polycondensation interrassiale.....	5
I.5.3.Polycondensation en solution.....	6
I.6. Aperçu sur les résines phénoliques.....	6
I.7. Généralité sur le bois.....	6

I.7.1.Introduction .....	7
I.7.2. Famille des Pinacées (Arbre du pin).....	7
I.7.2.1. Genre Pinus (les pins).....	7
I.7.3.Quelques types des pins .....	9
I.7.4. l'utilité de la résine des pins.....	10
I.8. Les écorces .....	10
I.8.1.Définition .....	10
I.8.2. Chimie générale des écorces .....	11
I.8.3 Ecorce de pin : utilisation, intérêt et inconvénients .....	12
I.8.3.1 Utilisations de l'écorce de pin.....	12
I.8.3.2. Les avantages d'un paillis en écorce de pin.....	13
I.8.3.3. Les inconvénients des écorces de pin.....	13
I.8.4. Ecorces de pin des paillis du commerce .....	13
I.8.5. Caractéristiques de l'écorce de pin.....	14
II. Généralité sur la pollution hydrique.....	15
II.1. Généralité sur l'eau.....	15
II.2. Pollution de l'eau.....	15
II.2.1. L'origine de la pollution.....	15
II.2.2. Les types de la pollution .....	16
II.2.2.1. Pollution physique.....	16
II.2.2.2. Pollution mécanique.....	16
II.2.2.3.Pollution thermique.....	16
II.2.2.4.Pollution radioactive.....	16
II.2.2.5.Pollution chimique.....	16
II.2.2.6.Pollution organique.....	16
II.2.2.7.Pollution minérale.....	17
II.3. Technique de dépollution des eaux.....	17

II.3.1. Epuration biologique.....	18
II.3.2. Techniques membranaires : (micro filtration).....	18
II.3.2.1 Lagunage.....	18
II.3.3. Epuration physico-chimique.....	19
II.3.3.1 Distillation .....	19
II.3.3.2. Osmose inverse .....	19
II.3.3.3. Ozonation.....	19
II.3.4. L'adsorption.....	20
II.3.4.1. Généralité .....	20
II.3.4.2 Types d'adsorption.....	20
II.3.4.2.1. Physisorption.....	20
II.3.4.2.2.Chimisorption .....	21
II.3.4.3.Application.....	22
III. Généralité sur les Métaux lourds.....	22
III.1. Introduction.....	22
III.2. Généralité sur les métaux lourds.....	22
III.3.Origine des métaux lourds.....	24
III.3.1 Origine naturelle.....	24
III.3.1.1 Les roches primaires.....	25
III.3.1.2. les roches de la zone d'oxydation.....	26
III.3.1.3. Les sols.....	26
III.3.2 Origine anthropique.....	26
III.3.2.1 Industrie.....	27
III.3.2.2 Transports.....	28
III.3.2.3 Agriculture.....	28
III.3.2.4 Décharges de déchets ménagers.....	28
III.3.2.5 Exploitations minières.....	28

III.3.2.6 Corrosion des canalisations.....	29
III.3.3 Normes et réglementation.....	29
III.4 Impact toxicologique.....	30
III.4.1 Exposition.....	30
III.4.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.....	30
III.4.3. Effet sur la santé.....	31
III.5. Principaux métaux lourds utilisés.....	33
III.5.1.Nickel.....	33
III.5.1.1. Aperçu global.....	33
III.5.2. Applications.....	35
III.5.3. Toxicité.....	35
III.5.4. Impact sur la santé.....	36
III.5.5. Impact sur l'environnement.....	36
III.6. Aspect théorique sur le cobalt.....	37
III.6.1. Aperçu global.....	37
III.6.2. Applications.....	39
III.6.3. Toxicité.....	40
III.6.4. Effet sur la santé.....	40
III.6.5. Impact sur l'environnement.....	41
III.7. Aspect théorique sur le Plomb.....	42
III.7.1. Introduction.....	42
III.7.2. Sources du Plomb.....	42
III.7.3. Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	43
III.7.4. Solubilité du plomb et de ses composés.....	44
III.7.5. Spéciation du plomb en phase aqueuse.....	45
III.7.6. Utilisations industrielles.....	45
III.7.7. Toxicité du plomb.....	46



III.7.7.1. Principaux effets toxiques du plomb pour l'homme.....	46
IV. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	47
IV.1. Capacité d'adsorption.....	47
IV.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	47
IV.2.1. Isotherme de Langmuir.....	48
IV.2.2. Isotherme de Freundlich.....	49
V. Technique d'analyse.....	52
V.1. Introduction.....	52
V.2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible.....	52
V.2.1. Théories et Applications.....	52
V.2.2. Linéarité de Beer-Lambert.....	53
V.3. Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie.....	55
V.3.1. Introduction.....	55
V.3.2. Propriétés de l'Arsenazo III.....	56
V.3.2.1. Réaction de l'Arsenazo III.....	57
V.4. Dosage par IR (Infra-Rouge).....	58
V.4.1. Rayonnement Infrarouge.....	58
V.5. Banc Köfler.....	59
V.5.1. Principe.....	59
V.5.2. Utilisation.....	59
<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>61</b>
1. Réactifs et appareils utilisés .....	61
1.1. Réactifs utilisés .....	61
1.2. Appareils et instruments utilisés.....	62
2. Courbes d'étalonnages .....	62
2.1. Courbe d'étalonnage du $Pb^{+2}$ dans la solution de $Pb(NO_3)_2$ .....	62
2.2. Courbe d'étalonnage du $Co^{2+}$ dans la solution de $CoSO_4$ .....	63

2.3. Courbe d'étalonnage du $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .....	63
2-4. Courbe d'étalonnage du $\text{Ni}^{2+}$ dans le $\text{NiSO}_4$ .....	64
2.5. Courbe d'étalonnage du $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .....	64
3. Etude de la résine naturelle (écorce de pin) .....	65
3.1. Présentation des matériaux.....	65
3.2. Détermination du temps nécessaire pour le séchage .....	66
3.3. Caractérisation par spectroscopie IR .....	67
3.3.1. Etude de la fixation de $\text{Pb}^{2+}$ dans la solution du $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .....	68
3.3. 2. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{CoSO}_4$ .....	69
3.3. 3. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .....	70
3.3. 4. Etude de la fixation de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .....	71
3.3. 5. Etude de la fixation de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution du $\text{NiSO}_4$ .....	72
3.4. Etude cinétique .....	73
3.4.1. Effet du temps de contact.....	73
3.4.2-Effet de la concentration du métal.....	78
3.4.3-Effet de la masse de la résine naturel (Ecorce de pin).....	83
3.4.4-Effet de pH.....	87
3.4.5. Effet de la température .....	93
3.4.5.1.Equilibre de sorption des métaux .....	98
3.4.5.2. Isothermes d'adsorption .....	101
4. Synthèse et caractérisation de la résine T-Dg .....	103
4.1. Mode opératoire .....	103
4.2. Taux de Gonflements de la résine T-Dg .....	104
4.3. Caractérisation par spectroscopie IR .....	104
4.3.1. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{CoSO}_4$ .....	105
4.3.2. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{CoSO}_4$ .....	106
4.3.3. Etude de la fixation de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .....	107

4.3.4. Etude de la fixation de Ni <sup>2+</sup> dans la solution du NiSO <sub>4</sub> .....	108
4.3.5. Etude de la fixation de Pb <sup>2+</sup> dans la solution du Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	109
4.4.Etude cinétique .....	110
4.4.1.Effet du temps de contact .....	111
4.4.2.Effet de la concentration du métal.....	113
4.4.3.Effet de la masse de la résine T-D-g .....	117
4.4.4.Effet du pH .....	118
4.4.5.Effet de la température .....	118
5.Synthèse et caractérisation de la résine TO-F .....	121
5.1. Mode opératoire .....	121
5.2.Taux de gonflements .....	122
5.3.Caractérisation par spectroscopie IR .....	122
5.3.1. Etude de la fixation de Ni <sup>2+</sup> dans la solution du NiSO <sub>4</sub> .....	124
5.3.2. Etude de la fixation de Ni <sup>2+</sup> dans la solution du Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	125
5.3.3. Etude de la fixation de Co <sup>2+</sup> dans la solution du CoSO <sub>4</sub> .....	126
5.3.4. Etude de la fixation de Co <sup>2+</sup> dans la solution du Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	127
5.3.5. Etude de la fixation de Pb <sup>2+</sup> dans la solution du Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	128
5.4.Etude cinétique .....	129
5.4.1.Effet du temps de contact .....	129
5.4.2.Effet de la concentration du métal .....	130
5.4.3. Effet de la masse de la résine To-F.....	130
5.4.4.Effet du pH .....	131
5.4.5. Effet de la température .....	132
5.4.5.1. Equilibre de sorption des métaux .....	134
Conclusion.	
Annexes.	



## *Introduction Générale*

---

Dans le domaine de l'environnement, il est très important de disposer d'outils capables de détecter la présence de polluants ou de substances toxiques au sein des milieux aqueux, tels que les écosystèmes aquatiques, l'eau des stations d'épuration ; La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) ; elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique ; Le compartiment aquatique continental joue un rôle fondamental dans l'environnement ; de sa qualité dépend du maintien de la vie animale comme de la vie humaine.

Aujourd'hui, on est arrivé à un certain consensus sur les possibilités de dégradation des micropolluants dans les stations d'épuration, bien que toutes les technologies ne soient pas encore totalement maîtrisées (au contraire de la production de l'eau potable, que l'on maîtrise beaucoup mieux). En effet, le problème de la pollution de l'eau, par exemple, par les matières organiques, les pesticides et les ions de métaux lourds devient de plus en plus critique.

L'objectif de ce travail est de synthétiser une résine naturelle (écorce de pin) et des autres résines à l'échelle de laboratoire capable de fixer ou d'une autre façon d'adsorber les micropolluants notamment le cobalt; le nickel et le plomb.

Le mémoire est organisé de la manière suivante

- La première partie donne des généralités sur la pollution hydrique, les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement et leurs méthodes d'élimination et en particulier le Cobalt; le Nickel et le Plomb ; les techniques de l'épuration par les résines naturelles et synthétiques ; des généralités sur le phénomène d'adsorption en exposant quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique.
- La deuxième partie expérimentale où nous décrivons la synthèse des résines et ses caractérisations ; ainsi que l'effet des paramètres suivants : le temps de contact la concentration initiale du métal, la masse de résine, le pH et la température, sur l'adsorption du Cobalt dans le  $\text{CoSO}_4$  et le  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , Nickel dans le  $\text{NiSO}_4$  et le  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et le Plomb dans le  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Aussi les isothermes d'adsorption ainsi que les rendements d'adsorptions obtenus dans les conditions optimales.

## I. Polymères

### I.1.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 coût.
- leurs propriétés thermiques, mécanique, électrique.<sup>1</sup>

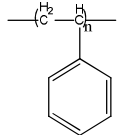
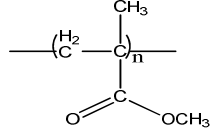
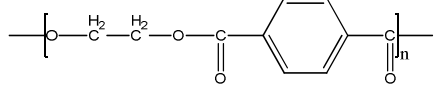
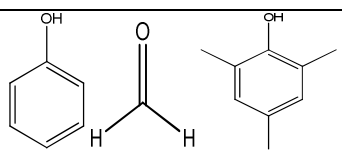
Les applications des polymères sont nombreuses : l'agroalimentaire, les emballages, la santé, l'automobile, l'aérospatiale, le bâtiment.

**Tableau I.1** : les principaux polymères et des domaines d'application<sup>2</sup>

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	$\text{---} \left( \begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{---}$	Emballage alimentaires, tapis, moquette.
Polybutadiène	$\text{---} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{H} \\   \\ \text{H}_2 \\   \\ \text{CH} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---}$	pneumatiques
Polyisoprène	$\text{---} \left( \begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{---}$	pneumatiques
Poly (chlorure de vinyle)	$\text{---} \left( \begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n \text{---}$	Bouteilles, câbles, tuyaux, cartes à puce....

<sup>1</sup>Genevière M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim.L'indispensable en polymères, Ed Breal ,p 8 ,2008.

<sup>2</sup>Genevière M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim, Ed breal, Ed Breal, p 9 et 120 ,2008.

Polystyrène		Emballage, alimentaire, matériaux isolants.
Poly (méthacrylate de méthyle)		Baignoire, feux arrière de véhicules, vitrages
Poly (téréphtalate d'éthylène)		Emballage boissons.
Phénoplastes (phénol/formol)		Industrie du bois, isolation, imprégnation.

### I.2. Classification des polymères<sup>3</sup> :

#### I.2.1. 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 monomères carbonés.
- les polymères inorganiques obtenus à partir des autres monomères principalement des dérivés du silicium, de l'aluminium.

#### I.2.2. Polymères naturels

- Les polymères naturels qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine).

<sup>3</sup>C. Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual, L'indispensable en polymères, Ed Breal, p 110 ,2008

- Les polymères artificiels qui résultent de la modification chimique effectuée par l'homme des 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.3. 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.

#### **I.3.1. 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 obtenu après solidification.

#### **I.3.2. 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.3.3. Élastomères<sup>4</sup>**

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

---

<sup>4</sup>Christophe Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual, L'indispensable en polymères, Ed Breal, p 110 et 111.2008



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.4.R+9968+-éaction 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.

#### **I.4.1.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)<sup>5</sup>. Les réactions de polymérisation font intervenir les centres actifs (radicaux, anions, cation) présents en faibles concentrations ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  mol/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)<sup>6</sup>.

#### **I.4.2.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'allonge<sup>7</sup>.

##### **I.4.2.1.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 réactions de condensation entre les groupements fonctionnels des monomères et ceux des molécules de polymères en formation par une série de réactions de condensation successives, la macromolécule s'édifie progressivement. Dans la polycondensation, il y a toujours élimination des composés secondaires<sup>8</sup>.

---

<sup>5</sup>P.Mercier, E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation. Diffusion Lavoisier Tec&Doc .1992.

<sup>6</sup>G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », p 19,75, 76, Ed ; Masson et Cie, 1969.

<sup>7</sup>Romaine Barbe, Jean-Francois Le Maréchal, La chimie expérimentale (chimie organique et minérale), Ed Dunod, p 109 et 110.

<sup>8</sup>G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire », p 19, 75,76, Ed ; Masson et Cie, 1969.

### **I.5. Techniques de polycondensation**

#### **I.5.1. Polycondensation en masse<sup>9</sup>**

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

- la viscosité du milieu réactionnel n'est élevée que dans les dernières étapes de la réaction
- l'élévation de température, due à la chaleur de réaction, est en général modérée car la majeure partie de cette chaleur est dégagée dans les premiers stades de la réaction quand le milieu reste suffisamment fluide pour l'éliminer

#### **I.5.2. Polycondensation interraciaie**

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

---

<sup>9</sup>J. R. Whinfield and J. T. Dickson, British Patent 578,079, June 14, 1946.

### **I.5.3. 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 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-moléculaires comprise entre 100 et 4000 qui est pulvérisée et polycondensée, à l'état solide sur lit fluidisé par exemple.<sup>10</sup>

### **I.6. 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,<sup>11,12</sup>

### **I.7. Généralité sur le bois<sup>13</sup> :**

Le bois représente une source importante de matières premières très utilisées dans l'industrie chimique. Le bois est principalement constitué de trois polymères naturels (cellulose, hémicellulose et lignine) constituant la paroi cellulaire et qui forment la plus grande partie du bois, mais on y trouve également une quantité variable, selon les essences de bois, de composés organiques de faible masse moléculaire appelés extractibles. Elles sont de diverses natures et sont constituées en majorité de terpènes, constituant majoritairement des huiles essentielles et de tannins (composés chimiques de nature phénoliques). L'intérêt économique et industriel de cette fraction fait de ces composés des produits à haute valeur ajoutée très recherchés dans divers secteurs comme la parfumerie, cosmétique, pharmaceutique et l'agroalimentaire.

Dans un monde où les ressources pétrolières se raréfient et dans lequel les matériaux polymères tiennent une très grande place, l'obtention de polymères à partir de produits naturels s'avère des plus intéressantes.

---

<sup>10</sup>J. Pierre, Mercier, E, Maréchal : Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, p 33.

<sup>11</sup> Potter K., « Beyond the Pin Jointed Net: Maximising the Deformability of Aligned Continuous Fibre Reinforcements », Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 33, pp. 677-683, 2002

<sup>12</sup>J. Wang., Page J.R., Patod., « Experimental Investigation of the Draping Properties of Reinforcement Fabrics », Composites Science and Technology, vol. 58, pp. 229-231, 1998.

<sup>13</sup>A. Meullemiestre THÈSE de doctorat Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime. Université de La Rochelle, France le 11 Juin 2014.

**I.7.1.Introduction :**

Le bois est un matériau noble, composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants<sup>14</sup>. On peut voir la composition chimique de différentes variétés de bois dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 :** Compositions chimiques de différentes variétés de bois.<sup>15</sup>

Bois	Résineux		Feuillus	
	Sapin	Pin maritime	Chêne	Hêtre
Cellulose (%)	48,2	47,1	44	44,8
Hémicelluloses (%)	20,5	25,2	19	38,2
Lignine (%)	26,9	25,6	20	22,5
Substances protéiques (%)	0,6	0,9	--	1,1
Résines (%)	1 à 1,8	2 à 4	0,7	0,3 à 0,9
Extraits à l'eau chaudes (tanins, gommés)	3,7	1,3	13,5	2,8
Cendres (%)	0,66	0,3	0,4	0,83

**I.7.2.Famille des Pinacées (Arbre du pin):**

Ce sont généralement des arbres de grandes tailles à cônes allongés. Cette famille est représentée en Algérie par trois genres :

- Genre Abies (le sapin)
- Genre Cedrus (le cèdre)
- Genre Pinus (les pins).

**I.7.2.1.Genre Pinus (les pins)::**

Le genre Pinus comprend environ 800 espèces dans le monde, concentré essentiellement dans l'hémisphère nord. En Algérie, on retrouve le Pin d'Alep, le Pin maritime, le Pin noir du Djurdjura, le Pin Brutia, le Pin remarquable, le Pin pignon, le Pin de coulter et le Pin des canaries. Les trois premiers pins sont spontanés en Algérie, tandis que les autres ont une grande importance dans les reboisements..<sup>16</sup> .....




**Figure I.1.** Photographie de pin maritime , arbre, épines et fruits, écorce et bois de cœur<sup>13</sup>

<sup>14</sup>T.Stevanovic D. Perrin Chimie du bois, Ed. Lausanne.2009

<sup>15</sup>D. Briane, J. Doat, , Guide Technique de la Carbonisation. EDISUD, 1985.

<sup>16</sup>Anonyme : <http://www.forem.dz/index.php/fr/activites/environnement/86-les-principaux-vegetaux-forestiers-d'algerie>.

**Tableau I.3 :** Caractéristique du pin d'Alep en Algérie.<sup>17</sup>




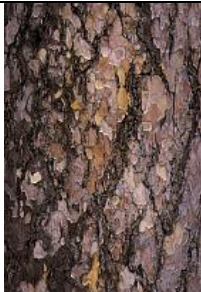
<b>Pin d'Alep</b>	
 <p style="text-align: center;"><b>Un bosquet de pin d'Alep</b></p>	
Nom botanique	Pinus halepensis Mill.
Noms vernaculaires	Senouber, raouraizgougou (la graine), Radjina (la résine), qat'ran (le goudron), zeft (goudron), azenbi, azouber (écorce), taïda (écorce), aïdha (écorce), igengen, taila, ouazouri (la résine), Chelouda (écorce)
Famille	Pinacées
Odeur	Résineuse, aromatique, agréable.
Saveur	Des jeunes pousses : résineuse, un peu amère.
Biotope	Commun en Algérie, surtout dans les régions montagneuses vastes colonies, il préfère les endroits chauds et secs, il peut être cultivé
Récolte	La récolte des bourgeons à lieu immédiatement avant leur éclosion (Avril). Séchage à l'ombre.
Parties à utiliser	Ecorce, petits rameaux, bourgeons, résine.
Composants chimiques	Tanin, résine, acide primaire, acide primarinique, pinipicine, terpène.
Propriétés	Expectorant, balsamique, léger diurétique, antiseptique, astringent «surtout les bourgeons

<sup>17</sup>Y.Mahmoudi .ecologie La thérapeutique par les plantes en Algérie Editions: Palais du livre-Blida, [http://www.vitamedz.org/le-pin-d-alep/Articles\\_198\\_310031\\_0\\_1.html](http://www.vitamedz.org/le-pin-d-alep/Articles_198_310031_0_1.html)

I.7.3. Quelques types des pins <sup>18</sup>:

On peut citer quelques types des arbres du pin dans le tableau suivant :

**Tableau I.4** : Quelques types des pins et leurs caractéristiques.

L'arbre du pin	Pin sylvestre	Pin maritime	Pin parasol	Pin laricio
Habitat	Essence de lumière	sols calcaires	pourtour méditerranéen	pourtour méditerranéen
Taille maximale	35m	35m	30m	40m
Durée de vie	500 ans	500 ans	250 ans	-
Ecorce	se détachant par écailles brun gris, dégageant des zones plus claires, rose-orange dans le haut.	fissurée épaisse, rouge-violet sur le bas du tronc, rose-orange à rouge ferrugineux sur le haut	fissurée brun-rouge avec de grandes plaques grises verticales	claire veinée de profondes fissures noires
Aiguilles	4-8 cm, vrillées, vert bleuté, groupées par deux sur le rameau	de 10-20 cm, droites ou légèrement incurvées, groupées par deux, à section semi-circulaire	de 8-10 cm, vert bleuâtre, non piquantes, insérées par deux sur le rameau.	de 12-18 cm, vert, groupées par deux
Cônes	3-8 cm de long	18 cm de long, groupés par deux, ou plus	8-21 cm de long	9 cm de long
Image				

<sup>18</sup>Anonyme : <http://www.lesarbres.fr/pin.html>.

### **I.7.4. Utilité de la résine des pins <sup>19</sup>**

Avec la campagne de boisement des plaines landaises par Napoléon III en 1857, le pin constituait un enjeu économique important pour le département à cette époque. La résine des pins était très utilisée autrefois. Les résiniers en récoltaient la résine en pratiquant le gemmage, c'est-à-dire en cassant l'écorce du pin pour en récupérer le précieux nectar, d'où le surnom d' « arbre d'or ».

Les résines dures peuvent se classer en deux catégories : les dérivés d'esters de colophane et des polymères issus de la chimie pétrolière. La colophane est extraite des conifères (pin) et peut provenir de la gomme, du bois ou du tall-oil.<sup>20</sup>

Les premières utilisations de la résine servirent ainsi à fabriquer des torches ou des bougies. Puis on a commencé à la distiller pour obtenir de l'essence de térébenthine, qu'on retrouve notamment dans les peintures, les vernis mais aussi de la colophane, nécessaire à la fabrication de colles, de papiers ou d'adhésifs. Aujourd'hui, le pin maritime n'est plus exploité pour sa résine mais pour son bois.

### **I.8. Ecorces :**

#### **I.8.1. Définition :**

L'écorce comprend l'ensemble des tissus dits corticaux produits vers l'extérieur de la tige par le fonctionnement du phellogène ou assise génératrice suberophellodermique sur les branches, le tronc, mais aussi les racines des arbres. C'est une couche de cellules génératrices, méristème secondaire, qui produit du liège (ou suber ou phellème) vers l'extérieur, et du phelloderme (parfois nommé « écorce vivante ») vers l'intérieur. Le phelloderme assure la continuité de la protection externe, malgré l'accroissement en diamètre de la tige. Pour résumer, l'écorce au sens commun du terme est donc constituée par l'épiderme, le parenchyme cortical, et le suber (ou liège).

L'écorce des arbres est souvent riche en toxines (phénols) et principes amers (tanins) ce qui la rend plus protectrice, mais en fait aussi une source de principes médicinaux<sup>21</sup>.

---

<sup>19</sup> Anonyme : <http://www.sudouest.fr/2012/07/21/a-quoi-servait-la-resine-des-pins-775947-4608.php>

<sup>20</sup> W.S. Mounquengui Caractérisation HPLC de marqueurs permettant de prévoir l'évolution de certaines propriétés macroscopiques du bois lors de différents processus de dégradation. Thèse de doctorat à l'Université Henri Poincaré, Nancy-I. 2008.

<sup>21</sup> Anonyme : <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89corce#R.C3.A9f.C3.A9rences>



**Figure I.2 :** Écorce, arbre du pin.<sup>22</sup>

### **I.8.2. Chimie générale des écorces :**

Les écorces sont, en général, constituées d'une fine couche intérieure (phloème) et d'une couche externe (rytidom) séparées par une couche intermédiaire (periderme). L'épaisseur de l'écorce varie en fonction de l'arbre et de son âge. Les parois cellulaires qui constituent le phloème sont principalement riches en amidon, en acides gras et en tanin. Les résines circulent quant à elles, à l'intérieur de minuscules canaux. Le periderme est composé de trois couches dont l'épaisseur varie avec l'espèce. La liste des composés rencontrés dans l'écorce est très longue ; on peut cependant citer les principales familles de composés qui sont : les hydrates de carbone (cellulose, hémicellulose), les pectines, les lignines, les terpènes (flavonoïde, tanins, stibènes et autres), et des poly-flavonoïdes. D'après ce qu'on connaît sur la chimie de l'écorce, on peut considérer que l'écorce pourrait être utilisée comme matrice « échangeur d'ion ». Le contenu important de groupes fonctionnels, principalement la présence de groupes hydroxyles, carboxyliques et phénoliques, rend l'écorce intéressante pour des fixations ioniques.<sup>23</sup>

La composition chimique de l'écorce du pin est résumée dans le tableau I.5. Les extraits s'élèvent à 19.1% et comprennent principalement des composés polaires extraits par l'éthanol et l'eau (14% de l'écorce d'or) ; environ la moitié des extractives (7.2 % de l'écorce d'or) sont de caractère phénolique et correspondent à des tanins qui représentent 96% du total phénoliques tableau I.6.<sup>24</sup>

---

<sup>22</sup>Anonyme : <https://www.canstockphoto.fr/%C3%A9corce-arbre-8276610.html>

<sup>23</sup>Thèse S. Gendrault .S.Giovando „Modification et stabilisation de la réactivité de tanins traités chimiquement : applications à la préparation de résines adhésives et de mousses écosoutenables. 14 novembre 2013.

<sup>24</sup> E. Naunes T. QbuilhóH.Pereira Anatomy and Chemical composition of Pinus Pinea L. Bark, Ann.For.Sci.56.p479-484.1999.



**Tableau I.5 :**Composition chimique moyenne de l'écorce de Pinus Pinea.

Composant	Pourcentage du poids séché au four
Cendre	2.3
Totales des extractions	19.1
Dichlorométhane	2.1
Ethanol	12.1
Eau	4.9
Suberin	2.5
Lignine et polyphénol	37.5
Polysaccharides	36.8

**Tableau I.6 :** Phénoliques et tanins totaux du Pinus Pinea.

Composant	Pourcentage du poids séché au four
Phénoliques total	7.5
Tanins	7.2

### **I.8.3 Ecorce de pin : utilisation, intérêt et inconvénients :<sup>25</sup>**

L'écorce de pin est un matériau très utilisé dans les jardins publics et privés, pour pailler les massifs de rosiers et autres vivaces, et recouvrir la terre des potées et jardinières. Attention, toutefois, à ne pas l'utiliser n'importe comment, car ces écorces ont quelques inconvénients.

#### **I.8.3.1 Utilisations de l'écorce de pin**

D'origine organique et fractionnée en morceaux, l'écorce de pin est un bon matériau à paillis. Et comme tous les paillis, son utilisation permet :

- D'éviter l'érosion et le compactage des sols, et donc de maintenir leur structure aérée et drainée ;
- De limiter l'évaporation de l'eau et le développement des adventices ;
- D'offrir aux plantes une bonne protection contre le froid;
- A long terme (car elle ne se dégrade que très lentement), de contribuer à l'amélioration du taux d'humus du sol.

<sup>25</sup> Anonyme : <http://www.gerbeaud.com/jardin/fiches/ecorce-de-pin-utilisation-interet-inconvenient,1583.html>

### I.8.3.2. Avantages d'un paillis en écorce de pin

- Sa capacité à garder l'eau permet de maintenir le sol frais et humide longtemps ;
- Sa structure aérée ne bloque pas la pénétration de l'eau et favorise les échanges gazeux ;
- Sa couleur est esthétique ; elle met bien en valeur le vert des feuillages. De plus, l'effet visuel est différent en fonction du calibre utilisé ;
- Son poids lui confère une bonne résistance aux vents.

### I.8.3.3. Inconvénients des écorces de pin

- L'utilisation des écorces de pins sur un sol acide (pH entre 4.5 et 5.5) et uniquement dans ce cas-là, accentue son acidification. Dans les cas d'un sol neutre ou calcaire, les dernières études réalisées montrent qu'il n'y a pas d'effet acidifiant notable qui serait préjudiciable aux cultures.
- Sa décomposition lente ne lui permet pas d'être utilisé pour améliorer la qualité du sol, comme c'est le cas avec les paillis organiques que l'on utilise dans les potagers

### I.8.4. Ecorces de pin des paillis du commerce :<sup>17</sup>

L'écorce de pin que l'on utilise dans les jardins en tant que paillis est essentiellement issue du pin maritime (*Pinus pinaster*). C'est au moment de leur abattage que les pins en exploitation forestière sont écorcés. L'écorce, considérée comme un déchet de production, est recyclée sous forme de paillis : morceaux d'écorces lavés et calibrés, puis conditionnés en sac de 5 à 100 L (pour les particuliers). Ces sacs sont disponibles dans la plupart des jardinerie.



**Figure I.3 :** sacs d'écorces de pin.

Les calibres proposés sont 5/10 mm ou 5/15 mm, 10/25 mm, 25/40 ou 20/40 mm et 40/60 mm. De la destination des écorces de pin dépend le choix du calibre.



**Figure I.4 :** Ecorce de pin : Calibre 10-25 et 20-40.

### **I.8.5. Caractéristiques de l'écorce de pin**

L'écorce de pin est un matériau organique plutôt lourd (comparé aux autres paillis organiques : chanvre, lin, paille, tonte...) qui se décompose très lentement, surtout le pin maritime (durée de vie des paillis de gros calibre estimée entre 6 et 7 ans ; 5 ans pour les tailles moyennes). La structure feuilletée de l'écorce lui confère une capacité d'absorption de l'eau très importante (80 % de son poids)<sup>17</sup>. On dit l'écorce de pin acide. En réalité, son acidité ne perdure pas dans le temps : son pH peut varier de 4 à 8 en fonction du degré de compostage. Enfin, l'écorce du pin maritime arbore une belle couleur brun-rouge.

