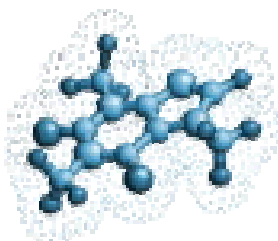


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES, ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme du

Magister

Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement

Thème

**ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU PLOMB
(Cd^{2+} , Pb^{2+}) SUR LA RESINE SYNTHETISEE
« ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL-FORMALDEHYDE »**

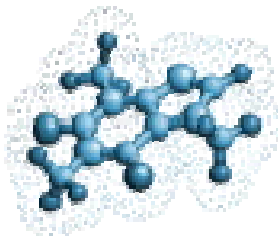
Présenté par

DAHO BOUABDELLAH

Sous la direction de :

Mr : M. CHAIB

*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 du
Magister*

Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement

Thème

***ETUDE DE LA FIXATION DU Ni²⁺ ET
Cr³⁺ 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 conférence à l'Université IBN KHALDOUN Tiaret

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 Es-senia

Rapporteur :

Mr : M.CHAÏB Maître de conférence à l'Université IBN KHALDOUN Tiaret

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

- Ma chère mère

- Ma famille

- Tous mes amis

REMERCIEMENTS

J'exprime ma respectueuse gratitude à mon directeur de mémoire Dr. M. CHAÏB maître de conférences et directeur du laboratoire de Chimie et Environnement à l'université de Tiaret, ainsi que tous mes collègues au laboratoire.

Je manifeste ma profonde gratitude à Mr. A. DELLAL maître de conférences à l'université de Tiaret pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je dois remercier chaleureusement Mr. B. KHATMI chargé de cours à l'université de Tiaret pour l'aide et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Mr. L. BELARBI chargé de cours à l'université de Sidi Bel Abbes qui a accepté de venir participer au jugement de ce travail.

Que Mr. R. MEGHABAR professeur à l'université d'Oran Es-senia trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa présence à ce jury.

Toute ma reconnaissance va à Mr. A. YAHYAOUI membre du laboratoire de la chimie des polymères à l'université d'Oran Es-senia pour son aide précieuse.

En outre, je tiens à remercier tous ceux et celles qui de près ou de loin, d'une façon ou d'une autre, ont collaboré à ce travail.

ملخص

لقد اهتمنا في هذا العمل بدراسة تثبيت المعادن الثقيلة (الكاديوم، الرصاص) على الراتنج الاستخلاصي " حمض الساليسيليك- فينول-فورمالدهيد". بعد تحضير و تحديد بنية الراتنج " حمض الساليسيليك- فينول-فورمالدهيد" عن طريق التقنيات مثل: الطنين النووي المغناطيسي (NMR)، مطيافية تحت الحمراء (IR)، التحليل الانتالبيية التفاضلية (DSC)، اللزوجة، دراسة الكمون، قمنا بايجاد العوامل التي تحدد عملية التثبيت: الحركية، التوازن على طريقة الباتش عند قيم pH مختلفة.

الكلمات الجوهرية: راتنج استخلاصي، راتنج " حمض الساليسيليك- فينول-فورمالدهيد"، المعادن الثقيلة، تثبيت

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la fixation du plomb et du cadmium sur la résine chélatante « Acide salicylique-Phénol-Formaldehyde ». Afin de préparer et caractériser la résine « Acide salicylique-Phénol-Formaldehyde » à l'aide des techniques Résonance Magnétique Nucléaire RMN, Infra-Rouge IR, analyse enthalpique différentielle DSC, viscosimétrie, potentiométrie; nous avons déterminé les facteurs conditionnant le processus de fixation : Cinétique, équilibres en conditions batch.

Mots clés : Résines chélatantes, résine acide salicylique-phénol-formaldehyde, métaux lourds, adsorption.

Summary

In this work, we are interested in the study of the cadmium and the lead uptake on the "Acid salicylic-Phenol-Formaldehyde" chelating resin. And in order to prepare and characterize the "Acid salicylic-Phenol-Formaldehyde" resin with different technic: NMR, IR, DSC, viscosimetry, potentiometry, we have determined the factors conditioning the uptake process : Kinetics, batch equilibrium...

Key words : Chelating resins, salicylic acid-phenol-formaldehyde resin , heavy metals, adsorption.

Liste des abréviations

O.M.S :	Organisation Mondiale de la Santé.
C.E.E :	Communauté Economique Européenne.
SMF :	Salicylique acid-melamine-formaldehyde
AF :	Acide salicylique-formaldehyde
APF :	Acide salicylique-phénol-formaldehyde
C_i :	Concentration initial du métal
C_{eq} :	Concentration du métal à l'équilibre
meq :	Milli Equivalent
Q_{max} :	Capacité maximum d'adsorption.
K_L :	Constante de la relation de Langmuir
X :	Quantité adsorbée de l'ion métallique étudié
m :	Masse de l'adsorbant.
η_{red} :	Viscosité réduite
η_{intr}	Viscosité intrinsèque
R² :	Coefficient de régression linéaire
mn :	Minute
RMN ¹H :	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ¹³C :	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13
IR :	Infra-rouge
DSC:	Differential Scanning Calorimetry

Liste des tableaux

Tableau IIa: Classification des acides de Lewis (HSAB).

Tableau IIb: Classification des bases de Lewis (HSAB).

Tableau I2 : Principaux secteurs industriels susceptibles de produire des effluents chargés en métaux .

Tableau I3 : Evaluation de rejets de quelques métaux dans l'environnement d'après Nriagu et Pacyna(1988) (millier de tonnes pour l'année1983).

Tableau I4 : Comparaison des toxicités des métaux lourds et de certains éléments : normes françaises(mg/l) pour l'eau potable distribuée (concentrations maximales).

Tableau I5 : Normes de rejets d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE et Algérie.

Tableau I6 : Propriétés physico-chimiques du cadmium.

Tableau I7 : Propriétés physico-chimiques du plomb.

Tableau I8: variation du rapport $Pb^{2+}/PbNO_3^+$ en fonction du pH et de la concentration totale de plomb.

Tableau III 1 : différentes bandes d'absorption IR de la résine AF et leurs attributions

Tableau III2 : Déplacement chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD_3OD d'après la H^1RMN .

Tableau III3 : Déplacement chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD_3OD d'après la $RMN C^{13}$.

Tableau III 4 : Différentes bandes d'absorption IR de la résine APF et leurs attributions

Tableau III 5 : Déplacements chimiques des carbones de la résine d'après la $RMN C^{13}$.

Tableau IV1 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du cadmium sur la résine APF.

Tableau IV2 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du plomb sur la résine APF.

Tableau IV3 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du cadmium sur la résine APF à $pH=6$.

Tableau IV4: Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du plomb sur la résine APF à pH=6.

Tableau IV5 : Isotherme de fixation du cadmium sur la résine.

Tableau IV6 : Isotherme de fixation du plomb sur la résine APF.

Liste des figures

Figure 11 : Production et consommation globales des métaux toxiques choisis, 1850-1990.

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

Figure I 3 : Structure cristallographique du complexe $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{EDTA})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figure I 4 : Suivi thermodynamique des différentes espèces du plomb (10^{-4}M) en présence de NaNO_3 (0,01M) en fonction du pH.

Figure I 5 : Structure primaire d'une phytochélatine ($n = 2-5$).

Figure III 1 : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique

Figure III 2 : Structure de la résine Acide Salicylique-Melamine-Formaldehyde (SMF)

Figure III 3 : Spectre infra-rouge de la resine AF

Figure III 4 : Spectre RMN ^1H de la résine acide salicylique-formaldehyde (AF)

Figure III 5 : Spectre RMN ^{13}C de la résine AF

Figure III 6 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

Figure III 7 : Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$

Figure III 8 : Courbe de titrage acido-basique de la résine AF

Figure III 9 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté

Figure III 10 : Structure linéaire du polymère APF

Figure III 11 : Spectre IR de la résine APF

Figure III 12 : Spectre RMN H^1 de la résine APF

Figure III 13 : Spectre RMN C^{13} de la résine APF

Figure III 14 : Thermogramme DSC du polymère APF

Figure III 15 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère APF.

Figure III 16 : Représentation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ de la résine APF

Figure III 17 : **Courbe de titrage acido-basique de la résine APF**

Figure III 18 : Variation de dpH/dv en fonction de volume de NaOH ajouté

Figure IV 1 : Structures développées des coordinations du plomb organique

Figure IV 2 : **Mécanisme de complexation du plomb par une substance humique**

Figure IV 3 : **Structure du complexe Bis(μ -salicylato- $\kappa^3 O O'$: O')bis[(imidazole- $\kappa^3 N^3 \kappa^2 O O'$)cadmium(II)]**

Figure IV 4 : Spectre IR de la résine APF en présence du Cd (II)

Figure IV 5 : Spectre IR de la résine APF en présence du Pb (II)

Figure IV 6 : **Cinétique de fixation du cadmium par la résine APF**

Figure IV 7 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine APF

Figure IV 8 : Cinétique d'adsorption du cadmium sur la résine APF à pH=6

Figure IV 9 : Cinétique de fixation du plomb à pH=6

Figure IV 10 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine APF

Figure IV 11 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine APF

Figure IV 12 : *Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine APF*

Figure IV 13 : Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine APF

CONCLUSION GENERALE

Introduction générale

La pollution de l'environnement aquatique par les substances toxiques est un des problèmes majeurs auxquels doit faire face la société actuelle. Ces substances entrent dans les systèmes aquatiques par des sources ponctuelles et diffuses, tendent à s'accumuler dans les sédiments et, dans plusieurs cas à se concentrer dans les chaînes alimentaires aquatiques. Cette dégradation de la qualité des ressources a des répercussions sociales et économiques importantes. En principe, des actions peuvent être entreprises pour restaurer la qualité des milieux aquatiques. Pour être efficaces, ces actions, qui sont coûteuses, doivent s'appuyer sur une connaissance des processus qui contrôlent les échanges des substances toxiques entre les sédiments, l'eau et les organismes aquatiques. Elles doivent également s'appuyer sur une évaluation objective de leurs effets sur l'écosystème aquatique.

