

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

MEMOIRE
pour obtenir le diplôme de
MAGISTER

Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement

Thème

***ETUDE DE LA FIXATION DU Ni^{2+} ET
 Cr^{3+} PAR LA RESINE ACIDE
PARA-AMINOBENZOIQUE-FORMOL.***

Présenté par :

CHADLI El hadj

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

MEMOIRE
pour obtenir le diplôme de
MAGISTER

Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement

Thème

**ETUDE DE LA FIXATION DU Ni^{2+} ET
 Cr^{3+} PAR LA RESINE ACIDE
PARA-AMINOBENZOIQUE-FORMOL.**

Présenté par :
CHADLI El hadj

Sous la direction de Mr : M.CHAIB
Soutenu publiquement devant le jury :

Président : Mr. A.Dellal Maître de conférences à l'Université Ibn khaldoun

Examineurs :

Mr : L.Belarbi Chargé de cours à l'Université Sidi bel abbes
Mr : B.Khatemi Chargé de cours à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret
Mr : R.Meghabar Professeur à l'Université d'Oran

Rapporteur :

Mr : m.Chaib Maître de conférences à l'Université Ibn khaldoun

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie des matériaux pour l'environnement de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret . Sous la direction de Monsieur M.CHAÏB.

J'exprime ma reconnaissance à l'égard de Monsieur M.Chaïb maître de conférence à la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret pour ses conseils, ses encouragements, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie Monsieur A.DELLAL professeur à l'université IBN KHALDOUN de Tiaret, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

*Je remercie Monsieur B. Khatemi chargé de cours à l'université IBN KHALDOUN de Tiaret , Monsieur R.Meghabar professeur à l'université d'Oran Es-Senia et Monsieur L.Belarbi chargé de cours à l'université **DL** à Sidi Bel Abbes d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

Je ne saurais oublier dans ce remerciement A.Yahaoui, O.Soualmi, A.Safer, M.Kadraoui, Melle Baya, ainsi que les membres du laboratoire de chimie des matériaux pour l'environnement et ceux du laboratoire du tronc commun.

Mes remerciements vont également à M.M et G.M et à tous qui ont participé de près ou de loin.

Résumé :

Le présent travail touche le problème de la pollution hydrique issu des métaux lourds toxiques tel que le chrome et le nickel. Plusieurs études ont été menées pour éliminer ces polluants, parmi elles l'utilisation des résines de dérivées phénoliques et cela, par adsorption chimique.

L'exploitation des résultats nous a permis d'évaluer l'aptitude des résines phénoliques et leurs dérivées à complexer ces polluants d'ou leur élimination. L'étude pH-métrique a révélé la forte dépendance entre le taux d'élimination et le pH du milieu.

En conclusion, la résine semble avoir une affinité bien meilleure pour le Cr^{3+} que pour le Ni^{2+} .

Mots clés :

Résines phénoliques, polycondensation, adsorption chimique, métaux lourds.

Abstract :

This work touches the problem of hydrous pollution resulting from heavy metals such as chromium and nickel. Many studies were undertaken to eliminate these pollutants among them the use of the derivatives phenolic resins.

L'analyse of the results enabled us to evaluate the aptitude of the phenolic resins and their derivative to complex this pollutants from their elimination.

The pH metric study revealed the strong dependence between the rate of elimination and the pH of the medium.

In conclusion, the resin seem to have a much better affinity for Cr^{3+} than for Ni^{2+}

Key words

Phenolic resins, polycondensation, heavy metals, chemical adsorption.

liste des abréviations

PABA : Acide para aminobenzoïque

η_{sp} : Viscosité spécifique

η_{red} : Viscosité réduite

η_{intr} : Viscosité intrinsèque

C_x : Concentration restante à l'équilibre

C_0 : Concentration initiale

Q_e : Quantité à l'équilibre

Q_{max} : Quantité maximale adsorbée

C_e : *Concentration à l'équilibre*

R^2 : constante de linéarité

liste des figures

Figure.1 : Voie de synthèse du résol.....	30
Figure.2 : Réseau réticulé des résines phénoliques	31
Figure.3 : Voie de synthèse du novolaque	32
Figure.4 : Processus de durcissement du novolaque	32
Figure V.A1 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.....	47
Figure V.A.2 : Représentation de la fonction $1/\eta_{red} = f(C^{1/2})$	48
FigureV.A.3 : Spectre RMN 1H de la résine.....	49
Figure V.A.4 : Spectre RMN 1H de la résine+D ₂ O.....	50
FigureV.A.5 : Spectre RMN ^{13}C de la résine.....	51
FigureV.A.6 : Spectre IR de la résine PABA-Formol	52
FigureV.A.7 : Thermogramme de la résine PABA-Formol	53
FigureV.A.8 : variation du PH de la résine en fonction du volume de NaOH	54
FigureV.A.9 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V)$	55
FigureV.B.1 : Cinétique d'adsorption du Ni ²⁺ par la résine.....	59
Figure .V.B.2 : Phénomène d'adsorption.....	60
Figure.V.B.3 :Spectre IR de la résine associée à Ni ²⁺	61
Figure.V.B.4 : Représentation de l'équation de Langmuir(Ni ²⁺).....	63
Figure.V.B.5 : Représentation de l'équation de Freundlich(Ni ²⁺).....	64
figure.V.B.6 : Cinétique d'adsorption du Cr ⁺³ par la résine.....	66
Figure.V.B.7 : Spectre IR de la résine PABA-formol associée à l'ion Cr ³⁺	67
Figure.V.B.8 : Représentation de l'équation de Langmuir (Cr ³⁺).....	68
figure.V.B.9 : Représentation de l'équation de Freundlich (Cr ³⁺)	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.1. :Rayons atomiques de quelques métaux.....	12
Tableau.2. : Normes de quelques métaux	13
Tableau.3. :Minerais et alliage du nickel.....	14
Tableau.4. :Propriétés physico-chimiques du nickel.....	14
Tableau.5. : Propriétés physico-chimiques du chrome.....	16
Tableau.6. : Variation du rapport molaire du formol/phénol des résines	
Phénoliques 33	
Tableau.V.A.1. :Valeur de la viscosité réduite en fonction	
De la concentration 46	
Tableau.V.A.2. :Déplacement chimique des protons.....	49
Tableau.V.A.3. : Déplacement chimique des carbones.....	50
Tableau.V.A.4. :Bandes caractéristiques de la résine en IR.....	51
Tableau.V.B.1. :Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du nickel sur la résine	59
Tableau.V.B.2. :Effet de la concentration initiale Sur l'adsorption du Ni ²⁺	63
Tableau.V.B.3. : Valeurs des paramètres exprimant l'influence du pH sur L 'adsorption de Ni ²⁺	65
Tableau.V.B.4. : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption.. du chrome sur la résine	66
Tableau.V.B.5. : Effet de la concentration initiale Sur l'adsorption du Cr ³⁺	68
Tableau.V.B.6. : Valeurs des paramètres exprimant l'influence du pH sur..... L 'adsorption de Cr ³⁺	70
.....	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface du globe. Elle constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à 1370 millions de kilomètres cubes ; on évalue de 500.000 à 1 million de kilomètres cubes le volume d'eau douce réparti entre les fleuves, les lacs et les eaux souterraines ; les glaces des calottes polaires représentent un volume de 25 millions de kilomètres cubes, également d'eau douce. Enfin, il y a 50.000 kilomètres cubes d'eau dans l'atmosphère sous forme de vapeur et nuages. L'évaporation annuelle est estimée à 500.000 kilomètres cubes et les précipitations sur les continents à 120.000 kilomètres cubes par ans.

C'est le constituant majeur de la matière vivante. Il entre en moyen en 80% dans sa composition.

L'abondance apparente de l'eau dans le monde a donnée l'impression dans le passé qu'elle était une source inépuisable, l'homme a été amené tout naturellement à la gaspiller ce qui a provoqué un déficit local et régional. Ceci est une conséquence de l'augmentation des besoins dus au développement économique et à l'explosion démographique de certains pays. On doit donc gérer rationnellement l'eau et la considérer dorénavant comme une ressource économique au même titre que les minerais.

En Algérie la pollution des eaux a approché des niveaux dangereux dans les années 70 sous l'effet du déversement d'importants volumes d'eaux usées non traitées dans les cours d'eau, les lacs et les zones côtières par l'industrie et les centres urbains en expansion.

Dans le nord algérien où se regroupent les industries lourdes, la plupart des stations d'épuration ne fonctionnent pas assez bien¹, et de surcroît le problème le plus grave reste la contamination des eaux souterraines qui résulte non seulement du fait que les usines évacuent des eaux non traitées et entassent leurs déchets sans précautions particulières, mais aussi de l'abus des produits chimiques utilisés dans l'agriculture.

Généralement les eaux souterraines sont considérées comme la meilleure source d'eau potable, leur contamination menace souvent l'approvisionnement en eau.

La potabilité constitue la caractéristique essentielle des eaux de distribution urbaine, ce qui exige de l'eau brute de départ de tous ce qui peut constituer un risque pour la santé du

¹ ALEEM A.A., 1972. Some new records of algae from Mediterranean distribution. Med. Bot. Sverige,18 : 275-288

consommateur. Il faut procéder à une double élimination, d'abord les matières en suspension ensuite les agents pathogènes (bactéries, parasites, virus).

Une autre pollution, plus dangereuse et moins visible que celle occasionnée par les matières en suspension, est due aux métaux lourds ; c'est la micropollution qui a pour origine majeure le rejets d'effluents industriels contaminés par ces micropolluants tels que (Hg, Pb, As, Ni, etc....) dans le milieu naturel².

L'objectif de ce travail est de synthétiser une résine à l'échelle du laboratoire capable de fixer les micropolluants notamment le nickel et le chrome.

Ce travail se compose de deux parties distinctes.

-Une partie bibliographique retracent exhaustivement la pollution en générale, les techniques de dépollution en particulier par les résines.

- Une partie expérimentale comprend la synthèse de la résine, sa caractérisation ainsi que l'étude de la fixation du nickel et du chrome.
- Les résultats obtenus et interprétés seront consignés dans la conclusion générale.

² Le Roch, 1991.

CHAPITRE I

EAU ET POLLUTION

Aperçu sur l'eau :

Elément majeur en monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. A l'heure actuelle l'utilisation globale de l'eau, en incluant les usages domestiques, industrielles et agricoles représente le chiffre impressionnant de 250mètre cubes par ans et par individu. Et encore les pertes sont énormes de 100m³ pour les pays en voie de développement à 1500m³ pour les états unis. Il est donc certain que le besoin en eau de l'humanité ne cessera de croître. Ceci implique la nécessité de protéger l'eau, il faut traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limité les rejets (polluants) dans le milieu naturel³.

La protection de l'environnement en général et particulier ment l'eau est devenue un enjeu politique majeur.

Depuis longtemps les scientifiques, les ingénieurs et les responsables lutent pour limiter les agressions de l'homme contre la nature. Aujourd'hui les politiciens décident d'agir ensemble pour éloigner les menaces dans notre dans notre planète. Tous les pays sont concernés (les pauvres qui manquent d'eau, les pays développés qui la polluent).L'eau va devenir l'enjeu du siècle à venir.

L'eau et l'homme**L'eau dans l'organisme humain :**

Représente 50% chez l'obèse, 75%chez le nourrisson et de 60% chez un adulte de corpulence moyenne du poids du corps. Toute cette eau n'est pas répartie au hasard dans l'organisme, on la trouve à 2/3 à l'intérieur des cellules qui constituent l'ensemble de nos tissus et nos organes (l'eau intracellulaires) le reste représente l'eau extracellulaire, une partie de cette dernière circule dans nos vaisseaux sanguins (l'eau plasmique qui égale à 4% du poids du corps)⁴.

Bilan hydrique :

Comme tout bilan, il faut distinguer entrées et sortie, au sujets sains ayant une alimentation

³Jerom Monod ; Mémento technique de l'eau ; Ed de la cinquantaine T1 .51996°.

⁴Ss zumdahl,,D,C .Chemestry Health and company ;

normal, chaque jour :

Entrées = 1300 à 1500ml = boissons réglables

Sorties = 700 à 900 ml = urine réglable

Caractéristique naturelle :

Dans la nature, l'eau un milieu vivant qui renferme bien d'autres éléments que les deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène⁵. L'eau se charge des éléments présents dans le milieu quelle traverse (sel minéral pris au contact des roches, matières organiques, micro-organiques de l'écosystème

- Des matière dissoutes provenant des terrains traversés (Cu, Mg, K, sulfate...)
- Des particules d'argiles en suspension qui forment une « éponge » absorbante d'où la possibilité d'attirer des bactéries et autres.
- Des bactéries qui prolifèrent dans le milieu aquatique
- Des matière organiques provenant du cycle de la composition des végétaux et animaux. ainsi une eau souterraine peut contenir des particules filamenteuses, elle peut aussi présenter une odeur ou un goût désagréable.

Pour l'eau superficielle et sous l'effet du soleil, de l'oxygène ou de chaleur une prolifération bactérienne peut se développer

L'eau peut subir une perturbation sur ces caractéristiques par :

- Les eaux acides très peu minéralisées qui entraînent la corrosion des installations de distribution d'eau par voie conséquence détruisent la qualité de l'eau
- Le calcaire qui entartre les circuits d'eau chaude.
- Les rejets industriels

Qualité de l'eau et santé humaine :

- Le traitement de l'eau potable vise deux objectifs, qui sont d'une part la protection de la santé humaine même en consommation régulière durant toute le vie et l'autre part la pris en compte de certaines aspects sensoriels, comme par exemple le goût et l'odeur les critères d'une eau propre à la consommation portent sur :
- La qualité biologique : l'eau ne doit contenir ni parasites ni virus, ni bactéries pathogènes.

- La qualité chimique : les substances chimiques autres que les sels minéraux font l'objets de normes très sévères, ces substances toxiques sont recherchés à l'état de traces.
- La qualité physique et gustative (les paramètre organoleptiques l'eau doit être limpide claire aéré et ne présente ni saveur ni odeur indésirable. Précisant, cependant qu'une eau qui ne satisfait pleinement à ces critères ne présente pas forcément de risques pour la santé.
- Les substances indésirables : leur présence est tolérée tant qu'elle reste inférieure à un certain seuil (le fluor et les nitrates par exemple).
- Les eaux adoucies ou déminéralisées : les eaux traitées par un adoucisseur doivent contenir une teneur minimale en calcium ou en magnésium (dureté), de même en carbonate ou en bicarbonate (alcalinité)⁵

Maladies d'origine hydrique :

Comme toutes les maladies contagieuses la transmission des maladies d'origine hydrique dépend de trois facteurs l'agent, l'environnement et l'individu.

Ces maladies peuvent être de nature bactérienne comme certaines maladies diarrhéique, entériques (choléra), la fièvre paratyphoïde, la dysenterie bacillaire soit de nature parasitaire telle que, la fièvre jaune , le paludisme, l'hépatite B l'hépatite C⁶

D'autres maladies sont dues à la qualité chimique de l'eau à l'excès ou à l'insuffisance de certains produits chimiques.

- la carie dentaire (insuffisance du fluor)
- la fluorose (excès de fluor)
- le saturnisme (excès de plomb)
- le goitre (manque d'iode)
- (OMS 1976°
- Enfin l'eau souffre d'un problème grave crée par l'être humain menaçant ainsi le monde végétal et le monde animal c'est la pollution.

⁵Normes anti-polluants manuelle sur l'environnement ; ED vierge ; (1996).⁶Bontoux (1993)

I-Pollution hydrique :

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique ou biologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie du milieu aquatique et limite l'utilisation de l'eau en changeant sa qualité, l'aspect esthétique et son utilisation à des fins humaines. L'agent polluant peut être d'origine physique, chimique ou biologique, et provoque une nuisance ou une contamination.

I-1. Type de pollution

On distingue plusieurs types de pollution, qui peuvent avoir une origine domestique, agricole ou industrielle.

I-1-1. Pollution physique

Altère la transparence de l'eau (présence de matière en suspension) , agir sur sa température (pollution thermique) ou sa radioactivité⁷

I-1-2. Pollution micro biologique

Introduit dans l'eau des micro-organismes, dont certains sont des germes pathogènes (virus, bactéries).

Les eaux d'égouts contiennent une multitude d'organismes vivant apportés par les excréments d'origine humaine ou animale.

La nature de la population bactérienne est très variée et il n'est pas possible d'en faire ici, un inventaire complet.

Notons toutefois la présence importante de Staphylocoques, Streptocoques, Salmonelles ; Escherichiacoli, Klebsiellascloaca, Shigeles et autres.

Le rôle de ces bactéries comme témoin de pollution est connu depuis longtemps et différents rapports ont été établi entre la contamination des eaux, la présence des bactéries et les maladies déclarées chez les individus présents dans le voisinage immédiat de la zone de rejets.

Il est vrai que c'est dans l'appareil digestif que naissent les premières réactions et le développement des parasitoses digestifs dont on distingue deux grandes familles principales, les Protozoaires et les Métazoaires

Il existe par ailleurs de nombreuses autres bactéries comme celles responsables d'abécès (Flavobacterium, Chromobacterium serattia.) et également une autre catégorie de bactéries constituée par les mycobactéries responsable de tuberculose⁸.

I-1-3. Pollution organique

Provenant des eaux usées domestiques et des industries agroalimentaire, provoque une surconsommation d'oxygène (nécessaire à leurs dégradations) et peuvent entraîner la mort de la vie aquatique. Elles peuvent également provoquer l'apparition ou la mise en solution de produits non désirables (métaux, ammoniac, sulfures).