## II. Généralité sur la pollution hydrique

### II.1. Généralité sur l'eau

Nom féminin du latin aqua, l'eau est un corps incolore, inodore, insipide, liquide à la température ordinaire et composé d'hydrogène et d'oxygène (H<sub>2</sub>O). L'eau était considérée par les anciens comme l'un des quatre éléments de base avec le feu, l'air et la terre. Elle constitue un élément indispensable à la vie. Elle est le substrat fondamentale des activités biologiques et le constituant le plus important des êtres vivants (70 % de leurs poids en moyenne)<sup>1</sup> ; L'eau se rencontre dans l'écosphère sous trois états : solide, liquide et gazeux dépendant des conditions particulières de température et de pression. L'eau a des propriétés physico-chimiques assez particulières par rapport aux autres liquides. Elle est un excellent solvant qui solubilise de nombreux gaz, corps minéraux et organiques, ionise les électrolytes et disperse les colloïdes électrochargés.<sup>26</sup>

### II.2. Pollution de l'eau :

#### II.2.1. Origine de la pollution

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, ...etc.), les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, ...etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc.<sup>27</sup>

---

<sup>26</sup>Michard G. Chimie des eaux naturelle. Principes de géochimie des eaux. Ed Publisud. 565p. 2002.

<sup>27</sup>Afir D et Mezaoua, « Application et dimensionnement d'un procédé de coagulation-floculation pour le traitement des eaux résiduaires de la papeterie de Baba Ali », mémoire d'ingénieur, école nationale de polytechnique. 1984.D

### **II.2.2. Types de la pollution :**

#### **II.2.2.1. Pollution physique :**

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes.<sup>28</sup>

#### **II.2.2.2. Pollution mécanique :**

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments rosières soit du sable ou bien les matières en suspension MES ;

#### **II.2.2.3. Pollution thermique :**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries..); l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution.<sup>29</sup>

#### **II.2.2.4. Pollution radioactive :**

La pollution des eaux par des substances radioactives pose un problème de plus en plus grave, a un effet direct sur les peuplements aquatiques en raison de la toxicité propre de ses éléments et des propriétés cancérogènes et mutagènes de ses rayonnements.

#### **II.2.2.5. Pollution chimique :**

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories:

- **Organique** (hydrocarbures, pesticides, détergents..).
- **Minérale** (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...).

#### **II.2.2.6. Pollution organique :**

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...) et par

---

<sup>28</sup>Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconie A, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.2004.

<sup>29</sup>Galaf F et S. Ghanna M, « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin ». Mémoire d'ingénieur d'état. Université.2003.

les effluents domestique (déjections humaines, graisses,...etc.). La première conséquence de cette pollution consommation d'oxygène dissous de ces eaux. Les polluants organiques ce sont principalement les détergents, les pesticides et les hydrocarbures.<sup>30</sup>

### **II.2.2.7. Pollution minérale :**

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Le polluant minéral ce sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs ;

#### **\* Eléments minéraux nutritifs :**

(Nitrates et phosphates) : provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques.<sup>31</sup>

#### **\* Métaux lourds :**

Sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique.<sup>32</sup>

## **II.3. Technique de dépollution des eaux**

Selon son origine, la pollution des eaux superficielles et souterraines peut être réduite de façon préventive ou curative et selon des procédés divers<sup>33</sup>.

L'épuration des eaux usées urbaines est généralement soumise dans les stations d'épuration à un prétraitement qui se fait en trois étapes :

---

<sup>30</sup>Encyclopedia. Industrial chemistry, Water in Ullman's, Wiley-VCH Verlags, vol.8.épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118.1995.

<sup>31</sup>Mayet J., « La pratique de l'eau, Traitements aux points d'utilisation, le Moniteur » 2ème Edp382, Paris.1994.

<sup>32</sup>Keck G. et Vernus E, « Déchets et risques pour la santé », Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2450p.2000.

<sup>33</sup> SEDIF (Syndicat des eaux d'île de France).

- **Dégrillage** : opération mécanique qui consiste à arrêter les corps solides grossiers
- **Dessablage** : consiste à éliminer les graviers, sable et les particules minérales afin d'éviter les dépôts dans les conduites.
- **Déshuilage** : a pour but d'éliminer les huiles libres et les émulsionnées présentes dans l'effluent.

### II.3.1. Epuration biologique

C'est un procédé utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales impuretés, pourvu qu'elles soient biodégradable et ne contiennent pas de matières toxiques. L'épuration consiste à mettre la matière organique contenue dans les eaux usées au contact d'une masse bactérienne active en présence d'oxygène. Composée essentiellement de bactéries et de protozoaires, celle-ci se nourrit de la matière organique et la dégrade. Elle reproduit dans des réacteurs spécifiques un phénomène qui serait déroulé naturellement dans les rivières. A l'issue de ce processus, les bactéries constituent les "boues" qui devront être séparées de l'eau<sup>34</sup> boue activée. On appelle ces bassins des bassins d'aération ou bassins à boues activées. Afin de maintenir une biomasse suffisante, la boue est recyclée par pompage dans le bassin de décantation secondaire.

Il existe de nombreux systèmes différents pour l'aération dans le procédé à boues activées. Le choix dépend de la composition de l'eau résiduaire, ainsi que des conditions de construction et d'exploitation de l'installation au point de vue technique et économique. Les trois modes essentiels sont : pneumatique (aération sous pression), mécanique (uniquement aération de surfaces) ou combinée<sup>35</sup>.

### II.3.2. Techniques membranaires : (micro filtration)

#### II.3.2.1 Lagunage

Le lagunage naturel est un procédé d'épuration extensif, consistant à faire séjourner les eaux usées dans plusieurs bassins successifs, de grande taille, peu profonds et étanches (trois en général, dont le dernier est planté de végétaux). L'élimination de la pollution organique et, pour partie, des germes infectieux est obtenue par des organismes vivants ; l'oxygénation provient directement de l'air et de la photosynthèse (l'énergie étant fournie par les

---

<sup>34</sup> Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, WW Eckenfelder, Lavoisier

<sup>35</sup> D. Stephan thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg d'épuration 15 juin 1998.

rayonnements solaires. Le lagunage peut aussi être utilisé en finition en aval d'une station d'épuration, essentiellement pour obtenir une des germes infectieuse.<sup>36</sup>

### II.3.3. Epuration physico-chimique

C'est l'une des deux chaînes qui, après les prétraitements indispensables, utilisent des adjuvants chimiques pour éliminer les matières en suspension et assurer par-là une réduction de la charge polluante. Elle comporte une phase de coagulation (agglomération des colloïdes), une phase de floculation (formation de floc par l'union de solides élémentaires) et une phase de décantation pour assurer la séparation entre solide et liquide.<sup>37</sup>

#### II.3.3.1. Distillation

Dans les procédés de distillation, il s'agit de chauffer l'eau pour en vaporiser une partie. La vapeur ainsi produite ne contient pas de sels, il suffit alors de condenser cette vapeur pour obtenir de l'eau douce liquide. Il s'agit en fait d'accélérer le cycle naturel de l'eau. En effet l'eau s'évapore naturellement des océans, la vapeur s'accumule dans les nuages puis l'eau douce retombe sur terre par les précipitations. Ce principe très simple a été utilisé dès l'Antiquité pour produire de très faibles quantités d'eau douce.

L'inconvénient majeur des procédés de distillation est leur consommation énergétique importante liée à la chaleur latente de vaporisation de l'eau. En effet pour transformer un kg d'eau liquide en 1 kg d'eau vapeur à la même température il faut environ 2250 kilojoules (si le changement d'état se fait à 100°C).<sup>38</sup>

#### II.3.3.2. Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de séparation de l'eau et des sels dissous au moyen de membranes semi-perméables sous l'action de la pression (54 à 80 bars pour le traitement de l'eau). Ce procédé fonctionne à température ambiante et n'implique pas de changement de phase. Les membranes polymères utilisées laissent passer les molécules d'eau et ne laissent pas passer les particules, les sels dissous, les molécules organiques de 10<sup>-7</sup> mm de taille. L'énergie requise par l'osmose inverse est uniquement celle électrique consommée principalement par les pompes haute pression p.<sup>39</sup>

---

<sup>36</sup>C.Thiery.V Hebert. J. Lesavre. Guide des procédés épuratoires intensifs. Dunod 1979.

<sup>37</sup>Claude Cosandey, Mark Robinson - Armand Colin Hydrologie continentale 2000.

<sup>38</sup>P. Danis. Dessalement de l'eau de mer. Techniques de l'Ingénieur, J 2700. Juin 2003

<sup>39</sup>J. Matricon.Vive l'eau. Découvertes Gallimard. 2000.



### II.3.3.3. Ozonation

L'ozone est obtenu par condensation de l'oxygène, lors de l'application d'une décharge électrique à haute tension à de l'air desséché et froid. Le transfert de l'ozone dans la phase liquide est réalisé par dispersion du gaz formé dans l'eau. Il présente une action directe sous sa forme moléculaire qui oxyde par cycloaddition, les liaisons. La décomposition de l'ozone entraîne la formation des radicaux libres hydroxyle OH et hydroperoxyde OH<sub>2</sub>, qui sont capables d'oxyder une multitude de molécules organiques, y compris les micropolluants tels que les pesticides.<sup>40</sup>

### II.3.4. Adsorption

#### II.3.4.1. Généralité

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz<sup>41</sup>.

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface<sup>42</sup>. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement.<sup>43</sup>

---

<sup>40</sup>W.J.Masschelen .Processus unitaires du traitement de l'eau potable

<sup>41</sup>Arris S « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.2008.

<sup>42</sup>GherbiN.« Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.2008.

<sup>43</sup>Bouziane N.« Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister de l'université Mentouri de Constantine-Algérie 2007.

### II.3.4.2 Types d'adsorption

#### II.3.4.2.1. Physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Walls ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.<sup>48</sup>

Ce type d'adsorption se caractérise par<sup>44</sup>:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.
- Une réversibilité relativement facile.

#### II.3.4.2.2. Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée.<sup>48</sup>

Ce type d'adsorption se caractérise par<sup>51</sup>:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).
- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50/200KJ/mole).
- irréversible.

Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

**Tableau II.1** : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption<sup>45, 46, 47</sup>.

---

<sup>44</sup>Benguella B.«Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution» Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.2009.

<sup>45</sup>C.E. Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème Edition, Alger, 1981.

Propriétés	Physiorption	Chimisorption
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Température du processus</li> <li>▪ Liaison entre liquide et solide</li> <li>▪ Effet à distance</li> <li>▪ Energie</li> <li>▪ Désorption</li> <li>▪ Cinétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Relativement basse</li> <li>▪ Physique, type Van Der Waals.</li> <li>▪ Adsorption en plusieurs couches possible</li> <li>▪ Faible</li> <li>▪ Facile</li> <li>▪ Très rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Plus élevée</li> <li>▪ Chimique, type covalent plus caractère ionique</li> <li>▪ Adsorption en monocouche</li> <li>▪ Plus élevée</li> <li>▪ Difficile</li> <li>▪ Très lente</li> </ul>

### II.3.4.3. Application

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite<sup>48</sup>:

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

## III. Métaux lourds

### III.1. Introduction<sup>8</sup>

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi généré plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le nickel, le cobalt.

Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir

<sup>46</sup>N. Seghairi, S. Achour, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p 306-318, Biskra, Déc. 1994.

<sup>47</sup>D.M. Ruthven, principes of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York, 1984.

<sup>48</sup>Koller E. « Génie chimique aide-mémoire » 2<sup>ème</sup> Ed Dunod Paris (France). 2004

d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations.

### III.2. Généralité sur les métaux lourds :

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>,
- 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. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N).

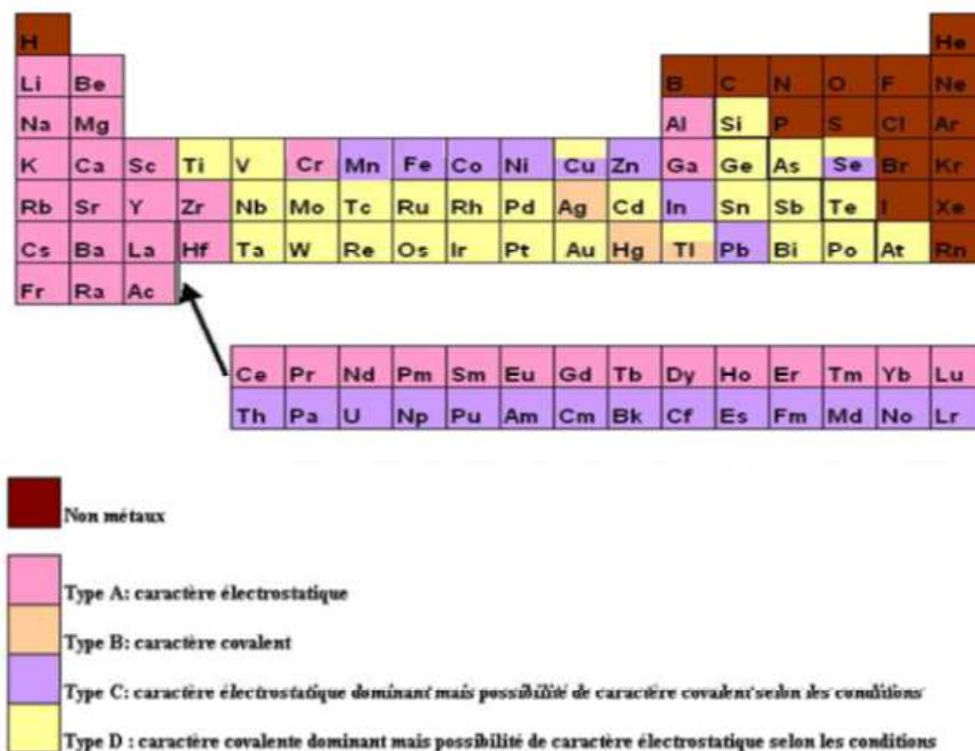
Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn) ; Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cobalt (Co), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn) ; Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.<sup>49</sup>

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certains de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique biodisponible, devenir toxique<sup>50</sup>

---

<sup>49</sup> Centre SPIN, méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne. 1997

<sup>50</sup> Anonyme : <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>. 14 Les effets des métaux lourds sur l'environnement. 14 décembre 2007.



**Figure III .1:** Classification des éléments métalliques en fonction de leurs propriétés chimiques de coordination<sup>51,52</sup>

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

### III.3.Origine des métaux lourds<sup>53</sup> :

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

<sup>51</sup>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.

<sup>52</sup>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.GeochimicaetCosmochimica, 45: 855-881.1981.

<sup>53</sup>R. Morel. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris 1996.

### III.3.1 Origine naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question ;

#### III.3.1.1. Roches primaires

Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.

##### ➤ Roches ignées (magmatiques)

L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches. Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants. Ainsi les éléments de transition de la première rangée sont principalement incorporés dans les minéraux ferromagnésiens des roches ultrabasiques (Cr, Ni) ou basiques (Co, V). Les roches plutoniques (granites, diorites) ou effusives (andésites, basaltes), les plus riches en métaux de transition du groupe du fer (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sont précisément les roches contenant beaucoup de fer. Le plomb ( $Pb^{2+}$ ) se substitue préférentiellement au potassium et plus abondant dans les roches potassiques (syénites, granites).

##### ➤ Roches sédimentaires et métamorphiques

Il existe de fortes contrastes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grès, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (blackshales) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terres rares, Ge, Pb, Zn, V, etc.). au cours de la diagenèse, les circulations de fluides dans les séries sédimentaires peuvent également permettre des concentrations élevées en Zn, Cu, Pb, U, V, Mo, Se, etc. Dans des sites pièges pouvant conduire à la formation de gisements. Si les roches contiennent du soufre, beaucoup de métaux lourds vont s'associer à ce dernier plutôt qu'aux silicates ou oxydes. Les métaux ayant une affinité particulière pour le soufre sont dits chalcophiles par opposition aux éléments lithophile qui se lient aux silicates, même en présence de soufre. Cette distinction est importante non seulement au plan fondamental, mais aussi pour

les problèmes d'environnement : parmi les chalcophiles se trouvent la quasi-totalité des éléments toxiques, Hg, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, Cd, Sb, etc. Le chrome est l'un des rares éléments toxiques à ne pas être associé à la géochimie du soufre.

### III.3.1.2. Roches de la zone d'oxydation

On désigne ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène. Cette zone d'oxydation correspond à la partie supérieure des nappes phréatiques, ainsi qu'à la couche comprise entre le niveau de l'eau et le sol (zone dite non saturée).

### III.3.1.3. Sols

Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substrats rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique.

Deux cas se présentent :

- Les roches primaires sont dépourvues de sulfures.
- Il y a des sulfures dans les roches primaires : dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis : ce sont les zones d'anomalies géochimiques.

### III.3.2 Origine anthropique<sup>54</sup> :

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds.

Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau III.1 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches, ...) et anthropogénique (lié aux activités humaines).

---

<sup>54</sup>M. Dietrich. Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.

**Tableau III.1:** flux des métaux lourds dans l'environnement<sup>55</sup>

Eléments	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
As	150	90	1.7
Cd	43	4.5	9.6
Cr	7810	810	9.6
Cu	9162	375	24.4
Pb	3665	180	20.4
Hg	17.8	0.9	19.8
Ni	1143	255	4.4
Zn	7467	540	13.8

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

### III.3.2.1 Industrie<sup>56</sup>

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb). Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de (Cr<sup>3+</sup>). Notons que la plupart des industries font des efforts

<sup>55</sup>J. Berthelin. Paul-Henri Bourrelier. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.

<sup>56</sup>N. Zabat. Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturels traités. Thèse de Magister. Université d'Annaba, 2000.



d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres).

### III.3.2.2 Transports

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (Usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus; On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier.<sup>57</sup>

Les réseaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargés en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux dissolus (Pb, Zn, Cu).

### III.3.2.3 Agriculture

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,.....) L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides.

### III.3.2.4 Décharges de déchets ménagers

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans.<sup>58</sup> On a déterminé un ordre de «mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse) :

Ni > Zn > Cd > Cr > Pb > Cu.<sup>16</sup> Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques.<sup>59</sup>

### III.3.2.5 Exploitations minières

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers.

Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles.

Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide

---

<sup>57</sup>R. Kozłowski, L. Grabowska. Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte, anonyme : www.Chanvre-info.ch, le 08/10/2003.

<sup>58</sup>S. P. Singh, L.Q.MA, W.G. Harris 2001. Heavy metal interactions with clay : Sorption and desorption behavior. J. Environ. Qual. 30 : 1961-1968.

<sup>59</sup>Monique Tradat-Henri, chimie des eaux, édition Paris, p. 77 à 79.

Sulfurique qui solubilise ainsi le métal.<sup>12</sup>

### III.3.2.6 Corrosion des canalisations

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CuCO}_3$ . Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal<sup>60</sup>.

### III.3.3 Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier<sup>61</sup>. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices tableaux III.2.

**Tableau III.2 :** Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS)<sup>62</sup>:

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

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes

<sup>60</sup> Inter- environnement - BXL ; pollution par les métaux lourds ; cahier de l'environnement n° 9. 1992.

<sup>61</sup> Sparks, D.L. Environmental soil chemistry. Academic Press, 267 p.1998.

<sup>62</sup> Bourgeois J. Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9. 2000.

chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, et le cadmium

**Tableau III.3 Normes des métaux lourds** <sup>63</sup>.

Composé toxique	Composé toxique	Rejets industriels
Mercurure	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Arsenic	50 µg/l	-
Chrome total	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j CrVI)

### III.4 Impact toxicologique

#### III.4.1 Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et les mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

#### III.4.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu

<sup>63</sup>WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact sheets, 2004.

<sup>64</sup>Ramade, F. Ecotoxicologie. 2<sup>ème</sup> Ed. Masson, Paris. 1979.

inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette "bioaccumulation" explique leur très forte toxicité.<sup>65</sup>

### III.4.3. Effets sur la santé

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau.III.4).<sup>66</sup>

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999<sup>67</sup>. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue<sup>68</sup>. La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles.

---

<sup>65</sup>Tarras-Wahlberg, N H ;Flachier , A ;Lane,S N ;SangforsD. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining : The Puyango River basin ,southern Ecuador.Sci Total Environ ; 278 :239-61. 2001.

<sup>66</sup>El Hraiki, A, Kessabi M, Sabhi , Y, Bernard, P , Buhler , DR,. Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevé en mer méditerranée .Rev Med Vet. 143 :49-56.1992.

<sup>67</sup>Roony , CP ;McLaren, RG and Cresswell, RJ. Distribution and phyto availability of lead in soil contaminated with lead shot. Water air and soil . 116 : 535-48.1999

<sup>68</sup>Derache, R. Toxicologie et sécurité des aliments. Paris : Tech Doc-Lavoisier,.159-78.1989.

**Tableau III.4 : Effets de certains métaux lourds sur la santé.**<sup>69</sup>

Métaux	Effet sur la santé
<b>Arsenic</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...);</li> <li>• Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.</li> </ul>
<b>Cadmium</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potentiel toxique élevé ;</li> <li>• Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ;</li> <li>• Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérogènes</li> </ul>
<b>Chrome</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ;</li> <li>• Trouble dermatologiques, anémie ;</li> <li>• Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérogène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)</li> </ul>
<b>Cuivre</b>	<p>Effet irritant par inhalation, allergie par contact ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Lésion du foie par voie orale sur période longue</li> </ul>
<b>Mercure</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ;</li> <li>• Cerveau et rein touchés ;</li> <li>• Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ;</li> <li>• Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus</li> </ul>
<b>Nickel</b>	<p>Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Composés du nickel sont cancérogènes (groupe A1) pour le nez, Poumon</li> </ul>
<b>Plomb</b>	<p>Entraîne l'anémie forte dose ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Perturbe le système nerveux et les reins ;</li> <li>• Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)</li> </ul>
<b>Vanadium</b>	<p>Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches</p>
<b>Cobalt</b>	<p>Des manifestations respiratoires allant de la simple irritation pharyngée à l'alvéolite desquamatives.</p> <p>Une atteinte cutanée avec eczéma de contact, une cardiomyopathie et des troubles hématologiques (polycythémie) sont aussi rencontrés.</p> <p>Le cobalt et ses dérivés sont classés dans le groupe 2B des substances peut-être cancérogènes pour l'homme (cancer pulmonaire).</p>
<b>Zinc</b>	<p>Pas d'effet cancérogène du zinc par voie orale ou par inhalation ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais, le chromate de zinc est cancérogène</li> </ul>

<sup>69</sup>Galsomies L. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition 1999.

### III.5 Principaux métaux lourds utilisés

#### III.5.1. Nickel

##### III.5.1.1. Aperçu global

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il fait partie des éléments du bloc “d” appelés couramment les éléments de transition. Il a été découvert par le chimiste **Alex Cronstedt** en 1751. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

Il possède 5 isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,25 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,15 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,60 %),  $^{64}\text{Ni}$  (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés <sup>70</sup>. Le nickel est le 22<sup>ème</sup> élément le plus courant dans la croûte terrestre. C’est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome. Quelques propriétés physico-chimiques du nickel sont données dans le tableau **III.5**.

C’est un composé qui n’est présent dans l’environnement qu’à des concentrations très faibles. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux.

Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Il est le cofacteur de quelques enzymes et intervient entre autre dans la formation de la structure membranaire. En outre, le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuses dermatoses chez les sujets exposés <sup>71</sup>. Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français **Garnier** et **Heurtaux** découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés d’hydrométallurgies (lixiviations acides ou basiques).

**Tableau III.5.** Propriétés physico-chimiques du nickel.

Métal	Ni
-------	----

<sup>70</sup>C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, V. Hérault. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris. 1971.

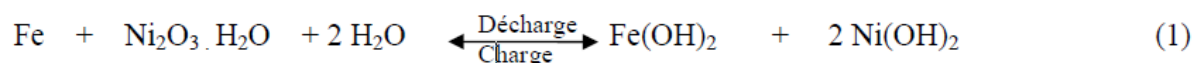
<sup>71</sup>P. Chappuis. Techniques d’analyse des oligoéléments chez l’homme, Tech et Doc, Lavoisier. 121p, 1995.

## Revue bibliographique

Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mole)	58.71
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2732
Electronégativité (v)	1.8
Potentiel normal M <sup>n+</sup> / M (v)	- 0.25
Rayon atomique (Å)	1.24
Rayon ionique (Å)	0.69/0.6
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	8.9
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	735
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	1753
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	3387

La chimie divalente du nickel est la plus prédominante de toutes. Jusqu'à un certain degré, le nickel est ferromagnétique. Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, d'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux (à température inférieure à 300°C), de déshydrogénation et de déshydratation (au-dessus de 300 °C).

Son seul état d'oxydation important en solution aqueuse est <sup>+2</sup>, il forme de nombreux ions complexes. Il ne présente pas de propriétés amphotères. L'oxyde NiO, comme FeO et CoO, a la structure du sel gemme, le Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu après oxydation de Ni(OH)<sub>2</sub> sert dans la pile d'Edison, qui fonctionne suivant la réaction 1.



et donne environ 1.3 Volt.

Tandis que les états +3 et +4 n'apparaissent que dans quelques composés. Le nickel <sup>+2</sup> est dans un état de haut spin d<sub>8</sub>, qui est fortement stabilisé dans un champ octaédrique<sup>72</sup>. On peut contraindre l'ion Ni<sup>+2</sup> dans une géométrie tétraédrique en l'entourant de coordinaats assez volumineux, comme dans [NiEt<sub>4</sub>]<sup>+2</sup>, [NiCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> et [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mais ici pour les champs tétraédrique et le plan carré, la stabilité est moindre. En solution aqueuse, l'ion hydraté Ni<sup>+2</sup> est vert et ses sels sont verts ou bleus. Les complexes tétraédriques sont le plus

<sup>72</sup>M.A.Didi. Thèse de Magister, Etude Physico-chimique de complexes de nickel (II). Dérivés de Ligands Binaphtyles., 1990.

souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands Halogènes tels que Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>, les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm<sup>-1</sup>. Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron. La coordination 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N<sup>-</sup> ou P<sup>-</sup>, formant ainsi des polychélates. La coordination 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de l'énergie, entre les orbitales t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub>, due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé. Pour Ni(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup> la fréquence correspondant à la transition d-d est de 8500 cm<sup>-1</sup> et passe à 10750 cm<sup>-1</sup> pour Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>.

### III.5.2. Applications

Le nickel est utilisé dans la fabrication de beaucoup de produits répartis entre les secteurs Industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au public. Le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés spécifiques (catalytiques). Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Il sert souvent dans la fabrication de creusets ou d'électrodes, destinés à venir en contact avec des solutions basiques. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces. Pour cela, on l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage.<sup>73</sup>

### III.5.3. Toxicité

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles<sup>74,75</sup>. Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc..). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires.

---

<sup>73</sup> C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, V. Héroult. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris., 1971.

<sup>74</sup> Thyssen JP, Linneberg A, Menné T, Johansen JD "L'épidémiologie de l'allergie de contact dans la population - prédominance générale et les résultats principaux". Dermatite de contact, 57 (5), 287-99. 2007.

<sup>75</sup> Pichard A. (coord.), Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 64, 2005.



### III.5.4. Impact sur la santé

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer plus de nickel que les non-fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans les détergents. L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé. L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences suivantes:

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz.
- Embolies pulmonaires.
- Echéec de naissance
- Asthme et bronchite chronique.
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux).
- Problèmes cardiaques.

### II.5.5. Impact sur l'environnement

Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surface quand il est présent dans les eaux usées. La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile.

Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines. Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.<sup>76</sup>

### III.6 Aspects théoriques sur le cobalt

#### III.6.1. Aperçu global

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il a été découvert par *Georg Brandt* vers 1735.

C'est un métal gris qui cristallise dans un système cubique ou hexagonal.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement dans : l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Il présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12. Il est utilisé aussi pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production des globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. La respiration de concentrations trop importantes de cobalt peut provoquer des problèmes pulmonaires,

---

<sup>76</sup>Anonyme : <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/ni.htm>

tels l'asthme ou la pneumonie.

La chimie de coordination est née des travaux du chimiste *Alfred Werner* portant

sur l'étude de complexes de cobalt. C'est à leur sujet que la célèbre compétition avec *Jorgensen*

intervint, aux dépens de ce dernier. Bien qu'il existe des composés de coordination du cobalt

à tous les degrés d'oxydation entre (-I) et (+V), la plupart des complexes sont aux degrés II et III.

De par son nombre impair d'électrons, les complexes mononucléaires au degré (II)

sont forcément paramagnétiques. Les états d'oxydation communs du Co incluent +2 et +3,

l'état +1 est aussi observé. Dû à ces états d'oxydation, il possède un nombre abondant de composés.

Les oxydes sont antiferromagnétiques à basse température (CoO ; 291 K, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ; 40 K).

De nombreux ligands donnent des complexes octaédriques (eau, ammoniac, éthylènediamine,

cyanure ...). Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement,

mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents

nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts,

ils ne sont pas particulièrement dangereux, mais leurs effets sur la santé peuvent entraîner la stérilité,

la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort.

Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur.

Il possède 35 isotopes, parmi eux il y a un qui est stable, c'est le <sup>59</sup>Co. Quelques propriétés

physico-chimiques sont données dans le tableau III.6<sup>77</sup>.

---

<sup>77</sup>D.R.Lide. Handbook of Chemistry and Physics, 11-62, 11-98.2002.

**Tableau III.6.** Propriétés physico-chimiques du cobalt

Métal	Co
Nombre atomique	27
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mole)	58.93
Point de fusion (°C)	1455
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2900
Electronégativité (v)	1.8
Potentiel normal M <sup>n+</sup> / M (v)	- 0, 28 / 1.84
Rayon atomique (Å)	1.25
Rayon ionique (Å)	0.78 / 0.63
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	8.9
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	757
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	1666.3
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	3226

### III.6.2. Applications

- 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 LiCoO<sub>2</sub>. Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt.
- Dans les alliages, tels que :
  1. Les super-alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
  2. Les alliages résistants à la corrosion
  3. Les carbures
  4. Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
  5. 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.
- 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 B<sub>12</sub>.

- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B<sub>12</sub> destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.
- En radiothérapie (Le cobalt 60 a de nombreuses utilisations comme source de rayons gamma, en raison de sa demi-vie relativement courte (5,27 ans), donc plus facile à éliminer en comparaison d'autres isotopes émetteurs de telles particules).

### III.6.3. Toxicité

Sa toxicité est supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand cobalt ou kobold ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel). Cette toxicité peut être triple, due :

1. à ses propriétés chimiques ;
2. à la radiotoxicité 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 ;
3. à des actions synergiques avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel et manganèse).
4. Génotoxicité : principalement en raison des dommages oxydatifs de l'ADN par des espèces réactives de l'oxygène<sup>78</sup>.
5. Cancérogénicité : il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau.
6. Métabolisme : il est encore incomplètement cerné, mais on comprend mieux ses liens avec la carence en oxygène (hypoxie) dans les cellules animales.