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

Face à la multiplication des pollutions qui dégradent leur qualité, les eaux potables et résiduaires sont traitées chimiquement, afin de les débarrasser des micro-organismes pathogènes et de leur donner une qualité physico-chimique acceptable. Beaucoup de recherches concernent le traitement des effluents industriels en général et la rétention des métaux lourds en particulier [1].

Les polymères absorbants sont connus depuis longtemps. Ces matériaux sont souvent d'origine naturelle. De nouvelles voies de modifications permettent d'envisager l'obtention de polymères fonctionnels à hautes performances ce qui ouvre de nombreuses perspectives d'application nouvelles. Leurs propriétés particulières de modifications de surface rendent ces produits indispensables dans de nombreuses applications, telles que la santé, l'hygiène, la chirurgie (implants), la peinture, le bâtiment, l'agriculture, et la protection de l'environnement contre la pollution.

L'utilisation des polymères et des résines pour la rétention du plomb et du cadmium a fait l'objet de plusieurs études. Contrairement aux solides composés de petites molécules qui se dispersent rapidement dans un solvant, les polymères subissent d'abord un gonflement correspondant à une pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires. Si le polymère est linéaire cette étape est suivie d'une lente dispersion des macromolécules dans le solvant, si par contre, le polymère est réticulé (de type

tridimensionnel), on peut observer, en milieu hétérogène, un gonflement important de la phase solide et les chaînes macromoléculaires ne sont pas dispersées dans le solvant. Si le taux de réticulation est très important, le gonflement peut être considéré comme nul [1].

Des sorbants spécifiques à base de polystyrène modifié ont été également utilisés pour l'adsorption du cadmium [2]. Divers copolymères acide hydroxybenzoïque-formaldehyde ont été décrits actuellement comme étant échangeurs d'ions [3]. Les polymères acide salicylique/p-Chloro(Bromo)-Formaldehyde montrent une capacité de chélation et d'échange ionique pour les métaux lourds [4,5].

Nous avons préparé une résine dérivée d'une résine phénolique auquel on a utilisé un dérivé du phénol, l'acide o-hydroxy benzoïque (acide salicylique) l'intérêt de la présente étude est de retenir le plomb Pb^{2+} et le cadmium Cd^{2+} dans les solutions aqueuses. Cette étude conjuguée aux résultats d'autres études qui sont menées sur d'autres résines permettront conjointement d'épurer les eaux usées industrielles ou de retenir sélectivement un ou plusieurs ions métalliques pour un but d'enrichissement ou de récupération.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous aborderons des rappelles de connaissances de base sur les pollutions métalliques, les métaux lourds en particulier le plomb et le cadmium, les principales méthodes de dépollution des eaux chargées en cations métalliques, et un aperçu sur les résines phénolique et leurs dérivés.

Le chapitre II décrit les techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.

Le chapitre III est consacré à la synthèse et la caractérisation de la résine acide salicylique-phénol-formaldehyde.

Le chapitre IV décrit l'étude de la fixation des cations métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+}) sur la résine « Acide salicylique-phénol-formaldehyde »(APF).

Références bibliographiques

- [1]-Encyclopedia of polymer science and engineering (EPSE) ;7,2^e éd. New york, john wiely et sons,inc.(1987).
- [2]-H.Nishide et E.Tsuchida,Makromol.chem,177,2295-2310 (1976).
- [3]-L.D. Pennington, M.B. Williams, Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 759.
- [4]-H.S. Patel, S.D.Patel, S.R. Patel, Macromol. Sci. (Chem.) 106 (1982) 223.
- [5]- H.S. Patel, S.R. Patel, j. Macromol. Sci. (Chem.) 17 (1982) 1383.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-A-INTRODUCTION

L'homme exploite depuis des siècles des gisements de métaux, les transforme et les dissémine dans l'environnement, accélèrent ainsi le cycle naturel des éléments métalliques, augmentant leurs teneurs dans les eaux et les sols et leur transfert aux être vivants. Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre en quantités variables sous forme traces mélanges à d'autres minerais (cadmium associés au zinc ou au plomb arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome de nickel...) [1].

La toxicité de ces métaux également a été documentée à travers l'histoire: Les médecins grecs et romains ont diagnostiqué des symptômes de fil aigu empoisonnant longtemps avant que la toxicologie soit devenue une science. Aujourd'hui, beaucoup plus est connu au sujet des effets de santé des métaux lourds. L'exposition aux métaux lourds a été liée avec le retardement développemental, les divers cancers, les dommages de rein, et même la mort parfois de l'exposition aux concentrations très élevées. L'exposition aux niveaux élevés du mercure, de l'or, et du fil a été également associée au développement de l'auto-immunité, dans lequel le système immunitaire commence à attaquer ses propres cellules, les confondant avec les envahisseurs étrangers.[2]

Depuis la révolution industrielle, la production des métaux lourds tels que le fil, le cuivre, et le zinc a augmenté exponentiellement [3]. Entre 1850 et 1990, la production de ces trois métaux accrus presque 10 fois (figure I1).

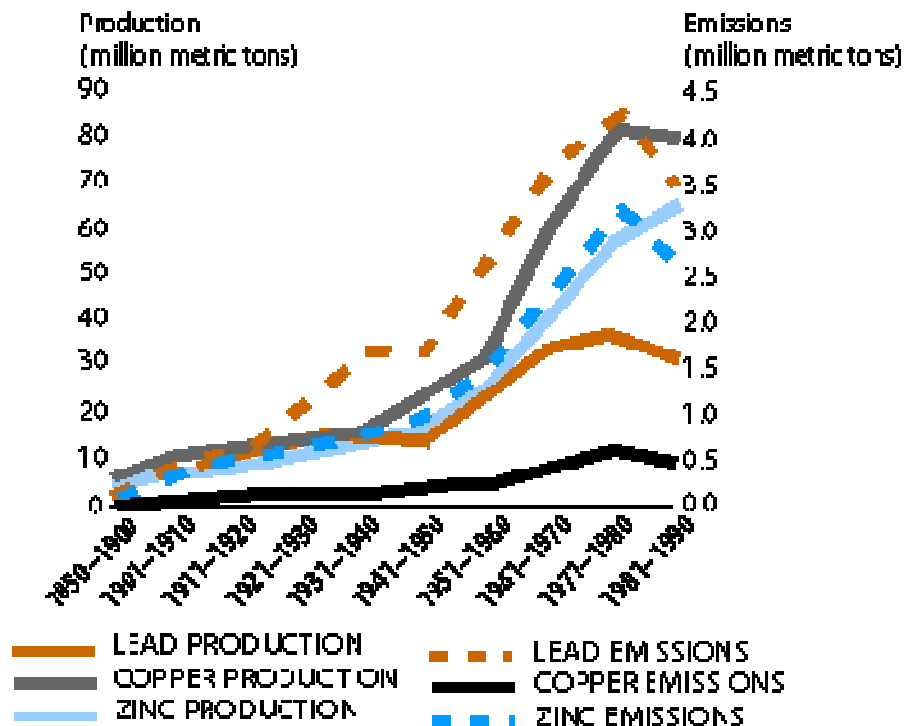


Figure II : Production et consommation globales des métaux toxiques choisis, 1850-1990

I-B-DEFINITION DES METAUX LOURDS

De point de vu physique le terme « métaux lourds » se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm^3 . Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f du tableau périodique), à l'exception du scandium, titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [4].

La définition actuelle est celle qui attribue le terme de métaux lourds à ceux qui sont faciles à séparer des autres métaux par formation de sulfures insolubles dans des conditions de pH légèrement acide [5]. Le terme couramment employé de « métaux lourds » n'a aucune définition propre ; il se réfère en général à leur toxicité. En ce sens, ce terme ne devrait s'appliquer qu'aux seuls As, Cd, Pb et Hg pour lesquels des effets négatifs ont été uniquement démontrés à ce jour. en fait selon Nieboer et Richardson (1980) [6], on ne peut donner une définition stricte et rigoureuse pour les métaux lourds. C'est pourquoi ces auteurs proposent une classification de ces éléments en catégories selon leur aptitude a la complexation par un ligand donné.

I-C-INTERETS BIOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES METAUX LOURDS

La formation des complexes organo-métalliques, associant ou non des métaux lourds, est considérée comme une réaction compétitive entre le proton et les cations métalliques (Fourest et Roux, 1992 ; Tsezos et al., 1996)[7,8]. Ainsi la force ionique de la solution et la sélectivité de la matière organique interviennent dans le processus de fixation (Chang et al., 1997)[9].

La liaison métal-ligand formée dépend des propriétés physico-chimiques du métal et du ligand, énoncées dans la théorie HSAB (Hard and Soft Acide Base) (Pearson 1963) [10] tableaux I1a, I1b. En effet, la formation d'un composé de coordination est un processus de neutralisation entre un acide et une base de Lewis. Le métal se comporte comme un acide de Lewis, et le ligand se comportant comme une base de Lewis. Les propriétés de mollesse (softness) et de dureté (hardness) sont reliées à la mobilité électronique et à la polarisabilité des espèces. Un acide dur a une faible polarisabilité, une forte électropositivité et forme des liaisons ioniques ou électrostatiques. A l'opposé, une base dure a une faible polarisabilité, une forte électronégativité et forme des liaisons covalentes. Les acides durs forment des liaisons fortes avec les bases dures. Les acides mous forment des liaisons fortes avec des bases molles. Les acides intermédiaires peuvent engendrer des liaisons avec des bases molles ou dures.

Dur	Inermédiaire	Mou
H ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Ni ³⁺ , Fe ³⁺ , U ⁴⁺ , Si ⁴⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Sn ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Cr ³⁺ , As ³⁺ ...	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Pb²⁺ , ...	Cs ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ⁺ , Pt ²⁺ Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd²⁺ , ...

Tableau I 1a: Classification des acides de Lewis (HSAB)

Dure	intermédiaire	Molle
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ⁻ , ROH, RO ⁻ , RNH ₂	Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N	CO, C ₆ H ₆ , CN ⁻ , I ⁻ , R ₂ S, RS ⁻ , S ₂ ⁻

Tableau I 1b : Classification des bases de Lewis (HSAB)

Parmi les groupements les plus réactifs (sites d'adsorption) figurent les groupements carboxylates, (Fourest et Volesky, 1996) [11] amines, phénoliques et polyphosphates qui forment les complexes les plus stables avec les cations.