I-1-4. Pollution chimique

Est due à des substances indésirables et dangereuses à la fois tel que (nitrates, phosphates, métaux et autres micro polluants), qui provoquent de profond déséquilibre chimique (acidité, salinité).

I-2. Définition et origine des polluants

La problématique des substances présentes dans l'eau peut être abordée de plusieurs façons, qui donne chacune lieu à une classification différente. Ainsi, nous pouvons les identifier suivant qu'elles sont : inerte ou actives, solide ou dissoutes et minérales ou organiques

Une autre méthode serait de les déterminer en fonction de la forme sous laquelle elle se trouve, ce qui revient grossièrement à les classer suivant leur dimension.

I-2-1. Matières en suspension (MES)

Les « MES » sont des particules visibles à l'œil nu qui contribuent à la turbidité de l'eau. Elles sont maintenues en suspension par l'action de la turbulence et une fraction seulement est décantable lorsque l'eau devient calme. Des tests normalisés permettent de déterminer la fraction décantée.

Les MES proviennent des rejets urbains ainsi que de phénomènes d'érosion des sols en milieu rural ou la culture est menée de façon intensive. Elles sont responsables de dépôts dans les canalisations de réseaux urbains.

Lors de fortes pluies, elles peuvent être remobilisées par phénomène de chasse. Dans les cours d'eau, elles peuvent être responsables du colmatage des lits des rivières et contribuent à l'envasement de la flore et le micro-faune.

I-2-2. matière organique

La matière organique se présente sous forme dissoute et sous forme solide. Cette dernière fraction constitue donc une part des « MES ». elle est composée d'atomes de carbone associés à d'autres éléments, principalement : l'hydrogène, l'oxygène, et l'azote. Les composés organiques peuvent être naturels ou de synthèse et sont susceptibles de se décomposer par voie biologique suivant des cinétiques variables. Les produits de dégradation génèrent des intermédiaires qui peuvent parfois présenter une certaine toxicité. Au stade ultime de décomposition, la matière organique est transformée en nutriments : azote, phosphore, gaz carbonique 10...

La matière organique présente dans l'eau provient de diverses sources : les rejets domestiques et urbains, les rejets industriels, la décomposition d'animaux et de végétaux morts, des activités agricoles (pesticides, fongicides, herbicides...) qui est souvent responsable d'odeur, de couleur et de saveur.

I-2-2. produit azotés

L'azote présente la majeure partie de l'atmosphère, mais il est également présent dans les autres compartiments de la biosphère (eau, sol, êtres vivants) ou il est impliqué dans des composés chimiques minéraux et organiques. Toutes ces formes de l'azote sont intégrées dans un cycle complexe qui représente l'ensemble des transformations qu'elles peuvent subir.

L'azote est présent sous forme organique (urée, protéines, l'azote nitrique (NO_3^-) et l'azote gazeux (N_2).

L'origine des produits azotés présents dans l'eau est multiple : les origines naturelles, les origines humaines et agricoles.

Barbault R. écologie générale. 1997 4ème édition

Barbault R. écologie générale. 1997 4ème édition

La pollution des milieux aquatiques Gaujous D1997

C'est pourquoi ces auteurs proposent une classification de ces éléments en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné. Ceux qui sont les plus fréquemment rencontrés et qui sont aussi dangereux sont : le cadmium, le cuivre, le chrome, le mercure, le plomb, l'arsenic et le zinc. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique. Ainsi les plus exposés aux dangers des métaux lourds se trouvent les êtres prédateurs dont l'homme fait bien entendu parti.

Les métaux et métalloïdes, peuvent être classés en 4 groupes :

1. les éléments à forte toxicité : le cadmium, le mercure et l'arsenic
 2. les éléments relativement toxiques, comme le plomb.
 3. les éléments assez toxiques mais non cancérogènes par voie orale : le nickel, le chrome VI et le cuivre.
 4. les éléments relativement peu toxiques à long terme : le chrome III et le zinc ¹⁵
- ¹propriétés physico-chimiques des métaux lourds.

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile du à la possession d'orbitales vides, ont des propriétés d'acides de Lewis, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables.

I-2-6 Intérêts biologique et chimique des ions métalliques

Les tendances des différents métaux à réagir avec un ligand donné ont fait l'objet de plusieurs théories visant à expliquer l'aptitude à la complexation en fonction des caractéristiques de l'ion métallique et des atomes du ligand concernés. Les forces de valence étant essentiellement de nature électrostatiques, il est clair que les dimensions et les charges des entités réagissantes sont des facteurs très importants. Mais il est clair que l'on doit tenir compte de la polarisabilité (déformabilité) de l'ion et du ligand.

¹⁵ Bernard CHOCAT. Encyclopédie de l'hydrologie urbaine Lavoisiers. 1997

En 1958, Ahrland et col¹⁶² ont proposé une classification des ions métalliques, d'après leur aptitude à la chélation, selon deux catégories en se basant sur l'électronégativité :

La première catégories concerne les ions de type (a) ou dits durs. Elle est caractérisée par la formation des liaisons électrostatiques. La coordination est dominée principalement par l'interaction électrostatique entre charges de signes opposées. La stabilité des complexes formés est fonction de la charge et du rayon de l'ion métallique. En effet, plus la charge est élevée et le rayon est petit, plus la stabilité est grande. Par contre, les ions (accepteurs) du type (b) ou dits mous forment quant à eux des liaisons chimiques à caractère essentiellement covalent dans leurs coordination. La stabilité de leurs complexes n'augmente pas avec l'augmentation de la charge ou la diminution du rayon de l'ion. de plus, les accepteurs de type (b) s'associent de préférence à des atomes donneurs (N, O, ...) de plus grande masse. Le rayon ionique du métal joue un rôle important à la fois dans la complexation et dans la sélectivité de rétention. Sur le tableau 1, figurant les valeurs des rayons atomiques de quelques métaux.

16S. Ahrland, J. Chatt et N. R. Davis, Quart. Rev. Chem. Soc, 12, 265, (1958).

- **Rayons ionique de quelques métaux :**

Suivant la théorie des acides mous et des bases molles (HSBA) on a la classification suivante

Elément	Type	Rayons ioniques (Å)
Ag ⁺	Type b	1.14
Cd ²⁺	Type b	0.97
Co ²⁺	intermédiaire	0.72
Cu ⁺	Type b	0.96
Cu ²⁺	Intermédiaire	0.72
Fe ³⁺	Type a	0.64
Hg ⁺	Type b	1.27
Hg ²⁺	Type b	1.10
Ni ²⁺	Intermédiaire	0.69
Pb ²⁺	Intermédiaire	1.2
Zn ²⁺	Intermédiaire	0.74
Cr ³⁺	Type a	1.4

Tableau 1 : Rayons ioniques de quelques métaux

En se basant sur cette classification des ions métalliques, on remarque que les métaux de la première série de transition possédant un nombre élevé d'électron d, ont un caractère de coordination intermédiaire entre les deux types (a) et (b). les acides mous forment des complexes stables avec des bases molles. Les complexes formés avec des acides et des bases de dureté différentes sont peut stables.

I.2.7. Les normes de quelques métaux

Les principaux éléments minéraux en traces retenus par la directive du conseil de la communauté Européenne (Direction de 15 juillet 1980, publiée dans le journal officiel des communautés de 30 Août 1980) sont indiquées dans le tableau2 :

Ions métalliques	Valeurs limites (mg/m ³)
As ⁺	50
Cd ²⁺	5
CN ⁻	50
Cr ³⁺	50
Hg ²⁺	1
Ni ²⁺	50
Pb ²⁺	50
Sb ²⁺	50

Tableau 2 : Les normes de quelques ions métalliques

Dans cette étude on s'intéresse au deux éléments métalliques le Nickel et le Chrome.

I.4. NICKEL

I.4.1. Aperçu

Le nickel figure en 28^e position des éléments les plus répandus. La teneur de la croûte terrestre en nickel est d'environ 0.08% de son poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites.

I.4.2. Découverte

En 1751, A.F. Cronstedt a découvert du nickel à titre de nouvelle substance dans la niccolite. En 1775, le nickel a été obtenu à l'état pur par T.O. Bergman.

I.4.3. Sa présence

Le nickel est par importance le 23^{ème} élément constituant l'écoece terrestre, celle-ci en contient 0.0084%.

Le nickel apparaît dans grand nombre de minéraux, par exemple.

Minerais	Alliages
La breithauptite	NiAsS
La gersdorffite	NiSb
La millérite	NiS
La niccolite	NiAs
La pendlandite	(FeNi) ₉ S ₈
La polydimite	NiNi ₂ S ₄
La rammesibelgite	NiAs ₂
La violarite	Fe ²⁺ Ni ³⁺ ₂ S ₄

L'ullmanite	NiSbS
-------------	-------

Tableau 3 : Minerais et alliages du nickel

I.4.4. Propriétés physico-chimiques :

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

Masse atomique	58,6934 uma
Rayon atomique	1,62Å ⁰
Isotopes naturels	58(68,08),60(26,22),61(1,14),62(3,63).
Point de fusion	1455 ⁰ C
Nombre d'oxydation	2+,3+
Electronégativité	1,8
Potentiel(s) d'ionisation	7,64 ; 18,17 ; 35,19eV
Masse volumique	8,90g/cm ³
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du Nickel.

I.4.5. *Utilisation industrielle*

Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistant à la corrosion (81%), d'enduits (nickelage, plaqués, 11%), de pièces de monnaie, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd, de matériaux magnétiques et catalyseur pour le durcissement des graisses; lors du durcissement des graisses sont transformées en huiles et en graisses saturées par addition d'hydrogène aux doubles liaisons en utilisant du nickel comme catalyseur lors du durcissement des graisses, les huiles et les graisses non saturées.

I.4.05.1 nickel et environnement

a-) milieu aquatique

dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni^{2+} .

La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il existe pas de composés de Ni qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique.

b-) Toxicologie du nickel

b-1) inhalation

l'inhalation des poussières de nickel expose à des risques d'intoxication aiguës. Si l'exposition est longue il peut être à l'origine d'un risque de fibrose pulmonaire et de cancer du poumon ou des voies aérodigestives supérieures
ingestion

le nickel est très toxique par ingestion, par exemple la prise de 0.1g per os provoque de graves troubles digestifs³

I.5.1. Chrome

I.5.1.1. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du chrome sont résumées dans le tableau suivant :

Masse atomique	51.9961 uma
Rayon atomique	1.4A°
Rayon covalent	1.27A°
Rayon de Vander Waals	ND
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Etat d'oxydation	6,3,2
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Température de fusion	2130 K
Pression de vapeur	990Pa à 2130 K
Electronégativité	1.665 (Echelle de Pauling)
Conductivité électrique	7.7410 ⁶
Conductivité thermique	93.7w
1 ^{er} potentiel d'ionisation	652.9Kj/mol
Isotopes naturels	⁵⁰ Cr, ⁵¹ Cr, ⁵² Cr(83.789%) ⁵³ Cr(9.501%)
Température de vaporisation	2945k

Tableau5. Propriétés physico-chimiques du Chrome

I.5.1.2. Origine et utilisation

a-) Utilisation

Le chrome est utilisé comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac, dans la fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et alliages ainsi que pour le chromage galvanique. Des complexes organiques sont utilisés comme colorants de développement dans la photographie couleur, et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments. Les sels de chrome (VI) connaissent une très large utilisation dans les produits de conservation du bois et la tannerie.

b-)Origine/fabrication

le chrome existe principalement dans la nature sous la forme de dérivés. Le principale minerai est le chrome de fer ou chromite. Le chrome pur est obtenu par réaction d'aluminium et d'oxydes (III) de chrome (aluminothermie), par électrolyse ou à partir d'iodure de chrome¹⁸.

c-) Pathologie⁴

c-1) Homme/mammifères

compte tenu de son insolubilité, le chrome métallique n'est pas toxique dans l'eau. En raison de leurs effets génétiques, les divers composés hexavalents du chrome représentent un risque majeur. Presque tous les types de tests mettent en évidence un

¹⁸Catalogue des normes anti polluants volume III

pouvoir mutagène des chromates. Etant établi qu'ils passent la barrière placentaire, il existe un risque important pour les embryons et les fœtus. L'effet cancérigène de ces composés hexavalents du chrome a été démontré par des expériences sur l'animal, mais aussi par les résultats d'études épidémiologiques sur des groupes de population exposés en milieu professionnel. Selon ces résultats, les périodes de latence se situent entre 10 et 27 ans. En revanche, l'effet cancérigène des composés trivalents Cr(III) n'a pas pu être clairement établi. L'intoxication aiguë par les chromates se manifeste notamment par des lésions rénales. L'intoxication chronique peut entraîner des altérations au niveau du tube gastro-intestinal ainsi que des accumulations dans le foie, les reins, la glande thyroïde et la moelle osseuse. A ceci s'ajoute un taux d'élimination réduit.

c-2) Végétaux

des lésions du système racinaire sont surtout provoquées par les chromates. D'une espèce végétale à l'autre aussi bien que dans les différentes parties des plantes, il existe d'importants écarts concernant l'absorption du chrome et les lésions pouvant en résulter. Les effets toxiques du chrome sur les végétaux ont été essentiellement décrits sur la base d'expériences en pots. En ce qui concerne l'avoine, on a pu observer que les racines et les feuilles demeurent de petite taille, et qu'elles présentent une coloration brun-rouge ainsi que de petites taches nécrotiques.

Remarque : le chrome trivalent est un oligo-élément important pour l'homme et l'animal au niveau de l'action métabolique de l'insuline¹⁹.

5

1.5.1.3. COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

a-) Milieu aquatique

dans les systèmes aquatiques, la toxicité des dérivés solubles du chrome varie en fonction de la température, du pH, de la dureté de l'eau ainsi que des espèces d'organismes aquatiques concentrés. Les chromates ont une bonne solubilité dans l'eau, mais dans le milieu naturel, ils se transforment aisément, en présence de

¹⁹Catalogue des normes anti polluants volume III.

matières organiques oxydables, en composés de chrome(III), lesquels sont stables et de moindre hydrosolubilité.

b-) Sols

la mobilité du chrome dans la pédosphère ne peut être évaluée qu'en tenant compte de la capacité d'adsorption et de réduction des sols et sédiments. A partir du moment où ils se sont fixés dans les sédiments aquatiques, les hydroxydes chromiques(III) ne possèdent qu'une très faible capacité de remobilisation, car l'oxydation nécessaire pour transformer ces composés chromiques en chromates ne se produit pratiquement pas en milieu naturel. Les chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles, et le pH a un effet déterminant sur la toxicité. L'apport de chrome dans les sols fait suite, dans des proportions croissantes, aux applications d'engrais phosphatés.

c-) Chaîne alimentaire

les composés chromiques absorbés avec les aliments sont relativement inoffensifs, mais les chromates sont fortement toxiques. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu de chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. La résorption dans le tube intestinal dépend pour beaucoup de la structure chimique du chrome : les composés organiques sont absorbés

à raison de 20-25%, et le chrome inorganique à raison de 0.5% environ²⁰(MERIAN ? 1984).⁶

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE DEPOLLUTION

II.1. 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 divers¹.

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

a- Dégrillage : opération mécanique qui consiste à arrêter les corps solides grossiers

b- Dessablage : consiste à éliminer les graviers, sable et les particules minérales afin d'éviter les dépôts dans les conduites.

c- Déshuilage : a pour but d'éliminer les huiles libres et les émulsionnées présentes dans l'effluent.

II.2. 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'eau².

Suivant la technologie utilisée, ces cultures bactériennes peuvent être libre (boues activées) ou fixées (lits bactériens et bio filtre), On distingue :

II.2. 1. Boues activées

Les boues activées sont utilisées comme épuration biologique dans le traitement des eaux usées. La boue activée, composée essentiellement de micro-organismes floculants, est mélangée avec de l'oxygène dissous et de l'eau usée. C'est ainsi que les micro-organismes de la boue activée entrent constamment en contact avec les

¹ SEDIF (Syndicat des eaux d'île de France)

² Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, WW Eckenfelder, Lavoisier

polluants organiques des eaux résiduaires, ainsi qu'avec l'oxygène, et sont maintenus en suspension.

L'aération des eaux résiduaires a lieu dans des bassins en béton qui ont une forme appropriée en fonction du système d'aération, du mode d'introduction des eaux et de la 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 combinée³.

II.2.2. Réacteur biologique à membranes (RBM)

Comme le procédé des bous activées présente certains inconvénients par exemple :

- 1 Les bactéries se regroupent en floc, celles qui se trouvent au cœur sont inactives, d'où une dégradation partielle des polluants.
- 2-Beaucoup de boues en excès.

Le procédé RBM par contre les bactéries sont dispersées

Un Réacteur Biologique à Membrane est une installation d'épuration réalisant en continu 2 fonctions dissociées physiquement en 2 lieux :

- 3-Une fonction d'épuration dans le Réacteur Biologique.
- 4-Une fonction séparation dans le Bloc Membrane.

Ainsi, l'élimination des pollutions dissoutes et particulières permet d'obtenir une eau traitée d'excellente qualité pouvant être réutilisée pour un certain nombre d'applications⁴.

II.2.3. Lits bactériens fixes

³ D. Stephan thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg d'épuration 15 juin 1998

⁴ ALLEMAN J.L. et R.L. IRVINE *Nitrification in the Sequencing Batch Biological Reactor*, Journal WPCF, vol. 52, n°. 11, pp. 2747-2754, novembre 1980.