### III.6.4. Effets sur la santé

Étant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt.

Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peuvent aussi augmenter l'exposition.

Le cobalt n'est pas souvent directement disponible dans l'environnement, mais lorsque les

---

<sup>78</sup>Simonsen LO, Harbak H, Bennekou P (2012), Cobalt metabolism and toxicology--a brief update. ; Sci Total Environ. 2012-08-15; 432:210-5. Epub 2012 Jun 23.

particules de cobalt ne sont pas liées au sol ou à des sédiments, la consommation par les plantes et les animaux est plus élevée. Ainsi, il peut y avoir une accumulation importante de cobalt dans les plantes et les animaux. Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12, qui est essentielle. Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec du cobalt.

Quand les plantes poussent sur un sol contaminé, elles accumulent de très petites particules de cobalt, surtout dans les parties de la plantes que nous consommons comme les fruits et les graines. Les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir des quantités importantes de cobalt. Par conséquent, la consommation de plantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

- Vomissements et nausées
- Problèmes de vision
- Problème de cœur
- Détérioration de la thyroïde

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Ces patients souffrent aussi de chute de cheveux, de diarrhées et de vomissements.

### **III.6.5. Impact sur l'environnement**

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement: dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux de surface. L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du cobalt et lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à base de cobalt. Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présent naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les

centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts, ils ne sont donc pas particulièrement dangereux.

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau

où la plupart du cobalt finit.

Les plantes qui poussent sur des sols contenant très peu de cobalt peuvent avoir une déficience en cobalt. Quand des animaux vivent sur ces terres, ils souffrent de manque de cobalt qui leur est essentiel. D'autre part, les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé. Le cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous mangeons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt<sup>79</sup>.

### **III.7. Aspect théorique sur le Plomb**

#### **III.7.1. Introduction**

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines<sup>80</sup>. Généralement, les carburants représentent la source principale d'émission de plomb dans l'environnement. Mais, il existe d'autres ressources d'émissions telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides. L'exposition à long terme à des niveaux du plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine.

#### **III.7.2. Sources du plomb**

Le plomb est un métal bleu grisâtre, il se trouve principalement dans les gisements

---

<sup>79</sup>Anonyme : <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/ni.htm>.

<sup>80</sup>Raseem and S Tahir., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) 3982–3986.2001.

primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) (figure.1) <sup>81</sup>. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.



**Figure III.2 :** Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb).

### III.7.3. Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation (0), (+II) et (+IV), mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état (+II). Le degré (+IV) n'existe que dans des conditions oxydantes sévères. Le degré (+II) est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates <sup>82</sup>. Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences <sup>83</sup>. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le Tableau III.7.

---

<sup>81</sup>Bodek I., Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt D. Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. 1988.

<sup>82</sup>Kabata A. and Pendias H. Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. 1992.

<sup>83</sup>Hewitt, C.N., Rashed, M.B. Organic lead compounds in vehicles. Exhaust. Organomet. Chem, p. 25-100. 1988.



**Tableau III.7 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb<sup>84</sup> .**

Nombre atomique	82
Isotopes	4
Masse atomique (g/mole)	207,2
Point de fusion (°C)	327
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	1755
Electronégativité de Pauling (v)	1.8
Potentiel standard	(Pb <sub>2+</sub> / Pb)= - 0,13 V ; (Pb <sub>4+</sub> / Pb <sub>2+</sub> )= -1,5 V
Rayon atomique (Van der Waals) nm	0,154
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	11,34
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	715,4
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	1450,0
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	3080,7
Energie de 4 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	4082,3
Energie de 5 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	6608

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, Une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. En présence de l'eau et de l'oxygène, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb (Pb (OH)<sub>2</sub>).

#### III.7.4. Solubilité du plomb et de ces composés

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C, et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S<sup>2-</sup>), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Sous ces formes, le plomb est extrêmement

<sup>84</sup>International chemicalsafetycard. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, 1991.

insoluble, et il est alors immobilisé dans l'environnement.<sup>85</sup>

Le plomb métallique est résistant à l'acide sulfurique (figure.2). Il est par contre rapidement dissout dans l'acide nitrique. Les sels du plomb sont généralement solubles dans l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

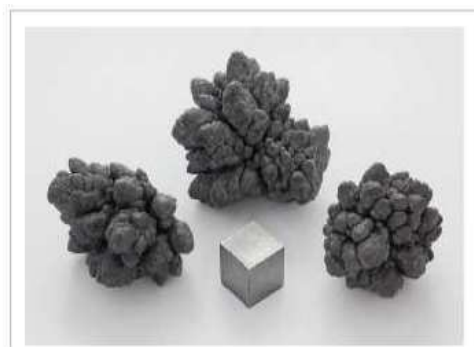


Figure III.2 : Nodules de plomb, raffinés par électrolyse.

### III.7.5. Spéciation du plomb en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres ( $Pb^{2+}$ ) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de  $10^{-9}$  M à  $10^{-8}$  M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. A cause de son caractère acide, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins<sup>86</sup>.

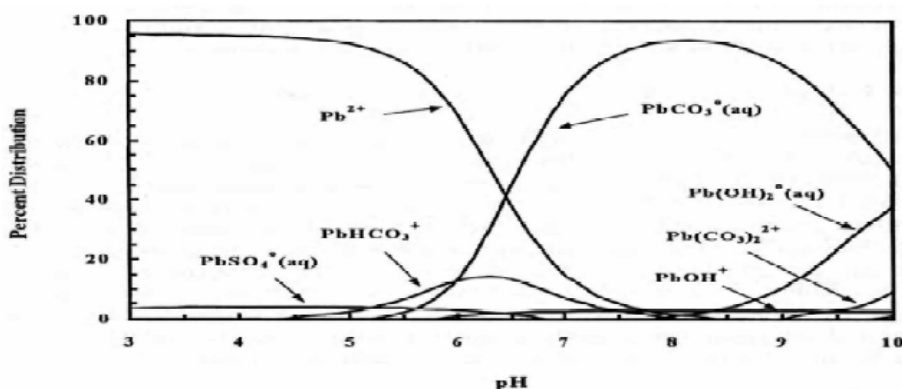


Figure III.3 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.

<sup>85</sup>Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris. 1990.

<sup>86</sup>Krupka.KM.,. Understanding variation in partition coefficient, kd, Values.Environmental protection Agency. 1999.

### III.7.6. Utilisations industrielles

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003.<sup>87</sup>

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit<sup>88</sup>

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- Batteries plomb-acide;
- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ;
- Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ;
- Verres et céramiques
- Peintures ;
- Gaines de câbles.

### III.7.7. Toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental.<sup>89</sup>

---

<sup>87</sup>Othmer K. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, vol. 15. New York, WileyIntersciencePubl., pp. 69-157.1995.

<sup>88</sup>Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L., van der Voet, E. Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products. TNO, report STB-01-39 (Final). 2001.

<sup>89</sup>Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. Environ Toxicol Chem, 19, 3, 600- 607.2000.

### III.7.7.1. Principaux effets toxiques du plomb pour l'homme

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang<sup>90</sup>. Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès.

En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle. Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

## IV. Différents types d'isothermes d'adsorption

### IV.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante<sup>91</sup>:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (IV.1)$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à t = 0.

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

---

<sup>90</sup>Morrow P.E. et coll. Pulmonary retention of lead: an experimental study in man. *Environmental Research*, 21, pp. 373-384. 1980.

<sup>91</sup>K. Bellir, Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, 2002 ; J. Monarrez. M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d' doctorat, institue agronomique Paris – Grignon 2004.

## IV.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique<sup>89,92</sup>, Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux<sup>89</sup> :

### IV.2.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz

sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes<sup>93</sup> :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et l'adsorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante<sup>94,95</sup> :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (IV.2)$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité D'adsorption » (mg.g-1) ;

---

<sup>92</sup>E.L.Slejko. and M.Dekker, Adsorption Technology ; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York 1985.

<sup>93</sup>W.J.Weber Mc Ginley R. M. and Katz L. E., *J. Water.Research.*,25, 499-528, 1991.

<sup>94</sup>G.Dipa ,G.B.Krishna *J. Applied Clay Science*, 20, 295-300, 2002.

<sup>95</sup>J.Avom, KetchaMbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., *J. African journal of science and technology*, 2, 1-7, 2001.

$C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>) ;

$a$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g<sup>-1</sup>) et qui correspond à la formation d'unem monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

$b$  : coefficient d'adsorption (L.mg<sup>-1</sup>), c'est également la constant d'adsorption spécifique del'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbantadsorbat.

$a . b = K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>) ;

La linéarisation de l'équation (IV.3) conduit à l'équation suivante :

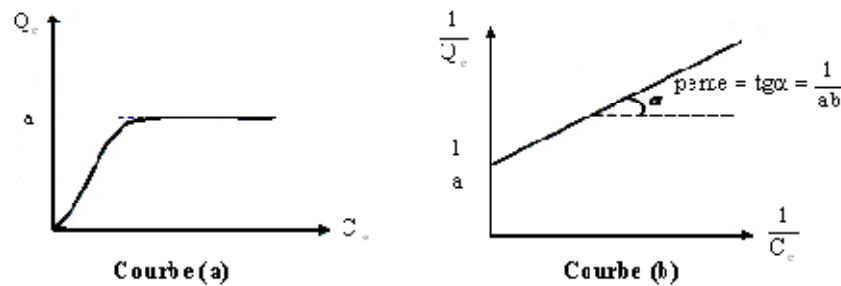
$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a.b.C_e} + \frac{1}{a} \quad (IV.3)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure IV.1). Les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de  $a$  peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée

$$par Q_e = f . C_e \quad (IV.4)$$

qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).



a) Courbe expérimentale, b) Modélisation.

**Figure IV.1:** Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

#### IV.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure IV.5). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit

par l'équation suivante<sup>96</sup> :

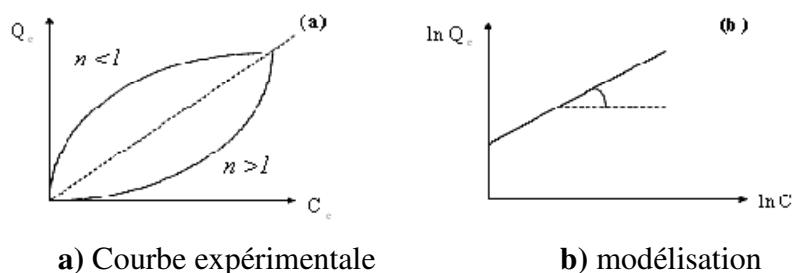
$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (IV.5)$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg. g<sup>-1</sup> et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (L<sup>-1</sup>.mg) respectivement.

$K_f$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (IV.2) pour donner :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (IV.6)$$

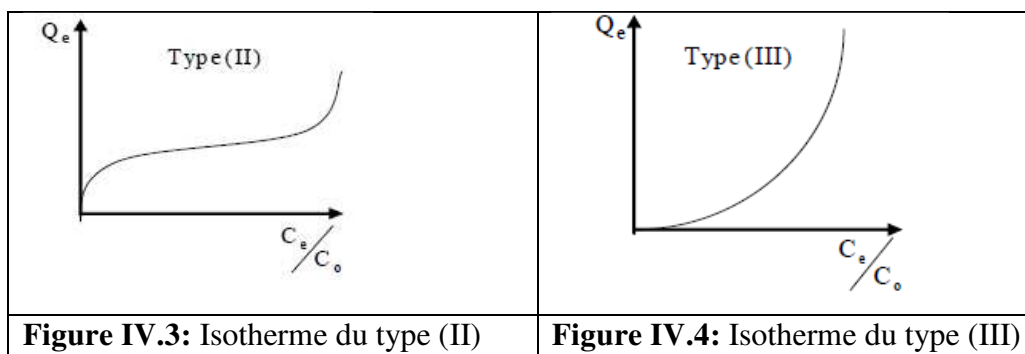


**Figure IV.2 :** Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant<sup>97</sup>.

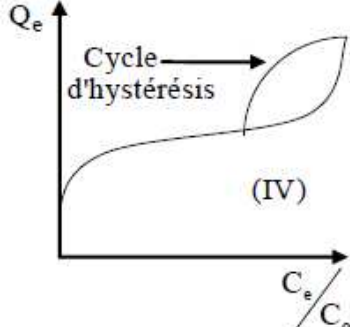
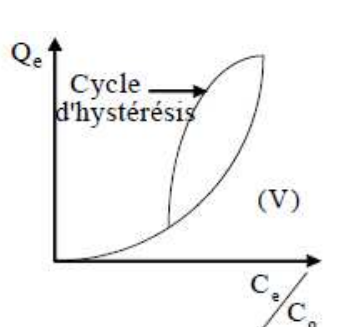
- L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de ( $C_e/C_0$ ) respectivement (Figures IV.3 et IV.4

- Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport  $C_e/C_0$  mais en tenant compte de la porosité (Figures IV.5 et IV.6).



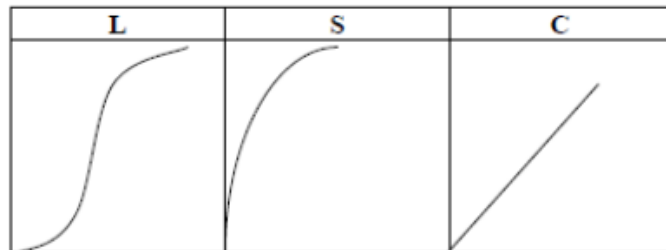
<sup>96</sup>A.Demirbas,A.Sari ,O.Isildak,J. hazardousMaterials B, 135, 226-231, 2006 ; I.Monarrez, M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octrat, institue agronomique Paris – Grignon 2004 ; M.Arias., M.Barral. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere, 48, 1081–1088, 2002 ; J.Avom,KetchaMbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J. African journal of science and technology, 2, 1-7, 2001 .

<sup>97</sup>M.Destriau .G.Dorthe. R Ben-Aim ,Cinétique et dynamique chimique. Editions techni Paris, 1981.

Les multicouches se forment pour les faibles valeurs de $C_e/C_o$ .	Les multicouches se forment pour les fortes valeurs de $C_e/C_o$
	
<b>Figure IV.5 :</b> Isotherme du type (IV); fortes valeurs de $C_e/C_o$	<b>Figure IV.6 :</b> Isotherme du type (V) faibles valeurs de $C_e/C_o$

Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant ( $H_2O$  par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérées pour décrire ce phénomène. Ils'agit d'isothermes du type L, S, C (figure IV.7) :

- type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.



**Figure IV.7 :** Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles *et coll.*, 1960.



## V. Technique d'analyse

### V.1. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques, .....). Notre étude est basée sur la cobalt ,le Nickel et le plomb.

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 faible<sup>1</sup>. 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), ...<sup>2</sup>.

### V.2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

#### V.2.1. 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 Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption

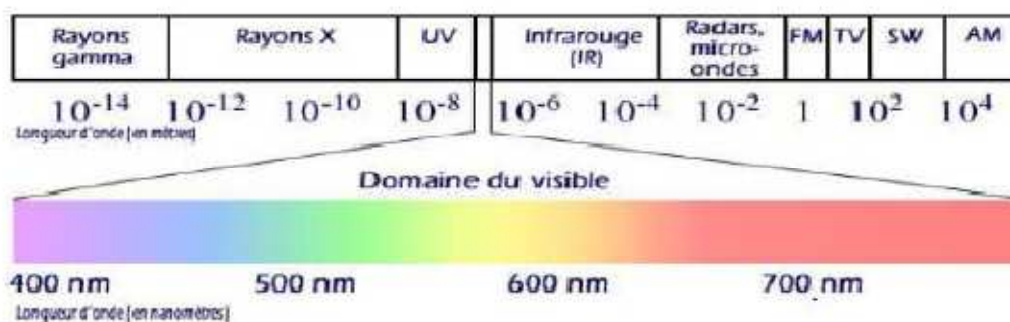
mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption. Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure. V.1). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

---

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

<sup>2</sup>O.Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D<sub>2</sub>EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.

**Figure V.1:** Le spectre électromagnétique



### V.2.2. Linéarité de Beer-Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'années, 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 Beer-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. 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<sup>-1</sup>), l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme relation <sup>3</sup>:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon LC} \quad \text{V.1}$$

$\varepsilon$  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:

$$T = I/I_0 \quad \text{V.2}$$

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:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad \text{V.3}$$

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

<sup>3</sup>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, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans, Soutenue le 20 décembre 2004.

## Technique d'analyse

---

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad \text{V.4}$$

Où  $A$  est l'extinction, l'absorbance ou densité optique,  $L$  = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et  $\varepsilon$  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  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $C$  est la concentration de l'analyte exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Si  $\varepsilon$  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 colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuvettes de même épaisseur ( $l$ ), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant. La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

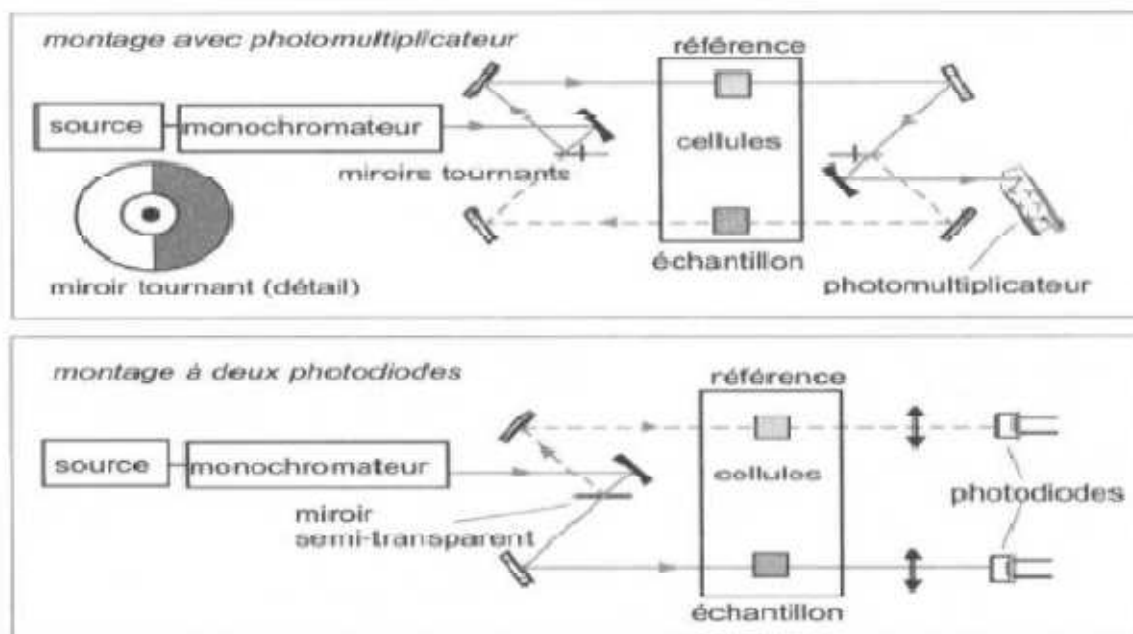
- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe 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,.....).

### \* Spectrophotomètres UV-Visible à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure. V.2), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus <sup>4</sup>. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

**Figure V.2:** Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau



## V.3. Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

### V.3.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus commercialement pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles

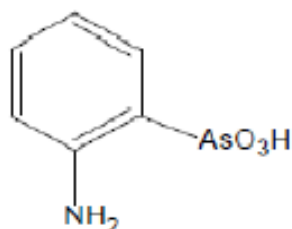
et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- $\text{AsO}_3\text{H}_2$ . L'Arsenazo a été synthétisé pour la première fois en 1941 <sup>5</sup>. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés tels que : l'Arsenazo (II) qui est une double

<sup>4</sup>F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition Paris 2004.

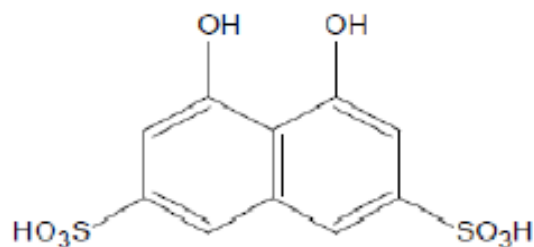
<sup>5</sup>V. I. Kuznetsov, Doklady Akad. Nauk USSR, 31 895 1941

## Technique d'analyse

molécule d'arsenazo<sup>6</sup>, l'Arsenazo (III) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophenylarsonique<sup>7</sup>. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par spectrophotométrie UV-Visible.



Acide 3-o-aminophenylarsonique



Acide Chromotrope

- Le protocole suivi dans notre travail est de mettre un échantillon composée de 4 ml de la solution (résine + solution du métal), on ajoute 2 ml de la solution tampon (chaque métal à son tampon approprié) et on ajoute 1 ml du colorant d'Arsenazo III, après on passe cet échantillon dans l'appareil de l'UV et on obtient l'absorbance qui peut être convertie en une concentration.

### V.3.2. Propriétés de l'Arsenazo (III)

L'Arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique (voir fig.V.3). 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 pendant 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

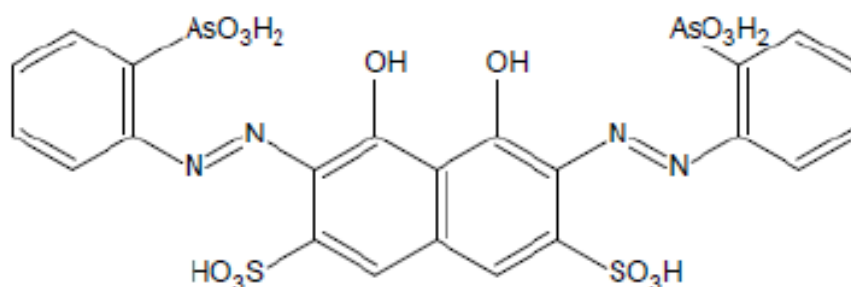
les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exemptes d'agents d'oxydation et de réduction. La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo (III) dépend du pH du milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la

<sup>6</sup>Elizabeth Rowatt and Robert J. P. Williams, The interaction of cations with the dye Arsenazo III, Biochem. J. (1989) 259, 295-298

<sup>7</sup>S. B. Savvin, Doklady Akad. Nauk USSR, 127(1959) 1231

## Technique d'analyse

plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.



**Figure.V.3** Structure développée du complexant Arsenazo(II)

### V.3.2.1. Réactions de l'Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau V.1). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments 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 d'uranium, 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 V.1** : Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III<sup>8</sup>

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
<i>réactif à blanc</i>	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisi	
Th	HCl 0,01-10N	Vert	Zr <sup>1</sup>
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th <sup>1</sup>
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca <sup>2</sup>
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

1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.

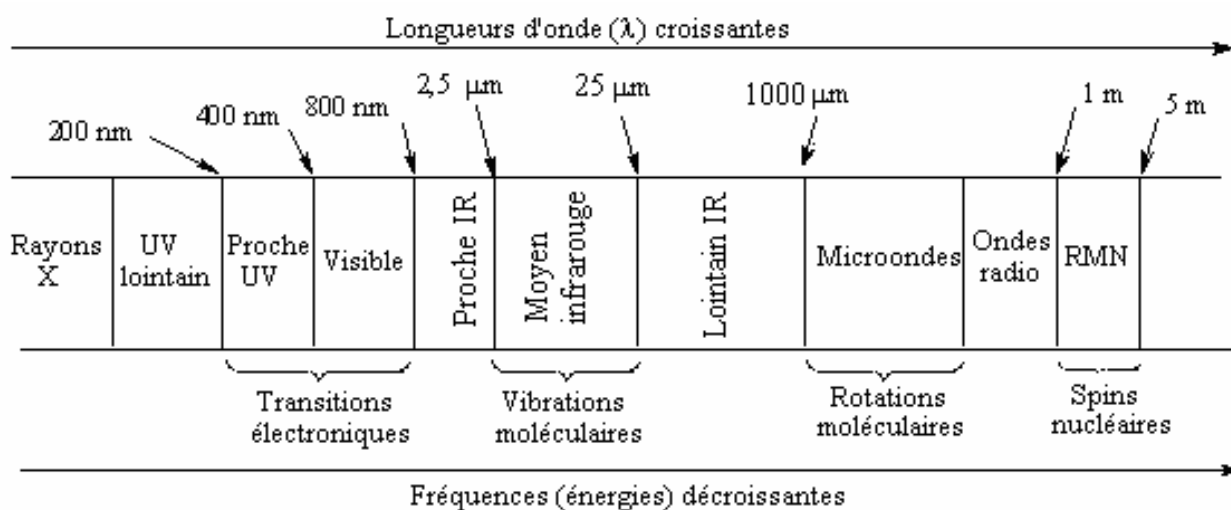
2) En présence de Tcton B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

### V.4. Dosage par IR (Infra Rouge) :

Les spectres infrarouges sont la représentation de la variation d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde due aux interactions des radiations électromagnétiques avec des vibrations naturelles de molécules polyatomiques.<sup>9</sup>

#### V.4.1. Rayonnement infrarouge<sup>10</sup>

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure V.4).



**Figure V.4 :** Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.<sup>10</sup>

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation. Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation

<sup>9</sup>F. Pageau,, "Les nettoyeurs industriels et institutionnels", Chimiste, 10(05) : 6-8 1996.

<sup>10</sup>A. El hadjiet S.Zaydoun U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge

entrel'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé. Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

### V.5. Banc köfler

#### V.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-ci<sup>11</sup>. La précision est de l'ordre du degré Celsius ( $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ ).<sup>12</sup>

#### V.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  $50^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ <sup>13</sup>).

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.
- Etalonné 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.

---

<sup>11</sup>N. Cheymol. ENCPB/RNchimie 2009.

<sup>12</sup>J. Armand G. Odermatt, E. Flamand ; C. Tanielan, Chavanne chimie organique expérimentale ; Edsto ; J. Beaudouin ; p 323. 1986

<sup>13</sup>N. Boulekras. chimie organique expérimentale Ed N°5136. p 35. 2010.



## Technique d'analyse

---

On fait alors une première détermination de la température de fusion grossière sans étalonnage du banc. Puis on étalonne le banc dans la zone correspondante 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.

## Partie expérimentale

### 1. Réactifs et appareils utilisés :

#### 1.1. Réactifs utilisés :

Au cours de notre étude expérimentale, nous nous sommes intéressés à la fixation des cations  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  en solution aqueuse par des polymères [naturel (écorce du pin) et synthétiques (TD-getTo-F)], sous double aspect : cinétique et équilibre de sorption.

**Tableau.1.1:** Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseurs
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$	Analar analytical
Sulfate de cobalt	$\text{CoSO}_4 \cdot (7\text{H}_2\text{O})$	BIOCHEM
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$	Panreac
Sulfate de Nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$	Riedel-de Haen
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Panreac
Toluène	$\text{C}_7\text{H}_8$	Riedel de Haen
Formaldéhyde	$\text{CH}_2\text{O}$	BIOCHEM
D-Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	Riedel- de Haen
Anhydride acétique	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Merck
Dichloromethane	$\text{Cl}_2\text{CH}_2$	BIOCHEM
Chloroform	$\text{CHCl}_3$	BIOCHEM
Dimethylsulfoxyde	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Panreac
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	MERCK
Acetone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	BIOCHEM
Tetra hydro furan THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Sigma-ALDRICH
Acideoxalique	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Riedel- de Haen
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	Riedel- de Haen
Acidesulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Riedel- de Haen
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Riedel-de Haen
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	Riedel- de Haen
Arsenazo	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	Fluka
Tampon4		BIOCHEM
Tampon 7		BIOCHEM
O.Toluidine	$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$	Analar
Zinc(poudre)	$\text{Zn}$	Riedel-de Haen
HCl (35-38%)	Hydrochloric-Acid	Biochem
Acideacétique glacial	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Panreac

## Partie expérimentale

### 1.2. Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « SCHOTT Instrument »
- Spectrophotomètre IR modèle « FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Obtenue entre 400-4000cm<sup>-1</sup> ; la marque <ACI (Matson) ;N° 9501165.
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type « DAIHAN LabTech COLTD »
- Balance analytique électronique type «Denver .Instrument»
- pH-mètre «Type HANNA pH 210 ; Instruments Microprocessor pH Meter »
- Centrifugeuse type «-EBA20-HEttich ZenTRIFUGEN»
- Banc Kofler « SYSTEM KOFLER ; TYPE WME »

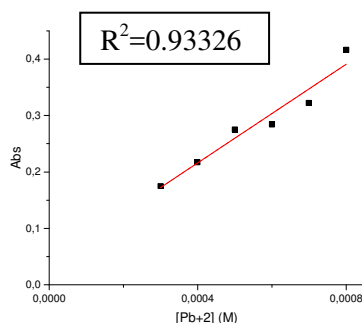
**2.Courbes d'étalonnages :** Afin de déterminer une concentration optimale du polluant qui sera utilisée le long de cette étude, Nous avons réalisé un dosage à des différentes concentrations connues de métal (Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, et le Ni<sup>2+</sup>, avec précisions.

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du polluant, nous avons utilisées l'arsénazo III en spectroscopie UV/Visible.

**Tableau 2.1 :** les valeurs des solutions tampon et des longueurs d'onde de chaque métal.

Métaux	pH de solution tampon	Longueur d'onde (nm)
Plomb	4	595
Cobalt	4	510
Nickel	7	581

### 2.1.Courbe d'étalonnage du Pb<sup>+2</sup> dans la solution de Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :

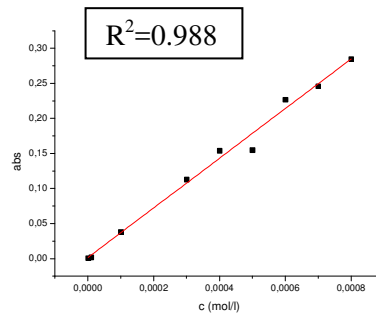


**Figure 2.1 :** Courbe d'étalonnage de Pb<sup>2+</sup> dans Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

## Partie expérimentale

- La figure 2.1 est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer Lambert ( $A = \xi l c$ ) est vérifiée. Une concentration en  $Pb^{2+}$ , est prise égale à  $10^{-4}$  M appartenant à la droite.