Par exemple le caractère intermédiaire du plomb ne présente pas de préférence marquée pour l'une ou l'autre catégorie des atomes donneurs puisqu'il s'accommode aussi bien à un environnement oxygéné, azoté ou soufré avec une grande adaptabilité de la géométrie de coordination. Ainsi, l'ion Pb²⁺ peut former entre deux et dix liaisons avec les atomes qui l'entourent. L'interaction des ions Pb²⁺ avec les résidus phosphate [12] et thiolate [13] présents

dans de nombreuses enzymes, les acides nucléiques, en particulier avec les ARN de transfert, est à l'origine de nombreux troubles physiologiques car ils perturbent ainsi la biosynthèse des protéines

I-D-SOURCES NATURELLES ET REJETS INDUSTRIELS DES METAUX LOURDS

Les sols dérivés de l'érosion de roches volcaniques acides (rhyolites, granites) contiennent généralement moins d'éléments essentiels (Zn, Cu, Cd) que ceux issus de roches intermédiaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments a lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage de volcanisme ou, aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation [4]. L'ère industrielle a entraîné une augmentation des besoins en matières premières composés de métaux (Nriagu, 1996) [3]. Cette augmentation est malheureusement accompagnée d'une croissance des rejets industriels et domestiques dans l'environnement (voir tableau I 2). Ainsi, on estime à 1-5% de leur production globale les rejets dans l'environnement de Mn, Mo, Ni, Sb, V ; à 5-10% les rejets de Cu, Pb, Cr, et Zn ; à 10-15% les rejets de Hg et Se alors que 80 à 90% de As produits chaque année sont appliqués sur les sols comme pesticides organiques agricoles (Nriagu et pacyna, 1988) [14].

Le tableau I2, qui regroupe les secteurs incriminés, est évidemment loin d'être exhaustif tant que les secteurs industriels sont divers. Ces rejets dont l'estimation quantitative est difficile, se font dans l'atmosphère, le sol et la faune aquatique avec des proportions relatives en fonction du cation métallique (voir tableau I 3).

	Al	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Zn
Production de papier					+	+		+		+	+	+
Production de produits chimiques organiques	+		+	+	+		+	+		+		+
Production de produits chimiques inorganiques	+		+	+	+		+	+		+		+
Engrais	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Raffinage de pétrole	+		+	+	+	+	+			+	+	+
Métallurgie			+	+	+	+	+	+		+	+	+
Métaux non ferreux	+	+	+	+	+	+		+		+		+

Traitement de surface	+	+		+	+	+		+			+	
Textile					+							
Tannerie					+							
Production d'énergie					+							+

Tableau I 2 : Principaux secteurs industriels susceptibles de produire des effluents chargés en métaux (d'après Dean et col, 1972) [15].

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	706	31	35	3.6	56	332	132
Eau	41	9.4	142	112	406	113	138	226
Sol	84	22	906	954	8.3	325	796	1372
Total	141	39	1079	1101	16.5	494	1266	1730

Tableau I 3 : Evaluation de rejets de quelques métaux dans l'environnement d'après Nriagu et pacyna (1988) [14] (millier de tonnes pour l'année1983)

I-E-TOXICITE DES METAUX LOURDS

La toxicité relative des métaux n'est pas identique pour tous les systèmes biologiques. Ainsi, une classification des éléments de nature métallique proposée par Wood [16] en fonction de leur toxicité :

-toxicité courants :As, Ag, Au, Be, Bi, **Cd**, Co, Cu, Hg, Ni, **Pb**, Pd, Pt, Se, Sn,

-toxicité rares Ba,Ga, Hf, Ir, La, Nb, Os, Re, Rh, Ru, Ta, Ti, Zr

-non toxiques :Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, Rb, Si, Sr,

les métaux considérés comme toxiques présentent des caractère en commun les rendant dangereux pour les systèmes vivants :

-la non dégradabilité au cours du temps,

-leur toxicité à faibles concentrations,

-l'accumulation au cours des transferts de matière le long de la chaîne trophique.

Une fois rejeté dans l'environnement, le potentiel de pollution d'un métal ne disparaît pas. Des molécules plus complexes telles que les polychlorures de biphényle dont la structure moléculaire qui doit évoluer, est responsable de la toxicité (Moriarty,1990) [17]

Certains métaux comme le cuivre, le zinc, le nickel, le fer, le manganèse....sont considérés comme des éléments essentiels pour les organismes vivants, lorsqu'ils sont présents en quantités minimales. En revanche, l'augmentation de leur concentration dans

l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité, comme ceux engendrés par éléments fortement polluants (plomb et mercure). Ainsi la toxicité dépend de l'élément considéré et de sa concentration. Par exemple, si l'on considère les concentrations maximales admissibles dans une eau potable (voir tableau I4), il apparaît que le mercure et le cadmium sont mille fois plus toxiques que le cuivre ou le zinc.

Concentration maximale (mg/l)	1	5	10	50	200	1000	5000	200	12000	50000
Eléments	Hg	Cd	As Ag Se Sn	Cr Mn Ni Pb	Al	Cu	Zn	Fe	K	Mg
Toxiques					Posant des problèmes à forte concentration					

Tableau I4 : Comparaison des toxicités des métaux lourds et de certains éléments: normes françaises (mg/l) pour l'eau potable distribuée (concentrations maximales) (meybeck et al ,1998)[18].

Tous les éléments du tableau I4 ne sont pas des métaux lourds du point de vue de la masse, de la densité ou du nombre atomique et ils n'ont même pas entièrement le caractère métallique (arsenic), mais ils ont un impact environnemental important malgré leur faible abondance naturelle sur terre (Bourrelier et Berthelin,1998).[19]

Néanmoins, en plus de la concentration maximale admissible pour chaque élément, la forme chimique (spéciation) a également une influence sur la mobilité et la disponibilité des espèces [20,21]. Ainsi les métaux libres sous forme cationique sont généralement plus toxiques que les métaux liés à des espèces chimiques dissoutes, minérales ou organiques présentant des propriétés complexantes (carbonates, fluorures, fulvates, humates...).[22,23]

La toxicité des éléments dépend aussi des liaisons qu'ils peuvent établir avec les particules solides. Ces réactions de fixation des éléments cationiques sur des particules solides dépendent de plusieurs paramètres : température, concentration saline, pH,...et sont à prendre en compte pour déterminer la disponibilité voire la biodisponibilité des polluants métalliques [24-27]. Ainsi le pH et le Eh (potentiel d'oxydo-réduction) jouent un rôle fondamental sur la spéciation et la disponibilité d'éléments métalliques comme le cobalt, le cuivre, le mercure le nickel et l'argent (Volesky, 1989) [28] dont les formes réduites sont les plus mobiles et les plus solubles dans le milieu.

I-F-5-LES NORMES EN VIGUEUR

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous formes solides, liquides ou même gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'application de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés, l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Les normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les rejets industriels ont été établies par les gouvernements pour l'Algérie, le décret de 10 juillet 1993 [29] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux (voir tableau I 5).

En 1985, la CEE a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds. Cependant, une importante variabilité existe encore entre les pays européens (voir tableau I 5).

Tableau I 5 : Normes de rejets d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE et l'Algérie

Normes : Concentration (mg/l)										
Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg
Algérie	5	3	5	3	0.2	1	5		3	0.01
CEE	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05
Belgique	2	2	3	5	1	1	2		2	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	
Suisse	1	1	2	2	1	1	10		2	0.1

I-G-LE CADMIUM

Le cadmium a été découvert en 1817 par STROMEYER au cours d'une inspection de pharmacie de HANOVRE. Il constata que certains échantillons d'oxyde de zinc dissous dans un acide donnaient un précipité jaune avec l'oxygène sulfuré, il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium [30]. Le cadmium est un métal relativement rare; sa répartition uniformément dans les différents minéraux de la croûte terrestre a une concentration moyenne

comprise entre 0.15 et 0.2 mg/g. Son minerai naturel est la Greenockite dans lequel le cadmium est à l'état de sulfure [31]. Les principales sources de cadmium dans l'environnement résultent d'activités telles que l'extraction des métaux non-ferreux : Essentiellement le zinc, le cuivre, et le plomb auquel le cadmium est très souvent associé sous forme de sulfure [32]. Le cadmium est stable au contact de l'air, car il se recouvre d'une couche d'oxyde.

I-G-1-Propriétés physico-chimiques

Le cadmium est un métal naturel présent à l'état de traces. C'est un métal solide, blanc, flexible, très malléable et très ductile à l'état pur [33]. Il se situe dans le groupe IIB de la classification périodique des éléments, entre le zinc et le mercure. Les principales propriétés physico-chimiques du cadmium sont regroupées dans le tableau I 6.

Tableau I 6 : Propriétés physico-chimiques du cadmium

Nombre atomique	48
Masse atomique (g/mole)	112.41
Masse volumique : (g/cm ³) à 20°C	8,642
Point d'ébullition (°C)	767
Point de fusion (°C)	320.9
l'énergie d'ionisation [eV]	9
Densité à 300 °K (g/cm ³)	7,31
Structure électronique	[Kr] 4d105s2
Electronégativité (Pauling)	1,69
Potentiel 1 ^{ère} ionisation (V)	8,993
Rayon : atomique, covalent (°A)	1,71, 1,41

I-G-2-Toxicité:

Homme/mammifères: L'exposition chronique au cadmium porte atteinte à l'appareil digestif et aux poumons, mais aussi et surtout aux reins. Le cadmium est un toxique cumulatif: l'excellente solubilité de cet élément dans les acides faibles explique pour une large part son absorption dans l'organisme. 5% du Cd sont résorbés au travers de l'appareil gastro-intestinal, et viennent s'accumuler dans le foie et les reins; En Asie, des concentrations de Cd dans le riz provoquent la maladie de "Itai-Itai". Les principales manifestations sont les suivantes: destruction des érythrocytes, protéinurie, rhinite, emphysème et bronchite chronique. Le cadmium et ses dérivés possèdent un pouvoir carcinogène. Le symptôme essentiel de l'intoxication chronique est l'excrétion urinaire de la β -microglobuline par suite d'un dysfonctionnement rénal, lequel peut également entraîner des déformations osseuses.