Lit bactérien est un lit de matériau grossier (comme de la roche, du plastique ou autre) recouvert d'un milieu de croissance biologique appelé milieu filtrant. Les eaux usées sont réparties sur la partie supérieure du lit à l'aide d'un distributeur rotatif. Lorsque ces eaux s'infiltrent par les interstices du milieu filtrant, la matière organique est éliminée au contact des micro-organismes. Les eaux traitées sont récupérées par un système de drains de sortie avant de subir une clarification finale dans le bassin de décantation finale.

Dans le traitement des eaux usées domestiques, le lit bactérien est habituellement précédé d'un bassin de décantation primaire et suivi d'un bassin de décantation finale

Les principaux éléments du lit bactérien sont :

- 1 Le système de distribution qui déverse les eaux usées sur le milieu filtrant;
- 2 Le milieu filtrant qui offre une surface pour la croissance des micro-organismes;
- 3 Le système de drains de sortie qui supporte le milieu filtrant, collecte l'effluent et aère le filtre, fournissant ainsi l'oxygène nécessaire pour la croissance biologique⁵.

II.2.4. Biofiltration

Cette technique est surtout utilisée pour le traitement des eaux urbaines lorsqu'il se pose un problème d'encombrement. Elle utilise comme matériau des granules qui assurent d'une part, la rétention des matières en suspension par filtration et d'autre part, la filtration d'une biomasse épurative. L'air est insufflé par le bas ; l'eau peut être introduite par courant ascendant ou descendant suivant la technique utilisée⁶.

Les micro-organismes adhèrent à chaque grain sous la forme d'un film biologique épurateur.

II.3. Techniques membranaires : (micro filtration)

II.3.a) Lagunage

Le lagunage naturel est un procédé d'épuration extensif, consistant à faire

⁵ P.Lessard, N.Tremblay, B.Lavallée. Vecteur environnement, volume 36, n° 3, mai2003, page 65 à 74.

⁶ Environnement et Technique - Octobre 2001

séjourner les eaux usées dans plusieurs bassins successifs, de grande taille, peu profonds (moins de 1,50m) 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 rayonnements solaires. Le lagunage peut aussi être utilisé en finition en aval d'une station d'épuration, essentiellement pour obtenir une des germes infectieux ⁷ .

II.4. 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 ⁸ .

II.4.1. La 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)⁹.

II.4.2. 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

⁷ Thiery C / Hebert V. / Lesavre J. Guide des procédés épuratoires intensifs. Dunod 1979

⁸ Hydrologie continentale Claude Cosandey, Mark Robinson - Armand Colin 2000

⁹ P. Danis. *Dessalement de l'eau de mer*. Techniques de l'Ingénieur, J 2700. Juin 2003

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^{-7} mm de taille.

L'énergie requise par l'osmose inverse est uniquement celle électrique consommée principalement par les pompes haute pression ¹⁰.

II.4.3. 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 OH₂, qui sont capables d'oxyder une multitude de molécules organiques, y compris les micropolluants tels que les pesticides ¹¹.

II.4.4. L'adsorption

Signifie la rétention, sous forme concentrée, d'une substance dissoute à l'interface d'un solide et un fluide. L'adsorption est différenciée en adsorption physique et chimique. Il ya plusieurs forme d'adsorption (complexation, fixation, et généralement rétention)

II.4.4.a-) Adsorption physique

C'est les forces de VAN DER WAALS qui agissent entre la substance dissoute et le solide (forces purement électrostatique). Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 12 KJ/mol.

II.4.4.b-) Adsorption chimique

En chimisorption, un lien chimique s'établit entre la substance dissoute et le solide. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie de l'ordre de 40 à 200 KJ/mol. Etant donné que la chimisorption nécessite une énergie

¹⁰ J. Matricon. *Vive l'eau*. Découvertes Gallimard. 2000

¹¹ Processus unitaires du traitement de l'eau potable W.J.MASSCHELEN

d'activation, la chaleur favorise la vitesse du processus.

Si l'on considère maintenant une molécule d'un fluide et un ensemble de molécules ou atomes à la surface d'un solide, la résultante des interactions conduit à la fixation de la molécule du fluide à la surface du solide. Ce phénomène est l'adsorption. On distingue deux types de phénomène, selon la nature de la fixation. Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, on parlera de chimisorption.

En général, un adsorbant conduisant à une chimisorption d'une molécule sera employé pour effectuer des réactions catalytiques à la surface du solide ou pour former un composé stable par stockage

II.4.4.c-) COMPLEXATION :

- **Introduction**

La complexation des ions métalliques est une technique importante pour gagner des métaux de diverses sources (hydrométallurgie) et pour l'élimination des métaux lourds des eaux industrielles et urbaines. Par conséquent, la complexation est devenue un domaine de recherche de plus en plus attrayant et a mené à de nouvelles approches technologiques⁷.

D'une façon générale, la complexation d'ion métallique doit prendre en compte plusieurs facteurs:

1-la nature spécifique de l'ion métallique, de son interaction avec les autres ions ou espèces présents en solution, et de ces réactions et comportement redox.

2-Le type du ligand (polymère), de sa chimie, de sa sélectivité aux ions métalliques, de sa stabilité, et de ces caractéristiques de gonflement, si des résines réticulées sont employées.

3-Facteurs physico-chimiques, tels que la cinétique, qui sont appropriée dans des conditions de complexation.

Habituellement les polymères complexant ou (chélatant) se rapporte aux polymères qui lient des ions métalliques en coordonnant, cependant, des interactions ioniques ne peuvent pas toujours être exclues.

⁷Tsuchida , E ; Nishide , H .Adv .Polym.Sci .1977 ,24,1

Le développement des polymères pour la complexation des métaux a nettement accéléré.

La grande variété de polymères, de ligands, et de méthodes de polymérisation fournit beaucoup de matériaux polymères pour la complexation d'ion métallique. De divers agents de précipitation ont été employés pour enlever les métaux lourds des solutions. Cependant, ces agents souffrent des inconvénients de copréciptation et des sélectivités très basses.

- **Préparation:**

En général, les polymères peuvent être préparés par la dérivatisation d'un polymère de base (précurseur) avec le ligand désiré ou par la polymérisation du monomère correspondant suivi d'une réaction de greffage du ligand touche toutes les méthodes⁸.

- **Propriétés:**

Les polymères contenant des parties de ligand peuvent exécuter plusieurs fonctions en contact avec des solutions d'ion métallique, y compris la séparation. Tous ces processus résultant de la complexation de l'ion par des ligands de polymère, sont influencés par la sélectivité du ligand et la structure de la matrice. Plusieurs polymères hydrophiles fonctionnels avec des ligands de chélation ont été étudiés pour la complexation en phase homogène. Ces polymères hydrophiles, non réticulé, fonctionnels sont nommés des polychélatogènes⁹. Ils sont caractérisés par deux composants : l'épine dorsale de polymère, qui fournit habituellement la solubilité et la stabilité ; et les groupes fonctionnels, qui sont nécessaires pour la complexation de l'ion.

- **Ligands et sélectivité:**

Une approche commode pour la synthèse des polymères complexant est l'attachement des ligands appropriés et sélectifs à un polymère précurseur. Les atomes distributeurs du ligand sont principalement des éléments non métalliques des groupes V et VI, parmi lesquels l'azote, l'oxygène et le soufre sont les plus **communs**¹⁰... Ces

⁸ Warshawsky, A. Angew. Makromol. Chem. 1982, 109/110, 171]

⁹ Spivakov, B. Ya. Et al. Nature 1985,3 15,313

¹⁰ Goethals, E. J. ED, polymères et sels d'ammonium, Pergamon: Elmsford, Ny, 1980

groupes sont présentés dans les polymères par l'attachement covalent à l'épine dorsale de polymère. Le ligand fixé au polymère influe sur la capacité de liaison du polymère.

- **.Procédé de complexation :**

Le procédé général de complexation peut être divisé en trois étapes : Interaction (complexation) de l'espèce d'ion métallique avec le polymère, de séparation du mélange, et finalement du dégagement de l'espèce attachée au polymère (régénération et réutilisation du polymère). Dans la méthode homogène, la complexation est réalisée en mélangeant les solutions du polymère aux solution des ions, suivie d'utilisation d'une membrane pleine, chimiquement inerte pour séparer les composants dans la phase homogène¹¹.

Une série de polymère soluble a été développée en utilisant cette technique pour la complexation de divers métaux, principalement de métaux de transition et d'actinides¹².

Le réarrangement des nouvelles molécules pour permettre aux cations restants dans la solution de se fixer, ainsi que le temps nécessaire pour la diffusion des ions restants dans la solution jusqu'aux parois de la résine et à l'intérieur des parois de la résine.

C'est une phase lente qui permet l'établissement d'un équilibre physico-chimique à l'interface solide/solution. Ces réactions dépendent de plusieurs paramètres : les rayons ioniques, les charges, les constantes de diffusion.

II.5. Traitement de l'eau par échanges ioniques

L'échange ionique se définit par la permutation réversible entre ions structuraux d'un matériau appelé échangeur ionique et ions en solution cette solution étant en contact avec l'échangeur ionique .des études exhaustives ont été publiées sur ce sujet en relation avec le traitement de l'eau.

Les échangeurs cationiques échangent des cations et de ce fait, sont constitués de groupes charges négativement. Contrairement aux définitions de la charge des cations et des

¹¹eckeler, K, E. et al. Sep. Purif. Methods 1988, 80, 487

¹² Geckeler, K, E. et al. Adv. Polym. Sci. 198 1,39,65

polyélectrolytes cationiques, les résines cationiques sont des échangeurs cationiques pourvus de charge négatives.

A contrario, les échangeurs anioniques comportent des groupes charges positivement qui se combinent avec un éventail d'ions négatifs, et ce de manière réversible.

En 1833, Fuchs observa que « lorsque certaines argiles sont traitées avec de la chaux, elles relâchent du potassium et du sodium ». en 1848, la substitution du calcium par de l'ammonium fut démontrée sur des échantillons de sol par thompson et way ¹²la réversibilité de ce processus fut complètement évaluée vers 1850¹².

Au début de ce XX siècle, plusieurs minéraux naturels ont été évalués pour leurs propriétés d'échangeur ionique. Ce fut le cas, entre autres, pour l'argile bentonite, la glauconite et des gels de silice conditionnés. Les premiers échangeurs ioniques synthétiques étaient constitués de zéolites synthétiques (du grec zein-lithos, la pierre qui bout). Ils furent brevetés en 1906. plus tard, la conception des échangeurs se basa sur un procédé de gélification de silicate et d'aluminate, le gel étant ensuite séché et réduit en granules. Ces premiers échangeurs synthétiques avaient une cinétique d'échange très lente et se détérioraient et libérant la fraction silicatée par dissolution dans l'eau.

II.5.1. Résines échangeuses synthétiques

Les échangeurs ioniques commerciaux courants sont, aujourd'hui, des résines synthétiques au sein desquelles des groupes chimiques fonctionnels jouent le rôle d'échangeurs.

Un échangeur ionique efficace doit ; Contenir des ions dans sa structure propre, être insoluble dans l'eau dans les conditions de mise en service (température, acidité, etc.....) avoir une structure poreuse qui permet la diffusion des ions dans sa masse.

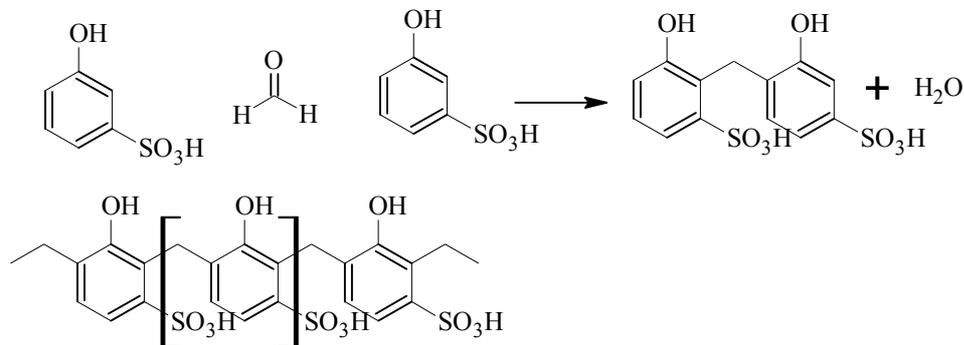
Dans les années 1930, on découvrit l'aptitude des produits organiques sulfonés à se comporter comme des échangeurs cationiques¹³. Les résines phénoliques

¹²La lutte contre la pollution engendrée par les ateliers de traitement de surface (1996), p.11.

¹³Chimie et physico-chimie des polymères Michel Fontanille Yves Gnanou Paris (2000)

sulfonées furent alors obtenues par condensation de l'acide m-phenol sulfonique (hydroxy-3benzene sulfonique) avec du formol.

▲



Des technologies avancées¹⁴ de copolymérisation permettent d'améliorer la structure poreuse et d'obtenir des ponts régulièrement espacés entre les chaînes linéaires. La structure est ainsi isoporeuse c-à-d. que le matériau est doté d'une microporosité uniforme. Les résines « macroporeuses » ont une structure spongieuse qui présente un réseau de molécules espacées les unes des autres par des cavités plus grandes qu'elles-mêmes, individuellement.

Les résines polyacryliques¹⁵ sont des résines macroporeuses qui autorisent une adsorption réversible de matières organiques. Elles constituent un développement récent et utile des résines échangeuses.

Les groupes fonctionnels les plus fréquents des échangeurs cationiques sont les groupes carboxyles (-COOH) (résines acides faibles) et les groupes sulfoniques (-SO₃H) (résines acides fortes). Le groupe imine (-NRH₂⁺/OH⁻), base faible, et le groupe ammonium quaternaire (-NR₃⁺/OH⁻), base forte, sont des échangeurs anioniques. Si le proton des groupes acides est remplacé par un ion sodium (par exemple -COONa ou -SO₃Na) la résine est dite en état sodique.

¹⁴ E. BOWERS, ion-exchange softening, chap. 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York, 1971.

¹⁵ H. Chevolet; Processus unitaire de traitement de l'eau potable p485-486 (1996)

CHAPITRE III

LES RESINES

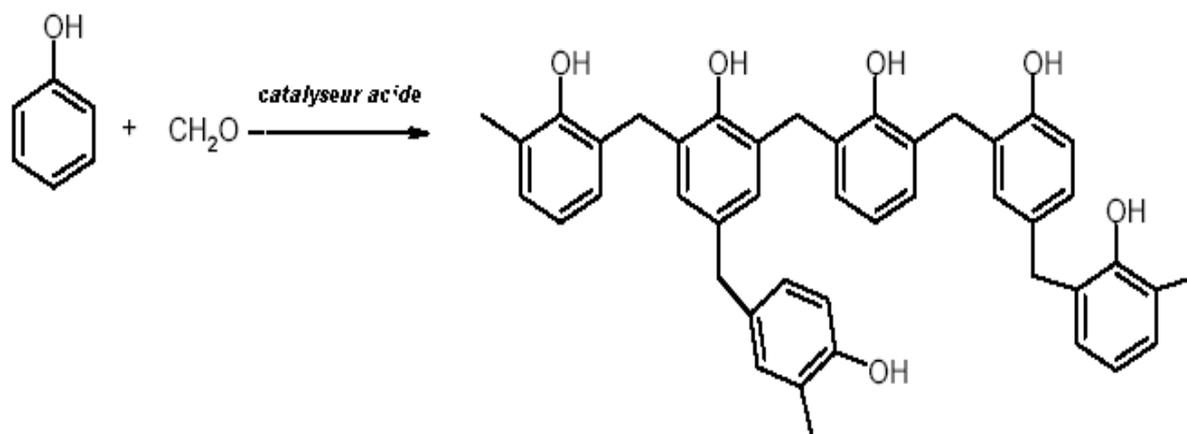


Figure.3 : la voie de synthèse du Novolaque



Figure.4 : Le processus de durcissement du Novolaque.

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

Novolaques sont dérivés d'un excès du phénol, P/f 1/0.75, sous les conditions acides, tandis qu'avec les réactions dans des conditions basiques en utilisant un excès du formaldéhyde, P/f 1:1.0-3.0 (résols)¹³.

En plus, le rapport molaire entre phénol/ formaldéhyde joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques. Comme le montre (tableau.5)

¹³ Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc., (2003). 365.

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

**Tableau .5 : variation du rapport molaire du formol/ phénol des résines
Phénoliques¹⁴**

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

III.3. Les différents procédés de polymérisation

La polymérisation demande dans la plupart des cas qu'on mette en présence le (ou les) monomère(s) et le catalyseur, qu'on évacue les calories car la réaction est souvent très exothermique et peut s'emballer, et qu'enfin on sépare le polymère du milieu réactionnel ⁷.

a-) polymérisation en masse

La polymérisation en masse ne fait intervenir ni solvant, ni diluant, ni dispersant.

Si la réaction est peu exothermique, on peut polymériser en bloc; c'est le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est moulé en plaques entre deux parois de

¹⁴ Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis Young-Kyu Lee, (2002).

⁷ Champetier. Introduction à la chimie macromoléculaire. 1969.

verre. Si la matière est diluée par une charge (agglomération de poudre de marbre par du polyester, par exemple), on ne craint pas non plus d'échauffement exagéré, et on peut aussi mouler en bloc.