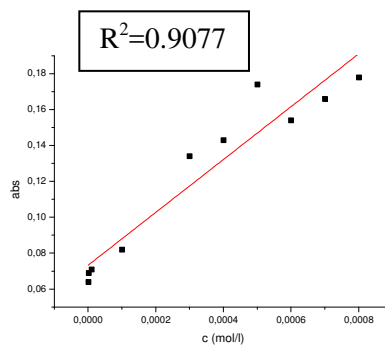
### 2.2. Courbe d'étalonnage du $Co^{2+}$ dans la solution de $CoSO_4$ :



**Figure 2.2 :** Courbe d'étalonnage de  $Co^{2+}$  dans  $CoSO_4$

- Sur la courbe ci-dessus la linéarité sur l'intervalle de concentration choisi est bien vérifiée par la loi indiquée ci dessus donc la concentration en  $Co^{2+}$ , à  $10^{-4}$  M appartenant à la droite.

### 2.3. Courbe d'étalonnage du $Co^{2+}$ dans la solution de $Co(NO_3)_2$ :



**Figure 2.3:** Courbe d'étalonnage de  $Co^{2+}$  dans  $Co(NO_3)_2$

## Partie expérimentale

- Notre observation nous confirme que la concentration en  $\text{Co}^{2+}$ , dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  à  $10^{-4}$  M appartenant à la droite.

### 2-4. Courbe d'étalonnage du $\text{Ni}^{2+}$ dans le $\text{NiSO}_4$ :

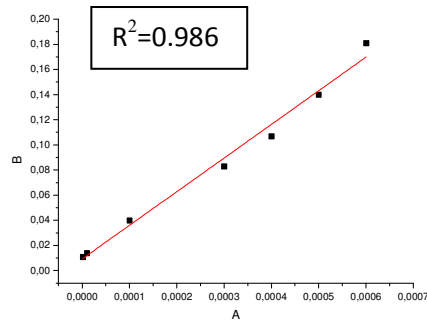


Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage de  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiSO}_4$

- La linéarité est observée or notre choix de la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$ , dans la solution de  $\text{CoSO}_4$  à  $10^{-4}$  M appartenant à la droite.

### 2.5. Courbe d'étalonnage du $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ :

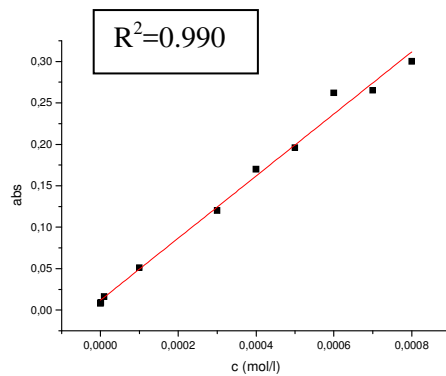


Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage de  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

- La linéarité de la figure ci-dessus confirme que la loi de Beer-Lambert est vérifiée donc la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$ , à  $10^{-4}$  M est incluse.

### 3. Etude de la résine naturelle (écorce de pin) :

L'influence de divers paramètres expérimentaux sur la rétention des métaux a été étudiée : temp de contact, concentration du métal, masse de sorbant, granulométrie, vitesse d'agitation, pH et la température.



**Figure 3.1** : Ecorce de pin

Durant ce travail, nous sommes intéressés à la rétention des cations des métaux (Co, Ni et Pb) en solution aqueuse par deux résines différentes (naturelle et synthétique).

Les matériaux utilisés comme sorbant sont les suivants : TD-g, To-F et écorce de pin.

Ce choix a été fait pour les raisons suivantes :

- Sa disponibilité dans notre pays.
- Sa gratuité
- Son contenu important des groupes fonctionnels qui nous intéressent.
- On peut considérer que l'écorce pourrait être utilisée comme matrice « échangeur d'ion ».

#### 3.1. Présentation des matériaux :

L'écorce de pin à l'état brute, a été décomposée en petits morceaux de dimensions (1 cm de long sur 0.5 cm de large), après un séchage au soleil et à l'air libre au laboratoire, pour son traitement préalable dans des conditions choisies arbitraires, nous avons mis 10 g en contact avec 2l d'eau distillée dans un erlen. Le mélange ainsi obtenu a été agité durant 5 heures à une vitesse forte et à une température ambiante, pour assurer un bon contact et une bonne

## Partie expérimentale

homogénéisation de la solution, nous réalisons une fois le temps d'agitation écoulée une filtration et un lavage intense à l'eau distillée (on utilisant un volume de 100ml) jusqu'à ce que le pH de la solution soit devenu constant.

L'écorce obtenu a été mise dans l'étuve pendant 24 h à une température bien choisie pour séchage, suivi d'un broyage et tamissage. Qui nous permet d'obtenir une distribution granulométrique plus homogène est égal à 500  $\mu\text{m}$ .

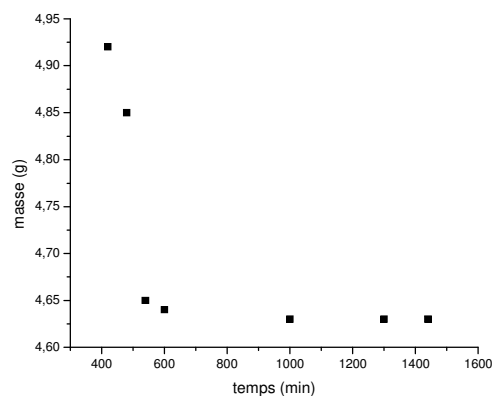
### 3.2. Détermination du temps nécessaire pour le séchage :

On a mis une masse de 10 g après un lavage dans l'étuve à une température jusqu'à fixation de la masse.

**Tableau3.1 :** Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage

Temps(min)	0	60	120	150	180	240	300
Masse(g)	10	9.16	8.25	7.65	6.54	5.82	5.63

Temps (min)	360	420	480	540	600	1000	1300	1440
Masse(g)	5.41	4.92	4.85	4.65	4.64	4.63	4.63	4.63



**Figure 3.2:** Evolution de la masse d'écorce de pin en fonction du temps

- Comme l'indique respectivement le tableau.3.1 et la figure.3.2, le temps nécessaire pour sécher cette masse de sorbant est de l'ordre de (16 heures 40 min 12s) avec une perte de masse d'environ 46%.

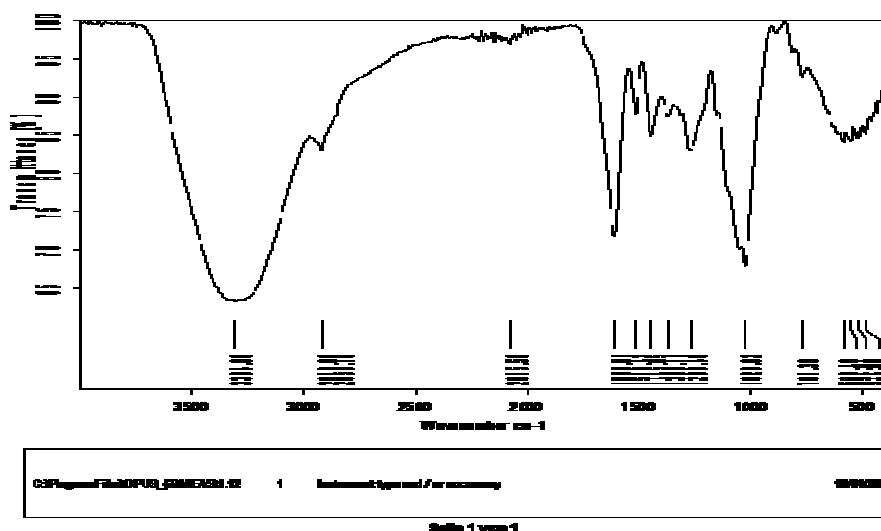
## Partie expérimentale

### 3.3. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre IR dans la figure.3.3 montre des bandes d'absorption caractéristiques de la résine naturelle (écorce de pin), et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau.3.2:** Bandes caractéristiques de la résine naturelle (écorce de pin) en IR

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\nu_{\text{OH}} ; \nu_{\text{N-H}})$	$3100\text{cm}^{-1}$ - $3500\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	$2918.69\text{cm}^{-1}$ Elongation
Aliphatique	$2850.19\text{cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	$1609.61\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique Aliphatique	$1445.85\text{cm}^{-1}$ - $1338\text{cm}^{-1}$ $1516.42\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-C}}$	$1028.02\text{cm}^{-1}$



**Figure .3.3:** Spectre IR de la résine naturelle (Ecorce de pin)

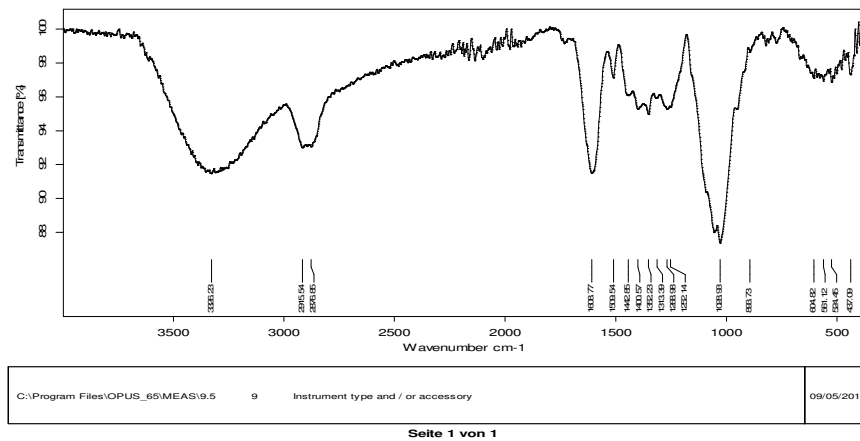
#### 3.3.1. Etude de la fixation de $\text{Pb}^{2+}$ dans la solution du $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :

**Tableau.3.3 :** Bandes caractéristiques de l'écorce de pin- $\text{Pb}^{2+}$  en IR



## Partie expérimentale

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{OH}$	3200 cm <sup>-1</sup> -3400cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aliphatique Aromatique	2915.54 cm <sup>-1</sup> Elongation 2876.85 cm <sup>-1</sup> Elongation
$\nu_{C=C}$	1608.77 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aromatique et cyclique Aliphatique	1442.86 cm <sup>-1</sup> -1313.39 cm <sup>-1</sup> 1509.54 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-C}$	1028.93 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{O-Pb}$ <sup>1</sup>	604.82 cm <sup>-1</sup>



**Figure .3.4:** Spectre IR de l'écorce de pin-Pb<sup>2+</sup> dans Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- Le spectre IR de l'écorce de pin en présence de l'ion Pb<sup>2+</sup>, présente des différences remarquables : Diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{OH}$  dans l'intervalle de [3000 à 3500 cm<sup>-1</sup>] à cause de la libération des protons H<sup>+</sup> des phénols d'où une création d'une nouvelle liaison O-métal, l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique à 604.82 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison O-Pb due à la grande capacité de fixation de notre écorce.

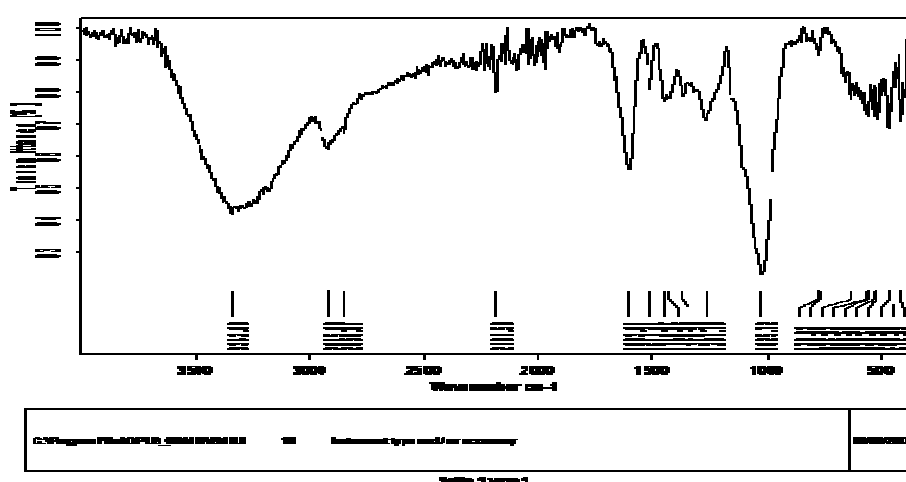
<sup>1</sup> Tien-Chang, J-L Huang ; J-F Lin ; Effect of Drying Temperature on the characteristics of the Lead Zirconium Titanate Powders Prepared by Sol-Gel Process Materials Transactions, Vol 45, No.11, pp .3150 to 3155,2004.

## Partie expérimentale

### 3.3. 2. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{CoSO}_4$ :

**Tableau.3.4 :**Bandes caractéristiques de l'écorce de pin- $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoSO}_4$  en IR

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{O-H}}$	$3342.89 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	$2915.86 \text{ cm}^{-1}$ Elongation
Aliphatique	$2850.07 \text{ cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	$1445.07 \text{ cm}^{-1}$ - $1370.50 \text{ cm}^{-1}$
Aliphatique	$1514.04 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C=C}}$	$1603.67 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-C}}$	$1025.72 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{O-Co}}$	$637.91 \text{ cm}^{-1}$



**Figure.3.5:** Spectre IR de l'écorce de pin- $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoSO}_4$ .

- Le spectre IR de l'écorce de pin en présence de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , présente des différences remarquables : Retrissement de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  dans son intervalle ; où la diminution du bande à  $3342.89 \text{ cm}^{-1}$  due à la présence de fixation du Copar le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans l'écorce et



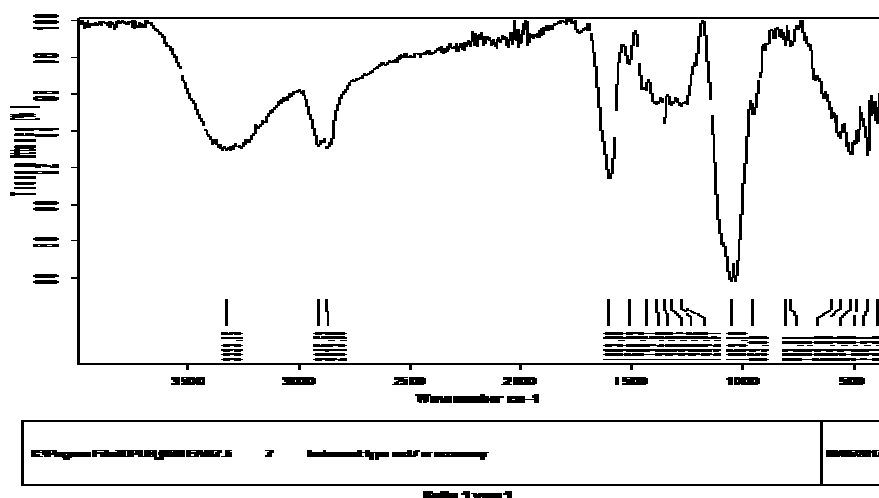
## Partie expérimentale

du Copar le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans l'écorce et l'apparition d'une nouvelle bande à  $637.83\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O-métal(O-Co)<sup>3</sup>, interprétant la fixation.

### 3.3. 4. Etude de la fixation de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ :

**Tableau 3.6:** Bandes caractéristiques d'écorce de pin- $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en IR

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{O-H}}$	$3333.15\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	$2915.53\text{ cm}^{-1}$ Elongation
Aliphatique	$2873.95\text{ cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	$1603.68\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-C}}$	$1053.79\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	$1432.54\text{ cm}^{-1}$ - $1350.34\text{ cm}^{-1}$
Aliphatique	$1509.93\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{O-Ni}}$	$434.37\text{ cm}^{-1}$



**Figure 3.7:** Spectre IR d'écorce de pin- $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

- Le spectre IR de l'écorce de pin en présence de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  a montré une fixation de ce dernier par l'apparition de la liaison O-Ni représentée par une bande  $\nu_{\text{O-Ni}}$  de

<sup>3</sup>Schahrazade Aomraoui, A. Terbouche<sup>1,2</sup>; K. Beddar<sup>1</sup>, S. Djebbar, Q. Benali-Baitich<sup>1</sup>, Gilles Bouet<sup>3</sup> Ternary cobalt complexes with amino acids: potentiometric study, modelization and solid-state investigation Mediterranean journal of Chemistry 1(3), 114-124, 2011.

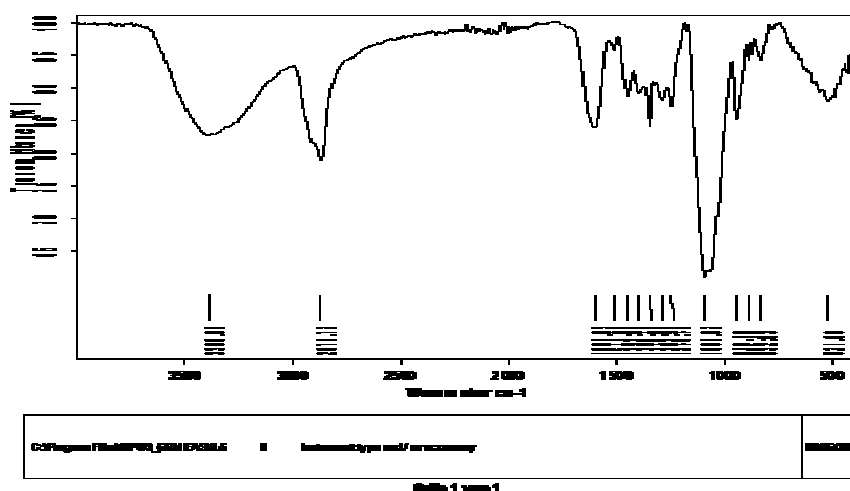
## Partie expérimentale

434.37  $\text{cm}^{-1}$  et diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  dans son intervalle due à la présence de fixation du Ni par le doublet du groupement hydroxyle existant dans l'écorce.

### 3.3. 5. Etude de la fixation de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution du $\text{NiSO}_4$ :

**Tableau3.7** :Bandes caractéristiques l'écorce de pin- $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiSO}_4$  en IR

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{O-H}}$	3388.97 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$	2871.72 $\text{cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1601.83 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-C}}$	1091.02 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique et cyclique	1452.61 $\text{cm}^{-1}$ -1349.55 $\text{cm}^{-1}$
Aliphatique	1514.02 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{O-Ni}}$	521.06 $\text{cm}^{-1}$



**Figure 3.8:** Spectre IR d'écorce de pin- $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{SO}_4)$

- Le spectre IR de l'écorce de pin en présence de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  présente des différences remarquables : Diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  dans son intervalle et un décalage de la bande caractéristique de 3304.99 à 3388.97  $\text{cm}^{-1}$  due à la fixation du Ni par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans l'écorce ; apparition d'une nouvelle bande à 521.06  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O-Ni interprétant la fixation.

## Partie expérimentale

### 3.4. Etude cinétique :

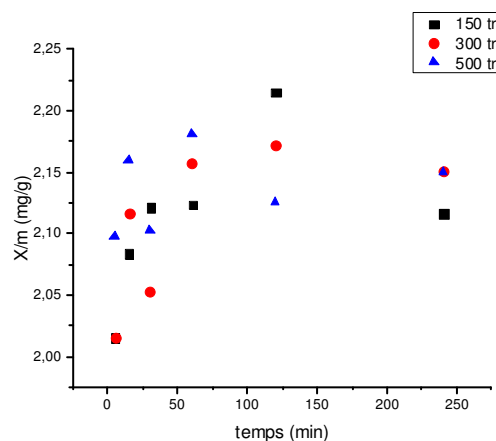
#### 3.4.1. Effet du temps de contact et le nombre d'agitation:

On mélange 0.025g de notre résine (écorce de pin) avec 10ml de solution de chaque métalet on agitant pour des différents temps de 5 à 240 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant et la figure .3.9 :

✓ De  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ : à pH =4.45 et à température ambiante

**Tableau.3.8:** Résultats cinétique de la rétention du  $\text{Co}^{2+}$  à différents temps

$C_M$	$10^{-4}$					
$m_{EP}$	0.025					
Nb de tour	150					
Temps (min)	5	15	30	60	120	240
X/m (mg/g)	2,01551	2,08387	2,12159	2,12418	2,21494	2,11687
R%	85.5	88.4	90	90.11	93.96	89.8



**Figure .3.9:** Effet de temps d'agitation du  $\text{Co}^{2+}$  dans le sulfate de Cobalt

par l'écorce de pin.

- D'après la figure précédente, la cinétique de  $\text{Co}^{2+}$  dans le sulfate de cobalt par la résine naturelle (écorce de pin), à été réalisée par trois différentes agitations (faible, moyenne et forte), durant cette étude nous remarquons que le  $\text{Co}^{2+}$  à atteint le

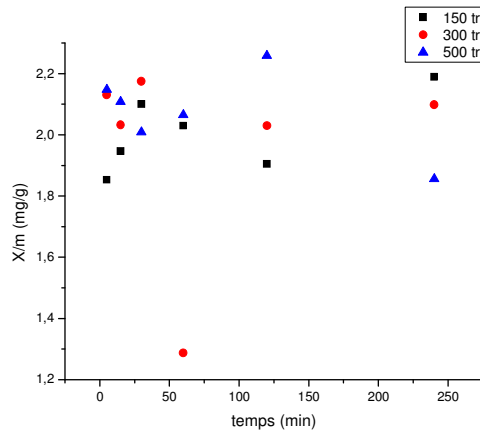
## Partie expérimentale

maximum de la quantité adsorbée par une faible agitation à un temps de contact de 120 minutes.

✓ **DeCo<sup>2+</sup> dans la solution de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :**

**Tableau .3.9. :** Résultats cinétique de la fixation du Co<sup>2+</sup> à différents temps

C <sub>M</sub>	10 <sup>-4</sup>					
m <sub>EP</sub>	0.025					
Nb de tour	500					
Temps (min)	5	15	30	60	120	240
X/m (mg/g)	2.14799	2.10744	2.00844	2.06501	2.25902	1.85521
R%	91.12	89.4	85.2	87.6	95.83	78.7



**Figure.3.10 :** Effet de temps d'agitation du Co<sup>2+</sup> dans le nitrate de cobalt par l'écorce de pin

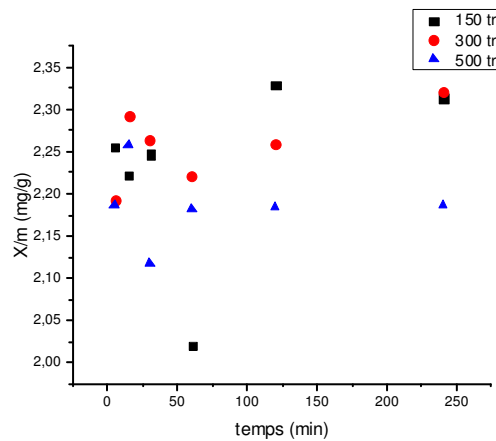
- La figure .3.10 montre que la cinétique de Co<sup>2+</sup> dans la solution de nitrate de cobalt par la résine naturelle présente une allure caractérisée par une forte agitation et un temps de contact de 120 minutes.

## Partie expérimentale

✓ De  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  :

**Tableau .3.10:** Résultats cinétique de fixation du  $\text{Ni}^{2+}$  à différents temps

$C_M$	$10^{-4}$					
$m_{EP}$	0.025					
Nb de tour	150					
Temps (min)	5	15	30	60	120	240
X/m (mg/g)	2.25569	2.22235	2.24771	2.02139	2.32929	2.31368
R%	96.08	94.66	95.74	86.1	99.215	98.55



**Figure.3.11 :** Effet de temps d'agitation du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le sulfate de Nickel

par l'écorce de pin

- À une faible agitation et d'un temps de contact de 120 minutes ; la suivi cinétique du Nickel dans la solution de sulfate de Nickel par la résine naturelle présente une allure caractérisée par un maximum de la quantité adsorbée.

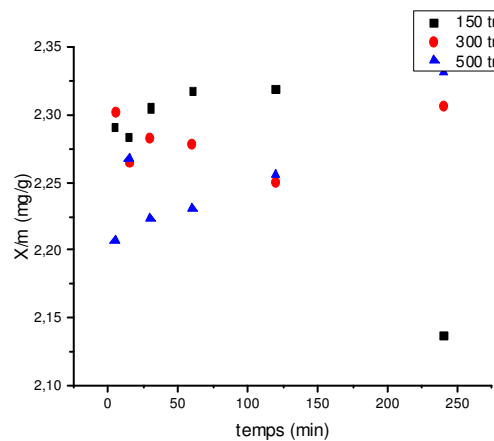


## Partie expérimentale

✓ De  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  :

**Tableau .3.11** : Résultats cinétique de rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  à différents temps

$C_M$	$10^{-4}$					
$m_{EP}(\text{g})$	0.025					
Nb de tour	500					
Temps (min)	5	15	30	60	120	240
X/m (mg/g)	2,20686	2,26766	2,22306	2,25569	2,23057	2,33211
R%	94	96.59	94.69	96.08	95.01	99.33



**Figure .3.12:** Effet de temps d'agitation du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le nitrate de Nickel

par l'écorce de pin

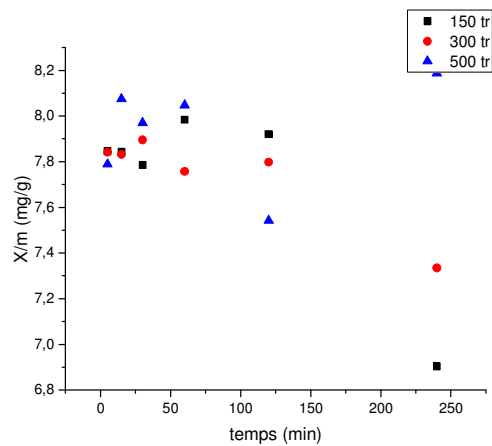
- L'allure ci-dessus montre la cinétique du Nickel dans le nitrate de nickel par la résine naturelle qui présente une quantité maximale adsorbée par une forte agitation à un temps de 240 minutes.

## Partie expérimentale

✓ De  $Pb^{2+}$  dans la solution de  $Pb(NO_3)_2$  :

**Tableau.3.12** :Résultats cinétique de la rétention du  $Pb^{2+}$  à différents temps

$C_M$	$10^{-4}$					
$m_{EP}(g)$	0.025					
Nb de tour	500					
Temps (min)	5	15	30	60	120	240
X/m (mg/g)	7,78906	8,075	7,97057	8,04765	7,54208	8,18772
R%	93,98	97,43	96,17	97,1	91	98,8



**Figure .3.13:** Effet de temps d'agitation du  $Pb^{2+}$  dans le nitrate de Plomb

par l'écorce de pin

- L'allure ci-dessus nous introduit la cinétique du Plomb dans la solution de nitrate de Plomb par la résine naturelle qui présente une quantité maximale adsorbée par une forte agitation à un temps de 240 minutes.

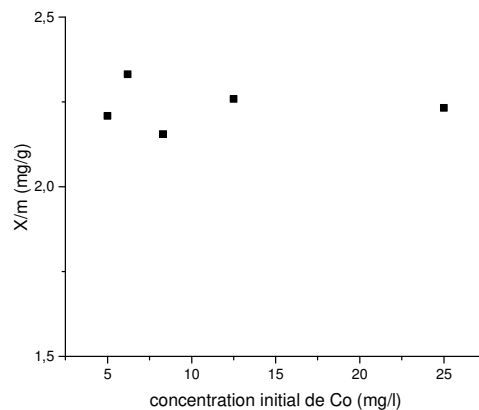
## Partie expérimentale

### 3-4-2-Effet de la concentration du métal de :

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ :

**Tableau.3.13:** Résultats cinétique de la fixation du  $\text{Co}^{2+}$  à différentes concentrations

$m_{EP}(g)$	0.025				
Nb de tour	150				
Temps (min)	120				
La concentration (g/l)	0.025	0.0125	0.0083	0.0062	0.005
X/m (mg/g)	2,23261777	2,25854829	2,15529768	2,33138948	2,20857311
R%	94,71	95,81	91,43	98,9	93,69



**Figure .3.14 :** Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans le sulfate de Cobalt par l'écorce de pin

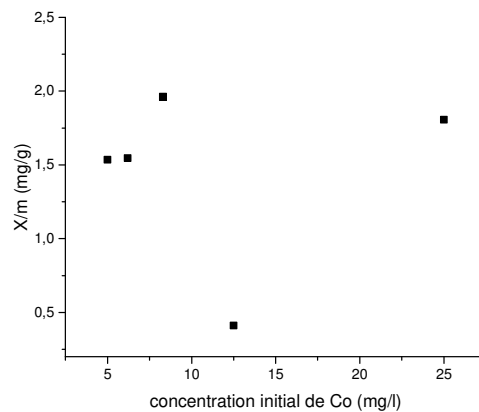
- Le graphe ci-dessus nous montre qu'il y'a une faible augmentation de la quantité adsorbée maximale correspondante à une concentration du Cobalt de  $2.20 \cdot 10^{-4}$  mol/l avec un rendement élevée de 98.9%.

## Partie expérimentale

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  :

**Tableau.3.14:** Résultats cinétique de la fixation du  $\text{Co}^{2+}$  à différentes concentrations

$m_{EP}(\text{g})$	0.025				
Nb de tour	500				
Temps (min)	120				
La concentration (g/l)	0.025	0.0125	0.0083	0.0062	0.005
X/m (mg/g)	1,80570712	0,412531	1,96129024	1,54640192	1,53461532
R%	76,6	17,5	83,2	65,6	65,1



**Figure.3.15:** Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans le nitrate de Cobalt par l'écorce de pin

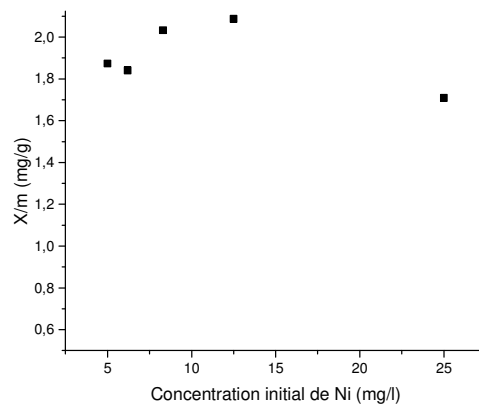
- Nous constatons que l'allure de la figure en haut nous montre une faible variation, mais on peut tirer la quantité adsorbée maximale de  $1.96\text{mg/g}$  ( $2.85 \cdot 10^{-4}$  mol/l) vérifiant le domaine de la masse du métal à étudiée dans notre expérience.