Végétaux: Le cadmium freine les activités de photosynthèse et de transpiration, et augmente le taux de respiration. De faibles concentrations de Cd dans le sol suffisent pour provoquer des lésions sérieuses, et en particulier un rabougrissement des tiges ainsi que d'intensives stries jaunâtres sur les feuilles les plus âgées. L'absorption s'opère par les racines, mais aussi par la tige et les feuilles. En dehors des pertes de récolte, les risques sont surtout liés à la contamination (par accumulation) de plantes comestibles, par lesquelles le Cd parvient dans la chaîne alimentaire.

Milieu aquatique:

En milieu aquatique, le cadmium est adsorbé à raison de 2/3 à 3/4 sur les matières en suspension. Sous l'action d'agents complexant, il peut être remobilisé à partir des sédiments. La toxicité pour les poissons est entre autres choses fonction de la teneur de l'eau en calcium. De manière générale, on peut dire que des taux de calcium élevés tendent à réduire l'effet toxique du Cadmium sur les poissons.

La capacité d'auto-épuration biologique des eaux de surface et des eaux souterraines est affectée à partir d'une concentration de cadmium de 0,1 mg/l [34].

I-G-3-Application

Le cadmium métallique est utilisé comme anticorrosif pour le fer et comme alliage dans l'industrie automobile. Ses dérivés sont utilisés comme pigments (surtout sulfure de Cd),

comme stabilisants pour les plastiques, dans la fabrication de batteries alcalines, de fongicides, d'accumulateurs Ni-Cd et de photopiles pour réacteurs nucléaires. [1]

I-H- LE PLOMB

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

La configuration électronique de l'état fondamental de Pb est : $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. il peut facilement perdre deux électrons de la dernière couche pour former Pb^{2+} .

La différence entre le plomb et les métaux de transition est que les atomes des éléments de la première série de transition sont caractérisés par d'une part deux électrons 4s extérieurs et d'autre part par 1 à 10 électrons d. ces éléments tendent à perdre les deux électrons 4s, en formant des ions bivalentes à sous-couches 3d incomplètes. Fréquemment, ils perdent des électrons d additionnels, et donnent des ions trivalentes. Tous ces ions ont les orbitales 4s et 4p vides et un nombre variable d'orbitales 3d, vides ou partiellement vides, qui peuvent servir à assurer des liaisons avec des donneurs de doublets électroniques.

Le plomb ne forme que l'ion Pb^{2+} en perdant les deux électrons de la couche p. sa couche d est totalement remplie ainsi que la couche s.

I-H-1-Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le tableau I6 :

Tableau I7: Propriétés physico-chimiques du plomb

Nombre atomique	82
Masse atomique	207,21
Densité (g/cm^3)	11,34
Conductivité électrique, $10^6/\Omega cm$	0,0481
Point de fusion ($^{\circ}C$)	327,4
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	1 740

Les énergies d'ionisation (kj/mol)	
$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^+ + \text{e}^-$	715.5
$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	2165.9
rayon ionique (Å) Pb^{2+} , Pb^{4+}	1.2 0.84
rayon atomique (Å)	1.8
Electronégativité (Pauling)	2,33
Isotopes stables	^{204}Pb (1.4%); ^{206}Pb (24.1%) ; ^{207}Pb (22.1%) et ^{208}Pb (52.4%)

Solubilité: Dans l'eau: à l'exception de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$, les composés inorganiques du plomb sont quasi insolubles dans l'eau.

I-H-2-Spéciation du plomb

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

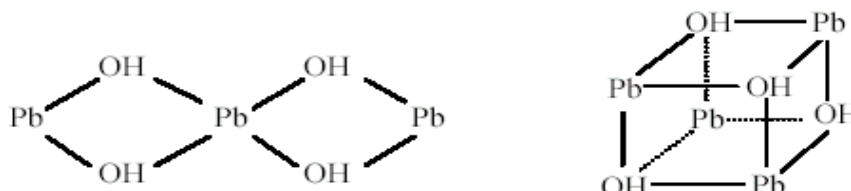


Figure I 2 : Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb (d'après Stumm et Morgan, 1981)

La formation de ces hydroxy-complexes multidentés est symptomatique de la propension du plomb à former des liaisons multiples. Ce comportement est général et se retrouve aussi pour la fixation sur la matrice.[35]

I-H-3- Les différents complexants organiques

Parmi les différents complexants organiques du plomb on a :

- 1- la glutamine $\text{H}_2\text{N-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

- 2- la diéthylamine $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
- 3- l'alanine $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$
- 4- la glycine $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- 5- le butanoate $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$,
- 6- l'acide ethylenediaminetétracétate (EDTA) $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2$,
- 7- l'acide cyclohexanediamino-1,2-tétracétique (DCTA) $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2$.

La Figure I 3 présente la Structure cristallographique du complexe $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{EDTA})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et par souci de clarté, les ions sodium et les molécules d'eau ne sont pas représentés. La vue a été générée directement à partir des coordonnées atomiques déposées sous le n° CCDC-141288 au Cambridge Crystallographic Data Centre.



Figure I 3 : Structure cristallographique du complexe $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{EDTA})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I-H-4-Le plomb en présence de nitrate de sodium

Les résultats, présentés pour une concentration initiale en plomb de 10^{-4}M (figure I4) montre que le plomb précipite en majorité sous la forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2^c$ (composé intervenant dans le calcul des constantes thermodynamiques) à partir d'un $\text{pH}=6,5$. d'autres espèces peuvent apparaître en solution mais en très faible quantité : PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$. Les espèces les plus représentatives sont : Pb^{2+} , PbNO_3^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Pb}(\text{OH})_2^c$.

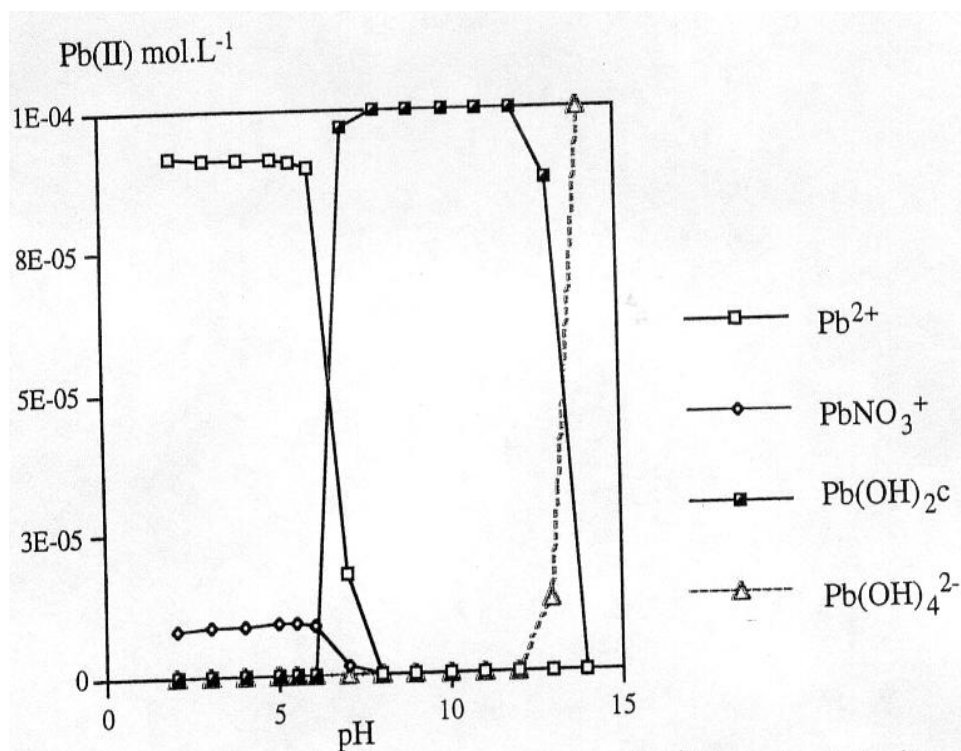


Figure I 4 : Suivi thermodynamique des différentes espèces du plomb (10^{-4}M) en présence de NaNO_3 ($0,01\text{M}$) en fonction du pH

Le rapport $\text{Pb}^{2+}/\text{PbNO}_3^+$ varie peu en fonction du pH, ce rapport sera considéré constant. c'est une remarque importante, si la concentration de plomb en solution est déterminée par une méthode électrochimique utilisant une électrode à ion sélective. [36]

PH	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Pb}^{2+}/\text{PbNO}_3^+ (10^{-7}\text{M})$	10,3	10,27	10,27	10,3	10,25	10,23	10,23	10,23
$\text{Pb}^{2+}/\text{PbNO}_3^+ (10^{-4}\text{M})$	10,3	10,3	10,3	10,29	10,23	10,23	10,23	10,35

Tableau I 8: Variation du rapport $\text{Pb}^{2+}/\text{PbNO}_3^+$ en fonction du pH et de la concentration totale de plomb.

I-H-5-Utilisations

En 1987, environ 60% du plomb produit étaient utilisés pour la fabrication d'accumulateurs. Parmi les autres utilisations, il y a lieu de citer la fabrication de tuyauteries, d'alliages, de câbles, de colorants et d'antidétonants dans l'essence. En moyenne, 25 - 40% de la consommation mondiale de plomb sont satisfaits par recyclage de ferraille et de déchets de plomb.

I-H-6-Toxicité

a-Homme/mammifères: Le plomb peut s'introduire dans l'organisme humain par inhalation de poussières de plomb ou par ingestion d'aliments contenant du plomb, et (dans les organismes végétaux) par l'intermédiaire de sels de plomb solubles contenus dans les sols. Alors que l'inhalation constitue la principale voie d'absorption pour les personnes exposées en milieu professionnel, l'ingestion et la résorption dans l'appareil digestif prédominent parmi la population générale. On sait depuis peu que du plomb migre en grandes quantités dans l'organisme humain au travers de l'eau potable (canalisations en plomb).