Si la réaction est fortement exothermique, mais que le monomère n'est pas soluble dans le polymère, c'est ce monomère qui sert à véhiculer les calories; en pratique (c'est le cas de la polymérisation en masse du PVC en phase hétérogène), la réaction commence dans un réacteur vertical, avec un monomère liquide; puis, quand la phase solide devient prédominante, on la poursuit dans un réacteur horizontal.

Si enfin le monomère est soluble dans le polymère (cas du polystyrène), on peut opérer en phase homogène en faisant passer en continu la solution monomère-polymère dans un réacteur de petit diamètre, qui favorise donc les échanges thermiques. Dans ces deux derniers cas, il faut dégazer soigneusement le polymère en fin d'opération.

Les polycondensations et polyadditions de thermodurcissables sont souvent commencées en masse dans un réacteur, par mélange des constituants et élimination du sous-produit éventuel (vapeur d'eau ou autre); elles sont finies, en masse également, *in situ* dans les moules ou les cavités à remplir.

b-) polymérisation en phase gazeuse

La polymérisation en phase gazeuse peut s'effectuer dans un simple tube, long de plusieurs centaines de mètres, quand le monomère et le catalyseur sont eux-mêmes gazeux dans les conditions de la réaction (par exemple, le polyéthylène basse densité avec des traces d'oxygène comme initiateur). Si le catalyseur est solide, on procède en lit fluidisé, c'est-à-dire que ce catalyseur, supporté par une plaque poreuse, est soulevé par le passage du monomère gazeux (par exemple, le polyéthylène basse densité linéaire [PEBDL] initié par un catalyseur Ziegler à base de chrome). La séparation du polymère ne pose pas de difficulté⁷.

⁷ Champetier. Introduction à la chimie macromoléculaire. 1969.

c-) polymérisation en solution

La polymérisation en solution n'est utilisée que dans le cas où le polymère est facilement extrait de sa solution (par exemple, le polyéthylène haute densité [PEHD], soluble dans le cyclohexane seulement à chaud), ou si on n'a pas à effectuer la séparation (cas des peintures)⁷.

d-) polymérisation en suspension

C'est une polymérisation en masse de fines gouttelettes de monomère contenant le catalyseur et dispersées dans l'eau. On opère dans des réacteurs à agitateur vertical pouvant atteindre 100 m³. Il est facile de contrôler la réaction et de laver le polymère sous forme de perles. Ce procédé est largement employé (PVC, polystyrène, PMMA, résines fluorées, etc.), mais il est plus coûteux que les procédés en masse.

e-) polymérisation en émulsion

Comme la polymérisation en suspension, elle se fait en milieu aqueux – mais selon un mécanisme différent – dans un réacteur vertical à forte agitation. Le catalyseur, soluble dans l'eau, se concentre dans les micelles d'un tensioactif. Le monomère est ajouté progressivement et forme des gouttelettes. Grâce à sa faible solubilité, ce monomère migre vers les «micelles» renfermant le catalyseur et y polymérise. On obtient ainsi une émulsion de particules extrêmement fines (de l'ordre du micromètre) qu'il est impossible de filtrer; cette émulsion est pulvérisée et séchée par un courant d'air chaud. Le polymère garde le tensioactif, qui sert ensuite de stabilisant au polymère. Le procédé s'applique notamment à certaines qualités de PVC pour enduction. On ne sépare pas l'émulsion quand celle-ci peut être utilisée telle quelle (peinture, colle, apprêt).

f-) polymérisation interfaciale

C'est une polycondensation dans laquelle chaque composant est en solution dans un solvant non miscible à celui de l'autre composant. Ces deux monomères se rencontrent à l'interface entre les deux phases liquides et engendrent un film, qu'on tire en continu pour renouveler l'interface. Ce procédé coûteux permet de bien contrôler les polymérisations délicates (par exemple, polycarbonate).

⁷ Champetier. Introduction à la chimie macromoléculaire. 1969.

III.4. Polycondensation :

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

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

Une autre distinction entre les réactions de polycondensation et les réactions de polymérisation réside dans la composition centésimale du polymère. Pour les réactions de polymérisation, si l'on ne tient pas compte des groupements terminaux des macromolécules, dont l'influence est négligeable lorsque le degré de polymérisation est suffisamment grand, la composition centésimale du polymère est la même que celle du monomère. Par contre, les réactions de polycondensation s'effectuant avec élimination d'un composé chimique, la composition centésimale du polymère diffère de celles des monomères¹⁵.

¹⁵ R.E. MAIZELI, J. Wiley Ed.
Chemical Information-Practical guide 2nd. Y. Wolman, J. Wiley Ed.

CHAPITRE IV
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre on décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail

IV.1. INFRAROUGE

a-) Principe

L'IR est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à une fréquence de vibration est associée

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires¹⁶.

b-) Théorie classique des interactions vibrationnelles :

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si on admet que le dipôle électrique d'une liaison oscille à sa fréquence de vibration, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait résonance entre les deux fréquences. Les fréquences caractéristiques de vibration des liaisons peuvent être représentées simplement par le modèle d'un oscillateur harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance x_0 en gardant le centre de gravité du système fixe. A la superposition des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante de raideur K du

¹⁶Marcel Chavanne, Chimie organique expérimentale ;Modulo éditeur ,p 353-391

ressort et des masses en présence. La fréquence de vibration est définie par la relation approchée.

$$\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{0,5} \quad \text{avec } \mu = m_1m_2/m_1+m_2$$

μ : étant la masse réduite

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation x_0 peut varier de manière continue

$$E = 1/2 kx_0^2$$

Ce modèle est applicable à l'échelle de la molécule en faisant intervenir l'aspect quantique de l'atome. Une liaison de fréquence ν ne peut absorber une radiation caractérisée par la même fréquence, ainsi l'énergie de la liaison s'accroît de $\Delta E = h\nu$. D'après les conditions de normalisation de la théorie quantique, les valeurs possibles des énergies de vibration d'une liaison sont : $E_{\text{vib}} = h\nu (V + 0.5)$.

V nombre quantique de vibration (en absorption $\Delta V = +1$).

Les fréquences caractéristiques d'une molécule donnée sont donc déterminées par la masse des atomes constitutifs, leur arrangement spatial et la force des liaisons.

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

c-) Les modes de vibration

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

IV.3. SPECTROSCOPIE RMN

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

a-) Principe :

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire (ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire).

Certains noyaux ne sont pas observables en R.M.N. car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations. A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :

l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur.

L'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

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

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau¹⁷.

b-) Blindage des noyaux

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit ; dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne.

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

¹⁷ Marcel Chavanne, Chimie organique expérimentale ;Modulo éditeur ,p 413-460.

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

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

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

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

c-) Déplacement chimique ou glissement chimique

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

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

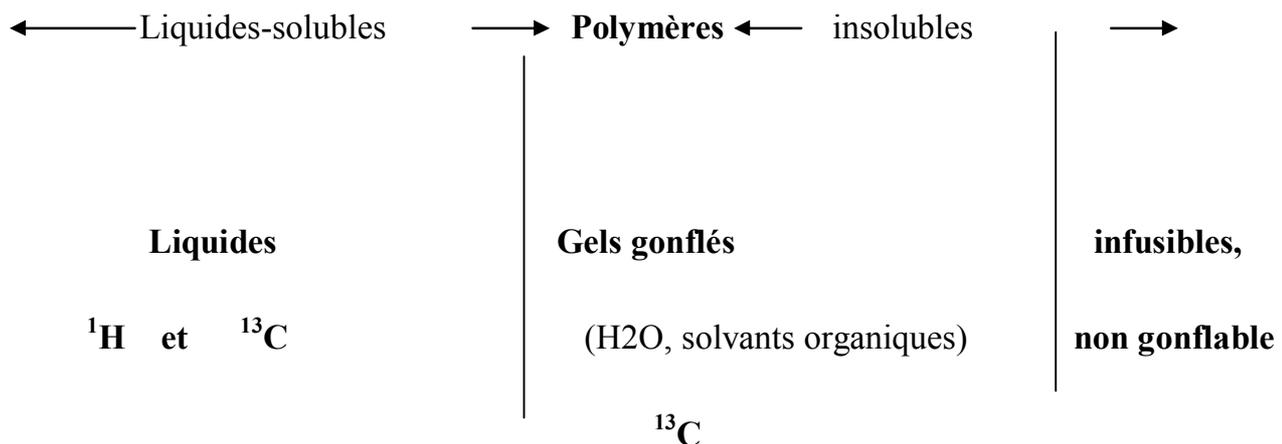
- Les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.
- Il est utilisable en faible quantité car son absorption est intense.
- Sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement.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

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

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

IV.3.1. La spectroscopie RMN des polymères

La spectroscopie RMN est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques des polymères (en solution, isolable gonflables et même les polymères infusibles non gonflables).



cette technique permet de donner :

- Une bonne connaissance de la microstructure (tacticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structural, stéréorégularités...).
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation...) qui peuvent gouverner la polymérisation d'une part et d'autre part permette l'établissement de relations fiables microstructures /propriétés physiques et propriétés mécaniques, compte tenu de la grande sensibilité de détection et de la grande résolution spectrale des spectromètres à haut champ.

a-) Principe de l'appareil

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand il est chauffé. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel, DSC⁵.

b-) La température de transition vitreuse

La DSC peut nous renseigner sur les caractéristiques physico-chimiques d'un polymère. Si nous chauffons un polymère, après une certaine température (T_g), le polymère change de caractéristiques physico-chimiques tel que la viscosité, l'élasticité.

On peut aussi avoir la température de fusion du polymère, ainsi que sa température de cristallisation s'il est semi cristallin.

IV.5. Spectrophotométrie :

a-) Principe de mesure spectrophotométrique

La spectrophotométrie permet la détermination de la concentration de nombreux paramètres. Le principe de base reste cependant toujours le même. Au moyen de réactifs, on convertit en substance colorée le paramètre de l'échantillon dont on cherche la concentration dans l'eau. Cette substance semble colorée car elle absorbe certaines longueurs d'onde de lumière du spectre de la lumière blanche. La mesure photométrique se fait à la longueur d'onde la plus influencée par la substance colorée. Le photomètre mesure l'intensité de la lumière de cette longueur d'onde avant et après le passage de la lumière à travers le tube. Les données de mesure seront enregistrées dans le photomètre, permettent de calculer la concentration à partir de cette mesure, de l'afficher et de la mémoriser [5]. Le mode de dosage des cations Ni^{+2} et Cr^{3+} par le spectrophotomètre à filtre est le suivant :

⁵ George Odian La polymérisation principes et applications

dans le photomètre, permettent de calculer la concentration à partir de cette mesure, de l'afficher et de la mémoriser [5]. Le mode de dosage des cations Ni^{2+} et Cr^{3+} par le spectrophotomètre à filtre est le suivant :

a-) Méthode de dosage du nickel :

Les ions Ni^{2+} sont oxydés avec de l'iode, puis transformés par la methylglyoxime, en solution ammoniacale, en un complexe brun rouge qui est dosé par photométrie

Domaine de mesure :

Longueur d'onde	Domaine de mesure
447nm	0.1-6.0 mg/l

b-) Méthode de dosage du chrome :

Le Cr^{3+} réagit avec la diphenylcarbazone pour donner un complexe pourpre qui est dosé par photométrie

Longueur d'onde	Domaine de mesure
543nm	0.05-2.00 mg/l

IV.5. Viscosité

La viscosité d'un liquide est par définition, proportionnelle au produit du temps d'écoulement d'un volume caractéristique par sa densité⁶ :

$$\eta \alpha \rho t$$

A l'exception des échantillons de très grande masse molaire, les viscosités des solutions diluées de polymères sont newtoniennes : c'est dans ce contexte qu'ont été établies les relations entre la masse molaire d'un polymère et sa viscosité.

Dans ce cadre on a les relations suivantes :

$$\eta_{SP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{SP}}{C}$$

$$\eta_{intr} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$

η_{sp} : Viscosité spécifique

η_{red} : Viscosité réduite

η_{intr} : Viscosité intrinsèque

η_0 : Viscosité du solvant pur.

CHAPITRE V
SYNTHESE ET CARACTERISATION

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Une première partie est consacrée à la synthèse de la résine PABA-formol ainsi que sa caractérisation chimique.

Une deuxième partie consacrée à l'étude cinétique de la complexation des ions métalliques Ni^{2+} et Cr^{3+} .

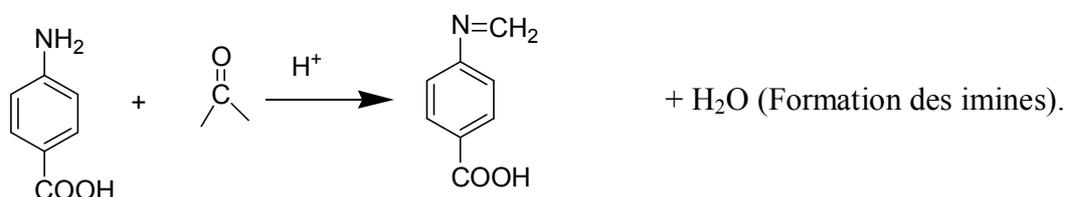
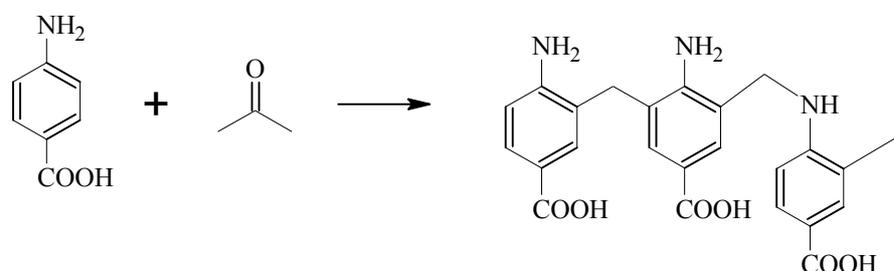
V.A. Synthèse et caractérisation

V.A.1. Mode opératoire

Dans un ballon tricol, munit d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et un agitateur, on place 100ml d'eau distillée, 1.21 g ($8.82 \cdot 10^{-3}$ mole) de l'acide para amino benzoïque. On chauffe jusqu'à dissolution complète de l'acide (71°C). On ajoute à la solution, $11.5 \cdot 10^{-2}$ mole de formol (1.54ml) (cheminova 36 %) à raison (0.1 à 0.2 ml) par fraction. Une fois le formol est introduit, on maintient la température à 90°C Pendant 3 h.

On laisse la solution refroidir, on aura deux phases ; l'une dense au fond du ballon de couleur jaune, l'autre aqueuse.

La résine obtenue est alors lavée à l'eau distillée chaude afin d'éliminer le reste de l'acide para aminobenzoïque et le formaldéhyde. Elle est ensuite traitée à l'éthanol à chaud (3fois) pour éliminer les imines formées au cours de la réaction. Une autre étape de purification consiste à traiter la résine avec le DMF à chaud (élimination des amides), puis on récupère notre résine.



V.A.2. Autre méthodes de purification

Le polymère est mis en solution dans le DMSO à une concentration optimale (10mg dans 2ml).Le polymère en solution est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter sur le précipitant (méthanol) jusqu'à apparition d'un trouble. On récupère le précipité par décantation.

V.A.3. Caractérisation

V.A.3.1. Taux de Gonflement de la résine

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

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

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

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

- **Application :**

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

$$t = \frac{P_G - P_S}{P_S} = 0.6$$

Le taux de gonflement est de l'ordre de 60%.

V.A.3.2. Viscosité :

Le test a été réalisé dans un viscosimètre à tube capillaire de type Ublohd

Les mesures sont effectuées à 25⁰ C dans l'ordre suivant :

Introduire dans le viscosimètre environ 15 ml de solvant pur DMSO. Attendre l'équilibre thermique pendant 10 mn, puis effectuer 4 déterminations du temps d'écoulement du solvant (78.991s). Le viscosimètre est alors séché, puis y ajouter 15 ml de la solution mère 0.01564g de la résine dissous dans 20ml de DMSO à l'aide d'une pipette. Effectuer ensuite la mesure comme dans le cas précédent, puis on procède aux différentes dilutions.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Température	25 ⁰ C				
Concentration (g /m l).10 ⁻¹	7.82	5	3.83	2.37	1.73
η_{red} (ml.g ⁻¹)10 ⁻²	1.5	2	2.2	2.6	3

Tableau V.A.1: Valeur de la viscosité réduite en fonction de la concentration

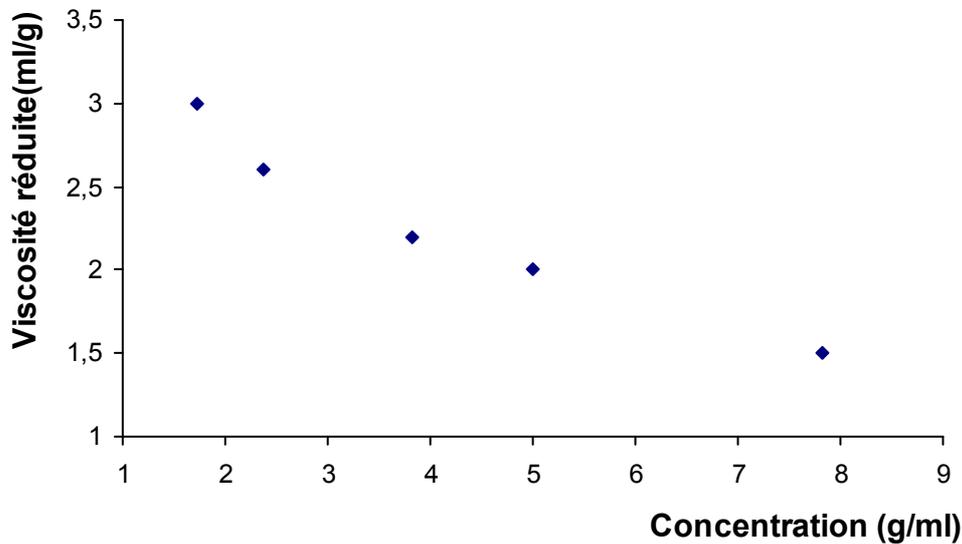


Figure V.A1: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.