## Partie expérimentale

✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  :

**Tableau.3.15:** Résultats cinétique de la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  à différents concentrations

$m_{EP}(\text{g})$	0.025				
Nb de tour	500				
Temps (min)	240				
La concentration (g/l)	0.025	0.0125	0.0083	0.0062	0.005
X/m (mg/g)	1,70914016	2,08712308	2,03312552	1,84061248	1,87348056
R%	72,8	88,9	86,6	78,4	79,8



**Figure.3.16:** Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le nitrate de Nickel par l'écorce de pin

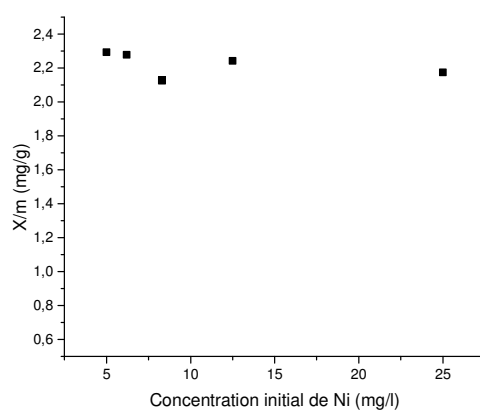
- Nous remarquons une variation de la quantité adsorbée jusqu'à atteindre une concentration de 0.0125g/l ; le rendement de 88.9% est observée à cette concentration, donc notre choix de  $10^{-4}$  est favorable.

## Partie expérimentale

✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  :

**Tableau.3.16:** Résultats cinétique de la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  à différents concentrations

$m_{EP}(g)$	0.025				
Nb de tour	150				
Temps (min)	120				
La concentration (g/l)	0.025	0.0125	0.0083	0.0062	0.005
X/m (mg/g)	2,17398872	2,24160306	2,12586046	2,27681886	2,29254858
R%	92,6	95,48	90,55	96,98	97,65



**Figure.3.17:** Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le sulfate de Nickel

par l'écorce de pin

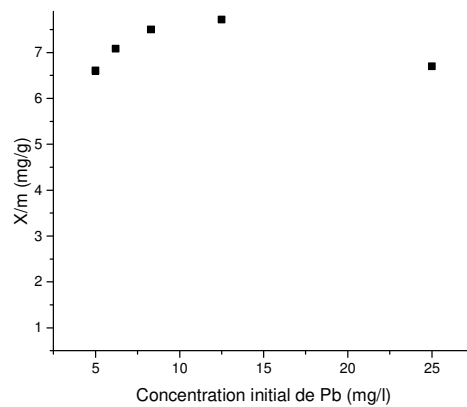
- D'après la figure précédente, nous remarquons une élévation de la quantité adsorbée, qui atteint un maximum de concentration de  $1.90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  ( $R=97.65\%$ ), qui vérifie la donnée initial choisie au début de notre cinétique.

## Partie expérimentale

✓ **Pb<sup>2+</sup> dans la solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :**

**Tableau.3.17:** Résultats cinétique de la rétention du Pb<sup>2+</sup> à différents concentrations

m <sub>EP</sub> (g)	0.025				
Nb de tour	500				
Temps (min)	240				
La concentration (g/l)	0.025	0.0125	0.0083	0.0062	0.005
X/m (mg/g)	6,696704	7,7194432	7,504784	7,08624	6,605536
R%	80,8	93,14	90,55	85,5	79,7



**Figure.3.18:** Effet de la concentration sur la rétention du Pb<sup>2+</sup> dans le nitrate de Plomb par l'écorce de pin

- La courbe nous montre que les valeurs sont voisines mais on peut dire que la valeur de  $3.77 \cdot 10^{-4}$  mol/l (R=93.14%), peu être considéré comme maximum.

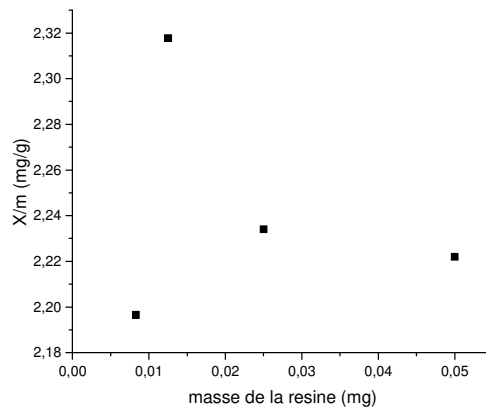
## Partie expérimentale

### 3-4-3-Effet de la masse de la résine naturel (Ecorce de pin) de :

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$  :

**Tableau .3.18** : Résultats cinétique de la fixation du  $\text{Co}^{2+}$  à différents masses

$C_M$	$10^{-4}$			
Temps (min)	120			
Nb de tour	150			
$m_{EP}(g)$	0.0083	0.0125	0.025	0.05
$X/m$ (mg/g)	2,19655	2,31772	2,23403	2,22201
R%	93,18	98,32	94,77	94,26



**Figure.3.19:** Effet de la masse de résine naturelle sur la rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans le sulfate

de Cobalt

- Nous remarquons d'après le graphe de  $X/m=f$  (masse de résine) qu'il y'a une forte augmentation qui va au maximum de la quantité adsorbée (2.31mg/g) suivi par une diminution, donc on peut dire que le choix des masses élevée des résines est défavorable.

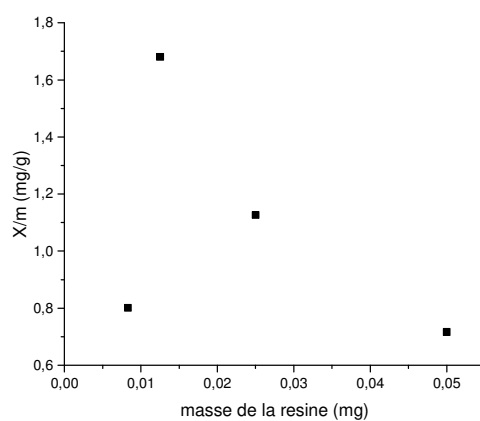


## Partie expérimentale

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  :

**Tableau.3.19:** Résultats cinétique de la fixation du  $\text{Co}^{2+}$  à différentes masses

$C_M$	$10^{-4}$			
Temps (min)	120			
Nombre de tour	500			
$m_{EP}(\text{g})$	0.0083	0.0125	0.025	0.05
$X/m$ (mg/g)	0,80149	1,68077	1,1268	0,71663
R%	34	71.3	47.8	30.4



**Figure.3.20 :** Effet de la masse de résine naturelle sur la rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans le nitrate de Cobalt

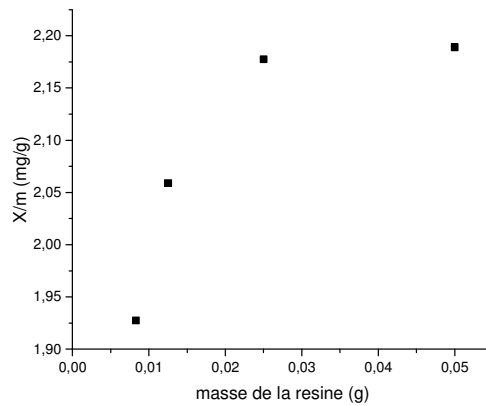
- Nous obtiendrons d'après le graphe qu'il y'a une forte augmentation qui va au maximum de la quantité adsorbée qui atteint une masse de 12.5 mg à un rendement de 71.3% suivie par une forte diminution.

## Partie expérimentale

✓ De  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  :

**Tableau.3.20:** Résultats cinétique de la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  à différentes masses

$C_M$	$10^{-4}$			
Temps (min)	120			
Nombre de tour	150			
$m_{EP}(g)$	0.0083	0.0125	0.025	0.05
X/m (mg/g)	1,92748	2,05895	2,17751	2,18901
R%	90.55	92.6	95.48	97.69



**Figure.3.21 :** Effet de la masse de résine naturelle sur la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le sulfate de Nickel

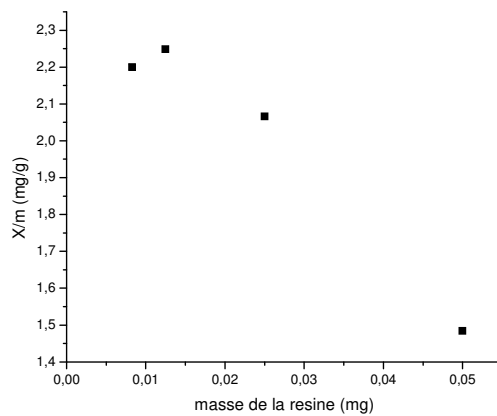
- D'après la courbe ci-dessus nous observons que la quantité adsorbée croît avec la masse de l'écorce ; l'équilibre de la rétention atteint à un rendement de 97.69% et une quantité optimal de 0.05g pour l'écores de pin sera nécessaire pour fixer le maximum du  $\text{Ni}^{+2}$ .

## Partie expérimentale

✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  :

**Tableau.3.21:** Résultats cinétique de la fixation du  $\text{Ni}^{2+}$  à différentes masses

$C_M$	$10^{-4}$			
Temps (min)	240			
Nombre de tour	500			
$m_{EP}(\text{g})$	0.0083	0.0125	0.025	0.05
$X/m$ (mg/g)	2,19981	2,24818	2,06599	1,48376
R%	72,8	88,9	86,6	79,8



**Figure.3.22 :** Effet de la masse de résine naturelle sur la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le nitrate de Nickel

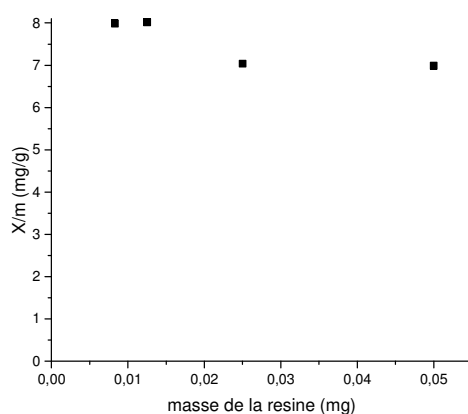
- la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  sur la résine naturelle, est favorable pour des moyennes masses ; une quantité optimale de 12,5 mg pour l'écorce de pin sera nécessaire pour fixer le maximum du  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Partie expérimentale

✓ **Pb<sup>2+</sup> dans la solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :**

**Tableau.3.22:** Résultats cinétique de la fixation du Pb<sup>2+</sup> à différents masses

C <sub>M</sub>	10 <sup>-4</sup>			
Temps (min)	240			
Nombre de tour	500			
m <sub>EP</sub> (g)	0.0083	0.0125	0.025	0.05
X/m (mg/g)	7,98632	8,01698	7,03651	6,98678
R%	96,36	96,73	84,9	84,3



**Figure.3.23 :** Effet de la masse de résine naturelle sur la rétention du Pb<sup>2+</sup> dans le nitrate de Plomb

- D'après la figure ci-dessus, la courbe de la cinétique de rétention du Pb<sup>2+</sup> sur la résine naturelle a montré que la quantité retenue par notre matériau atteint 96.73% pour une masse de 12.5 mg.

## Partie expérimentale

### 3-4-4-Effet de pH :

On mélange 0.025g de notre résine (écorce de pin) avec 10ml d'eau distillé et on agitant pour des différents temps et on mesure le pH. Les résultats de cette étude sont indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau.3.23** :Evolution du pH de l'écorce du pin en fonction du temps ( $w_t=150$ )

Temps (min)	5	10	15	20	30	45	60	120	240	300	1440	1500	1800
pH	4.48	4.60	4.72	4.75	4.84	4.78	4.52	4.80	4.82	4.88	4.83	4.82	4.82

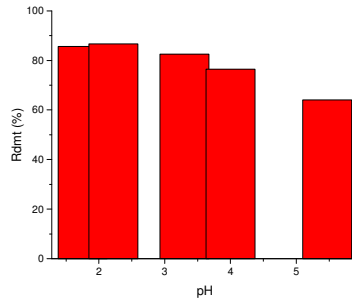
Le pH a une grande influence de fixation des cations métalliques sur notre résine (écorce de pin). Le pH des solutions préparés est ajusté par l'ajout d'une solution de HCl (0.1N), nous conservons les mêmes concentrations initiales des métaux que l'on a utilisés dans l'étude cinétique et aussi la même masse de résine que précédemment. Les résultats de ces expériences sont indiqués dans les tableaux suivants :

#### ✓ $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{CoSO}_4$ :

**Tableau.3.24**: Résultats cinétique de rétention du  $\text{Co}^{2+}$  à différents pH

$C_M$	$10^{-4}$				
$m_{EP}$	0.0125				
Nb de tour	150				
Temps	120				
pH	1.75	2.22	3.30	4	5.47
X/m(mg/g)	2,02022	2,0438	1,94479	1,80335	1,51104
R%	85,7	86,7	82,5	76,5	64,1

## Partie expérimentale



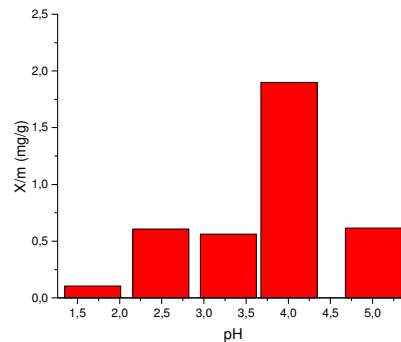
**Figure.3.24:** Effet de pH du  $\text{Co}^{2+}$  dans le sulfate de cobalt par l'écorce de pin

- De la figure précédente, la courbe de la cinétique de rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoSO}_4$  sur l'écorce du pin utilisés à différents  $\text{pH}_i$ , on remarque que la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre un maximum d'un  $\text{pH}=2.22$ .

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  :

**Tableau.3.25:** Résultats cinétique de la fixation du  $\text{Co}^{2+}$  à différents pH

$C_M$	$10^{-4}$				
$m_{EP}$	0.0125				
Nb de tour	500				
Temps (min)	120				
pH	1.68	2.49	3.29	4.01	5.01
X/m (mg/g)	0,10608	0,60819	0,56104	1,9	0,61526
R%	4,5	25,8	23,8	80,6	26,1



**Figure .3.25:** Effet de pH du  $\text{Co}^{2+}$  dans le nitrate de cobalt par l'écorce de pin

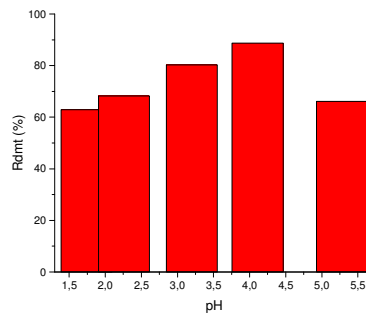
## Partie expérimentale

- On constate d'après la courbe de la cinétique de rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sur l'écorce du pin utilisés à différents  $\text{pH}_i$ , que le  $\text{pH}_i$  au début atteint le maximum à une quantité adsorbée de 1.9mg/g et d'un rendement de 80.6%.

✓  **$\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  :**

**Tableau.3.26:** Résultats de la cinétique de rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  à différents pH

$C_M$	$10^{-4}$				
$m_{EP}$	0.0125				
Nb de tour	500				
Temps (min)	240				
pH	1.74	2.26	3.20	4.11	5.28
X/m (mg/g)	1,47672	1,60115	1,88522	2,08243	1,55184
R%	62.9	68.2	80.3	88.7	66.1



**Figure.3.26:** Effet de pH du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le nitrate de nickel par l'écorce de pin

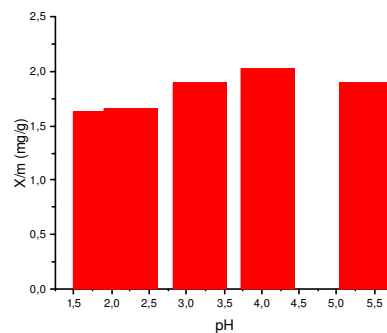
- On remarquons d'après la courbe de la cinétique de rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  sur l'écorce du pin utilisés à différents  $\text{pH}_i$ , le  $\text{pH}_i$  atteint le maximum à une quantité adsorbée de 2.08mg/g à un  $\text{pH}=4.11$ .

## Partie expérimentale

### ✓ $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution de $\text{NiSO}_4$ :

**Tableau.3.27:** Résultats de la cinétique de fixation du  $\text{Ni}^{2+}$  à différents pH

$C_M$	$10^{-4}$				
$m_{EP}$	0.05				
Nb de tour	150				
Temps (min)	120				
pH	1.85	2.26	3.17	4.07	5.38
X/m (mg/g)	1.62697	1.65279	1.89461	2.02843	1.88991
R%	69,3	70,4	80,7	86,4	80,5



**Figure.3.27:** Effet de pH du  $\text{Ni}^{2+}$  dans le sulfate de nickel par l'écorce de pin

- L'allure de la courbe ci-dessus confirme que la quantité adsorbée maximal c'est 2.02mg/g à un pH de 4.07, confirmant le pH favorable de la réalisation de l'adsorption proche du pH du milieu.

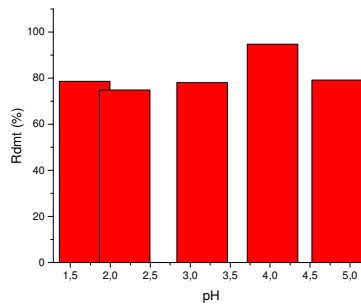


## Partie expérimentale

✓ **Pb<sup>2+</sup> dans la solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :**

**Tableau.3.28:** Résultats de la cinétique de fixation du Pb<sup>2+</sup> à différents pH

C <sub>M</sub>	10 <sup>-4</sup>				
m <sub>EP</sub>	0.0125				
Nb de tour	500				
Temps (min)	240				
pH	1.68	2.18	3.15	4.03	4.84
X/m (mg/g)	6,51437	6,19942	6,46464	7,85039	6,55581
R%	78.6	74.8	78	94.72	79.1



**Figure.3.28 :** Effet de pH du Pb<sup>2+</sup> dans le nitrate de Plomb par l'écorce de pin

- On remarque que la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre le maximum d'un rendement élevée de 94.72 % à un pH=4.03, donc notre expérience est favorable dans un milieu moyennement acide.

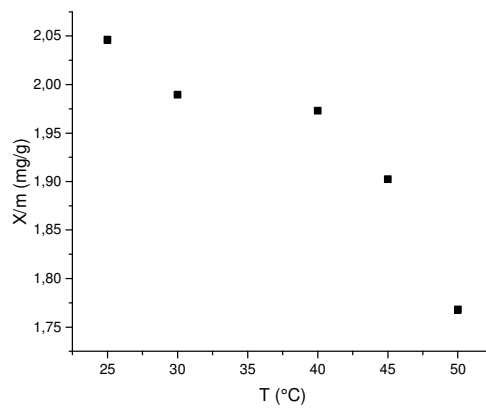
## Partie expérimentale

### 3.4.5. Effet de la température de :

#### ✓ A. $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{CoSO}_4$ :

**Tableau.3.29:** Résultats cinétique de rétention du  $\text{Co}^{2+}$  à différentes Températures

$C_M$	$10^{-4}$				
$m_{EP}(\text{g})$	0.0125				
Nb de tour	150				
Temps (min)	120				
température (°C)	25	30	40	45	50
R%	86,8	84,4	83,7	80,7	75



**Figure.3.29 :** Effet température de  $\text{Co}^{2+}$  dans le sulfate de cobalt par l'écorce de pin

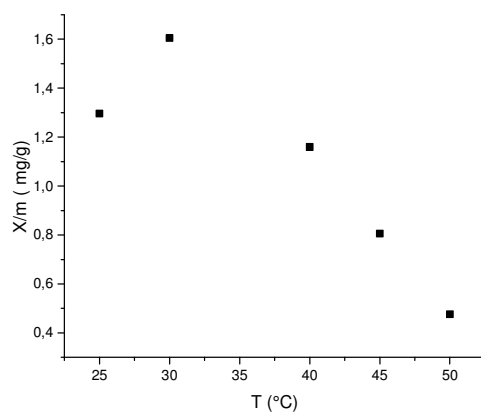
- L'allure précédente montre une forte diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température, et un bon rendement de 86.8% qui atteint à 25 °C ; on peut dire que la rétention de cobalt dans la solution de sulfate de cobalt est favorable à température ambiante.

## Partie expérimentale

### ✓ B. $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :

**Tableau.3.30:** Résultats cinétique de rétention du  $\text{Co}^{2+}$  à différentes Températures

$C_M$	$10^{-4}$				
$m_{EP}(\text{g})$	0.0125				
Nb de tour	500				
Temps (min)	120				
température (°C)	25	30	40	45	50
R%	55	68.1	49.2	34.2	20.2



**Figure.3.30 :** Effet de la température de  $\text{Co}^{2+}$  dans le nitrate de cobalt par l'écorce de pin.

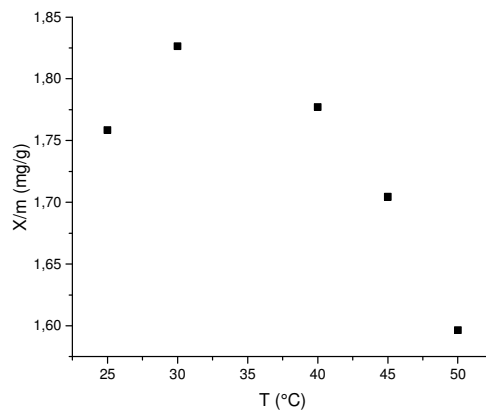
- La figure en haut représente une augmentation de quantité adsorbée qui atteint le maximum à une température de 30°C, suivie par une forte diminution qui est inversement proportionnelle avec la température.

## Partie expérimentale

✓ C. Ni<sup>2+</sup> dans la solution de NiSO<sub>4</sub> :

**Tableau.3.31:** Résultats cinétique de fixation du Ni<sup>2+</sup> à différentes Températures

C <sub>M</sub>	10 <sup>-4</sup>				
m <sub>EP</sub> (g)	0.05				
Nb de tour	150				
Temps (min)	120				
température (°C)	25	30	40	45	50
R%	74.9	77.8	75.7	72.6	68



**Figure.3.31 :** Effet de la température de Ni<sup>2+</sup> dans le sulfate de nickel par l'écorce de pin.

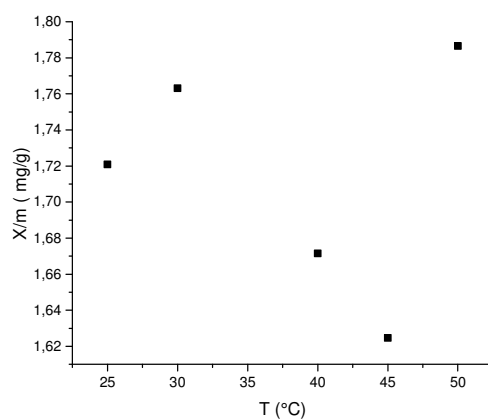
- Le graphe au-dessus présente une augmentation de la quantité adsorbée, où au delà du maximum à (T=30°C) on observe une décroissance de cette dernière avec augmentation de la température.

## Partie expérimentale

✓ D-Ni<sup>2+</sup> dans la solution de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :

**Tableau .3.32:** Résultats cinétique de rétention du Ni<sup>2+</sup> à différentes Températures

C <sub>M</sub>	10 <sup>-4</sup>				
m <sub>EP</sub> (g)	0.0125				
Nb de tour	500				
Temps (min)	240				
température (°C)	25	30	40	45	50
R%	73.3	75.1	71.2	69.2	76.1



**Figure.3.32 :** Effet de la température de Ni<sup>2+</sup> dans le nitrate de nickel par l'écorce de pin.

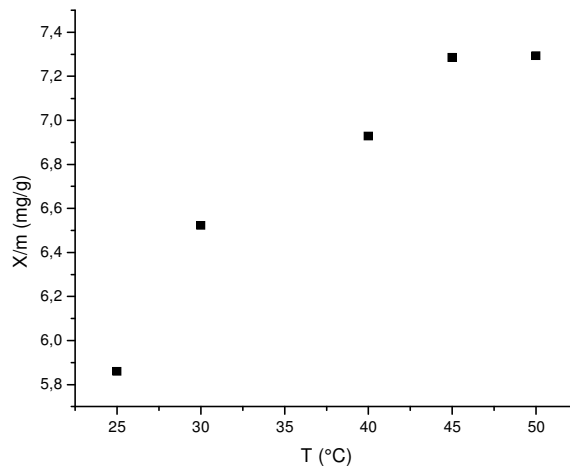
- On conclut que l'allure représente un rendement élevée de 75.1% attribuée à une température élevée de 50°C.

## Partie expérimentale

✓ **E. Pb<sup>2+</sup> dans la solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> :**

**Tableau.3.33:** Résultats cinétique de la rétention du Pb<sup>2+</sup> à différentes Températures

C <sub>M</sub>	10 <sup>-4</sup>				
m <sub>EP</sub> (g)	0.0125				
Nb de tour	500				
Temps (min)	240				
température (°C)	25	30	40	45	50
R%	70.7	78.7	83.6	87.9	88



**Figure.3.33 :** Effet de la température de pb<sup>2+</sup> dans le nitrate de plomb par l'écorce de pin.

- Comme le montre la figure .3.34, plus la température augmente plus la quantité de plomb sorbé à l'équilibre est augmentée (5,85962 mg/g (T =25°C) et; 7,29344mg/g (T =50°C) ceci indique qu'on est en présence d'un phénomène de sorption endothermique.

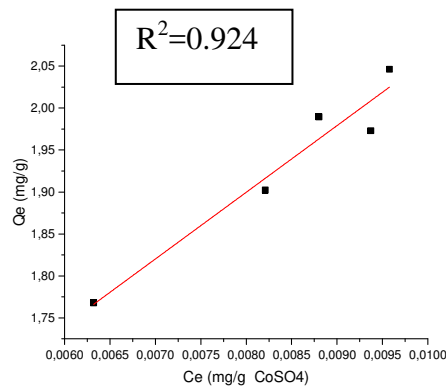
## Partie expérimentale

### 3.4.5.1. Equilibre de sorption des métaux :

Avant d'étudier l'influence des divers paramètres expérimentaux sur l'équilibre de sorption de métal par l'écorce du pin, on a déterminé en premier l'isotherme de sorption obtenue dans des conditions bien déterminées comme le montre les figures ci-dessous; L'isotherme obtenue est semblable aux types trouvées.

**Tableau .3.34 :** Types des isothermes trouvées représentée par les figures.

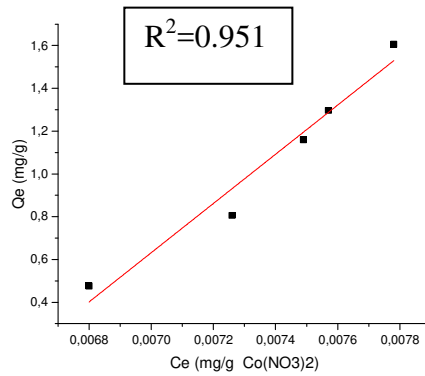
Les figures	3.34	3.35	3.36	3.37	3.38
Type des Isothermes	C	C	IV	C	I



**Figure.3.34 :** Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  par l'écorce de pin à  $25^\circ\text{C}$  (  $m= 12.5\text{mg}$  ,  $w=150$   $\text{tr/min}$ , granulométrie =  $500 \mu\text{m}$  )

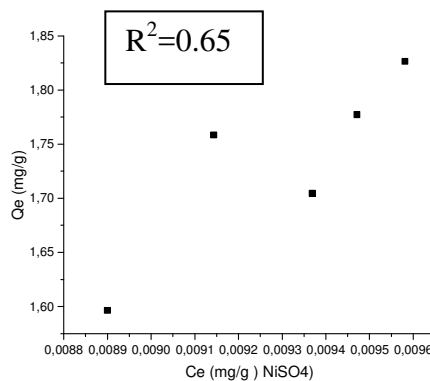
- Cette dernière est caractérisée par une forte augmentation de la quantité de Co sorbé pour des concentrations élevée à l'équilibre ; l'adsorption peu être considéré comme type C (est signe d'une partition constante entre l'adsorbé et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration).

## Partie expérimentale



**Figure.3.35** :Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  par l'écorce de pin à  $25^\circ\text{C}$  ( $m=12.5\text{mg}$ ,  $w=500$  tr/min, granulométrie =  $500\ \mu\text{m}$  )

- Selon la figure.3.35 la quantité adsorbée est proportionnel à la concentration dans le domaine choisi semblable à l'isotherme au type C.

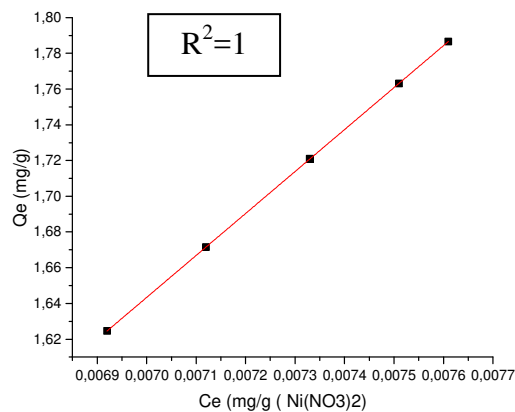


**Figure.3.36** :Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  par l'écorce de pin à  $25^\circ\text{C}$  ( $m= 50\text{mg}$ , $w=150$  tr/min, granulométrie =  $500\ \mu\text{m}$  )

- Nous constatons dans la figure.3.36 la présence d'une boucle d'hystérésis qui confirme l'isotherme de type IV.

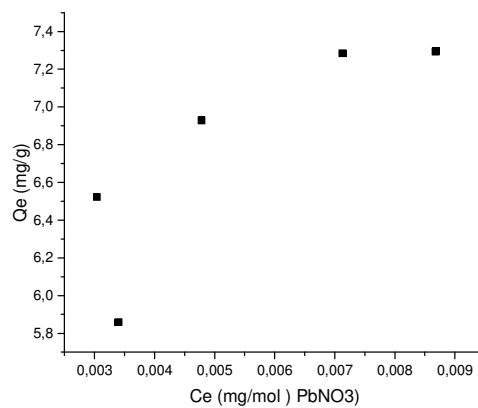


## Partie expérimentale



**Figure.3.37** : Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  par l'écorce de pin à  $25^\circ\text{C}$  ( $m= 12.5\text{mg}$ ,  $w=500$  tr/min, granulométrie =  $500\ \mu\text{m}$  )

- La courbe ci-dessus nous montre que le coefficient de corrélation ( $R^2=1$ ) confirme la linéarité qui correspond à l'isotherme type C.



**Figure.3.38** : Isotherme de sorption de  $\text{Pb}^{2+}$  par l'écorce de pin à  $25^\circ\text{C}$  ( $m=12.5\text{mg}$   $w=500$  tr/min, granulométrie =  $500\ \mu\text{m}$  )

- On remarque que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale ; l'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface et donc une formation de monocouche à capacité maximal de rétention du plomb par ce matériau est d'environ  $7.2\ \text{mg/g}$ .

## Partie expérimentale

En général : la température a un effet majeur sur le processus de rétention, or cette augmentation favorise la diffusion des molécules d'ions à travers les pores interne et la couche externe.