Le plomb inhibe les différentes enzymes du métabolisme de l'hémoglobine, ce qui a pour effet de réduire le bilan d'oxygène et le volume respiratoire. Le plomb réduit l'activité de la déshydrogénase de l'acide amino-lévulique dans les érythrocytes. Des lésions se produisent en cas d'absorption prolongée de moins de 1 mg/jour. Les symptômes de l'intoxication chronique sont des dépôts de plomb sur la gencive au niveau de la racine des dents ("ligné de Burton"), des coliques et convulsions. Des signes d'apathie, d'irritabilité, d'insomnie et, dans certains cas, des troubles du comportement chez l'enfant indiquent une lésion du système nerveux. Le plomb traverse la barrière placentaire et s'accumule dans le fœtus.

La valeur limite du taux sanguin de plomb (plombémie) n'ayant pas encore d'effet nocif sur la santé est établie à 35 μ g Pb/100 ml de sang pour les adultes et 30 μ g Pb/100 ml pour les enfants et les femmes enceintes. L'OMS a fixé une valeur limite de 100 μ g/100 ml de sang, valeur très supérieure aux normes imposées dans la plupart des pays.

Les dérivés inorganiques du plomb sont résorbés dans le tube gastro-intestinal, alors que les dérivés organiques le sont par la peau. Les enfants résorbent mieux le plomb que les adultes. Env. 90% du plomb résorbé se fixent sur les érythrocytes et se répartissent ainsi dans l'ensemble de l'organisme. Le plomb se dépose surtout dans les os.

Env. 90% du plomb absorbé par voie orale sont ensuite éliminés, dont 75 à 80% par le système rénal. Une petite partie se dépose dans les cheveux et les ongles, est éliminée par transpiration ou accumulée dans le lait maternel.

b-Végétaux : Les plantes absorbent principalement le plomb contenu dans le sol et, dans de moindres proportions, du plomb provenant de l'atmosphère. Le plomb est toxique au niveau de la croissance; Celle-ci est certes stimulée au début d'une application mais, à partir de 5ppm, on observe un fort retard de croissance, des altérations de couleur ainsi que des anomalies morphologiques. Le plomb a pour effet de perturber la photosynthèse, la respiration ainsi que d'autres cycles du métabolisme. Enfin, le plomb fait entrave à l'absorption des éléments nutritifs essentiels en provenance du sol. Pb^{++} a peu d'effet sur la croissance des plantes supérieures. De manière générale, il nuit plus à la qualité des plantes qu'aux rendements. Par comparaison avec sa toxicité pour l'être humain, le plomb n'est que faiblement toxique pour les plantes.

I-H-7-Comportement dans l'environnement

a-Milieu aquatique

Les eaux de surface constituent des bassins d'accumulation pour les dérivés du plomb. Les dérivés de plomb insolubles s'accumulent au fond de l'eau, se fixant sur les sédiments ou sur des matières en suspension (surtout sur la fraction argileuse). Les plantes aquatiques accumulent également le plomb. L'oxydation biochimique de substances organiques est freinée à partir de concentrations de plomb dépassant 0,1 mg/l. A partir de 0,2 mg/l, la faune aquatique s'appauvrit, et à partir de 0,3 mg/l, les premières espèces de poissons commencent à dépérir (truite et carpe)

Le plomb présente un risque pour les eaux souterraines en cas de contamination par des dérivés solubles dans l'eau (p.ex. chlorure et nitrate de plomb). Cependant, il est notoire que l'eau potable présente de fortes concentrations de Pb lorsqu'elle est transportée dans des conduites en plomb (en fonction du chimisme des eaux souterraines). Le plomb n'est pas attaqué par l'eau lorsque celle-ci est exempte d'air. Dans les tuyaux en plomb, l'eau riche en carbonates entraîne la formation de carbonate de plomb qui se dépose sur les parois.

b-Atmosphère:

De grandes quantités de plomb parviennent dans l'atmosphère à la suite de processus de combustion. On observe à ce niveau un clivage sensible entre zones urbaines et zones

rurales. En fonction de la vitesse et de la direction des vents, de l'importance des précipitations et de l'humidité de l'air, les dérivés du plomb peuvent être transportés sur de longues distances. Cependant, la plus grande partie du plomb présent dans l'atmosphère se dépose directement ou est lessivée par les précipitations. Le plomb se fixe sur les petites particules de poussière en suspension dans l'air, lesquelles se déposent sur la végétation et sur le sol. Le plomb émanant des gaz d'échappement des véhicules s'accumule aux abords immédiats des axes routiers.

c-Sols:

Le taux d'absorption est fonction des propriétés du sol. Ainsi, le plomb présente une grande affinité pour les substances humiques. Le pH, en particulier, joue un rôle important dans la disponibilité de plomb à partir de dérivés. Plus le pH est faible, plus le degré de désorption dans la solution du sol est fort. Cependant, le plomb étant très immobile (plus que le cadmium par exemple), il demeure dans les horizons supérieurs et n'est pas absorbé dans les mêmes proportions par les plantes. Ainsi, les sols constituent un milieu d'accumulation important pour les dérivés du plomb. Une contamination complémentaire se produit à la suite de l'épandage de boues d'épuration plombifères sur les terres agricoles. Un danger pour les eaux souterraines n'existe que si les taux de contamination sont très élevés. Tous les dérivés et composés du plomb s'accumulent dans les sols.

d-Chaîne alimentaire

En raison de sa propagation ubiquitaire, le plomb est présent dans tous les produits alimentaires et fourragers. En général, les aliments d'origine végétale contiennent plus de plomb que ceux d'origine animale. Ceci s'explique par le fait qu'ils sont particulièrement exposés. Les sédiments de poussières contaminés par du plomb se fixent à la surface des plantes et sont consommés en même temps que les aliments. Dans les organismes supérieurs, les concentrations maximales sont observées dans les organes internes tels que le foie et les reins. Dans les milieux aquatiques, la concentration augmente comme suit: Eau < plancton < poissons < sédiments.

La plupart des êtres humains absorbent du plomb par le biais des aliments (chaque jour environ 441-551 μ g) et au travers de l'eau potable (à raison de 20 μ g par jour). Sur les sites de production ou d'usinage du plomb, la pollution atmosphérique est un problème supplémentaire. Environ 30-50% du plomb se fixent dans les poumons (OMS, 1987), le reste se dépose pour l'essentiel dans le système osseux [37].

I-H-8-Mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en plomb

Contrairement à d'autres métaux tels que le fer, le cuivre ou le zinc indispensables au bon fonctionnement du corps humain, le plomb n'intervient dans aucun processus physiologique de notre organisme. En l'absence de rôle biologique, aucun récepteur naturel spécifique du plomb n'a été identifié à ce jour. Les organismes vivants ont toutefois développé des mécanismes de défense contre la contamination par les métaux toxiques qui sont essentiellement passifs et non spécifiques. Ainsi, les végétaux sécrètent des phytochélatines, polypeptides de faible masse moléculaire dont la structure primaire est constituée d'un enchaînement de résidus gamma-glutamate, cystéine et glycine (figure I5), bien que d'autres amino-acides aient été identifiés à la place de la glycine [38].

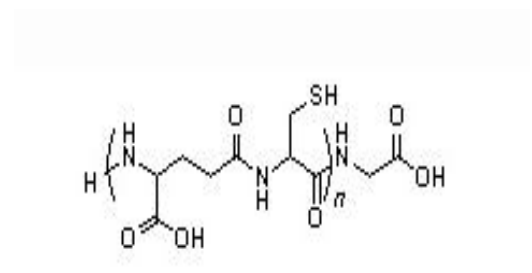


Figure I 5 : Structure primaire d'une phytochélatine (n = 2-5).

Cependant, le rôle exact de ces phytochélatines dans les mécanismes d'hyperaccumulation du plomb par certaines plantes telles que la légumineuse *Sesbania drummondii* (60 g de Pb par kg de matière sèche racinaire) ou celles du genre *Thlaspi*, *Pelargonium*, *Agrostis*, *Phaseolus*... croissant sur des sols pollués, n'est pas certain [39]. L'hyperaccumulation se traduit par des dépôts de granules riches en pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) au niveau de la membrane cytoplasmique et des vacuoles.

I-I-PROCEDES DE DEPOLLUTION DES EAUX METALLIFERES

I-I-1-INTRODUCTION

Dès l'antiquité, les Egyptiens, les Grecs et les Romains utilisaient des substances naturelles comme l'argile, le sable et le bois disposés en couches dans des jarres spéciales pour purifier l'eau à usage domestique.

Sous l'action de processus réactionnels d'adsorption/désorption, de précipitation et de dissolution, les particules solides finement divisées deviennent de véritables pièges pour les métaux en solution [40,41]. En effet, de nombreux solides naturels [42] (ex. oxydes et silicates) ou synthétiques (résines) possèdent des groupes hydroxyles, carbonates ou sulfonates pouvant fixer les polluants et sont utilisés comme sorbants dans des procédés industriels [43].

Les oxydes de fer, en milieu aqueux, possèdent des surfaces hydratées dont les groupes OH de surface sont fortement réactifs [44-45]. De même, pour les minéraux argileux, si l'interaction avec les éléments alcalins et alcalino-terreux dépend directement d'un processus d'échange ionique, l'adsorption des éléments métalliques est dominée par la formation de complexes monocoordinés avec des groupements hydroxyles de surface (silanols ou aluminols) [46-48]. Enfin les matières organiques naturelles, formées principalement par des groupements amines, carboxyles et phénols, ont des caractéristiques de ligands de surface capables de fixer des protons et des ions métalliques avec différentes constantes de distribution (VanDijk, 1971) [49]. Ainsi une biomasse en majorité composée de protéines, lipides et polysaccharides possèdent des groupes hydroxyles, carboxyliques, amines et phosphates peut constituer un matériel accumulateur efficace [50-53].

I-1-2-Les méthodes physico-chimiques classiques

a- La précipitation

La précipitation consiste à transformer des composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles

pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation tels que la filtration, la sédimentation ou la flottation.

L'addition d'adjuvants de floculation, de type polyélectrolyte, est souvent nécessaire pour récupérer les précipités sous forme d'agrégats d'une compacité et d'une densité les plus élevées possible. Du fait des valeurs des produits de solubilité des espèces en solution, ce procédé ne peut s'appliquer qu'aux eaux à fortes teneurs en métaux.

La précipitation des cations métalliques par les hydroxydes se fait en présence de soude ou chaux. Elle est fonction du pH. Des facteurs, tels que la force ionique ou la présence d'agents complexants (NH_4^+ , CN^- , ou l'EDTA), influencent les produits de solubilité.