D'après la relation de Mark Houwink obtenue expérimentalement

$$\eta_{red} = K\bar{M}^\alpha$$

η_{red} : Viscosité réduite

\bar{M} : Masse molaire moyenne viscosimétrique.

K, α constantes caractéristiques du couple polymère-solvant..

et en traçant le graphe $\frac{1}{\eta_{red}} = f(C^{1/2})$ on aura :

$\frac{1}{\eta_{red}}$ (g/ml) 10^{-2}	0.66	0.50	0.45	0.38	0.33
$C^{1/2}$ (g/ml) 10^{-4}	2.79	2.23	1.95	1.53	1.31

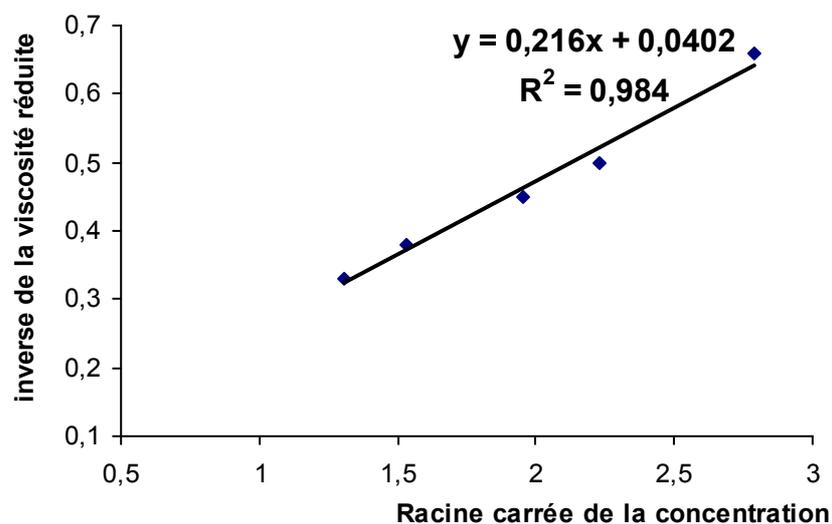


Figure V.A.2 : Représentation de la fonction $1/\eta_{red} = f(C^{1/2})$

D'après le graphe on remarque que le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées $C \rightarrow 0$ (η_{intr}) est de 2487ml/g.

V.A.3.3 Analyse RMN¹H

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

V.A.3.3.1 Polymère en absence de nickel :

Le polymère est dissous dans le D.M.S.O. Les déplacements chimiques caractéristiques sont donnés sur le tableau suivant :

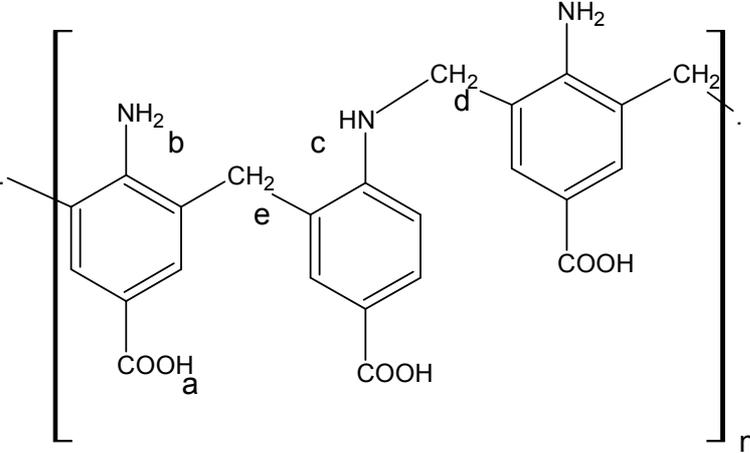
Structure	δ (ppm), intensité	<i>Attribution</i>
	(4.8,s)	H _d
	(3.6,s)	H _b
	(7.3,s)	H _c
	(6.5-7.7,m,	H aromatique
	> 10	H _a
	(4.9, s)	H _e

Tableau V.A.2 : Déplacement chimique des protons

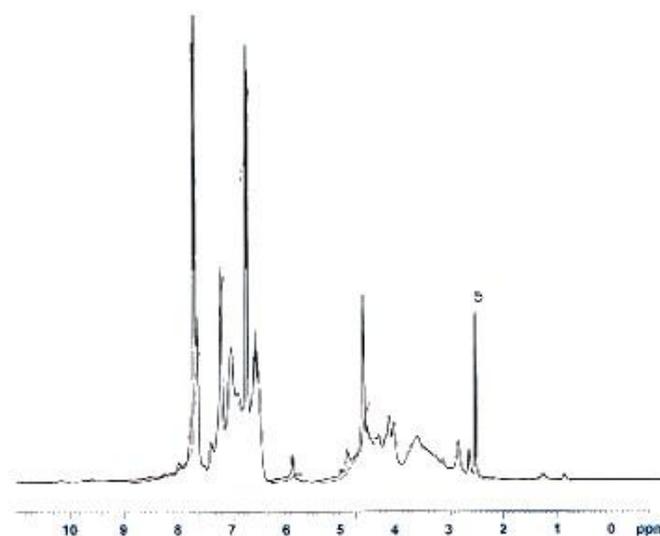


Figure V.A.3 : Spectre RMN ¹H de la résine.

On a fait cette attribution par l'intermédiaire de la technique de transfert et cela par l'ajout de quelques gouttes de D₂O à la solution précédente afin de faire déplacer les groupes NH et NH₂.

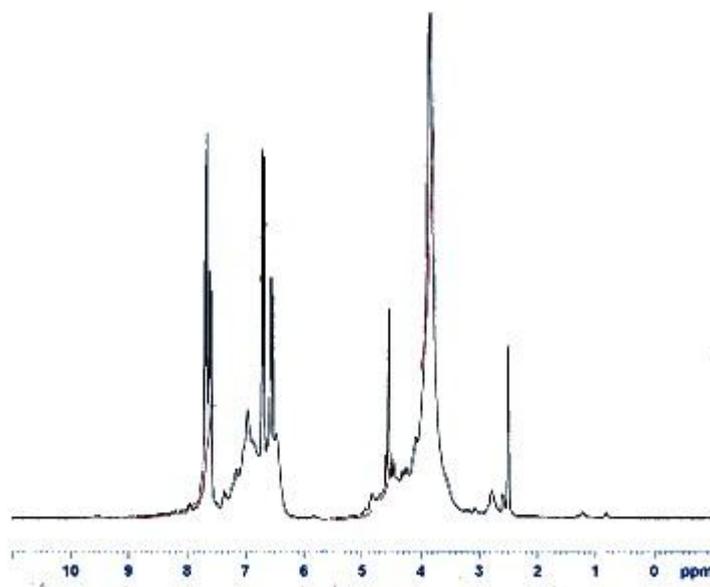


Figure V.A.4 : Spectre RMN¹H de la résine+D₂O

V.A.3.3.2. Analyse RMN¹³C

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

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

Structure	Attribution (ppm)	
	C _a	50
	C _b	46
	C lié à NH ₂	125
	C _e	118
	C en ortho de l'acide	114
	C en ortho de l'amine	111

Tableau.V.A.3 : Déplacement chimique des carbones

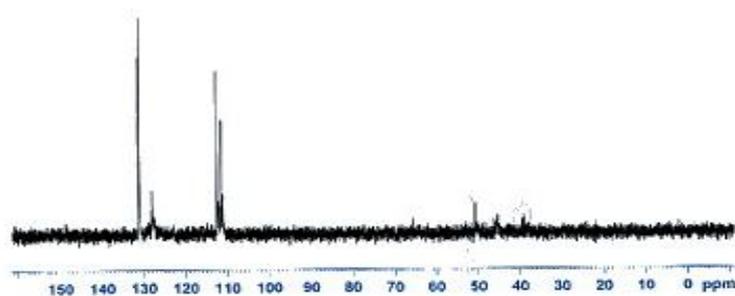


Figure V.A.5 : Spectre RMN ^{13}C de la résine.

V.A.3.3.3. Analyse IR

Dans le but d'identifier la nature de la résine synthétisée, une caractérisation spectroscopique IR s'avère nécessaire

Les principales bandes du polymère sont données sur tableau suivant :

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Attribution
3411.4	Amine
3250-3600	OH
1664.5	carbonyle
2922	CH (pont) élongation
1174.6	C—O
1261.4	C—N
1602.7	C=C (aromatique)

Tableau V.A.4 : Bandes caractéristiques de la résine en IR

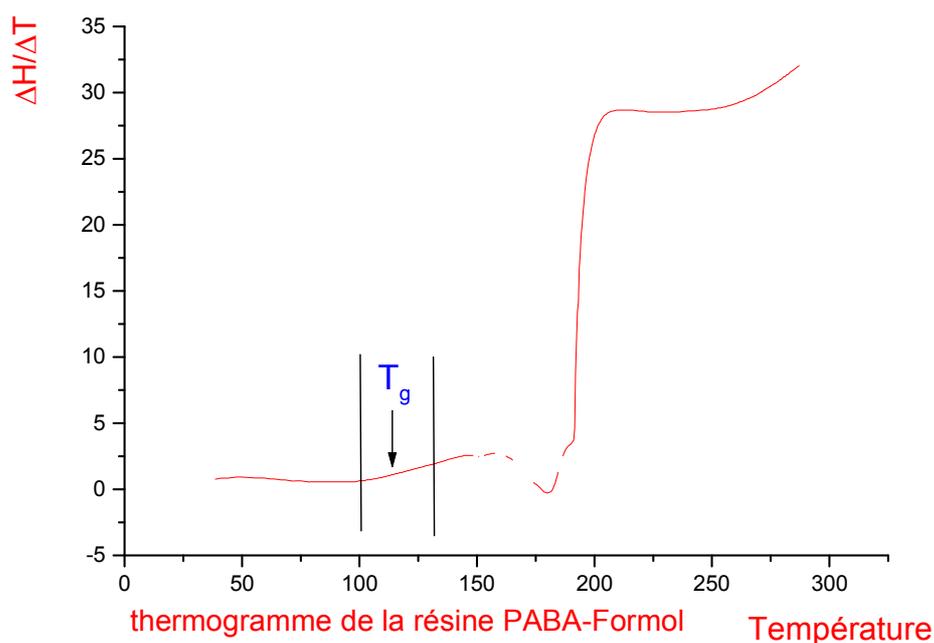
- **Interprétation :**

Le spectre a été réalisé à l'université DJILLALI LIABES à Sidi Belabbes dans un appareil de type SHIMADZU. L'échantillon a été broyé avec des pastilles de KBr.

Dans le spectre IR de la résine on remarque que la bande à 3411.4 due à l'amine masque celle due à OH de l'acide carboxylique. En revanche la bande due au carbonyle s'est déplacée à 1664.5 est cela est due à l'effet mésomère. La bande à 2900 montre qu'il y a un carbone hybridé sp^3 .

V.A.4 Analyse par DSC

On a pris 9.5mg de la résine, mise dans une capsule d'appareil de type SETARAMDSC131, le test a été fait à l'université IBN KHALDOON laboratoire de physique. Le thermogramme est le suivant :



- **Interprétation :**

D'après le thermogramme on tire les résultats suivants :

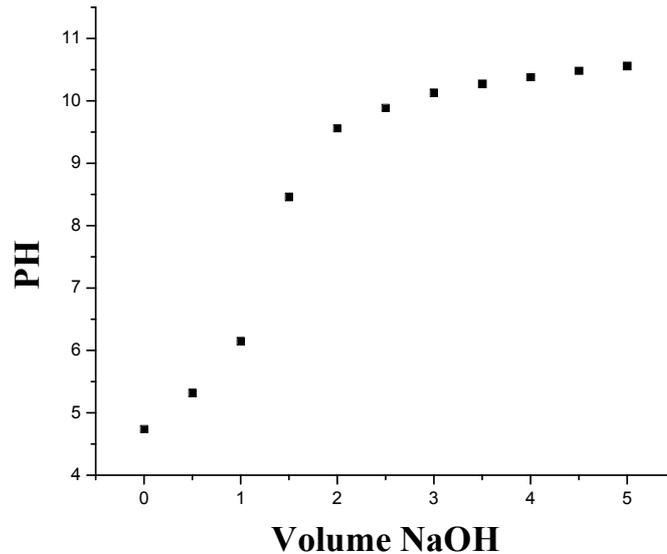
- 1- La température de la transition vitreuse est de (114.70°C).
- 2- La température de fusion est de (179.51°C).

3- La partie ascendante à $T= 192^0$ C (constante) indique une dégradation de la résine.

V.A.5 Determination du pKa de la resine

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

On met un échantillon de 25mg de la résine dans 25ml de solution de NaNO_3 (0.01 N) on laisse en agitation pendant 24h, puis on dose avec une solution de NaOH (0.01N). On aura le graphe suivant :



FigureV.A.8 : variation du PH de la résine en fonction du volume de NaOH .

- **Calcul du pKa de la résine**

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

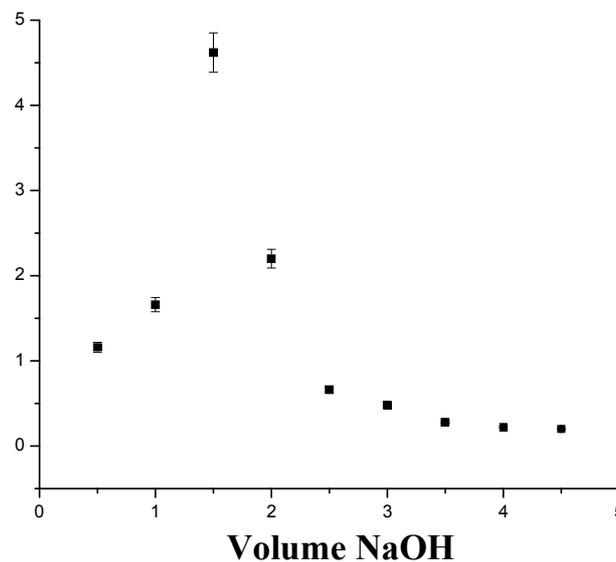


Figure V.A.9 : Graphe représentant l'allure de la fonction suivante $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V)$

A partir du graphe $\frac{\Delta PH}{\Delta V} = f(V)$ on a l'ordonnée du sommet correspond à

$V_{eq} = 1.52 \text{ ml}$, comme le pK_a correspond au pH à la demi équivalence ($V=0,76$) et en projetant cette valeur sur le graphe V.A.8. on aura le $pK_a = 4.63$.

V.B.4. Etude cinétique de la complexation :

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

V.B.4.1. Cinétique de fixation du nickel sur la résine :

L'étude a été faite à $pH = 5.66$ (pH de la solution initiale)

On a pris 25mg de La résine, mis au contact avec une solution de NaNO_3 0.0 1M et laissée en agitation pendant 24h.

On a pris un échantillon de 0.5 ml d'une solution mère de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.1M, mis avec la solution précédente, puis on laisse agité pendant 1h
On refait l'expérience 4 fois.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau V.B.1, et la courbe de l'étude cinétique correspondante représentant la quantité adsorbée Q_{ads} en fonction du temps exprimé en heure est tracée sur la figure V.B.1.

C_0Ni^{2+} (mg/l)	11.62				
Masse de la résine (mg)	25				
Volume de Solution (ml)	25				
C_x mg/l (quantité restante)	9.25	6.89	6.58	7.07	7.17
$C_0 - C_x$ (Q_{ads})	2.37	4.73	5.04	4.45	4.55
Temps en heure	1	3.25	7.20	13	24

Tableau V.B.1: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption

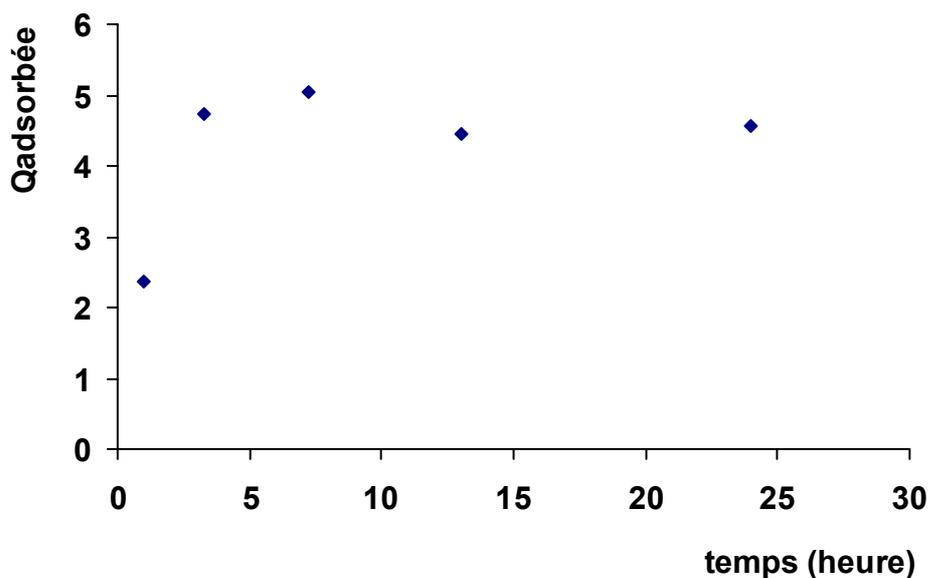


Figure V.B.1 : Cinétique d'adsorption du Ni^{2+} par la résine.