### 3.4.5.2. Isothermes d'adsorption :

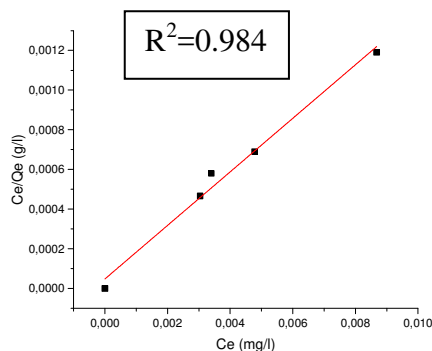
Cette étape de l'étude consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés par leur simplicité de mise en œuvre ; la courbe de la figure 3.38 est caractérisé par une forte augmentation de la quantité de Pb sorbé pour des faibles concentrations à l'équilibre qui s'atténue pour atteindre un état de saturation de sorption présent ;

Ayant obtenu un isotherme semblable au type I ; on utilise deux modèles très utilisés dans la littérature : Langmuir et Freundlich, pour décrire les données d'équilibres de sorption ainsi obtenues. Leurs équations sont comme suit :

$$\text{Equation de Langmuir : } Q_e = \frac{aC_e Q_m}{1 + aC_e}$$

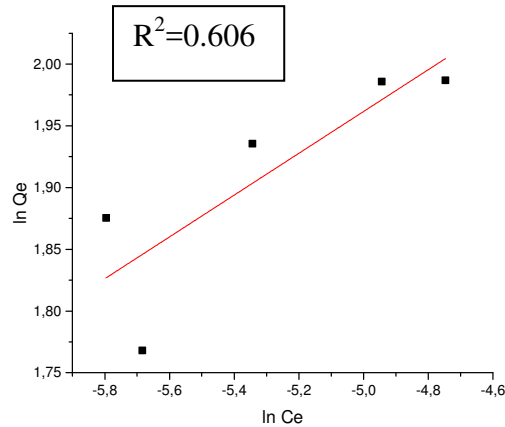
$$\text{Equation de Freundlich : } Q_e = KC_e^n$$

Pour utiliser ces deux dernières équations, on recourt à leur forme linéarisée respective  $C_e/Q_e = f(C_e)$  et  $\ln Q_e = f(\ln(C_e))$  ; dont les constantes sont déterminées à partir de leur pente et leur ordonnées à l'origine comme le montre les figures 3.40 et 3.41 et les tableaux.3.36



**Figure.3.39:** Essai de la modélisation des isothermes de sorption du  $Pb^{2+}$  par l'écorce de pin, selon le modèle de Langmuir,

## Partie expérimentale



**Figure.3.40** : Essai de modélisation des isothermes de sorption du  $Pb^{2+}$  par l'écorce de pin, selon le modèle de Freundlich

**Tableau.3.35** : constantes de modèle de Langmuir et de Freundlich issues de la modélisation de l'isotherme de sorption du plomb par l'écorce

### Langmuir

$Q_m$	A	R <sup>2</sup>
4,80834E-5	0,13496	0,98433

### Freundlich

K	N	R <sup>2</sup>
2,80797	0,16927	0,60634

On comparant les coefficients de corrélation des deux modèles, ils'avère que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour décrire les données d'équilibre de sorption comparé à celui de Freundlich.

## Partie expérimentale

### Effet de température :

Comme la montre les figures, les isothermes obtenues à différentes températures présente la même allure qui a été décrite précédemment, plus la température augmente plus la capacité maximale de sorption du cobalt augmente par l'écorce

## 4. Synthèse et caractérisation de la résine TD-g :

### 4.1. Mode opératoire :

Dans un ballon triols, équipé d'un réfrigérant à reflux et unthermomètreet un Dean -Starck on introduit 10.71ml de toluène (0.1 mol/l ) et de 0.99 g de D- glucose , la température est réglée à 150<sup>0</sup>C on laisse le mélange à reflux pendant 1 heure et à laide d'1 ampoule à brome on ajoute goutte à goutte 1.8g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%), ensuite on laissele mélange sous agitation et chauffage, après 2 heures on récupère le mélange on ajoutant V ml de NaOH (1mol) pour la neutralisation des produits en solution ensuite l'élimination de l'eau ; après séchage et broyage on obtient une poudre noir ;la mesure de la température par le banc kofler à donnée (T<sub>f</sub>> 266°C).

La purification se fait par le choix du solvant et non solvant ; ces derniersont été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau suivant.

**Tableau.4.1 : Test de solubilité sur le polymère TD-g**

Solvant	Ethanol	méthanol	Acétone	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	THF	DMSO	Chloroforme
solubilités	Soluble	Soluble	insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

### 4.2. Taux de Gonflements de la résine TD-g :

La mesure du taux de gonflement se fait par pesée de la résine hydratée, soit PG le poids de la résine hydratée(g) ; après séchage, on obtient le poids de la résine gonflée, soit PS le poids de la résine sèche (g).

Le taux de gonflement est calculé en utilisant l'équation suivante :  $T = \frac{P_G - P_S}{P_S}$

$$T = \frac{8.86 - 8.47}{8.47} = 0.046$$

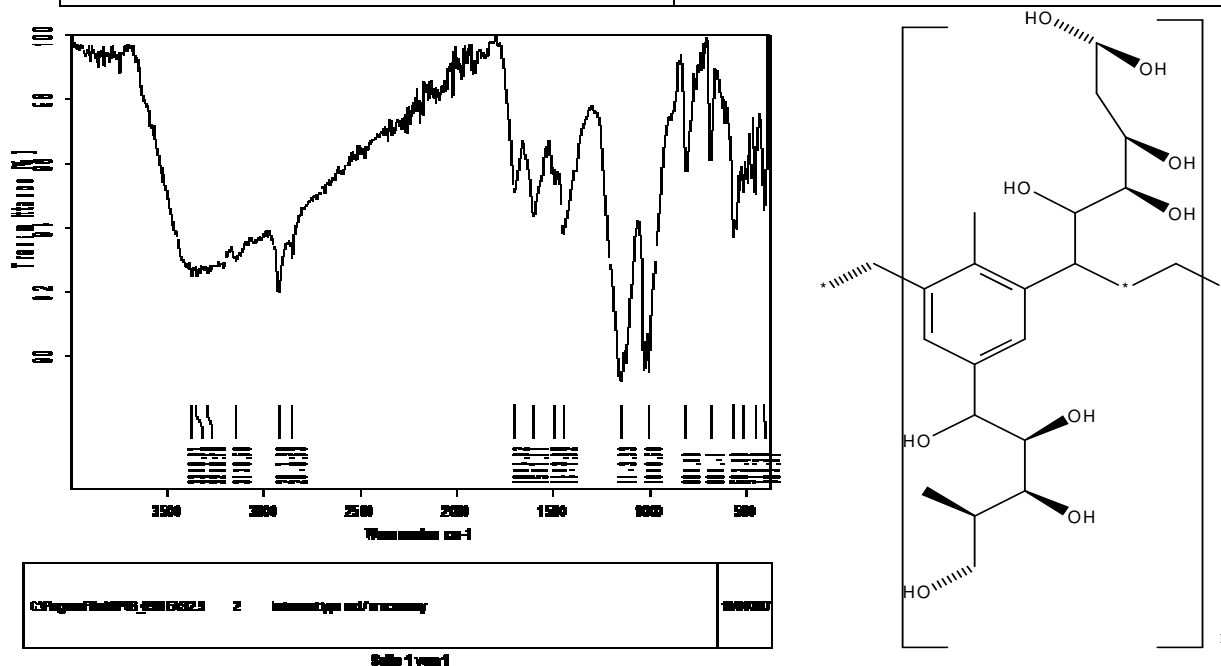
4.6%

### 4.3. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre IR dans la figure.4.1 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine TD-g, et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau.4.2: différentes bandes d'absorption IR de la résine TD-g en IR**

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{O-H}$ Aliphatique	3368cm <sup>-1</sup> -3290.78 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aliphatique	2917.39 cm <sup>-1</sup> Elongation
Aromatique	2849.53 cm <sup>-1</sup> Elongation
$\nu_{C=C}$	1694.92 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aliphatique	1597.71 cm <sup>-1</sup> déformation
Aromatique	1441.82 cm <sup>-1</sup> déformation
$\nu_{C-O}$ Asymétrique	1143.33 cm <sup>-1</sup>
Symétrique	1006.58 cm <sup>-1</sup>



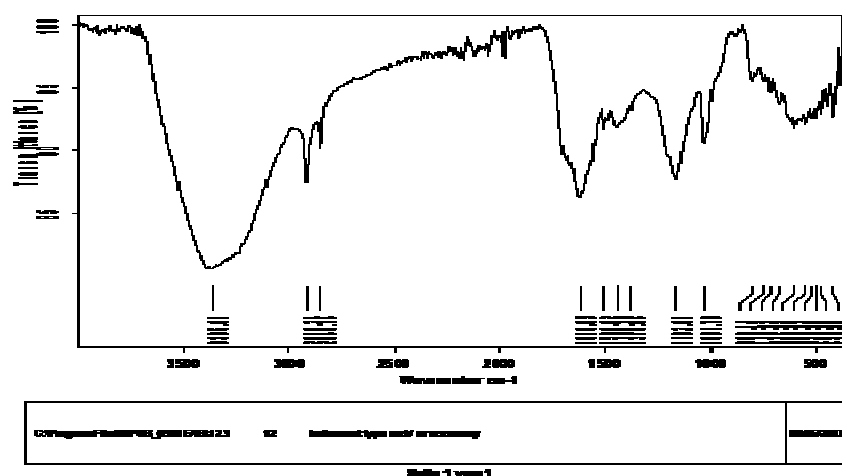
**Figure.4.1 : Spectre IR de la résine TD-g**

## Partie expérimentale

### 4.3.1. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{CoSO}_4$ :

**Tableau.4.3 :** Bande caractéristique de la résine TD-g- $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoSO}_4$

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{O-H}}$	$3365.67 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	$2918.24 \text{ cm}^{-1}$ Elongation
Aliphatique	$2849.74 \text{ cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C=O}}$	$1618.85 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-O}}$ Asymétrique	$1162.61 \text{ cm}^{-1}$
Symétrique	$1031.70 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{O-Co}}$	$424.37 \text{ cm}^{-1}$



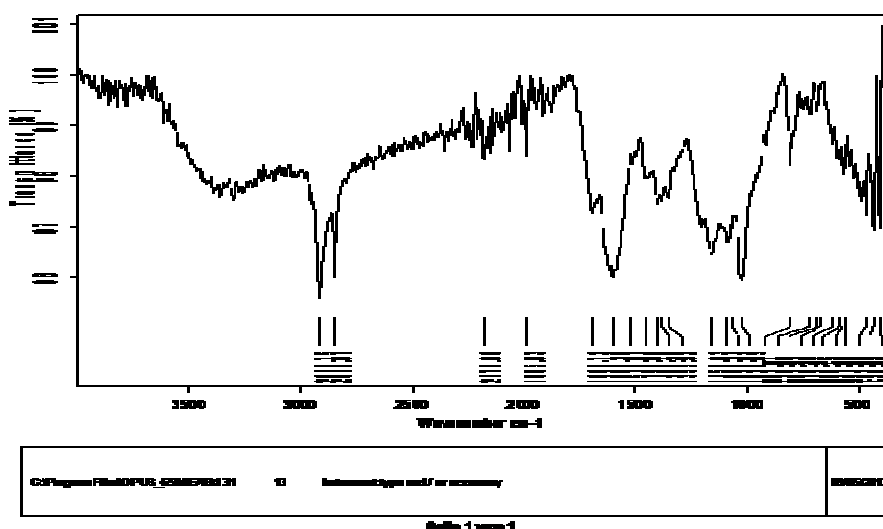
- Le spectre IR de la TD-g en présence de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  présente des différences remarquables : augmentation de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  dans son intervalle et un décalage de la bande caractéristique de  $3368$  à  $3365.67 \text{ cm}^{-1}$  due à la fixation du Co par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans la TD-g ; Apparition d'une nouvelle bande à  $424.37 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O-Co interprétant la fixation.

## Partie expérimentale

### 4.3.2. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{CoSO}_4$ :

**Tableau.4.4 :**Bandes caractéristique de la résine TD-g- $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	2914.75 $\text{cm}^{-1}$ Elongation
Aliphatique	2847.61 $\text{cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C=O}}$	1696.72 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C=C}}$	1601.39 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-O}}$ Asymétrique	1156.03 $\text{cm}^{-1}$
Symétrique	1020.03 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{O-Co}}$	429.93 $\text{cm}^{-1}$



**Figure .4.3:** Spectre IR de la résine TD-g- $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

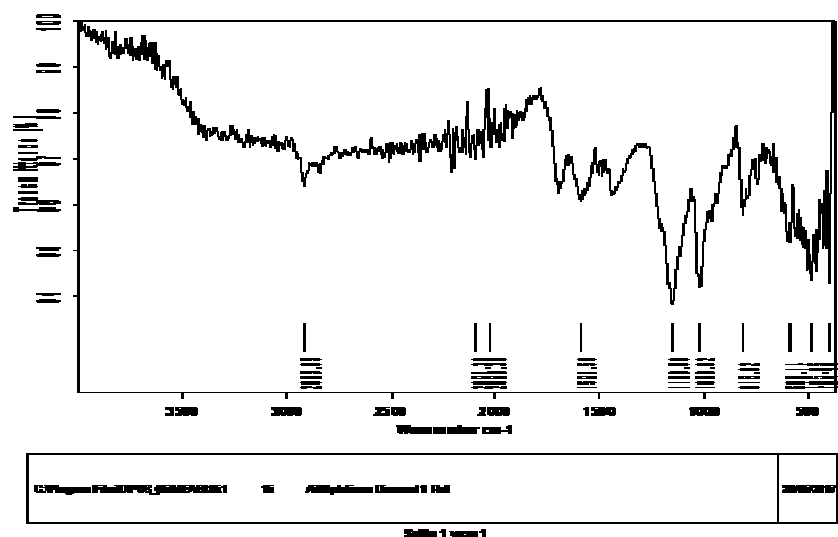
- Le spectre IR de la T-D-g en présence de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  présente des différences remarquables : disparition de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  dans son intervalle du à la fixation du Co par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans la TD-g ; apparition d'une nouvelle bande à  $429.93 \text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O-Co interprétant la fixation .

## Partie expérimentale

### 4.3.3. Etude de la fixation de Ni<sup>2+</sup> dans la solution du Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

**Tableau.4.5 :**Bandes caractéristique de la résine TD-g-Ni<sup>2+</sup> dans Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{C-H}$	2915.85 cm <sup>-1</sup> Elongation
$\nu_{C-H}$	1591.50 cm-1 déformation
$\nu_{C-O}$ Asymétrique	1148.58 cm <sup>-1</sup>
Symétrique	1018.62 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{O-Ni}$	485.05 cm <sup>-1</sup>



**Figure.4.4 :** Spectre IR de la résine TD-g-Ni<sup>2+</sup> dans Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- Le spectre IR de la TD-g en présence de l'ion Ni<sup>2+</sup> présente des différences remarquables : disparition de la bande  $\nu_{OH}$  dans son intervalle due à la fixation du Ni par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans la TD-g ; Apparition d'une nouvelle bande à 485.05 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison O-Ni interprétant la fixation .

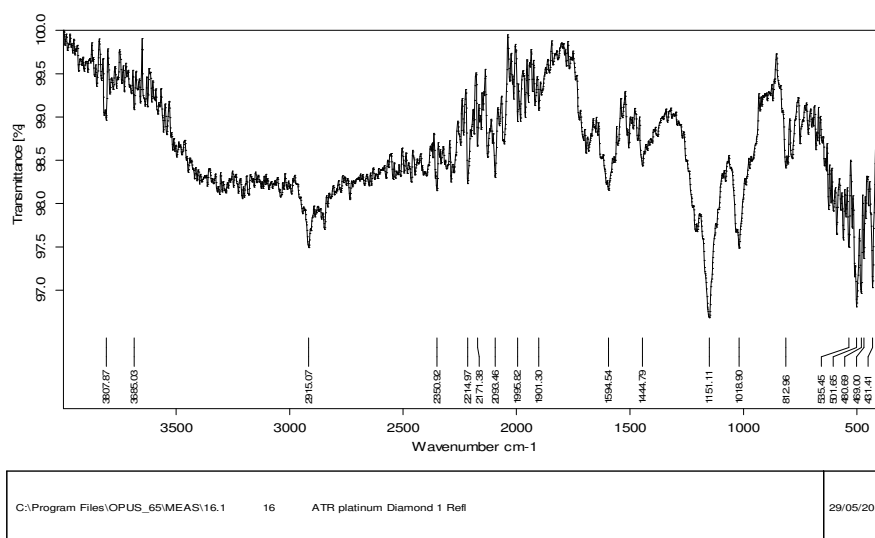


## Partie expérimentale

### 4.3.4. Etude de la fixation de Ni<sup>2+</sup> dans la solution du NiSO<sub>4</sub>:

**Tableau.4.6 :**Bandes caractéristique de la résine TD-g-Ni<sup>2+</sup> dans NiSO<sub>4</sub>

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{C-H}$	2915.07 cm <sup>-1</sup> Elongation
$\nu_{C-H}$ Aliphatique	1594.54 cm <sup>-1</sup> déformation
Aromatique	1444.79 cm <sup>-1</sup> déformation
$\nu_{C-O}$ Asymétrique	1157.11 cm <sup>-1</sup>
Symétrique	1018.90 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{O-Ni}$	501.65 cm <sup>-1</sup>



**Figure.4.5 :**Spectre IR de la résine TD-g-Ni<sup>2+</sup> dans NiSO<sub>4</sub>

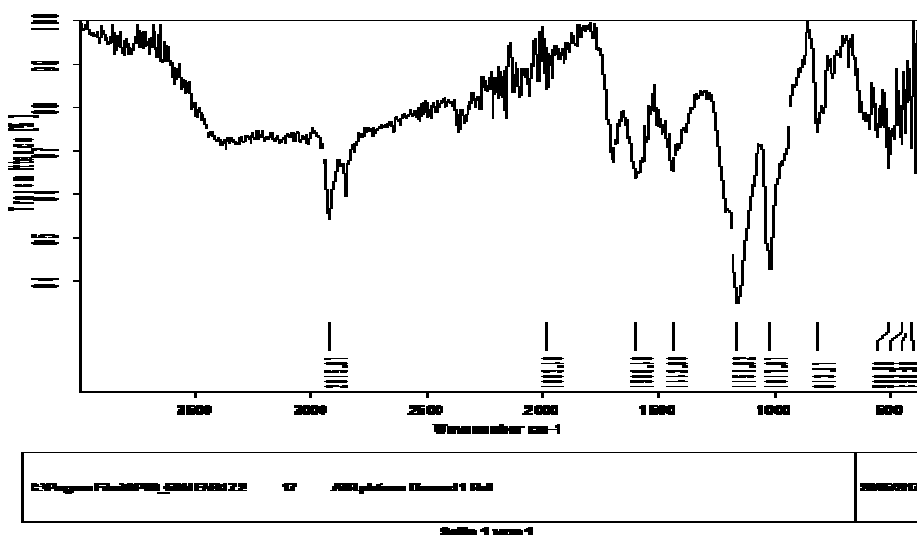
- Le spectre IR de la TD-g en présence de l'ion Ni<sup>2+</sup> présente des différences remarquables : apparition d'une bande de  $\nu_{O-H}$  3807.87cm<sup>-1</sup> et un décalage de la bande caractéristique due à la fixation du Ni par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans la TD-g ; apparition d'une nouvelle bande à 424.37cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison O-Ni interprétant la fixation.

## Partie expérimentale

### 4.3.5. Etude de la fixation de $Pb^{2+}$ dans la solution du $Pb(NO_3)_2$ :

**Tableau.4.7** :Bandes caractéristique de la résine TD-g-  $Pb^{2+}$  dans  $Pb(NO_3)_2$

Bande d'absorption	Attribution ( $cm^{-1}$ )
$\nu_{C-H}$	$2915.87\text{ cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{C-H}$ Aliphatique	$1596.40\text{ cm}^{-1}$ déformation
Aromatique	$1442.08\text{ cm}^{-1}$ déformation
$\nu_{C-O}$ Asymétrique	$1154.02\text{ cm}^{-1}$
Symétrique	$1017.97\text{ cm}^{-1}$
$\nu_{O-Pb}$	$509.50\text{ cm}^{-1}$



**Figure.4.6** :Spectre IR de la résine TD-g  $Pb^{2+}$  dans  $Pb(NO_3)_2$

- Le spectre IR de la TD-g en présence de l'ion  $Pb^{2+}$  présente des différences remarquables : un décalage et une disparition nette de la bande  $\nu_{OH}$  due à la fixation du Pb par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans la TD-g ; apparition d'une nouvelle bande à  $509.50\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O- Pb interprétant la fixation .

## Partie expérimentale

### 4.4. Etude cinétique :

La cinétique globale peut être décomposée en de 6 composantes :

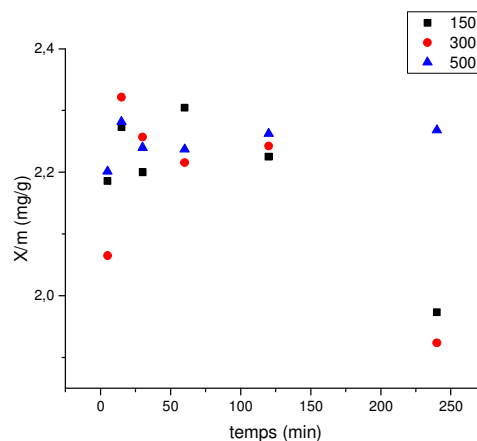
- La diffusion des ions vers la couche limitante du solide : étape rapide avec une bonne homogénéisation de la solution.
- La diffusion de la couche limitante vers la surface de l'adsorbant.
- La chimisorption des ions caractérisée par une cinétique rapide
- La réaction au niveau de la surface : réarrangement des ions sur la surface pour minimiser l'énergie potentielle et enchaîner d'autre réaction.
- La possibilité de La désorption des éléments avec une cinétique rapide.
- La diffusion des ions a l'intérieur du solide. Ce phénomène est lent.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration  $C_{eq}$  représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à filtre. les temps de contact varient de 5 à 240mn.

#### 4.4.1. Effet du temps de contact :

On mélange 0.025g de notre résine (TD-g) avec 10ml de chaque métal et on agitant pour des différents temps de 5 à 240 min. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

✓ De  $Co^{2+}$  dans la solution de  $CoSO_4$  :

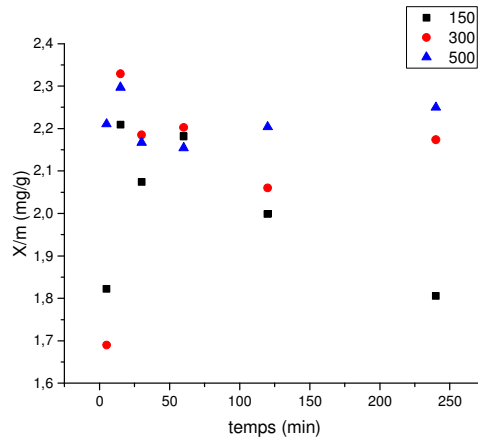


**Figure.4.7 :** Effet du temps d'agitation de  $Co^{2+}$  dans le  $CoSO_4$  par la TD-g

- À une moyenne agitation et d'un temps de contact de 15 minutes ; la suivi cinétique de  $Co^{2+}$  dans la solution de sulfate de Cobalt par la TD-g présente une allure caractérisée par un maximum de la quantité adsorbée.

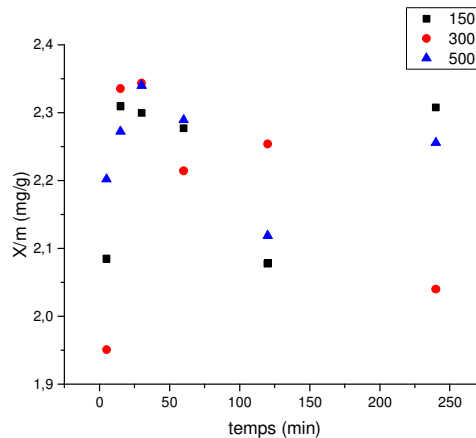
## Partie expérimentale

### ✓ $\text{Co}^{2+}$ dans la solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :



**Figure.4.8** :Effet du temps d'agitation de  $\text{Co}^{2+}$  dans le nitrate de Cobalt par la TD-g

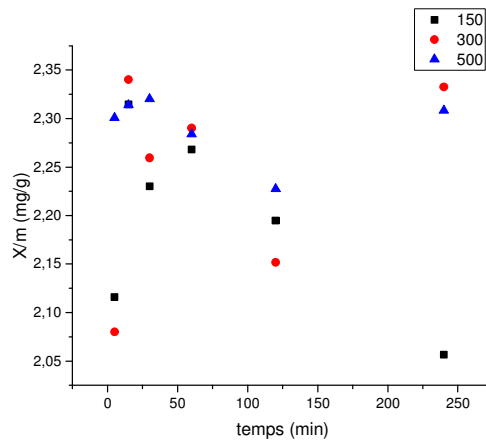
- D'après la figure précédente, la cinétique de  $\text{Co}^{2+}$  dans le Nitrate de cobalt par la TD-g, à été réalisée par trois différentes agitations (faible, moyenne et forte), durant cette étude nous remarquons que le  $\text{Co}^{2+}$  a atteint le maximum par une moyenne agitation à un temps de contact de 15 minutes.
- ✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ :



**Figure.4.9** :Effet du temps d'agitation de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le sulfate de Nickel par la TD-g

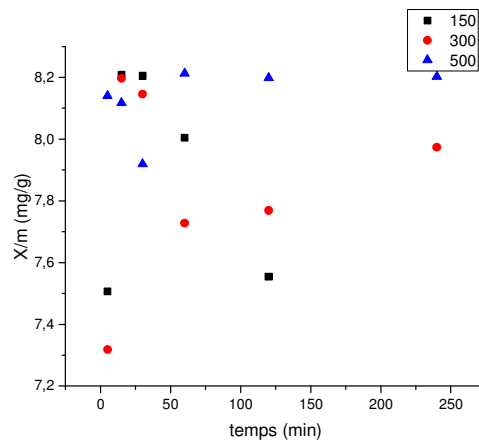
- Selon la figure.4.9 la cinétique d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  se réalise à une moyenne agitation et à un temps de contact de 15 min.
- ✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ :

## Partie expérimentale



**Figure.4.10** :Effet du temps d'agitation de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le nitrate de Nickel par la TD-g

- la cinétique nous donne une forte quantité adsorbée à une agitation moyenne et un temps de contact de 15 min
- ✓  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  :



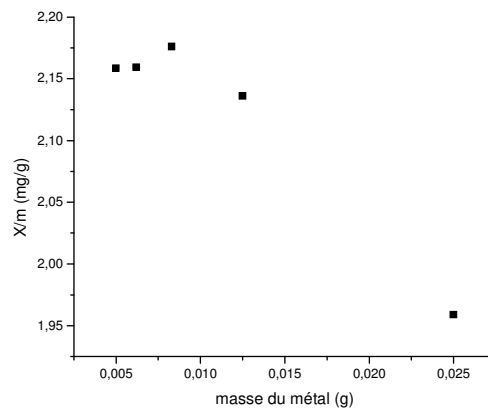
**Figure.4.11** :Effet du temps d'agitation de  $\text{Pb}^{2+}$  dans le nitrate de Plomb par la TD-g

## Partie expérimentale

- Comme le montre la figure 4.11, la cinétique de sorption de  $Pb^{2+}$  par la TD-g est caractérisée par une forte sorption du Plomb pour les premiers temps de contact (60 min) Plomb-matériau sorbant qui s'atténue pour atteindre finalement un état d'équilibre de 8,21 mg/g.

### 4.4.2. Effet de la concentration du métal:

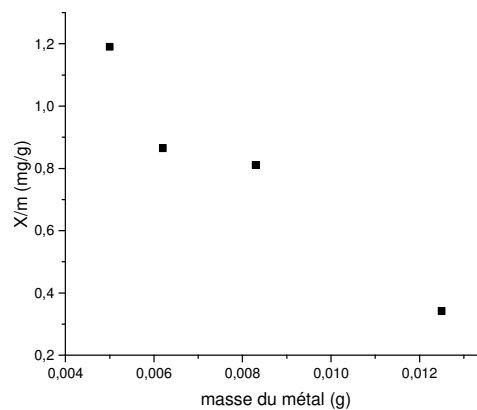
- ✓  $Co^{2+}$  dans la solution de  $CoSO_4$  :



**Figure.4.12** : Effet de la concentration sur la rétention du  $Co^{2+}$  dans  $CoSO_4$  par la TD-g

- On constate dans la figure ci-dessus une augmentation de la quantité adsorbée qui atteint un maximum de 2,17 mg/g et une concentration de 0,0083 g/l. Or les masses élevées sont défavorables pour l'élimination des micropolluants.

- ✓  $Co^{2+}$  dans la solution de  $Co(NO_3)_2$  :

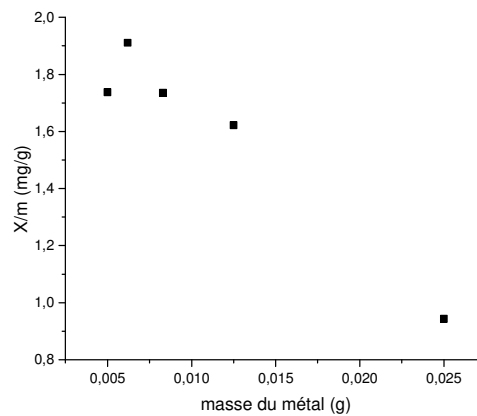


## Partie expérimentale

**Figure .4.13:**Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  par la TD-g

- La figure précédente nous montre une augmentation de la quantité adsorbée qui atteint un maximum de 1.19 mg/get elle est inversement proportionnelle à la concentration.

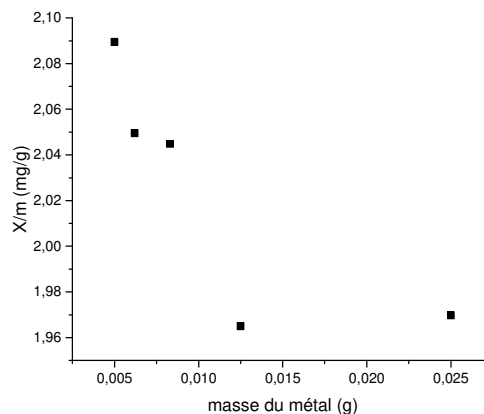
✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  :



**Figure.4.14 :**Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  par la TD-g

- L'allure précédente nous montre que la concentration la plus efficace est 0.0062g/l(1.91mg/g) afin d'éliminer le maximum du nickel.

✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ :

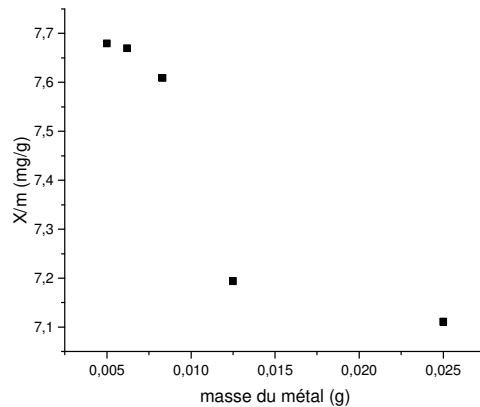


**Figure.4.15 :**Effet de la concentration sur la rétention du  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiSO}_4$  par la TD-g

## Partie expérimentale

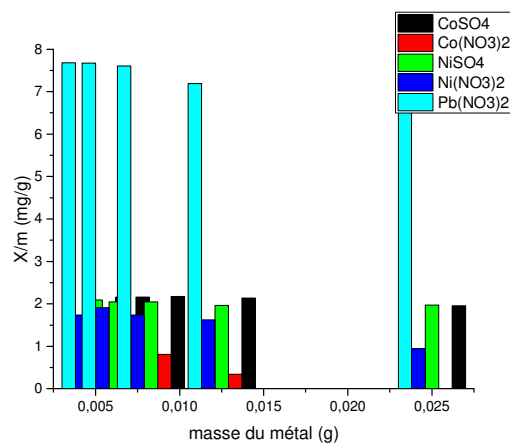
- La figure 4.15 atteint à l'équilibre à une quantité adsorbée maximale de 2.08mg/g et un rendement de 89% donc les masses moins élevées sont favorables pour l'élimination de ce métal dans sa solution.

✓ **Pb<sup>2+</sup> dans la solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**



**Figure.4.16 :** Effet de la concentration sur la rétention du Pb<sup>2+</sup> dans Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> par la TD-g

- On constate dans la courbe ci-dessus deux quantités adsorbées qui atteignent le maximum (7.67mg/g-7.66mg/g) mais on prend par considération la quantité adsorbée la plus élevée qui est celle attribuée à la plus faible concentration (0.005g/l).



**Figure.4.17 :** Effets de la concentration du métal pour les métaux choisis (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) par la poly (TD-g)

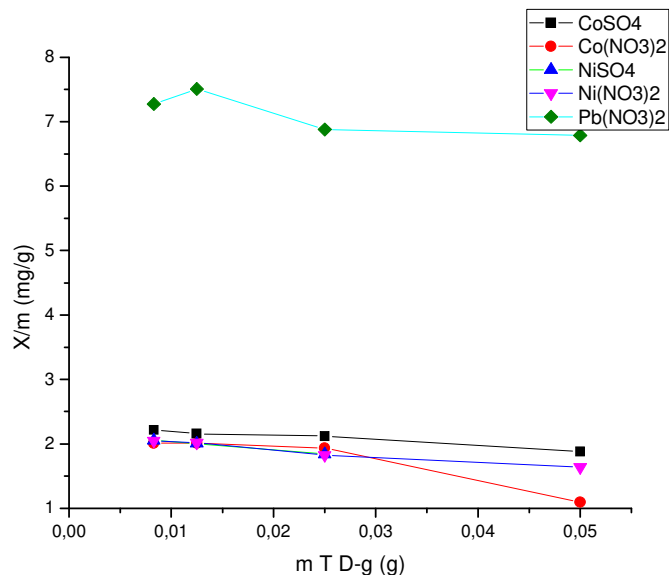


## Partie expérimentale

- Dans la figure ci-dessus on a assemblée tous les figure de l'effet de la concentration du métal pour voir la différence entre eux donc on a conclu que le  $Pb^{2+}$  contient les quantités adsorbée les plus élevée.
- ❖ L'influence de la concentration en métal sur la cinétique de sorption par la poly ( TD-g) est montré sur la figure on remarque que la quantité des métaux fixé à l'équilibre augmente avec la diminution de la concentration initial en métal utilisé (2,176 mg/g(  $C_0 = 8.3\text{mg/l}$ ) 2,13597 mg/g(  $C_0 = 12.5\text{mg/l}$ ) pour le Co dans  $\text{CoSO}_4$  ; 0,8109 mg/g(  $C_0 = 8.3\text{mg/l}$ )0,3418mg/g(  $C_0=12.5\text{mg/l}$ ) pour le Co dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ; (2,176 mg/g(  $C_0 = 8.3\text{mg/l}$ ) 2,13597 mg/g (  $C_0= 12.5\text{mg/l}$ ) pour le Ni dans  $\text{NiSO}_4$  ; 1,73497mg/g( $C_0= 8.3\text{mg/l}$ ) 1,62227mg/g (  $C_0=12.5\text{mg/l}$ ) pour le Ni dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ; (2,176 mg/g( $C_0=8.3\text{mg/l}$ ) 7,19398mg/g( $C_0 = 12.5\text{mg/l}$ ) pour le Pb dans  $\text{PbSO}_4$  ; 7,60921mg/g (  $C_0 = 8.3\text{mg/l}$ ) les sites sont créés au coursde l'adsorption.

### 4.4.3. Effets de la masse de la résine TD-g de :

- ✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$  ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  :



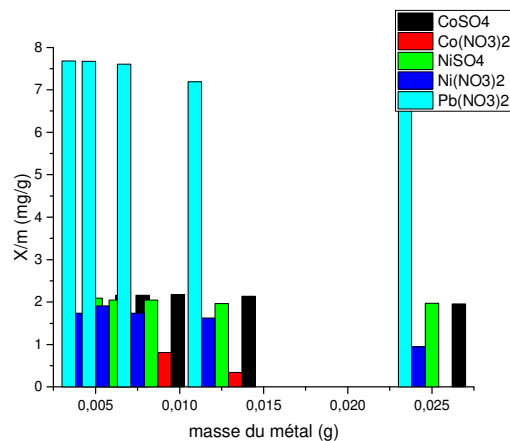
**Figure.4.18** : Effets de la masse de résine pour les métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( TD-g)

## Partie expérimentale

- La courbe de la figure précédente nous montre qu'on n'a pas une grande variété entre les quantités adsorbées des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  mais on a des quantités adsorbées très élevées par rapport à l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .
- ❖ En général on peut dire d'après les courbes obtenues et représentées sur la figure 4.18, on remarque que la quantité des métaux étudiés fixés à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de notre sorbant comme le montre la figure ci-dessus.

### 4.4.4. Effets du pH de:

- ✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



**Figure.4.19** : Effet du pH des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( TD-g)

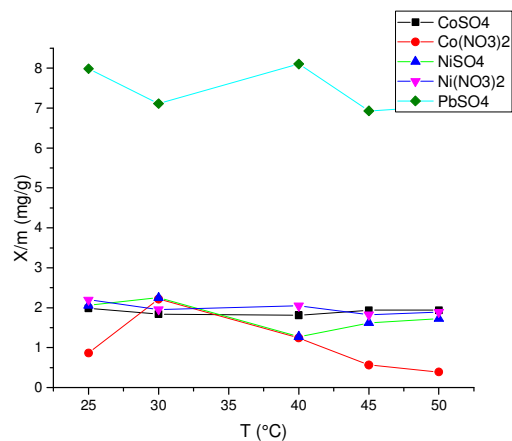
- On constate d'après l'allure ci-dessus que le  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  atteint le maximum des quantités adsorbées; Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus entier d'adsorption et en particulier sur la capacité d'adsorption, influençant non seulement la charge extérieure de l'adsorbant, le degré d'ionisation du matériel actuel dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels sur les emplacements actifs de l'adsorbant; on se qui concerne le pH initial des solutions des métaux étudiés la capacité d'adsorption n'est que très

## Partie expérimentale

faiblement influencé par l'augmentation du pH dans le domaine de 1 à 5.5 les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure 4.19.

### 4.4.5. Effets de la température de :

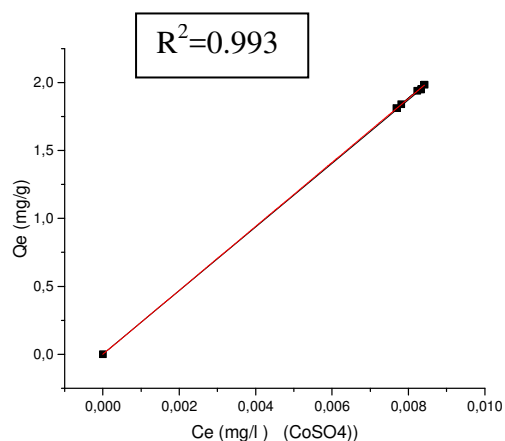
- ✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



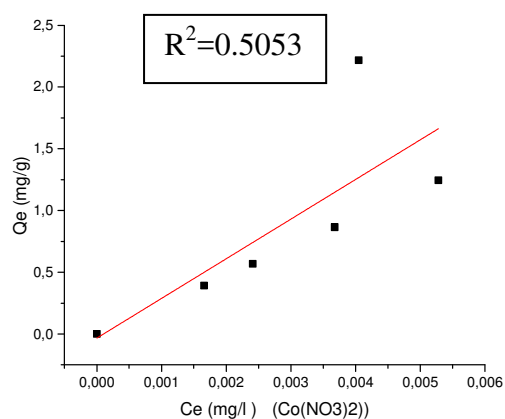
**Figure.4.20** : Effet de température des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly (TD-g)

- Comme la montre la figure.4.20.on peut dire que plus la température augmente plus on a le minimum de la quantité adsorbé. Cela est due peut être a la partition constante entre la solution et le substrat c.-à-d. les sites sont créés au cours de l'adsorption et une température élevée défavorise ce phénomène en général.
- ❖ En étudiant l'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'équilibre, en déterminant en premier lieu l'isotherme de sorption obtenue dans des conditions bien déterminées

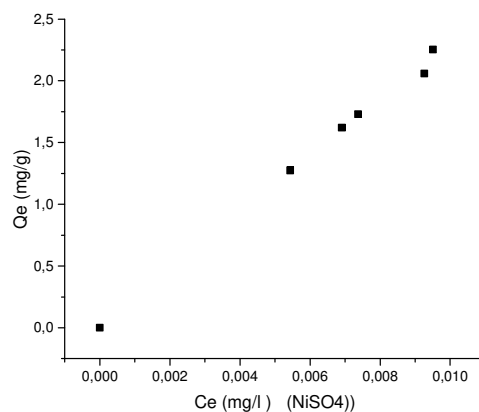
## Partie expérimentale



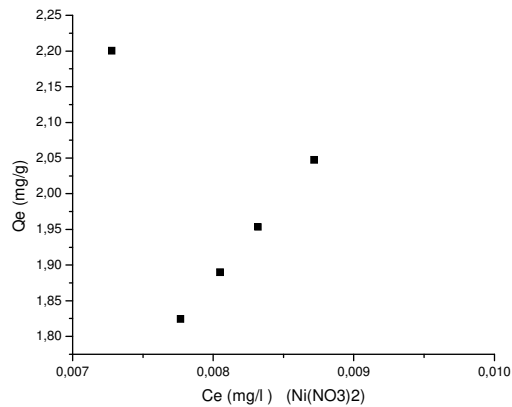
**Figure.4.21** : Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoSO}_4$  par la poly (TD-g)



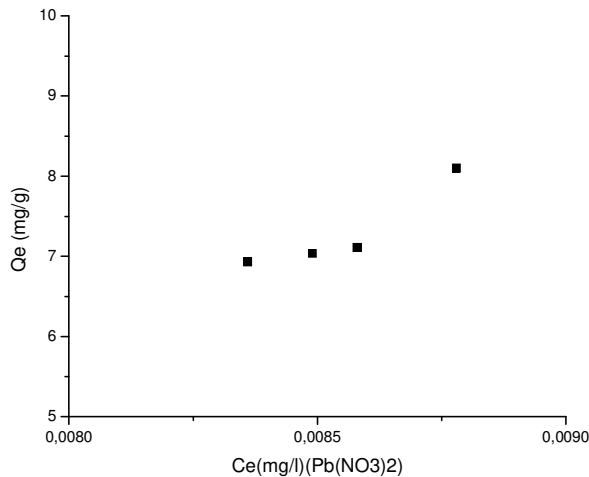
**Figure.4.22** : Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (TD-g)



**Figure.4.23** : Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiSO}_4$  par la poly (TD-g)



**Figure.4.24** : Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (TD-g)



**Figure.4.24** : Isotherme de sorption de  $\text{Pb}^{2+}$  dans  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (TD-g)

- ❖ Selon la classification des isomères, cette classe est nommée S (Sigmoïde). Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses<sup>4</sup> :
- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

<sup>4</sup>Güven. N, "Smectites", Rev. Mineral. , 19, 497559 (1988).

## Partie expérimentale

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

### 5-Synthèse et caractérisation de la résine To-F :

#### 5.1. Mode opératoire :

Sous la hotte , dans un ballon tricol , équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermocouple nous introduisons 1mol de notre réactif après protection de la fonction amine , on ajoute le formaldéhyde 36% (prolabo) en présence de catalyseur acide ; la température est réglée à 80°C on laisse le mélange à reflux avec agitation pendant 3heures. Jusqu'à obtention de deux phases, le produit final est filtré, lavé est enfin recristallisé ; Le polymère est séché à l'air libre broyé et tamisé enfin nous obtiendrons une poudre brun rouge ; la mesure de la température par le banc kofler à donnée ( $T_f = 261^\circ\text{C}$ ).

Nous avons purifiées le produit de synthèse par utilisation du solvant (dichloro-méthane), ce dernier a été choisi après le test de solubilité qui est mentionné au tableau suivant.

**Tableau 5.1 :** Test de solubilité pour le polymère To-F

Solvant	Ethanol	méthanol	Acétone	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	THF	DMSO	Chloroforme
Solubilités	Insoluble	insoluble	insoluble	soluble	Insoluble	Partiellement soluble	Partiellement soluble

#### 5.2. Taux de gonflements :

La mesure du taux de gonflement se fait par pesée de la résine hydratée, soit  $P_G$  le poids de la résine hydratée(g) ; après séchage, on obtient le poids de la résine gonflée, soit  $P_S$  le poids de la résine sèche (g).

Le taux de gonflement est calculé en utilisant l'équation suivante :

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

## Partie expérimentale

$$T = \frac{12.81 - 7.4}{7.4}$$

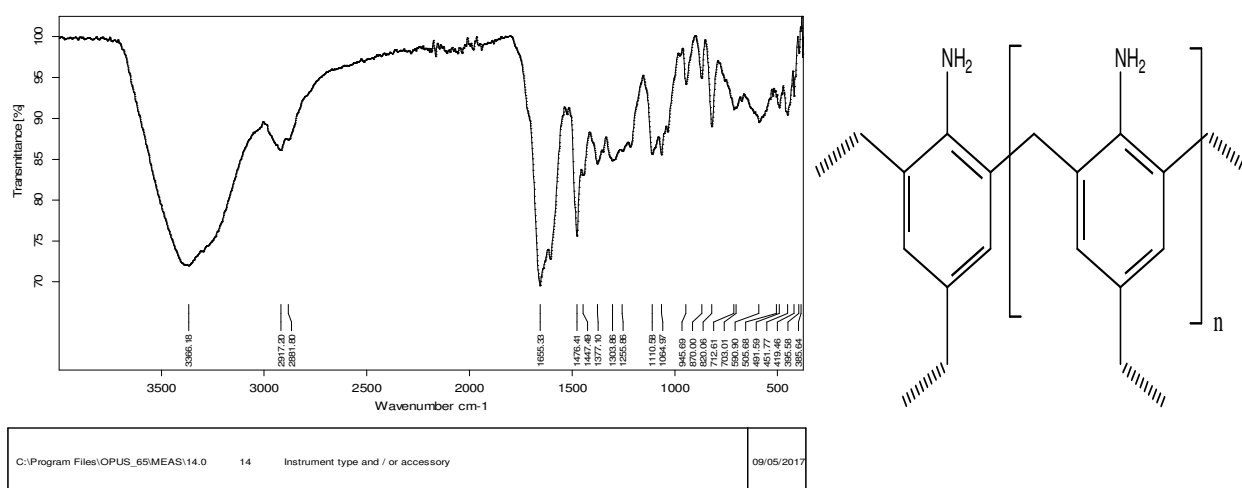
$T=73.5\%$

### 5.3. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre utilisé dans la figure.5.2 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la To-F, et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau.5.2** : Bandes caractéristiques de la résine To-F en IR

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{N-H}$	3366.18 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aliphatique Aromatique	2917.20 cm <sup>-1</sup> 2881.80 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C=C}$	1655.33 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aromatique Cyclique	1476.41 cm <sup>-1</sup> 1377.10 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-O}$	1110.58 cm <sup>-1</sup> 1064.97 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$	600-900 cm <sup>-1</sup>



**Figure.5.1** : Spectre IR de la résine To-F

## Partie expérimentale

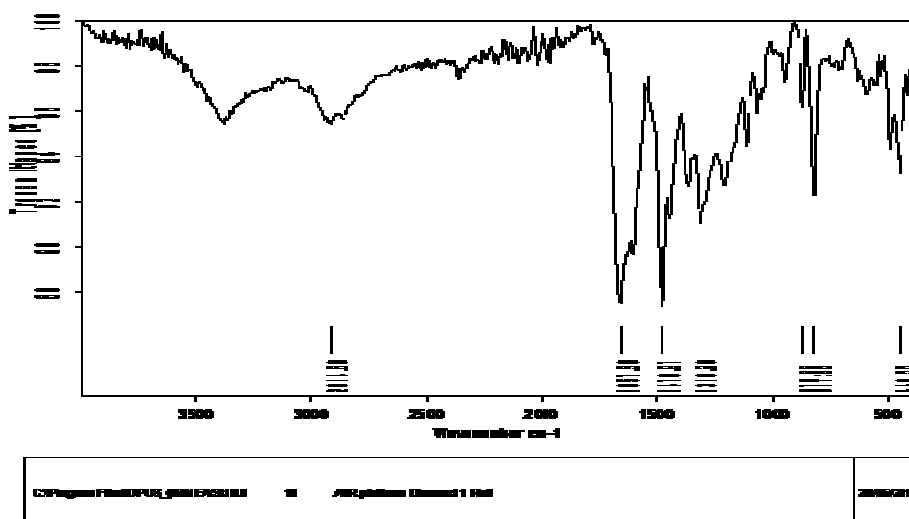
- Les bandes à différentes intensités dans la région 658 à 940  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des élongations de la liaison  $\text{=C-H}$  dans les aromatiques monosubstitués et para-di substitués
- Les bandes à 1169, 1218, et 1363  $\text{cm}^{-1}$  observés dans les spectres sont attribuées à des bandes d'élongation de la liaison N-C des amines
- Les bandes dans la région 1446 à 1614  $\text{cm}^{-1}$  aux liaisons C=C des aromatiques conjugués
- La large bande à 3415  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une élongation symétrique de la liaison N-H des amines
- La moyenne bande à 1720  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à une déformation de la liaison N-H

### 5.2.1. Etude de la fixation de $\text{Ni}^{2+}$ dans la solution du $\text{NiSO}_4$ :

**Tableau.5.3** :Bandes caractéristique de la résine To-F- $\text{Ni}^{2+}$  dans  $\text{NiSO}_4$

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{C-H}}$	2914.66 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C=C}}$	1657.36 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	1476.97 $\text{cm}^{-1}$ déformation
Cyclique	1316.26 $\text{cm}^{-1}$ déformation
$\nu_{\text{C-H}}$	817.98 $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{N-Ni}}$	448.56 $\text{cm}^{-1}$





**Figure.5.2 :** Spectre IR de la résine To-F-Ni<sup>2+</sup> dans NiSO<sub>4</sub>

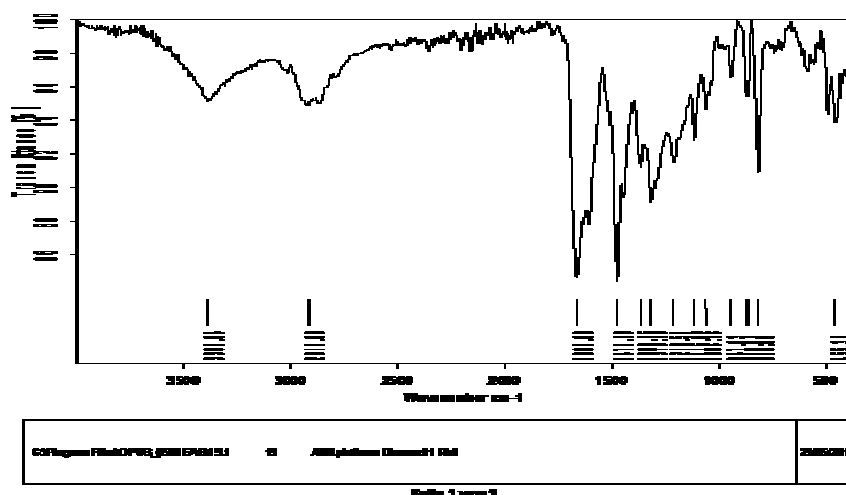
- Le spectre IR de To-F en présence de l'ion Ni<sup>2+</sup> présente des différences remarquables : disparition de l'intensité de la bande  $\nu_{N-H}$  dans son intervalle ; due à la présence de fixation du Ni<sup>2+</sup> par le doublet d'azote du groupement amine existant dans le To-F et l'apparition d'une nouvelle bande à 448.56cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison N-métal (N-Ni).

### 5.2.2. Etude de la fixation de Ni<sup>2+</sup> dans la solution du Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

**Tableau.5.3 :** Bandes caractéristique de la résine To-F- Ni<sup>2+</sup> dans Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{N-H}$	3387.64 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$	2923.32 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C=C}$	1661.69 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aromatique	1477.16 cm <sup>-1</sup> déformation
Cyclique	1316.40 cm <sup>-1</sup> déformation
$\nu_{=C-H}$	818.50 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{N-Ni}$	455.34 cm <sup>-1</sup>

## Partie expérimentale



**Figure.5.3:** Spectre IR de la résine To-F-Ni<sup>2+</sup> dans Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

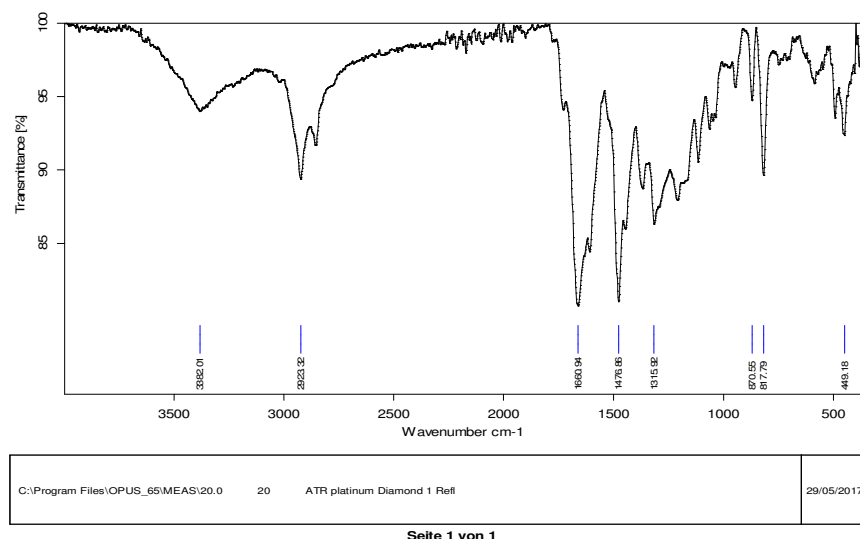
- Le spectre IR To-F en présence de l'ion Ni<sup>2+</sup> présente des différences remarquables : Retrissement de l'intensité de la bande  $\nu_{N-H}$  dans son intervalle de [3366.18 cm<sup>-1</sup> à 3387.64 cm<sup>-1</sup>] à cause de la libération des protons H<sup>+</sup> d'amine d'où une création d'une nouvelle liaison N-métal(N-Ni), l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique à 455.34 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison N-Ni due à la grande capacité de fixation de To-F.

### 5.2.3. Etude de la fixation de Co<sup>2+</sup> dans la solution du CoSO<sub>4</sub>:

**Tableau.5.4 :** Bandes caractéristique de la résine To-F-Co<sup>2+</sup> dans CoSO<sub>4</sub>

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{C-H}$	2923.32 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C=C}$	1660.94 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aromatique Cyclique	1476.86 cm <sup>-1</sup> 1315.92 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{=C-H}$	817.79 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{N-Co}$	449.18 cm <sup>-1</sup>

## Partie expérimentale



**Figure.5.4 :** Spectre IR de la résine To-F-  $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{CoSO}_4$

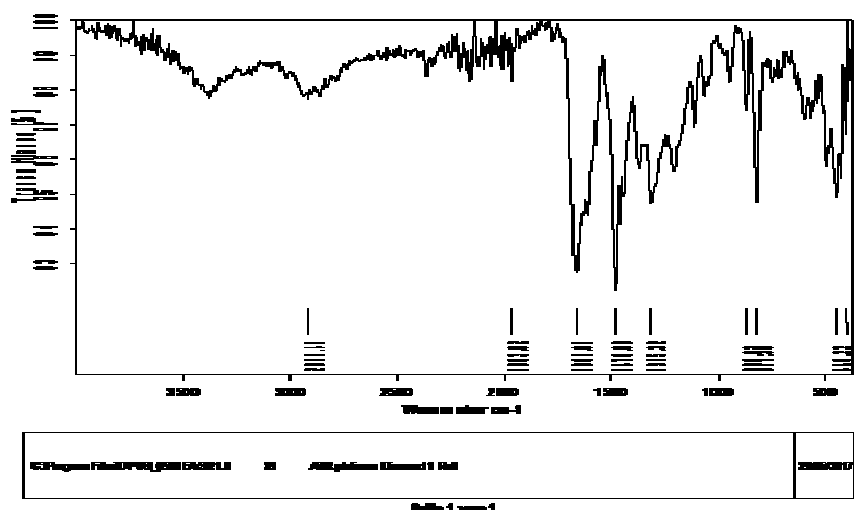
- Le spectre IR de To-F en présence de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  présente des différences remarquables : Diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  dans l'intervalle de  $[3366.18 \text{ cm}^{-1}$  à  $3382.01 \text{ cm}^{-1}]$  à cause de la libération des protons  $\text{H}^+$  d'amine d'où une création d'une nouvelle liaison N-métal, l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique à  $449.18 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-Co due à la grande capacité de fixation de To-F.

### 5.2.4. Etude de la fixation de $\text{Co}^{2+}$ dans la solution du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :

**Tableau.5.5 :** Bandes caractéristique de la résine To-F- $\text{Co}^{2+}$  dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Bande d'absorption	Attribution ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{C-H}}$	$2914.47 \text{ cm}^{-1}$ Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	$1664.97 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	$1476.89 \text{ cm}^{-1}$ déformation
Cyclique	$1315.32 \text{ cm}^{-1}$ déformation
$\nu_{=\text{C-H}}$	$817.35 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{N-Co}}$	$448.22 \text{ cm}^{-1}$

## Partie expérimentale



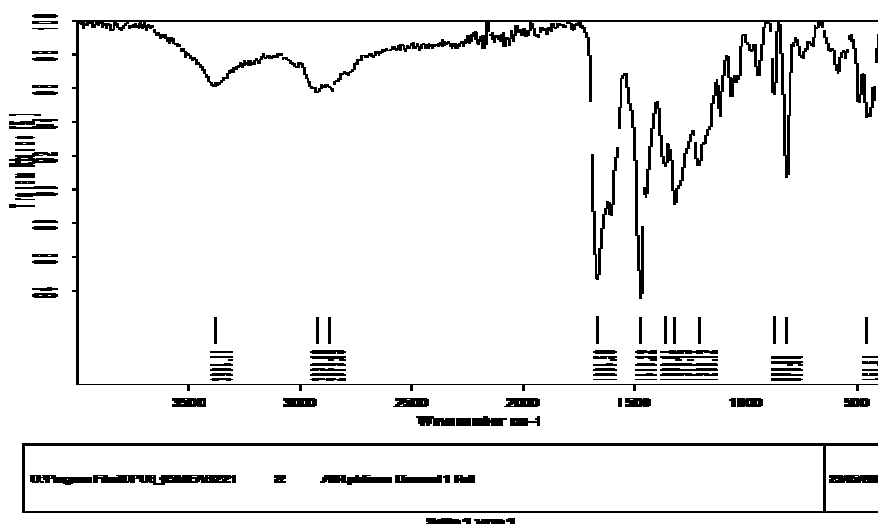
**Figure.5.5** : SpectreIR de la résine To-F-Co<sup>2+</sup> dans Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- Le spectre IR de To-F en présence de l'ion Co<sup>2+</sup> présente des différences remarquables : disparition de l'intensité de la bande  $\nu_{N-H}$  ; et aussi retrisement de l'intensité de la bande  $\nu_{C-H}$  où la diminution du pic due à la présence de fixation du Ni par le doublet d'azote du groupement amine existant dans le To-F et l'apparition d'un nouveau pic à 448.22cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison N-métal.

### 5.2.5. Etude de la fixation de Pb<sup>2+</sup> dans la solution du Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

**Tableau.5.6** :Bandes caractéristique de la résine To-F-Pb<sup>2+</sup> dans Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Bande d'absorption	Attribution (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{N-H}$	3384.11 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aliphatique Aromatique	2926.86 cm <sup>-1</sup> Elongation 2873.95 cm <sup>-1</sup> Elongation
$\nu_{C=C}$	1664.56 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{C-H}$ Aromatique Cyclique	1476.22 cm <sup>-1</sup> déformation 1316.45 cm <sup>-1</sup> déformation
$\nu_{C-H}$	818.69 cm <sup>-1</sup>
$\nu_{N-Pb}$	457 cm <sup>-1</sup>



**Figure.5.6** : Spectre IR de la résine To-F-  $\text{Pb}^{2+}$  dans  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

- Le spectre IR de To-F en présence de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  présente des différences remarquables : diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{N-H}}$  ; dans l'intervalle de  $[3366.18 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 3384.11 \text{ cm}^{-1}]$  à cause de la libération des protons  $\text{H}^+$  d'amine d'où une création d'une nouvelle liaison N- métal, l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique à  $457 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-Pb due à la grande capacité de fixation de To-F.

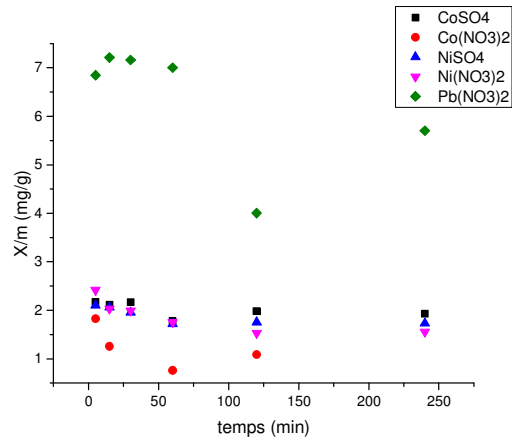
### 6-Etude cinétique :

#### 6.1. Effet du temps de contact et d'agitation :

On mélange 0.025g de notre résine (To-F) avec 10ml de chaque métal et on agite pour des différents temps de 5 à 240 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant et la figure.6.1.