L'élimination de l'ensemble des espèces métalliques nécessite plusieurs étapes à des pH différents, du fait de l'existence de plages de pH optimal caractérisant chaque métal. La précipitation par les carbonates permet d'aboutir à des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente. La plus forte disparité de la solubilité des carbonates d'une espèce métallique à l'autre comparée à celle des hydroxydes restreint leur utilisation aux effluents contenant un nombre limité de métaux. La phase de séparation est également plus aisée du fait d'une véritable cristallisation et non d'une précipitation. Les sulfures permettent la précipitation des métaux même en présence de complexants puisque les sulfures métalliques présentent une très faible solubilité et une très grande stabilité. Ce type de précipitation, bien que l'un des plus performants, est cependant peu utilisé car les réactifs utilisés tels que le sulfure de sodium, le sulfure ferreux ou le bisulfure de

sodium sont toxiques et les normes de rejets en sulfures sont très basses (<1 à 2ppm). [54]

b-L' échange d'ions

L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution (cations métalliques) sont éliminés par adsorption sur un matériaux solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'autre ion de même charge émis par le solide.

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 [55].

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. [56]

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

c-L'électrolyse

c'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cothode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux. L'inconvénient de

cette méthode est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes[57].

d-L'adsorption

L'adsorption consiste à fixer les cations métalliques sur une surface solide par divers mécanismes incluant les interactions électrostatiques. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif (ramos et col, 1994) [58]. Cependant, sa moindre capacité de fixation comparée à celle des résines limite son utilisation. De nouveaux matériaux, parfois hybrides (organique-inorganique), ont été étudiés. On peut ainsi noter l'utilisation expérimentale de zéolithe (aluminosilicate) comme adsorbant de thorium et d'uranium (Misaelides et col, 1995) [59], de montmorillonite sur laquelle sont greffées des fonctions thiol afin d'adsorber cadmium et zinc (Mercier et Detellier, 1995) [60] alors que des sources naturelles originales de carbone, telles que des coquilles d'œufs (Suyama et col ,1994) [61], sont également recherchées.

I-I-3-LES NOUVELLES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

a- Les nouvelles techniques de précipitation

Les techniques classiques de précipitation représentent près de 75% des techniques utilisées. Cependant, de nouvelles techniques sont développées afin d'abaisser les valeurs des concentration résiduelles (réduction par les borohydrures, précipitation aux sulfures organiques), de faciliter la récupération des précipités (coprécipitation avec des polymères chélatants). La précipitation électrochimique du chrome(VI) semble également prometteuse (kongsricharoern et polprasert, 1995) [62].

b- L'osmose inverse

Par application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux dû à un phénomène d'osmose classique : il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène [63]. Les pressions appliquées peuvent atteindre 150 bars. Les concentrations résiduelles sont de l'ordre de 0.01ppm. Cependant, le colmatage des membranes relativement rapide par des matières en suspension et leur coût limite l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement.

c- Les membranes liquides

Il s'agit d'un procédé de concentration et de recyclage issu des techniques d'extraction par solvant qui font, elles-mêmes, l'objet de développement (Shah et col, 1995) [64]. Une phase organique non soluble dans l'eau sépare deux phases aqueuses, dont l'une constitue l'effluent dont on veut extraire les métaux, et l'autre la phase vers laquelle le transfert va s'opérer et présentant donc une plus grande affinité pour les cations métalliques (présence d'échangeurs d'ions, par exemple). Les concentrations résiduelles peuvent atteindre quelques ppm alors que les concentrations de la phase enrichie peuvent atteindre plusieurs dizaines de grammes par litre.

d- L'utilisation des bioressources

De nouveaux procédés utilisant les bioressources ont été mis au point à partir des technologies déjà existantes mais qui employaient des matériaux de synthèse. La filtration lente sur sable a ainsi été portée à

l'échelle industrielle (Montiel et col, 1989) [65] : une filtration a lieu au sein d'un lit de sable dans lequel se développe un complexe symbiotique d'algues, de bactéries et de zooplancton. La clarification d'une eau destinée à la consommation a alors lieu par rétention de la matière organique, de micropolluants minéraux mais aussi de micro-organismes qui contaminent l'eau brute.

La possibilité d'utilisation de bioproduits facilement renouvelable et à bas prix (micro-organismes, végétaux...) a suscité des recherches concernant le traitement des eaux chargées en cations métalliques. En effet, l'aptitude de certains micro-organismes tels que *saccharomyces cerevisiae* mais aussi de la matière végétale (algues, mousses, lichens, plantes supérieures ...) à fixer des cations métalliques est très connue. L'évaluation de la pollution environnementale est ainsi rendue possible par quantification des métaux dans divers organismes : Mousse aquatique (Claveri et col, 1994) [66]. Berthelsen et col, (1995) [67] relie la teneur en Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} de plusieurs espèces végétales à la teneur atmosphérique de ces métaux.

Suivant l'état de la matière naturelle employée (vivante ou morte), on peut distinguer deux grands types de procédés : la bioaccumulation et la biosorption.

e-La bioaccumulation

La bioaccumulation désigne les mécanismes de type actif d'accumulation des métaux par des cellules vivantes. Ce phénomène dépend donc du métabolisme cellulaire. Il traduit des mécanismes de défense de certains micro-organismes soumis à de fortes concentrations en cations métalliques dans leur environnement proche. La résistance de ce type de micro-organismes de son état d'oxydation en solution à son état d'oxydation zéro. Il s'accumule alors au sein de la cellule après précipitation.

La bioaccumulation par divers bioressources comme certains lichens (Richrdson et col, 1995) [68] peut être citée. Le terme de rhizofiltration est également utilisé dans le cas de dépollution d'eaux par les racines de plantes. (Dushenkov et col, 1995) [69] alors que le terme phytoextraction peut être préféré pour la dépollution de sols au sein desquels des plantes sont cultivées.

De plus, les sous-produits du métabolisme excrétés par certains micro-organismes peuvent provoquer une accumulation exo-cellulaire des cations métalliques. Ainsi la présence de certains groupements au sein de ces métabolismes, tels que des groupements phosphate, peuvent précipiter ces métaux sous forme de sels métallique très peu solubles. Ils se localisent souvent à la surface de la paroi cellulaire qui sert alors d'initiateurs à la précipitation. La sulfato-réduction des sulfures consiste à réduire biologiquement des molécules oxydées du soufre en sulfures qui servent alors à la précipitation des cations métalliques en solution (Crine et col, 1990) [70]. Cette méthode a pour avantage d'éviter l'excès de sulfures dans l'effluent et les risques liés à leur manipulation.

f-La biosorption

La biosorption définit la fixation de métaux par des cellules dont le métabolisme est éteint (cellules mortes) ainsi que par des morceaux de débris de cellules tels que la paroi des cellules végétales. Cette fixation des métaux est indépendante des divers types de mécanisme de fixation des espèces métalliques et des sites de fixation constitués par des structures particulières à la surface cellulaire (Volesky, 1990) [71].

Les secteurs industriels susceptibles d'utiliser la biosorption ont été répertoriés par Brauckmann (1990) [72] : Les industries des colorants minéraux, l'industrie du fer, de l'acier et des métaux non-ferreux, la production d'accumulateurs et de composants de l'industrie photographique, l'industrie de l'impression, l'industrie de production des céramiques, du verre et du traitement des métaux (galvanoplastie).

I-I-4-L'UTILISATION DES RESINES

Les méthodes physico-chimiques comme la précipitation, les échanges ioniques ou le traitement électrochimique sont éprouvées pour traiter les eaux et les sols pollués, cependant, si les concentrations métalliques dans les eaux polluées sont inférieures à 10mg/l ces procédés ne sont plus économiquement rentables. Les matériaux accumulateurs (organiques ou inorganiques) sont alors une alternative potentielle pour la fixation des métaux dans les eaux polluées [73].

Les résines sont généralement constituées d'une matrice polymérique, sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels définissant le caractère de la résine (fortement ou faiblement acide/basique) et son degré d'affinité pour les ions.

Ce procédé est considéré comme une étape de finition de traitement des eaux chargées en cations métalliques après application de procédés de dégrossissement tels que la précipitation..

Lorsque les molécules de polymères sont reliées entre elles en des ponts autres extrémités, les polymères sont dits réticulés. La réticulation peut être provoquée pendant le processus de polymérisation par l'utilisation de monomères appropriés. Elle peut également être provoquée après l'achèvement de la polymérisation par l'emploi de diverses réactions chimiques. Les longueurs des chaînes comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie et les conditions expérimentales utilisées. On peut

également faire varier le nombre de points de jonction afin d'obtenir des polymères plus ou moins réticulés. Quand le nombre de jonction est suffisamment élevé, un réseau tridimensionnel (réseau occupant l'espace) est formé dans lequel toutes les molécules présentes sont désormais reliées entre elles pour former une molécule géante.

Une réticulation faible est utilisée pour donner aux polymères de bonnes propriétés de recouvrance (propriétés élastiques) et permettre leur utilisation tant que caoutchoucs. Des taux de réticulation élevés sont recherchés pour conférer une grande rigidité et une bonne stabilité dimensionnelle (dans des conditions de température élevée et de contrainte) à des polymères tels que les résines phénol-formaldehyde.

La réticulation est caractérisée par la formation d'un gel durant la polymérisation. A l'instant où cela se produit (point de gel), on observe la formation nette d'une fraction insoluble de polymère appelé gel.

-Définition d'un gel

Le point de gel peut être défini comme le moment où le système perd sa fluidité c'est à dire le moment où une bulle d'air ne peut s'échapper. Le gel est insoluble dans toutes les conditions qui ne provoquent pas la dégradation du polymère. Il correspond à la formation d'un réseau infini dans lequel les molécules sont reliées (réticulées) les uns aux autres pour former une molécule macroscopique.

Les résines présentent certaines caractéristiques souvent difficiles à contrôler qu'on peut citer (le gonflement, taux de réticulation, ...)