V.B.4.1-a) Résultats et interprétation

D'après le tableau on remarque que la rétention de l'ion Ni^{2+} est rapide puis elle commence à diminuer (relargage du Ni^{2+}). On pense que cela est dû à la réactivité des groupes carboxylates vis à vis l'ion Ni^{2+} , et d'autre part présence moindre des groupes

amines secondaires, puisque ces derniers sont plus basiques que les primaires, et forment des complexes stables avec l'ion métallique.

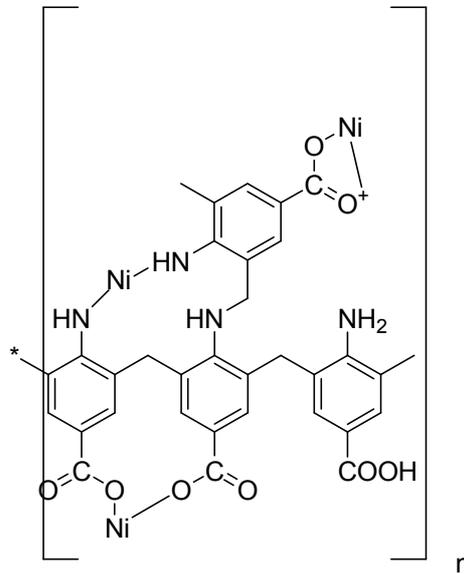


Figure .V.B.2 : Schéma de la complexation

V.B.4.1-b) Les mécanismes de fixation :

En observant la cinétique d'adsorption du cation (Ni^{2+}) en fonction du temps, la courbe expérimentale montre que la quantité de l'ion métallique fixée augmente en général rapidement durant les premiers 7 heures pour le Ni^{2+} .

On peut envisager l'adsorption suivant 2 étapes consécutives:

- la fixation du cation en formant une liaison avec un ou plusieurs atomes d'azote et d'oxygène (phase rapide).
- le réarrangement des nouvelles molécules pour permettre aux cations restants dans la solution de se fixer, ainsi que le temps nécessaire pour la diffusion des ions restants dans la solution jusqu'aux parois de la résine et à l'intérieur des parois de la résine.

C'est une phase lente qui permet l'établissement d'un équilibre physico-chimique à l'interface solide/solution

V.B.4.1-c) Confirmation :

On a confirmé qu'il y a vraiment complexation et cela on faisant appel à la technique IR.

- **TECHNIQUE IR**

Par comparaison des deux spectres on tire les remarques suivantes

- Dans le spectre IR de la résine seule on remarque la présence d'une bande large qui caractérise le groupement OH de l'acide carboxylique, par contre absence totale de cette bande dans le spectre qui représente la résine associée au nickel.
- Apparition de deux bandes à 3411.8-3548.8 qui représente N-H élongation.
- Legé déplacement de la bande carbonyle (1670.2) du à la complexation.
- Apparition d'une nouvelle bande fine à 163 7.5propablement due à la présence du nickel.
- Déplacement de la bande caractérisant le pont CH₂, de 2922 à 2854.5.

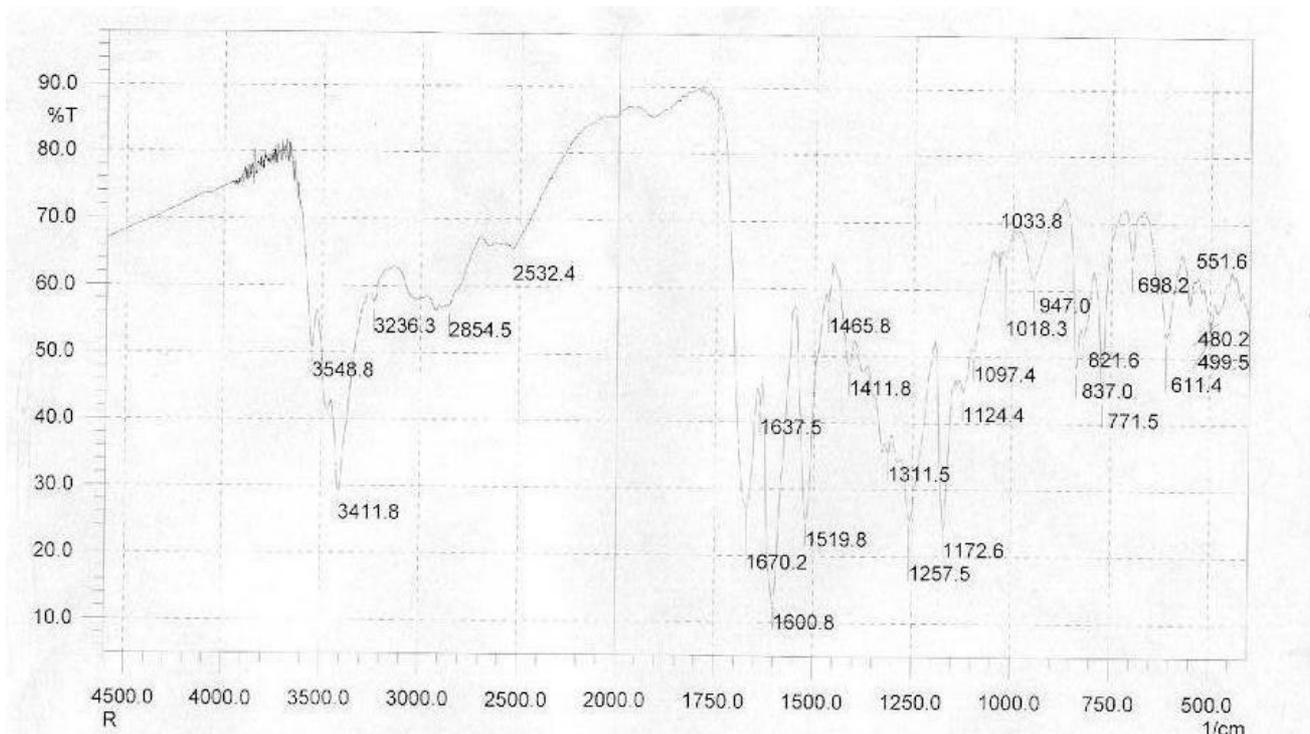


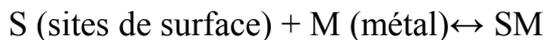
Figure.V.B.3 Spectre IR de la résine associée à Ni²⁺

V.B.4.2. Equations décrivant les isothermes d'adsorption :

Divers équations ont été proposées pour décrire les modèles les plus représentatifs d'un modèle réel, ceux de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisés

V.B.4.2.1. Modèle de Langmuir :

Les modèles de (Langmuir, 1918) et de Freundlich sont testés (Smith, 1989)
L'hypothèse de Langmuir est la plus simple pour l'adsorption et décrit thermodynamiquement la fixation d'un métal M sur une surface S, on admet que:



- la surface est invariante durant toute l'adsorption,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat.

Suivant ces deux approximations l'équation de Langmuir peut se mettre sous la forme suivante:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 - K_L C_e}$$

Q_e : Quantité restante du soluté à l'équilibre

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en mg/l.

K_L : constante d'équilibre de l'adsorption pour le couple adsorbat-adsorbant

Q_{\max} quantité maximale adsorbée.

Sa forme linéaire est comme suit:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

V.B.4.2.2. Modèle de Freundlich :

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

- la surface est constituée par des sites hétérogènes,
- il existe des interactions latérales entre les espèces adsorbées sur des sites voisins.

$$Q_e = K_f C_e^n$$

Q_e : Quantité restante du soluté à l'équilibre.

. K_f et n sont les constantes de Freundlich. La forme linéaire est comme suit:

$$\text{Log } Q_e = \log K_f + n \log C_e.$$

C_i (mg/l)	C_o	$C_{o/2}$	$C_{o/3}$	$C_{o/4}$
C_e (mg/l)	9.25	5.43	3.74	2.7775
$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$	2.46	0.395	0.138	0.1275

Pour connaître le modèle qui décrit mieux l'adsorption d'ion positif sur une surface, il suffit de tracer les courbes Q_e en fonction de $[C_e]$ et déterminer les paramètres correspondants.

V.B.5. Les isothermes de fixation sur la résine :

V.B.5.1. Isotherme de fixation du Nickel sur la résine :

25mg de la résine est additionnée à 25ml d'une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

$6\text{H}_2\text{O}$ de concentration bien déterminée (11.62mg/l), l'expérience est renouvelée avec d'autre concentration en Ni^{2+} . Afin de n'étudier que l'influence de la concentration sur l'adsorption, le pH est maintenu constant 5.66 et la solution est agitée continuellement. La concentration résiduelle C_e , est mesurée par spectrophotomètre à filtre.

Les résultats sont donnés dans le tableau V.B.2 et la courbe correspondante est portée sur la figure V.B.4..

Tableau V.B.2 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Ni^{2+}

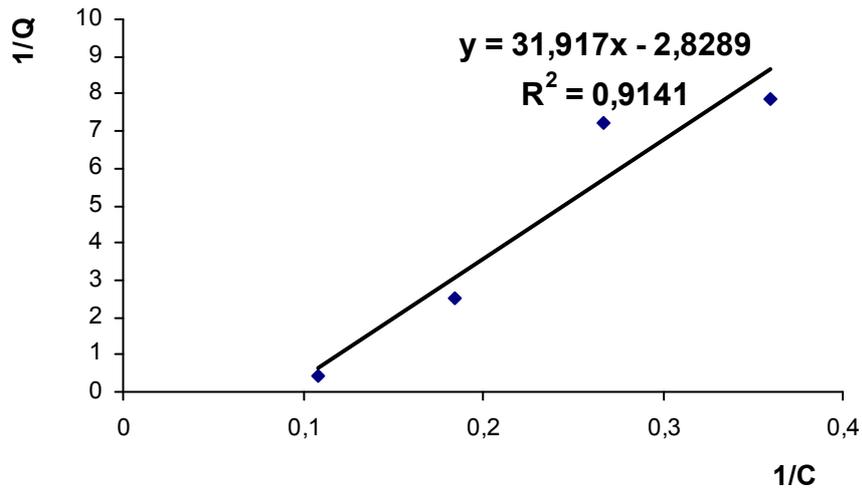


Figure.V.B.4: Représentation de l'équation de Langmuir $C_0=11,62$ mg/l, pH=5.66. T=22°C.

On remarque que l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées est négatif d'où Q_{\max} négatif ce qui est contradictoire, on peut dire que ce modèle ne décrit pas le phénomène d'adsorption du nickel sur la résine.

- **Modèle de Freundlich**

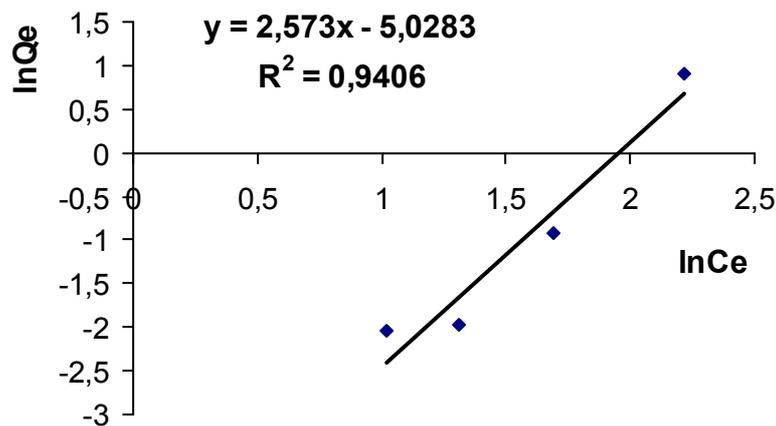


Figure.V.B.5 : Représentation de l'équation de Freundlich.

$C_0 = 11,62$ mg/l ,pH= 5.66, T= 22°C.

D'après l'équation de la droite $\ln Q_e = n \ln C_e + \ln K$

on aura $K=6,5 \cdot 10^{-3}$, $n=2,5743$.

- **Interprétation:**

D'après les deux courbes obtenues, on remarque que le coefficient de linéarité R²=0.91 pour le modèle de Langmuir et R²=0.94 pour celui de Freundlich, on peut dire que le modèle de Langmuir n'est pas adéquat pour décrire le phénomène d'adsorption du Ni²⁺.

Le modèle de Freundlich dont le R²=0.94 Décrit mieux le phénomène d'adsorption .

V.B.5.2. Influence du pH

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du Ni²⁺ sur la résine nous avons opéré avec des solutions de Ni(NO₃)₂ de même concentrations (C₀ =11.62mg /l) à des valeurs de pH initiales 1, 4, et 5.66. Chaque solution est mise en contact avec une masse de la résine (25mg) et soumise à l'agitation pendant 7.29h puis filtrée

Au cours de l'adsorption le pH peut être régulé par addition progressive de solution HCL (0.01N) ou NaOH (0.01N).

Les résultats du tableau n°13 représentent la quantité du Ni²⁺ adsorbée à l'équilibre. L'influence du pH se traduit notamment par une meilleure adsorption pour pH=5.66.

V (ml)	25ml		
T (heures)	7.20		
Masse (mg)	25mg		
pH	5.66	1	4
C _{adsb} (mg /l)	5.04	0.41	3.38
% D'élimination du Ni ²⁺	43.37	3.52	29.08

Tableau.V.B.3 : Valeurs des paramètres exprimant l'influence du pH sur l'adsorption du Ni²⁺

- **Résultats et interprétations**

A pH très acide, la fixation des éléments s'avère plus difficile puisque les sites disponibles sur la résine sont totalement protonés. Le pH d'une solution affecte largement la fixation des cations qui doivent entrer en compétition avec les protons pour se fixer sur les sites actifs

Dans la réaction:



M^{2+} représente un cation dans la solution et N-H un groupement fonctionnel. Lorsque la concentration en protons augmente (pH diminue), la réaction se déplace dans le sens \leftarrow , donc dans celui d'une réaction de désorption.

Au fur et à mesure que le pH augmente, les groupements amines (secondaires) et les groupements carboxyliques commencent à libérer leurs protons, d'où une fixation facile des cations métalliques..

V.B.5.3. Etude cinétique de la complexation de l'ion Cr^{3+}

La même méthodologie qu'avec le nickel, sera suivie pour la cinétique d'adsorption du chrome, de concentration initiale $C_0=2.38$ mg /l en Cr^{3+} , à partir d'une solution aqueuse de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.B.4 et la courbe représentant la cinétique d'adsorption de ce cation métallique est portée sur la figure V.B.6

Le pH est maintenu à 4.98 (pH de la solution initiale)

$C_0\text{Cr}^{3+}$ (mg/l)	2.38					
Masse de la résine	25					
Volume de Solution (ml)	25					
C_x mg /l	0.20	0.13	0.11	0.14	0.17	0.26
$C_0 - C_x = Q_{\text{ads}}$	2.18	2.25	2.27	2.24	2.21	2.12
Temps en heure	0.25	0.5	0.75	1	4	7

Tableau.V.B.4 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du chrome sur la résine.

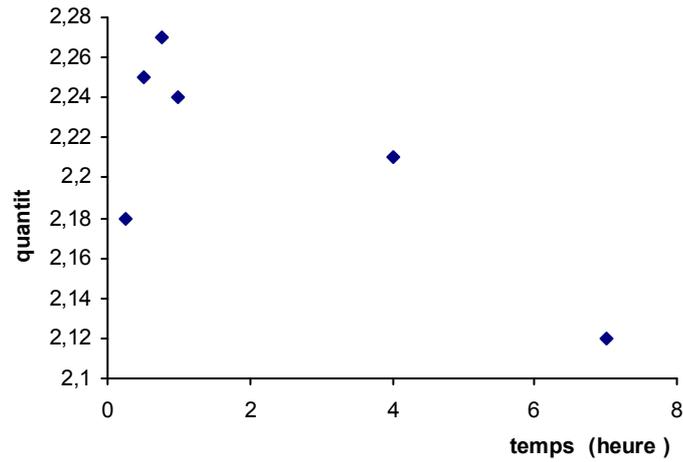


figure.V.B.6 : Cinétique d'adsorption du Cr⁺³ par la résine.

• Résultats et interprétation

On remarque que l'adsorption est rapide durant les premières tentes minutes puis c'est une désorption des ions métalliques.

Comme précédemment on fait appel à la technique IR pour confirmer qu'il y a complexation de l'ion Cr³⁺ par la résine.

Mêmes remarques que pour le nickel sauf qu'il y a une différence dans la zone de l'empreinte.