- ✓ De :  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

## Partie expérimentale

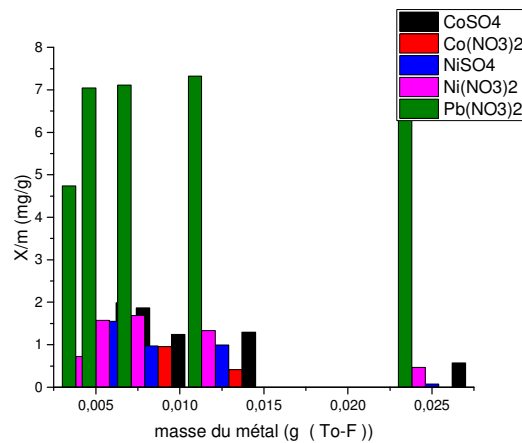


**Figure.6.1** : Effet du temps d'agitation des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( To-F).

- Dans la courbe de la figure précédente on remarque que l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  atteint une quantité adsorbée plus élevée que les autres cations, et une légère élévation de  $X/m$  est observé

### 6.2-Effet de la concentration du métal de :

- ✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



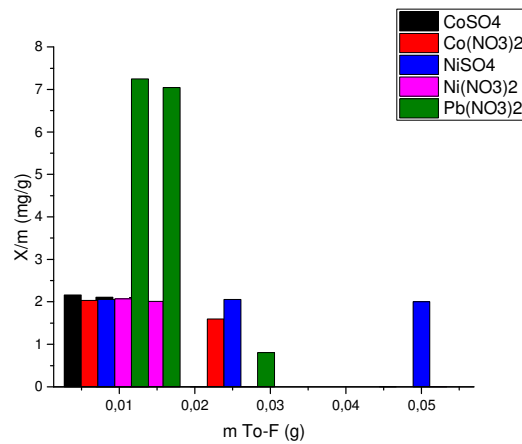
**Figure.6.2** : Effet de la concentration des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( To-F)

- D'après la courbe de la figure précédente on remarque que la concentration choisie ( $10^{-4}\text{M}$ ) est incluse dans le domaine de notre étude.

## Partie expérimentale

### 6.3. Effet de la masse de la résine To-F de :

- ✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

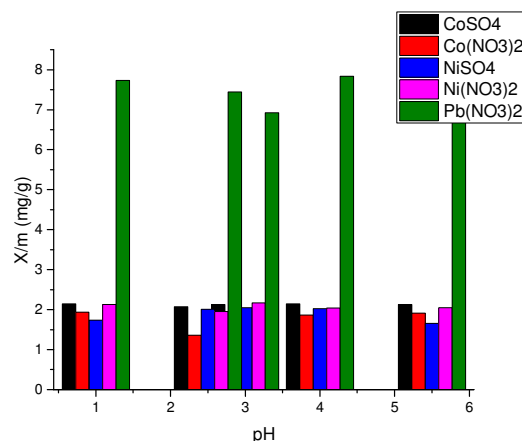


**Figure.6.3 :** Effet de la masse de la résine To-F des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ )

- On remarque d'après la courbe de la figure précédente que notre résine To-F a adsorbé une quantité maximale de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  par rapport aux autres cations ( $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ). Mais l'élimination de ces derniers a été légèrement plus élevée que par l'utilisation de poly (TD-g).

### 6.4. Effet du pH de:

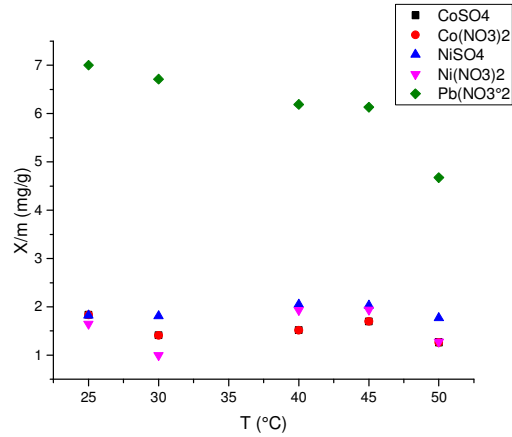
- ✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



**Figure.6.4 :** Effet du pH des métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly (To-F)

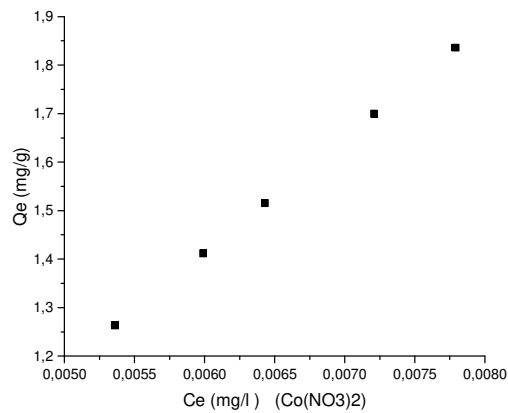
➤ Le milieu le plus favorable pour l'élimination est le milieu moyennement acide.

### 6.5. Effet de la température de :



**Figure.6.14 :** Effet du Température des métauxchoisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly( To-F)

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  :

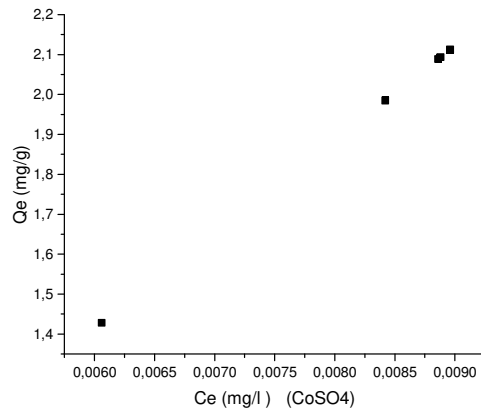


**Figure.6.5 :** Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (To-F)

✓  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$  :

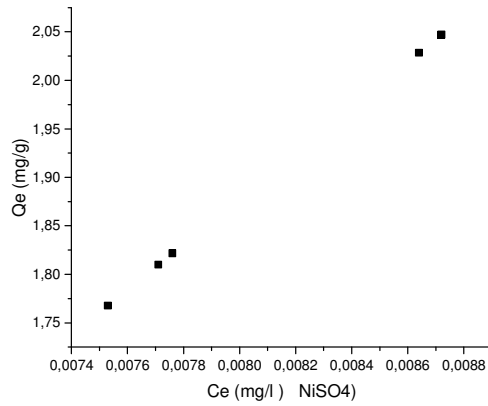


## Partie expérimentale



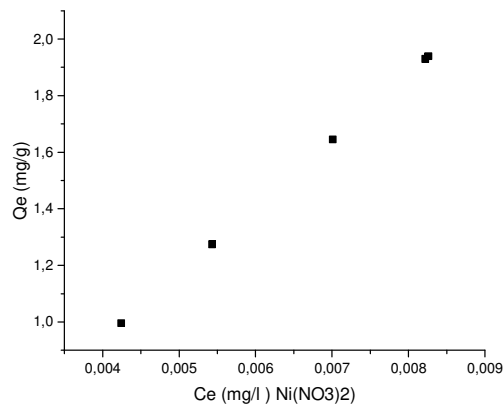
**Figure.6.6** :Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$  par la poly (To-F)

✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  :



**Figure.6.7** :Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  par la poly (To-F)

✓  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  :

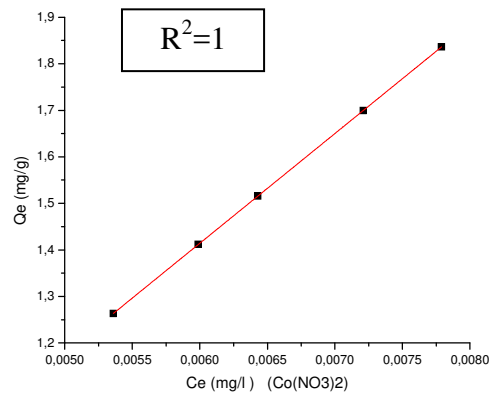


**Figure.6.8 :** Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (To-F)

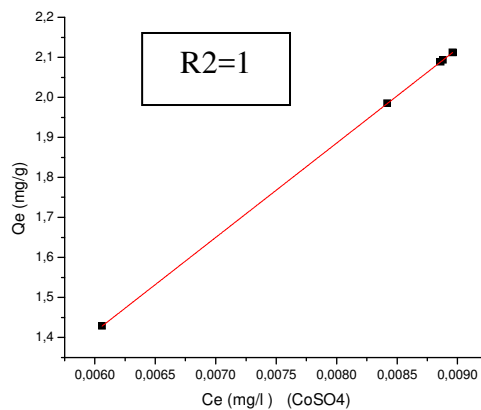
- La linéarité est bien remarquable ; l'isotherme est de type C (voir partie revue bibliographique)

### 6.5.1. Equilibre de sorption des métaux :

Avant d'étudier l'influence des divers paramètres expérimentaux sur l'équilibre de sorption de métal par la poly( To-F), on a déterminé en premier l'isotherme de sorption obtenue dans des conditions bien déterminées comme le montre les figures ci-dessous; L'isotherme obtenue est semblable aux types trouvées.

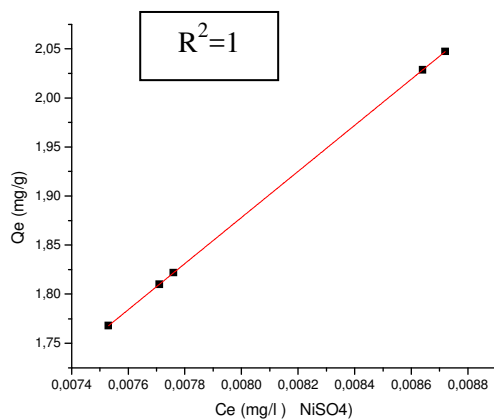


**Figure.6.9 :** Isotherme de sorption du  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  par le poly (To-F)

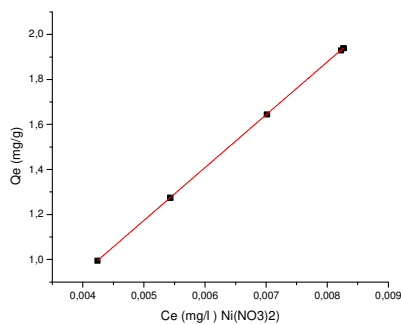


**Figure.6.10 :** Isotherme de sorption de  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution de  $\text{CoSO}_4$  par la poly (To-F)

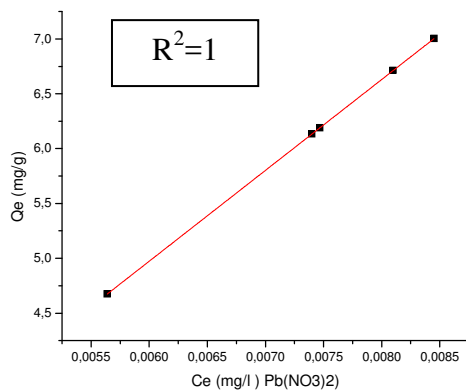
## Partie expérimentale



**Figure.6.11** :Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{NiSO}_4$  par la poly (To-F)



**Figure.6.12** :Isotherme de sorption de  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (To-F)



**Figure.6.13** :Isotherme de sorption de  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  par la poly (To-F)

## Conclusion générale

---

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons à la dépollution de l'eau de quelques métaux choisis ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et le  $\text{Pb}^{2+}$ ) par des résines naturelle et synthétiques qui possèdent des groupements fonctionnels responsable à la fixation de nos polluants.

Les résultats obtenus confirment que nos adsorbants ont des capacités de la rétention des micropolluants avec des taux d'adsorption variable dépendants du métal considéré.

Concernant la synthèse et la caractérisation de nos supports ; nous avons synthétisée des polymères linéaire et tridimensionnel talque (T-D-g et To-F) sur lesquels nous avons accomplis des réactions de polycondensation en milieu acide ; ces derniers ont été caractérisé par une méthode spectroscopique IR.

Les spectres IR de l'écorce de pin et les liaisons (O-Pb, O-Ni et O-Co) présentent des différences remarquables de la diminution de l'intensité de la bande  $\nu_{O-H}$  à cause de la libération des protons  $\text{H}^+$  des phénols d'où une création d'une nouvelle liaison O-métal due à la grande capacité de fixation de notre écorce.

La rétention de nos cations métalliques a été affirmée par la présence et le décalage des bandes  $\nu_{OH}$  vers les basses fréquences et aussi l'apparition des nouvelles bandes d'absorption correspond à des liaisons métalliques (O-Pb ; O-Ni et O-Co).

L'influence sur l'adsorption de différents paramètres telque l'effet de masse, l'effet de temps de contact, l'effet du pH et de la température.

Les paramètres ont été optimisés pour l'obtention d'une meilleure adsorption.

Pour l'écorce du pin la rétention est favorisée par un temps de contact de  $t = 120$  min et une agitation de 150 tr/min pour le  $\text{CoSO}_4$  et  $\text{NiSO}_4$  ; alors que pour Co dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  nécessite une forte agitation, mais le Ni dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et le Pb dans le  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nécessite un temps de contact élevé et une forte agitation.

Pour l'effet de masse sur la fixation on remarque que pour le Co dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , Co dans  $\text{CoSO}_4$ , Ni dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et le Pb dans  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  la masse ne varie pas entre eux (12.5mg) ; par contre pour le  $\text{NiSO}_4$  la masse a été élevée (50mg) ; pour l'effet de la concentration initial on remarque des rendements sont très élevées pour la concentration choisie auparavant

Le pH du milieu n'a pas une influence notable sur le taux d'adsorption.

## Conclusion générale

---

Pour les isothermes on constate que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale ; l'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface et donc une formation de monocouche à capacité maximal de rétention du plomb par ce matériau est d'environ 7.2 mg/g.

En général : la température à un effet majeur sur le processus de rétention, or cette augmentation favorise la diffusion des molécules d'ions a travers les pores interne et la couche externe.

On a conclu dans notre étude paramétrique que l'ion de plomb à des rendements plus élevée que les autres ions étudiées ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ).

Le spectre IR de la poly(T-D-g) et les liaisons (O-Pb, O-Ni et O-Co) présente des différences remarquables : un décalage et une disparition nette de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  due à la fixation du métal par le doublet d'oxygène du groupement hydroxyle existant dans la T-D-g ; apparition d'un nouveau pic correspondant à la liaison O- métal interprétant la fixation . Les bandes caractéristiques de la fonction hydroxyle -OH de la résine poly(T-D-g) décalée vers des basses fréquences indiquant la présence de nouvelles liaisons.

La cinétique de rétention des métaux ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la résine poly(T-D-g) montre que le Co dans le  $\text{CoSO}_4$ , Co dans  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , Ni dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et le Ni dans  $\text{NiSO}_4$  est favorisé par un temps de contact de 15 min et une moyenne agitation alors que le Pb dans le  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nécessite une forte agitation avec un temps de contact de 60 min.

Pour l'effet de la concentration sur la rétention par la résine poly(T-G-g) on déduit que pour pouvoir réaliser ces expériences nous pouvons travailler dans le domaine de la concentration de  $10^{-4}$  pour les trois métaux choisis.

d'après les courbes obtenues et représentées pour l'effet de masse sur la rétention des trois métaux ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la résine poly(T-D-g) on remarque que la quantité des métaux étudiés fixé à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse de notre sorbant.

On se qui concerne le pH initial des solutions des métaux étudiés par la résine poly(T-D-g) la capacité d'adsorption n'est que très faiblement influencée par l'augmentation du pH dans le domaine de 1 à 5.5.

## Conclusion générale

---

Pour l'effet de la température ; on remarque que plus cette dernière augmente plus on a le minimum de la quantité adsorbée. Cela est dû peut-être à l'apparition constante entre la solution et le substrat c.-à-d. les sites sont créés au cours de l'adsorption et une température élevée défavorise ce phénomène en général.

Concernant les isothermes appliquées sur les métaux ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la poly(T-D-g) cette classe est de type S qui indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbé.

Les spectres IR de la résine poly (To-F) indiquent que :

- Les bandes à différentes intensités dans la région 658 à 940  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des elongations de la liaison  $\text{C-H}$  dans les aromatiques monosubstitués et para-di substitués
- Les bandes à 1169, 1218, et 1363  $\text{cm}^{-1}$  observées dans les spectres sont attribuées à des bandes d'elongation de la liaison N-C des amines
- Les bandes dans la région 1446 à 1614  $\text{cm}^{-1}$  aux liaisons  $\text{C=C}$  des aromatiques conjugués
- La large bande à 3415  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une elongation symétrique de la liaison N-H des amines
- La moyenne bande à 1720  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à une déformation de la liaison N-H

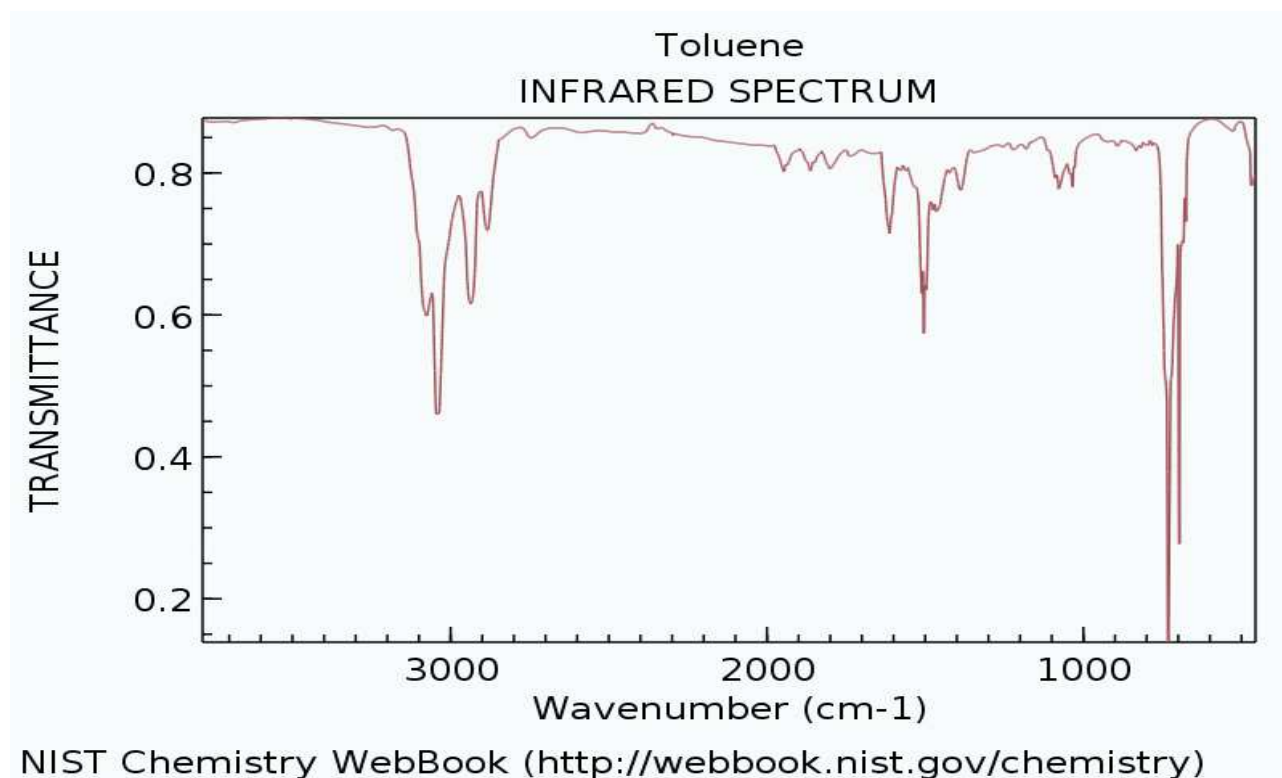
Le spectre IR de la poly (To-F) et les liaisons (O-Pb, O-Ni et O-Co) présentent des propriétés de fixation, leurs différents changements observés dans les groupements caractéristiques amine existant dans le To-F. Les isothermes observés étaient de type C ; idem pour les autres paramètres choisis que le T-D-g les variations étaient moins remarquables or la présence de la fonction amine a augmenté légèrement la quantité adsorbée.

## Annexes

### Les normes des rejets d'effluents en Algérie<sup>1</sup> :

Métal	Al	Cd	Cr III	Cr IV	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg/l	5	0.2	3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

### Spectre IR théorique de monomère Toluène :

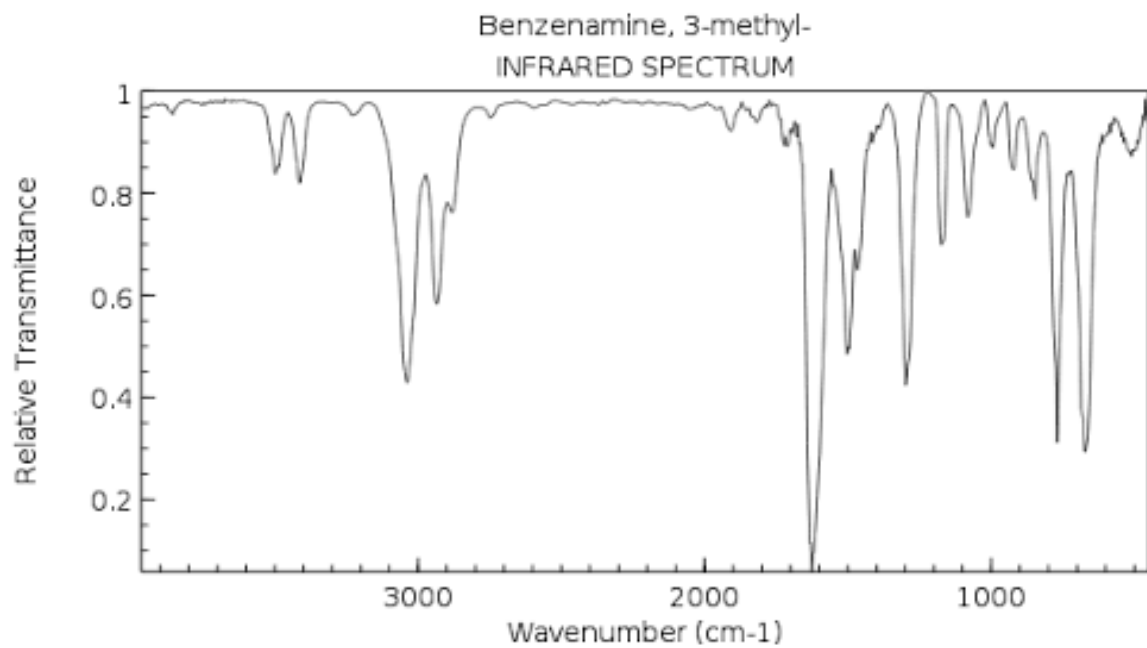


<sup>1</sup> Décret exécutif N° 93-160 réglementant les rejets effluents liquide industriels Du 10 juillet 1993.

## Annexes

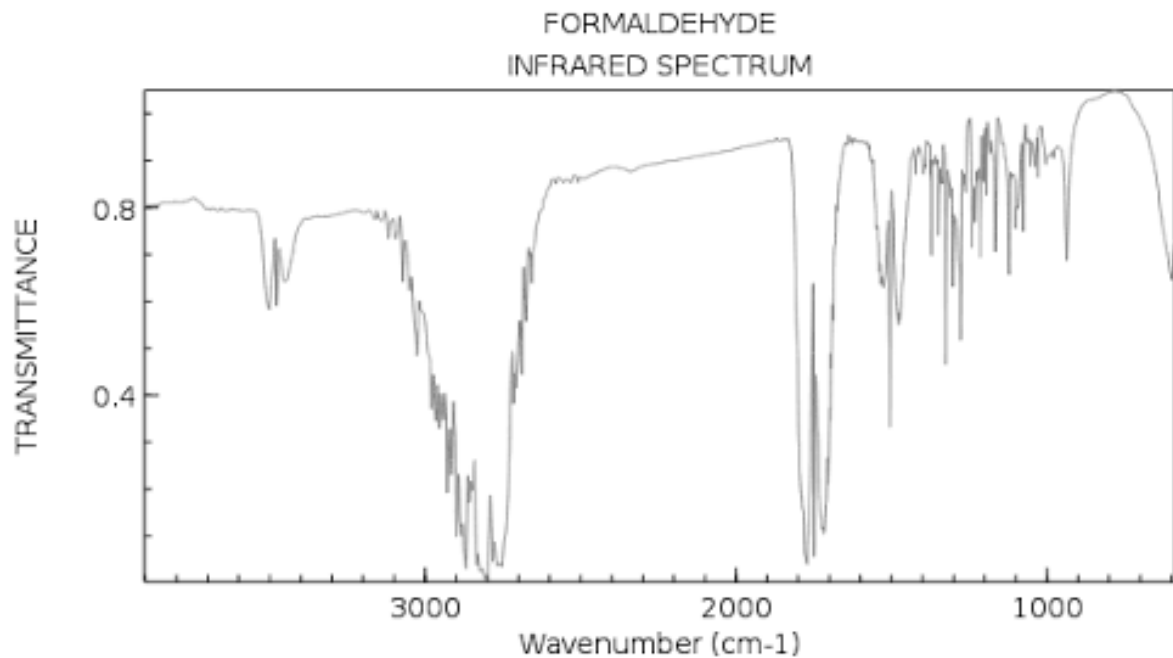
---

### Spectre IR théorique de monomère Toluidine :



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

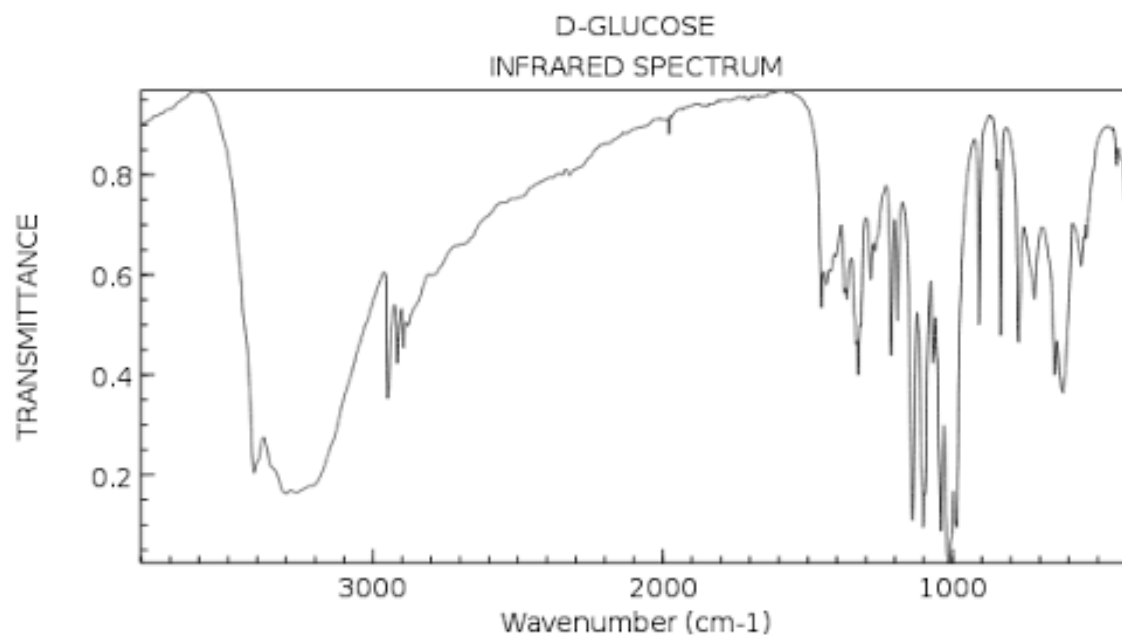
### Spectre IR théorique de monomère formaldéhyde :



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



**Spectre IR théorique de monomère D-Glucose :**



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

## Résumé

Le présent travail touche le problème de la pollution hydrique issu des micropolluants plusieurs études ont été menées pour éliminer ces derniers, parmi elles suggérant l'utilisation des composés synthétisés et naturel on faisant une étude comparative. La synthèse de ces dernières se fait par réaction de polycondensation en milieu acide Caractérisées par différentes méthodes spectroscopiques. Nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination des métaux lourds ( $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) sur les résines synthétisées To-F (Toluidine-Formaldéhyde), T-Dg (Toluène-D-glucose) et naturelle l'écorce du pin avec la variation des différents paramètres physico-chimiques tels que le temps d'agitation, la concentration d'adsorbat, la masse de la résine, le pH initial et la température pour tirer les meilleures conditions de rétention.

**Les mots clés :** pollution hydrique, élimination, micropolluants, écorce du pin , résines synthétiques.

## Abstract

This work addresses the problem of water pollution from micropollutants, Several studies have been carried out to eliminate these, among them suggesting the use of the synthesized and natural compounds and carrying out for a comparative study. Synthesis compound is carried out by reaction of polycondensation in an acid medium characterized by different spectroscopic methods. We are interested in the study of the retention of heavy metals ( $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) on the synthesized resins To-F (Toluidine-Formaldehyde), T-Dg (Toluene-D glucose), and natural (pine bark) with the variation of the various physicochemical parameters such as agitation time, Adsorbate concentration, mass resin, initial pH and temperature to draw the best conditions of elimination.

**Key words:** Water pollution, elimination, micropollutants, pine bark, synthetic resins.

## ملخص

هذا العمل يمس مشكلة تلوث المياه الناتجة عن الملوثات الدقيقة، وقد أجريت عدة دراسات للقضاء عليها، من بينها اقتراح استخدام المواد الطبيعية وتصنيع مركبات مشابهة، و إعدادها عن طريق تفاعل التكتيف في وسط حمضي و توصيفها بواسطة مختلف الطرق الطيفية، ونحن مهتمون في هذه الدراسة على القضاء على المعادن الملوثة للماء (الرصاص، الكوبالت، النيكل) بواسطة الراتنج (TO-f) (T-Dg) والمادة الطبيعية (لحاء الصنوبر) و تم في هذه الدراسة تغيير عدة معلمات فيزيائية مختلفة مثل وقت التحريك- تركيز المكثف، وزن الراتنج، درجة الحموضة ودرجة الحرارة و ذلك للحصول على أفضل شروط الاحتفاظ .  
الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، والقضاء، الملوثات المجهرية، لحاء الصنوبر، والراتنج الاصطناعية.