-Le gonflement

Les échangeurs d'ions sont en général des matériaux insolubles dont le réseau macromoléculaire est lacunaire. La solution pénètre à l'intérieur et provoque un gonflement de la résine [74]. Le caractère hydrophile des sites échangeurs et des contre-ions est responsable de la pénétration de la majeure partie de l'eau dans la résine lorsqu'elle est en contact d'une solution aqueuse. Les chaînes polymériques ont tendance, quant à elles, à expulser l'eau ; la réticulation permet de réduire le gonflement

Les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont :

- le faible taux de réticulation ;
- la forte densité des sites échangeurs ;
- l'importance de la solvatation du contre-ion ;
- la faible concentration de la solution externe ;

- la faible valence du contre-ion.

La mesure du taux de gonflement se fait par pesée de la résine équilibrée dans l'eau essuyée rapidement entre deux feuilles de papier filtre ; après séchage, on obtient le poids sec

et de ces deux valeurs on tire le taux de gonflement : $T = \frac{P_g - P_s}{P_s}$

T : taux de gonflement en %

P_g : poids de la résine hydratée (g)

P_s : poids de la résine sèche (g)

Les résultats publiés par différents auteurs montrent que le taux de gonflement croît linéairement avec la capacité d'échange [75] diminue quand la réticulation du polymère augmente, c'est à dire que sa structure est plus serrée. De plus le gonflement augmente avec le pouvoir de solvation du contre-ion (Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺ > Cs⁺). Il diminue en revanche quand la valence du contre-ion augmente car ceux-ci sont alors moins nombreux dans la membrane et sont susceptibles de former des triplets avec les groupes fonctionnels.

-Taux de réticulation

L'agent réticulant est un monomère bi ou trifonctionnel qu'on introduit dans une solution de greffage afin d'établir des ponts dans le réseau macromoléculaire. La réticulation renforce l'insolubilité et modifie les propriétés mécaniques de l'échangeur. Le taux de réticulation dépend de la proportion du réticulant utilisé.

-Capacité d'échange

C'est le nombre de groupements fonctionnels fixés que contient un échangeur par unité de masse ou de volume, elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine sèche. [76]

I-F-APERÇU SUR LES RESINES PHENOLIQUES ET LEURS DERIVEES (LES PHENOPLASTES)

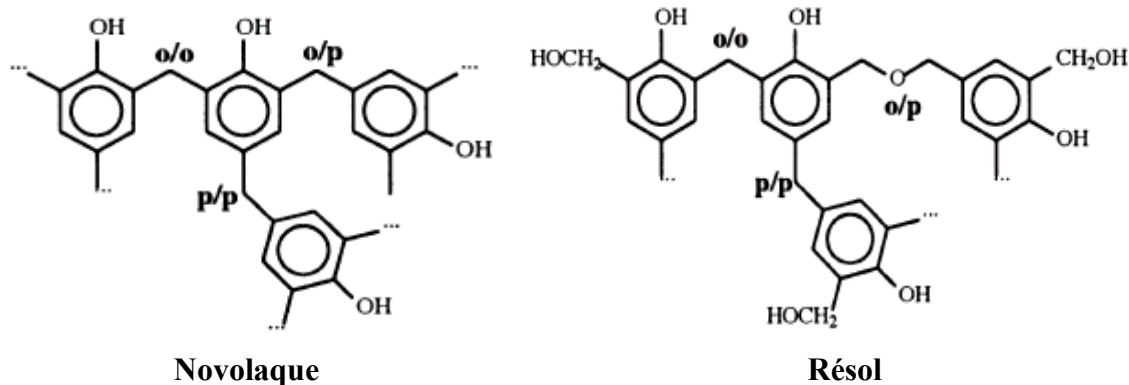
Les phénoplastes

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

a-Résines formophénoliques

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

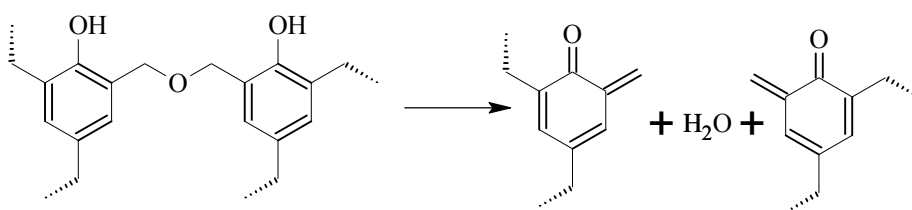
a)-Avec un catalyseur acide, les premiers termes de la condensation sont des dihydroxydiphénylméthanés. La réaction se poursuit en donnant des macromolécules linéaires de masse moléculaire peu élevée, de l'ordre de 500 à 1000. Ces polymères sont solubles dans l'alcool et sont employés comme succédanés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



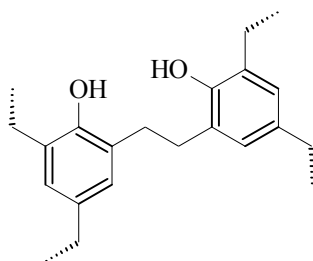
b)-Avec les catalyseurs alcalins, les premiers termes de la réaction sont des phénols-alcools, la fonction méthylol se trouvant encore en ortho ou en para de la fonction phénol. Ces phénols-alcools se polycondensent avec départ d'eau en donnant des produits analogues aux précédents mais présentant des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

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

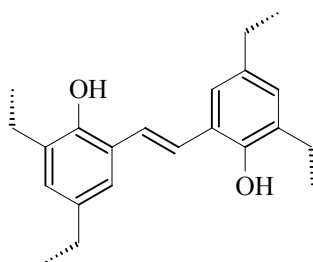
Il semble que la structure des résines phénoliques soit en réalité beaucoup plus complexe et que les noyaux aromatiques ne soient pas liés uniquement par des ponts méthyléniques. Il existe certains ponts oxyméthyléniques instables à la chaleur, redonnant avec dégagement de formaldéhyde des ponts méthyléniques, et, avec départ d'eau, des formes méthylène-quinones susceptibles de fournir de nombreuses réactions secondaires :



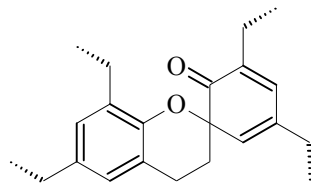
et la formation de ponts diméthyléniques



Ou de ponts stilbéniques



Ou encore des noyaux chomanes par des additions du type diénique.



C'est à ces nombreuses réactions secondaires que sont dues les colorations plus ou moins marquées des phénoplastes.

Le remplacement du formaldéhyde par le fufural fournit des produits particulièrement résistants (durite). L'emploi du résorcinol, au lieu du phénol, permet aussi la fabrication de colles pour métaux, bois, matières plastiques (pénacolite).

Du point de vue pratique, le catalyseur alcalin le plus utilisé est l'ammoniac, mais beaucoup d'autres ont été indiqués (hydrazine, hydroxylamine, acétanilide, amines diverses, triethanol amine, chaux, baryte, phénate de magnésium etc). L'hexaméthylène tétramine est souvent employée comme générateur à la fois d'ammoniac et de formaldéhyde.

Les catalyseurs acides sont nombreux (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, SO_2 , H_2S , acide borique, acides organiques, acides sulfoniques etc.).

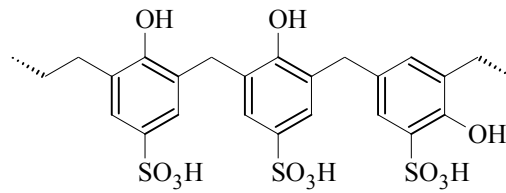
Certains sels peuvent aussi servir de catalyseurs (chlorures métalliques, carbonates, phosphates, silicates etc.).

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

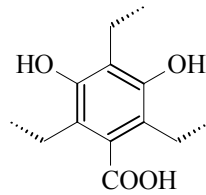
Le trioxyméthylène peut être aussi employé. Dans les *procédés humides*, on peut mélanger en une seule phase du formol à 35-40 % de formaldéhyde, et du phénol en proportions convenable[77].

b- Phénoplastes échangeurs d'ions

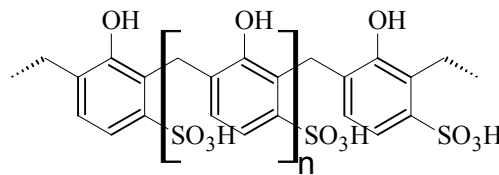
Ces produits ont pris un grand développement technique au cours de ces dernières années (Wofatites, Dowex, Amberlites). Les résines échangeuses de cations sont des phénoplastes comportant des groupements acides carboxyliques ou sulfoniques sur certains de leurs noyaux aromatiques. On peut les préparer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



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



Dans les années 1930, on découvrit l'aptitude des produits organiques sulfonés à se comporter comme des échangeurs cationiques [78] les résines phénoliques sulfonées furent alors obtenus par condensation de l'acide m-phenol sulfonique (hydroxy-3-benzène sulfonique) avec du formol.



Références bibliographiques

- 1-L .Bibliane Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1, France,(1990).
- 2- Janet Glover-Kerkvliet, "Environmental Assault on Immunity," *Environmental Health Perspectives*, Vol. 103, No. 3 (March 1995), pp. 236 -237.
- 3-J.O.Nriagu, "histoire de pollution globale en métal," *la Science* , vol. 272 (avril 12, 1996), pp 223-224.
- 4-F.Fourest These de doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1,France ,(1993)
- 5-M.Crine Tribune de l'eau ,561,3-19, (1993)
- 6-E ; Nieboer et D.H.S. Richardson, Environ.Pollut., (série B), 1, 3-26, (1980).
- 7-J.O.Nriagu et j.m.Pacyna ,Quantitative assessment of worldwide contamination of air,water and soils by trace metals .*Nature*,333,134-139,(1988).
- 8-J.G. Dean, f.l.Bosqui et K.H. Lanouette, Removing heavy metals from waste water.*environ. sci.technol.*6,518-522, (1972).
- 9-Chang J. S., Law R., Chang C. C., 1997. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Research* 31, 1651-1658.
- 10- R. G. Pearson, Hard and Soft Acide Base. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533-3539
- 11-Fourest E., Volesky B., 1996. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental science and technology* 30, 277-282.
- 12- H. Sigel, C. P. Da Costa, R. B. Martin, *Coord. Chem. Rev.* 2001, 219-221, 435
- 13- J. C. Payne, M. A. Horst, H. A. Godwin, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 6850
- 14-J.O.Nriagu et j.M..Pacyna ,Quantitative assessment of worldwide contamination of air,water
- 15-J.G. Dean, f.l.Bosqui et K.H. Lanouette, Removing heavy metals from waste water.*environ. sci.technol.*6,518-522, (1972).
- 16-Wood, J. Les ions lourds, la pollution par les métaux. *La recherche*, 70, 1976.
- 17-F.Moriarty, *Ecotoxicology. The study of pollutants in ecosystems*. 2^{ème} édition academic press (Londres), (1990).
- 18-Meybeck M., De Marsily G., Fustec E., 1998 . la seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier,paris.
- 19- Bourrelier P. H., Berthelin J., 1998. contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences, rapport n° 42.
- 20- Buffle J., 1988. complexation in aquatic systems : an analytical approach. Horwood, Chichester, United Kingdom.