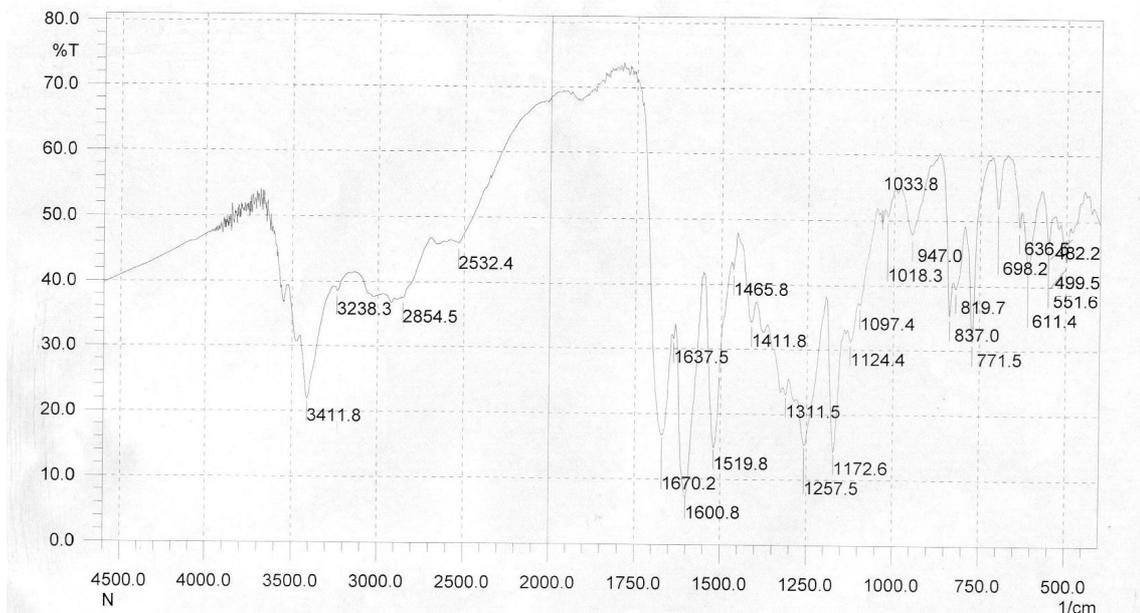


Figure.V.B.7 : Spectre IR de la résine PABA-formol associée à l'ion Cr³⁺

V.B.5..3.1. Modèle thermodynamique:

On appliquant les deux modèles, (celui de Langmuir et Freundlich) sur l'adsorption du Cr^{3+}

On aura:

V.B.5..3.1 a -Modèle de Langmuir:

A différentes concentrations initiales on calcule la concentration à l'équilibre est cela par l'intermédiaire du spectrophotomètre a filtre.

L'équation linéarisée est la suivante:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{KQ_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

Les résultats sont portés sur le tableau suivant:

C_i	C_o	$C_o/2$	$C_o/3$	$C_o/5$
C_2	0.20	0.14	0.11	015
$Q_e = \frac{(C_i - C_e)l}{m}$	2.2672	1.092	0.71	2.319

Tableau.V.B.5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr^{3+}

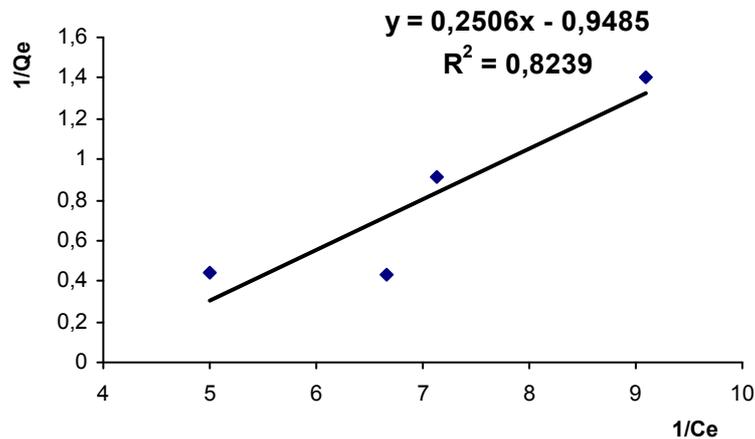


Figure.V.B.8 : Représentation de l'équation de Langmuir

$C_0=2.38\text{mg /l}$, $\text{pH}= 4.98$, $T=24^\circ \text{C}$

On remarque que le modèle de Langmuir ne s'applique pas à cette adsorption puisque le Q_{\max} est négatif et d'autre part le coefficient R^2 est nettement inférieur à la limite d'application.

V.B..5..3.1-b Modèle de Freundlich:

Même chose comme précédemment, et en appliquant le modèle de Freundlich
Dont l'équation linéarisée est la suivante:

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_f + n\text{Log}C_e$$

On aura le graphe suivant:

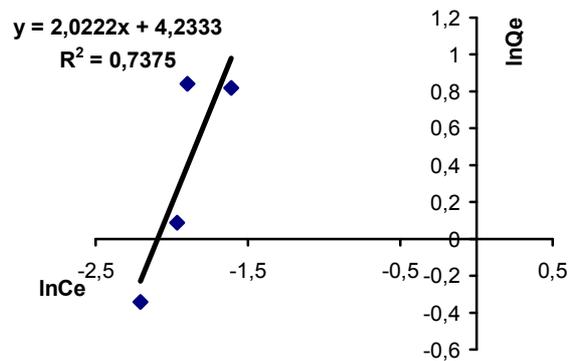


figure.V.B.9 : Représentation de l'équation de Freundlich

$C_0 = 2.38 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 4.98$, $T = 24^\circ\text{C}$.

D'après le graphe $K_f = 15.8 \cdot 10$

• Résultats et interprétation

On remarque que le coefficient de régression R^2 est de l'ordre de 72% pour le chrome, est faible et n'atteint pas les valeurs limites acceptables. Le modèle ne décrit pas le phénomène.

V.B.5..3.1-c Influence du pH de la solution

Afin d'étudier l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du cation métallique, une série d'expériences a été réalisée à différents pH, compris entre 1 et 4.98.

On ajoute 25mg de la résine à des solutions contenant 25 ml d'un sel de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentration initiale connue (2.38mg/l), sous agitation magnétique continue pendant 30 minutes. La quantité du métal adsorbée dans chaque solution, est mesurée par spectrophotomètre à filtre.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau V.B.6

V (ml)	25ml		
T (heures)	0.5		
Masse (mg)	25mg		
pH	4.49	1	4
C_{adsb} (mg /l)	2.27	0.48	1.08
% D'élimination du Cr^{3+}	95.37	20.16	45.37

Tableau.V.B.6 : Valeurs des paramètres exprimant l'influence du pH sur l'adsorption du Cr^{3+} .

On remarque que le pourcentage d'élimination est inversement proportionnel au pH est cela à cause de la compétition entre l'ion métallique est proton H^+ libre en solution.

Conclusion générale :

Dans cette étude nous avons élaboré des supports adsorbants à base de résine. (PABA-FORMOL). Cette élaboration est faite à partir de précurseur peu coûteux, mais exigeant des techniques originales faisant appel à des concepts assez développés, essentiellement ceux en rapport avec la purification.

Le phénomène d'adsorption de ces métaux sur les supports ainsi constitués est étudié afin de mettre à profit ce type d'adsorbants.

Les résultats obtenus affirment que ces adsorbants s'avèrent efficaces quant à leur aptitude à fixer les métaux lourds nickel et chrome avec des taux d'adsorption variable dépendants du métal considéré.

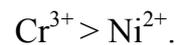
le phénomène d'adsorption est influencé par:

- Le pH influe fortement sur l'adsorption

A travers une étude thermodynamique, nous avons constaté que les résultats expérimentaux obtenus, et exprimés en terme des tracés graphiques ne s'accordent pas assez bien avec les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les valeurs des coefficients de régression inférieur à la limite d'application (0.98) ne confirment pas assez bien la linéarité de ces tracés et conduisent à une cohérence approximative entre nos résultats expérimentaux et leurs modèles qui leur sont appliqués.

Cependant, ces modèles ne prennent pas en compte la compétition proton/métal. Ils ne permettent donc pas de décrire entièrement le comportement d'un ion s'adsorbant sur un système et notamment les échanges au niveau de la surface.

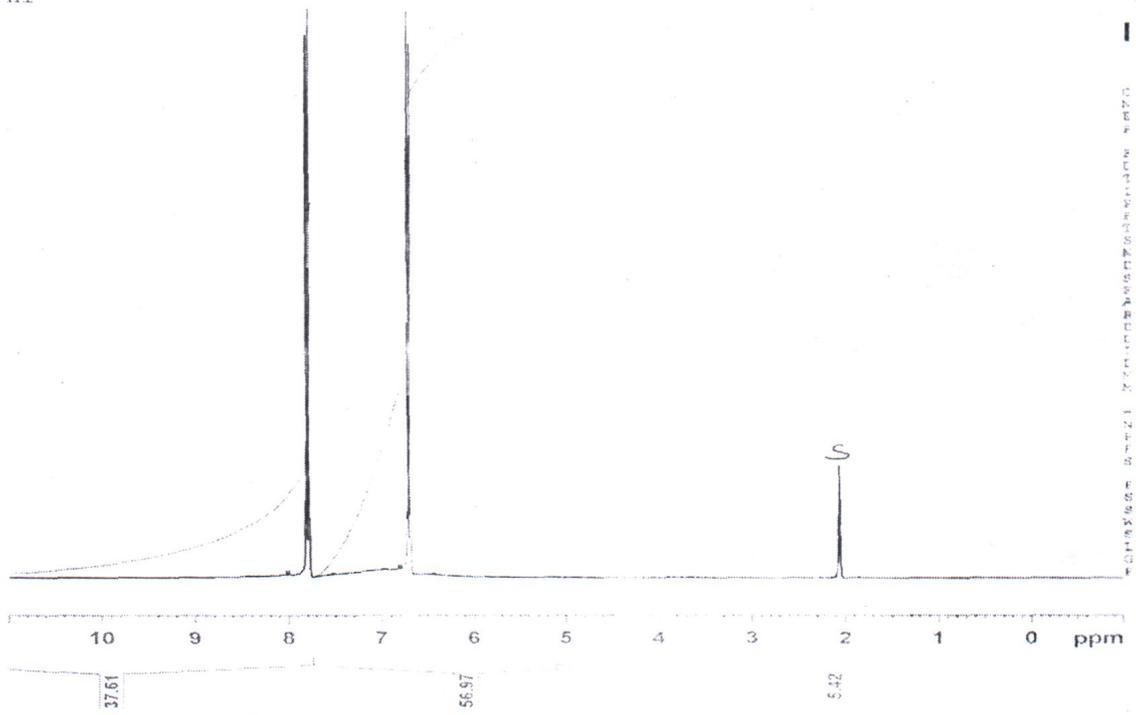
Les résultats trouvés montrent de plus que les métaux étudiés sont plus ou moins adsorbés par la résine ainsi synthétisée; adsorption qui dépend du métal considéré. Notre support présente une sélectivité apparente vis à vis des métaux étudiés, avec toute fois une sélectivité préférentielle selon la séquence suivante :



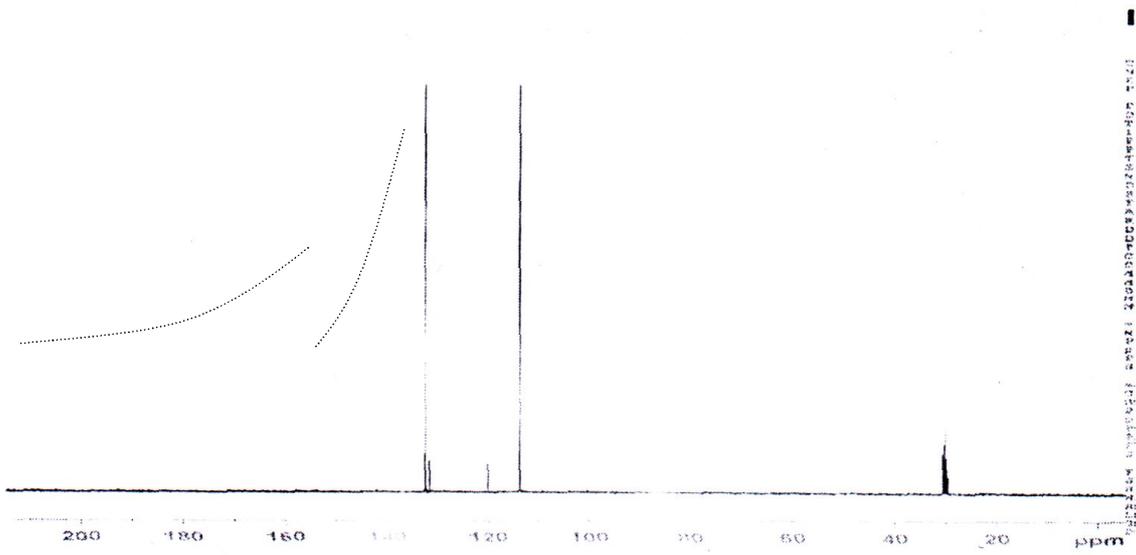
L'efficacité de ce matériau est alors prouvée à travers sa capacité de rétention sur les métaux lourds, cet effet peut lui faire valoir un moyen de traitement des eaux contaminées par certains des métaux lourds.

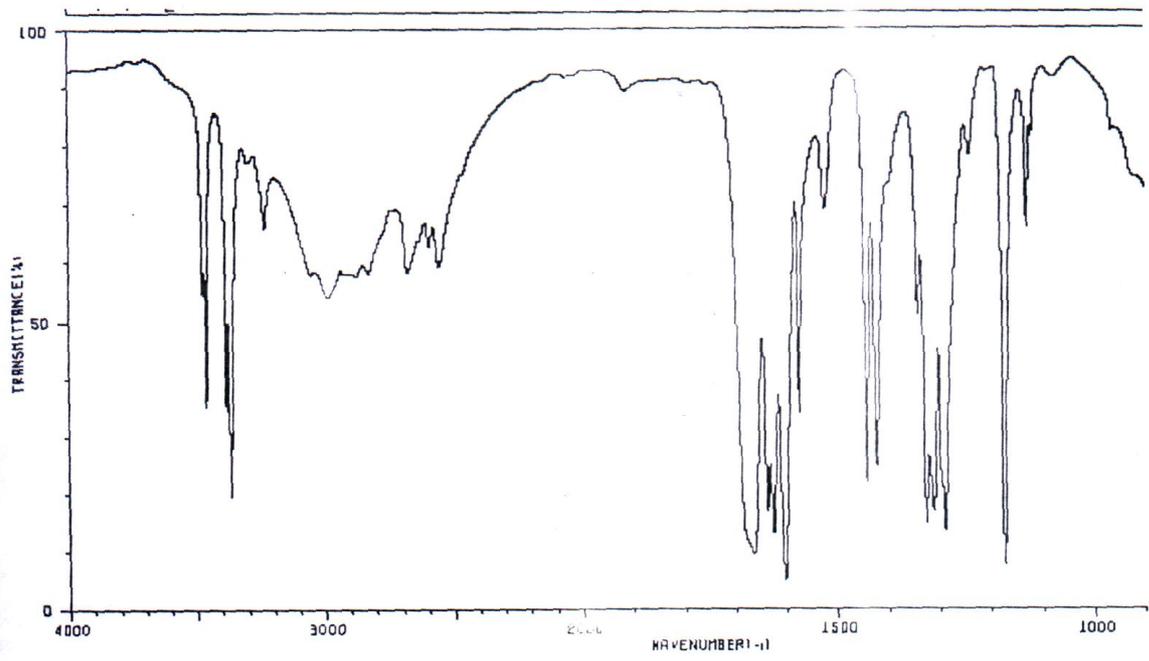
Par l'apport de ces résultats, cette étude peut ainsi contribuer dans certaine mesure, à résoudre le problème de contamination des ressources destinées à la consommation humaine.

H1

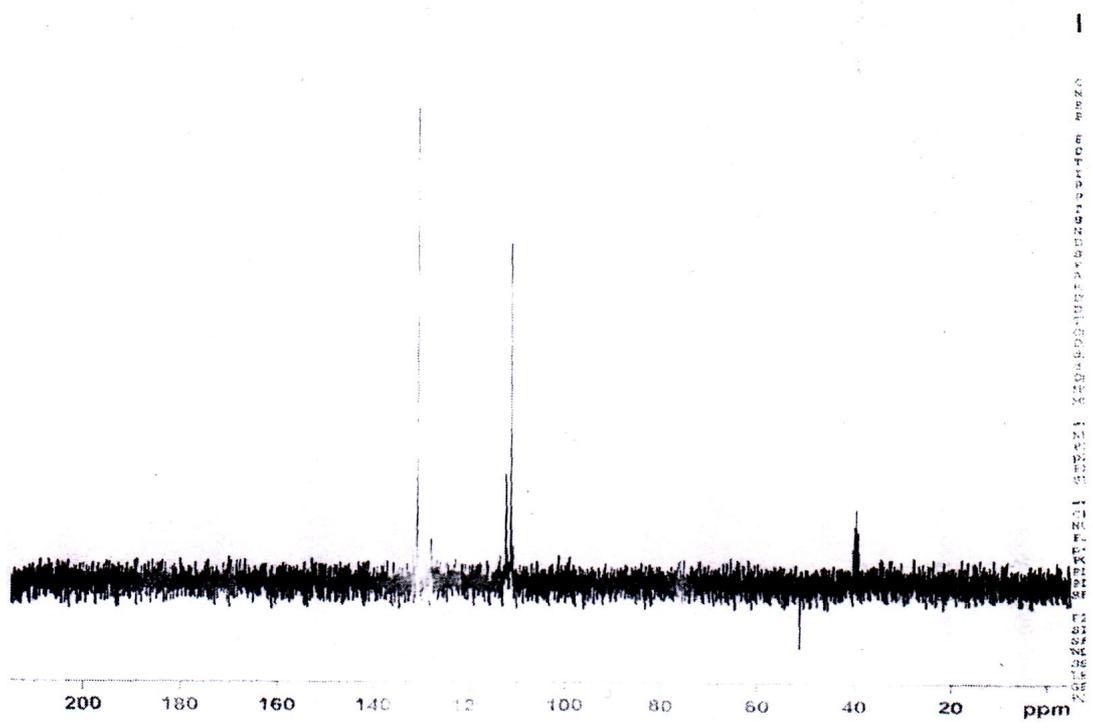


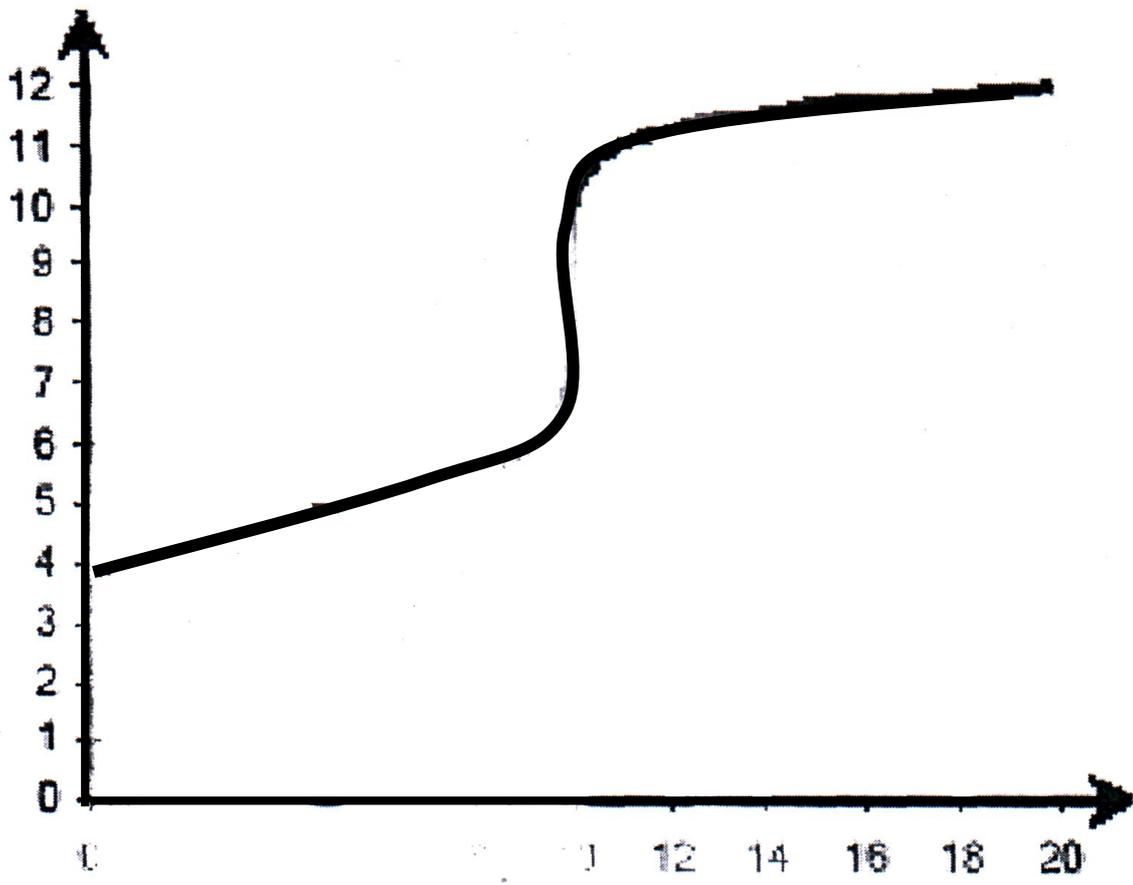
H1

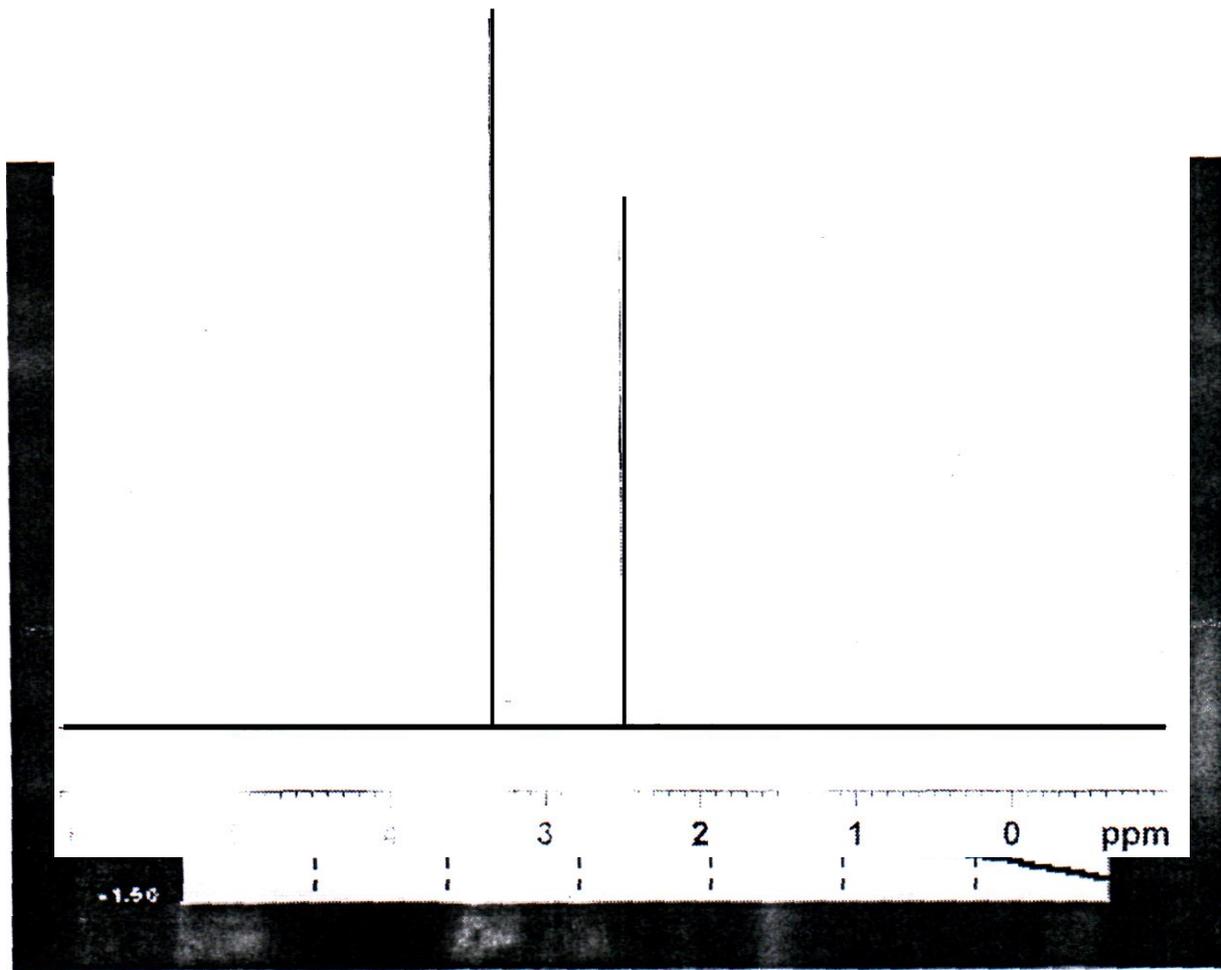


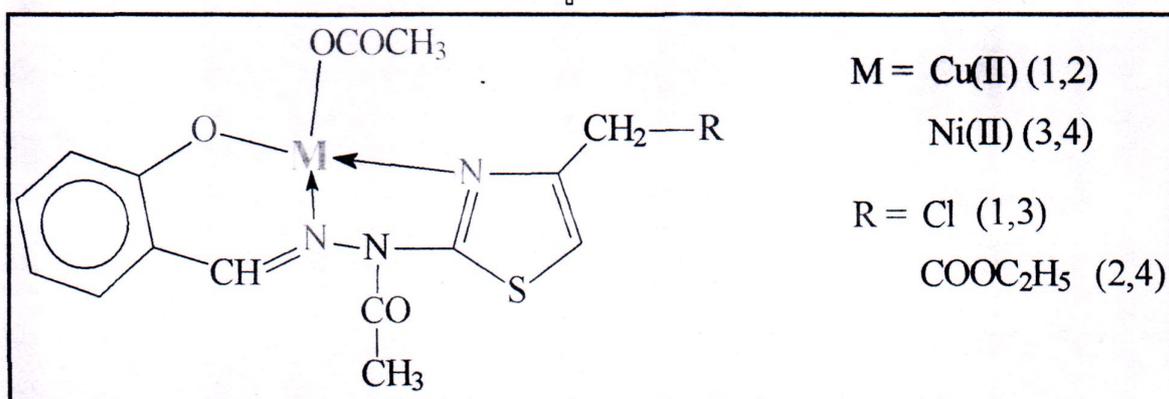
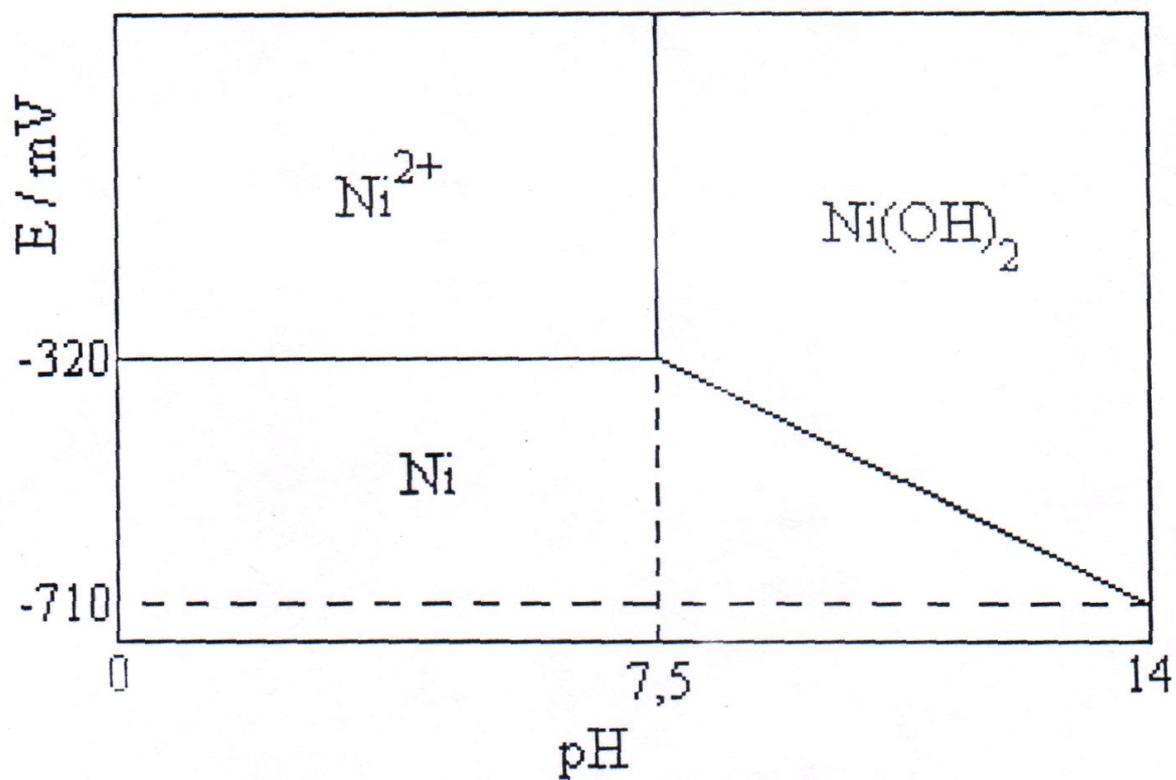


CHCl₃









Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Eau et pollution	
Aperçu sur l'eau	3
L'eau et l'homme	3
L'eau dans l'organisme humain	3
Bilan hydrique.....	3
Caractéristiques naturelles.....	4
Qualité de l'eau et santé humaine.....	4
Maladies d'origine hydrique.....	5
I-Pollution hydrique	6
I-1. Type de pollution.....	6
I-1-1. Pollution physique.....	6
I-1-2. Pollution microbiologique.....	6
I-1-3. Pollution organique.....	7
I-2. Définition et origine des polluants.....	7
I-2-1. Matières n suspension.....	7
I-2-3. Produits azotés.....	7
I-2-4. Produits phosphorés.....	9
I-2-5. Les métaux	9
I-2-6. Intérêt biologique et chimique des ions métalliques.....	10
I-2-7. Les normes de quelques métaux.....	12
I-3. Le Nickel.....	13
I-3-1. Aperçu.....	13
I-3-2. Sa découverte.....	13
I-3-3. Sa présence.....	13
I-3-4. Propriétés physico-chimiques.....	14
I-3-5. Utilisation industrielle.....	15
I-3-5-1. Nickel et environnement	15
a-) Milieu aquatique.....	15
b-) Toxicologie du Nickel.....	15
b-1) Inhalation.....	15
b-2) Ingestion.....	15
I-4-1.Chrome.....	16
I-4-1-1. Propriétés physico-chimiques.....	16
I-4-1-2. Origine et utilisation.....	16
a-) Utilisation.....	16
b-) Origine/fabrication.....	17
c-) Pathologie/Toxicologie.....	17
c-1) Homme/Mammifères.....	17
c-2) Végétaux.....	17
I-4-1-3. Comportement dans l'environnement.....	18
a-) Milieu aquatique.....	18
b-) Sols.....	18

c-) Chaîne alimentaire.....	18
-----------------------------	----

Chapitre II : Techniques de dépollution

II.1. Dépollution des eaux	20
a-) Dégrillage	20
b-) Dessablage	20
c-) Déhuilage	20
II.2. Epuration biologique	20
II.2.1. Boues activées	20
II.2.2. Réacteur biologique à membranes	21
II.2.3. Lits bactériens fixes	21
II.2.4. Biofiltration	22
II.3. Techniques membranaires (micro filtration)	22
II.3.a) Lagunage	22
II.4. Epuration physico-chimique	23
II.4.1. La distillation.....	23
II.4.2. Osmose inverse.....	24
II.4.3. Ozonation.....	24
II.4.4. Adsorption.....	24
II.4.4.a-) Adsorption physique.....	24
II.4.4.b-) Adsorption chimique.....	25
II.4.4.c-) Complexation	25
- Introduction.....	25
- Préparation	26
- Propriétés	26
- Ligands et sélectivité	27
- Procédés de complexation	27
II.5. traitement de l'eau par l'échange ionique.....	28
II.5.1. Résines échangeuses synthétiques.....	29

Chapitre III : Les résines

III. Chimie des résines phénoliques.....	30
III-1. Introduction	30
III-2. Propriétés chimiques des résines synthétiques.....	30
III-2-1. Résines phénoliques	30
III-3. Les différents procédés de polymérisation	34
a-) Polymérisation en masse.....	34
b-) Polymérisation en phase gazeuse.....	35
c-) Polymérisation en solution.....	36
d-) Polymérisation en suspension.....	36
e-) Polymérisation en émulsion.....	36
f-) Polymérisation interfaciale.....	36
III-4. Polycondensation	37

Chapitre IV : Techniques expérimentales

IV.1. Infrarouge	38
a-) Principe	38
b-) Théorie classique des interactions vibrationnelles.....	38
c-) Les modes de vibration.....	39
IV.2. Spectroscopie RMN	39
a-) Principe	40
b-) Blindage des noyaux.....	40
c-) Déplacement chimique ou glissement chimique.....	41
IV.2.1. La spectroscopie RMN des polymères.....	42
IV.3. DSC	43
a-) Principe	43
b-) Température de transition vitreuse.....	43
IV.4. La photométrie.....	43
a-) Principe	43

b-) Méthodes de dosage du nickel	44
c-) Méthodes de dosage du chrome	44
IV.5. Viscosité	44

Chapitre V : Partie expérimentale

V.A. Synthèse et caractérisation

V.A.1. Mode opératoire	46
V.A.2. Autre méthode de purification	47
V.A.3. Caractérisation.....	47
V.A.3.1. Taux de gonflement de la résine	47
V.A.3.2. Viscosité.....	47
V.A.3.3. Analyse RMN ¹ H.....	49
V.A.3.3.1. Polymère en absence de nickel.....	49
V.A.3.3.2. Analyse RMN ¹³ C.....	51
V.A.3.3.3. Analyse IR.....	52
V.A.4. Analyse par DSC	54
V.A.5. Détermination du pKa de la résine	55

V.B. Complexation

V.B.1. Etude cinétique de la complexation.....	57
V.B.1.1. Cinétique de fixation du nickel sur la résine.....	57
V.B.1.1.a) Résultats et discussion	58
V.B.1.1.b) Les mécanismes de fixation	59
V.B.1.1.c) Confirmation.....	59
V.B.1.2. Equations décrivant les isothermes d'adsorption	60
V.B.1.2.1. Modèles de Langmuir	60
V.B.1.2.2. Modèles de Freundlich	61
V.B.2 Les isothermes de fixation sur la résine.....	61
V.B.2.1. Isothermes de fixation du nickel sur la résine	61
V.B.2.2. Influence du pH	63
V.B.3. Etude cinétique de la complexation du chrome	64
V.B.3.1. Modèle thermodynamique	66

V.B.3.1-a). Modèle de Langmuir	67
V.B.3.1-b). Modèle de Freundlich.....	67
V.B.3.1-c). Influence du Ph.....	68
Conclusion générale	69