- 21- Christensen T. H., Kjeldsen P., Alberchsen H. J., Heron G., Nielson P H., Bjerg P and Holm P. E., 1994. 1996. attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Review Environmental Science and Technology* 24, 119-202.
- 22- Schnitzer M., Khan S., U., 1972. Humic substances in the environnement. Marcel Dekker, Inc.
- 23- Stevenson F. J., ,1982. Humus chemistry of soils. Oxford University Press, New york
- 24- Bloom P. R., McBride M. B., 1979. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. *Australian journal of soil Resources* 14, 197-216.
- 25-Fourest E., Canal C., Roux J. C., 1994. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*rhizopus arrhizus*, *mucor miehei* and *penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 325-332.
- 26-Gerritse R. G., Van Driel W., 1984.The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temeperate soils. *Journal of environnementalquality* 13, 197-204.
- 27-Schulthess C. P., Sparks D. L 1988. A critical assessement of surface adsorption models.*Soil Science Society of America Journal* 52, 92-97.
- 28- Volesky b., , 1989. biosorption of heavy metals. CRC press, Canada.
- 29-*Decret executif N° 93 – 160 du 10 juillet 1993 reglementant les rejets effluents liquides industriels.*
- 30-B. Benguella. « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine » thèse magister université de Tlemcen(1999)
- 31-Haguenoer J. M And Furon D. Toxicologie et Hygiène industrielles. Technique et documentation, 1981.
- 32-Lenon. G. Biosorption du cadmium par la biomasse *Rhizopus arrhizus*. Rapport de stage de l'université Joseph Fourier-Grenoble1, France, 1988.
- 33-Bellam G. et Pérès J.M. Lapollution des mers. Press univercitaires de France, 1974.
- 1-L .Bibliane . Production en masse du champignon filamentaeux *Rhizopus arrhizus* et études des capacités de biosorption du Mycelium à l'égard du cadmium. These de Doctorat de l'Universite Joseph Fourier –Grenoble 1, France,(1990).
- 34- Manuel sur L'environnement“documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'evironnement » Volume III , Catalogue des Normes Antipollution-1996
- 35-Stumm W., Morgan J J., 1981. Aquatic chemistry. 2nd ed.John Wiley and Sons. Inc. New York.

- 36-Ghinwa. NAJA. « Réactivité des associations organo-minérales dans une lagune d'eaux de mine ; Fixation du plomb par des matières biologiques ». thèse doctorat université Henri Poincaré, Nancy1 France (2001).
- 37- Manuel sur L'environnement“documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement » Volume III , Catalogue des Normes Antipollution-1996.
- 38- M. Vasak, J. H. R. Kagi, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Editeur: R. B. King), Wiley Interscience, Chichester, 1994, Vol. 2, p. 2229
- 39- S. V. Sahi, N. L. Bryant, N. C. Sharma, S. R. Shree R. Singh, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 4676.
- 40-McBride..M.B, 1989 ; Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: Stewart B.A., editor. *Advances in soil science* 10, 1-56.
- 41-Van Reimsdijk W.H., De Wit J.C.M. Koopal L.K. Bolt G.H., 1987. Metal ion adsorption on heterogenous surfaces; Adsorption models. *Journal of colloid interface science* 116, 511-522.
- 42-Fokkink L.G.J., De Kaizer A.,Lyklima.J., 1987 Specific ion adsorption on oxides. *Journal of colloid interface science* 118, 454-462.
- 43- Noller B.N. Watters R.A., Woods.P.H., 1997. The role of bio geochemical processes in minimising Uranium dispersion from amine sites *ournal of geochemical exploration* 58, 37-50.
- 44- Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990 *Surface complexation modeling, Hydrous ferric oxide.* John-Wiley and Sons.New york.
- 45- Venema.P.,Hienstra T., Van ReimsdijKW.M., 1996.Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency and cation-proton. Exchange.*Journal of colloid interface science* 181, 45-59.
- 46- Kittrick, J.A. 1966. Forces involved in ion fixation by Vermiculito.*Soil Science Society American Proceedings* 30, 801-803.
- 47- Krarpiel A.M.L., Kellu K., Morel F.M.M., 1999. A model for metal adsorption on Montmorillonite. *Journal of colloïd and interface science* 218, 43-54.
- 48-Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B., Spadini L., 1992. Soytion and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides from microscopic to macroscopic. *Proceedings of symposium B.On Clays* 201-223.
- 49-Vandijk M., 1971. Cation binding in humic acids. *Geoderma* 5,53-67.
- 50-Brady J.M., 1995. Bibding of hard and soft metals ions to Rhizopus arrhinus biomass. *Enzymology and microbiology technology* 17.791-796.

- 51-Gadd G.M., 1988. Accumulation of metals by micro-organisms and algae. In *Biotechnology*, Rehm H.J., edidot. Weinhein, Germany, 401-433.
- 52-Puranik P.R., Paknikar K.M., 1999. Biosorption of lead, cadmium and zinc by citrobacter strain MCM. B-181. Characterization studies. *Biotechnol. Prog.* 15, 228-273.
- 53-Ross I.S., Townsley C.C., 1986. The cytake of heavy metals by filamentous funi. In *unmobilization of ions by biosorption*. Eccles M., Hint S., editors. Ellis Morwood. Chichester “united Kingdom, 49-58.
- 54-Memento technique de l’eau. Neuvième édition. Tome1. Degrémont 1989.
- 55- E. BOWERS, ion-exchange softening, chap, 10, in *water quality and treatment*, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971.
- 56-B. Trémillon « les séparations par les résines échangeuses d’ions ». Paris
- 57-Diard P. Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d’épuration. Mise en oeuvre d’un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat de l’INSA Lyon, France, 1996.
- 58-R.L. Ramos, A.J. Martinez et R.M.G. Coronado, Solubilization of sugar- beet pupl cell wall polysaccharides by extrusion –cooking. *Lebens- Wiss. U. Technol*, 24, 107-112 (1994)
- 59-P. Misaelides, A. Goldelistas, A. Filippidis, D. Charisto et I. Anousis, Thorium and uranium uptake by naturel zeolitic material. *Sci. Total environ*, 173/174, 237-246, (1995)
- 60-L. Merciere et C. Detellier. Preparation, Caractérisation, and application as heavy metal sorbent of covelently grafted thiol functionalites on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1318-1323, (1995).
- 61-K. Suyama, Y. Fukazawa et Y. Umetsu, A new biomaterial Len egg shell membrane, to eliminate heavy metal ions from their dilute waste solution. *App. Biochem. Biotechnol*, 45/46, 871-879, (1994)
- 62- N. Kongsricharoern et C. Polprasert, Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating waste water. *Wat. Sci. Tech*, 31, 109-117, (1995).
- 63-Boudries N. Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de magister ENP Alger, 1997.
- 64-D.B. Shah, A. V. Phadke et W.M. Kocher, Lead removed from foundry waste by solvant extraction. *J. Air and waste Manage. Assoc*, 45, 150-155, (1995)
- 65- A. Montiel, B. Welt et J.M. Barbier, improvement of slow sand filtration. *environ.technol. lett*, 10, 29-40, (1989).

- 66-B. Calveri, E. Morhain et C. Mouvet, a methodology for the assessment of accidental copper pollution using the aquatic moss *Rhynchostegium riparioides* chemosphere, 28, 2001-2010, (1994)
- 67-B.O. Berthelsen, E. Stiennes, W. Solberg et L. Jingsen. Heavy metal concentration in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *J. Environ. Qual.*, 24, 1018-1026, (1995).
- 68-D.H.S. Richardson; Metal uptake in lichens. *Symbiosis*, 18, 119-127, (1995)
- 69-V. Dushenkov, P.B. A.N. Kumar, H. Moto et I. Raskin; Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1239-1245, (1995).
- 70-M. Crine, M. Schiltz et T. Salmon; Elimination des métaux lourds par sulfato-réduction biologique. Dans : *Procédés biologiques de récupération de métaux lourds*. Crine M. and Hecq W. (éds), A. U. E. (Bruxelles), (1990).
- 71- B. Volesky, Removal and recovery of heavy metals by biosorption. Dans *Biosorption of heavy metal* Volesky B. (éds) CRC Press (Boca Raton), chapitre 12, 7-43, (1990)
- 72-B. M. Brauckmann, Industrial solutions amenable to biosorptions. Dans *Biosorption of heavy metal* Volesky B. (éds) CRC Press (Boca Raton), chapitre 14, 51-64, (1990)
- 73- Stumm W., Morgan J J., 1981. *Aquatic chemistry*. 2nd ed. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- 74- G. Paboutzoglou, thèse de Doctorat d'Etat, USTL; CNRS, Montpellier (1989).
- 75-H.P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 642, (1951).
- 76-B. Trémillon., "les séparations par les résines échangeuses d'ions", édition monographies de chimie. Paris.
- 77-G. Champetier et L. Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire"., Masson, Paris, 1969.
- 78-E. BOWERS, ion-exchange softening, chap, 10, in *Water quality and treatment*, AWWA, McGraw-Hill, New York. 1971

CHAPITRE II

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

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

II-A-METHODES SPECTROSCOPIQUES

II-A-1-Spectroscopie IR

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 intramoléculaires.

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

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

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

$$E = \frac{1}{2} kx_0^2$$

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}

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 assymétrique) et les vibrations de déformations angulaires. [1]

II-A-2-Spectroscopie RMN

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

Principe

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

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

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

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

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

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

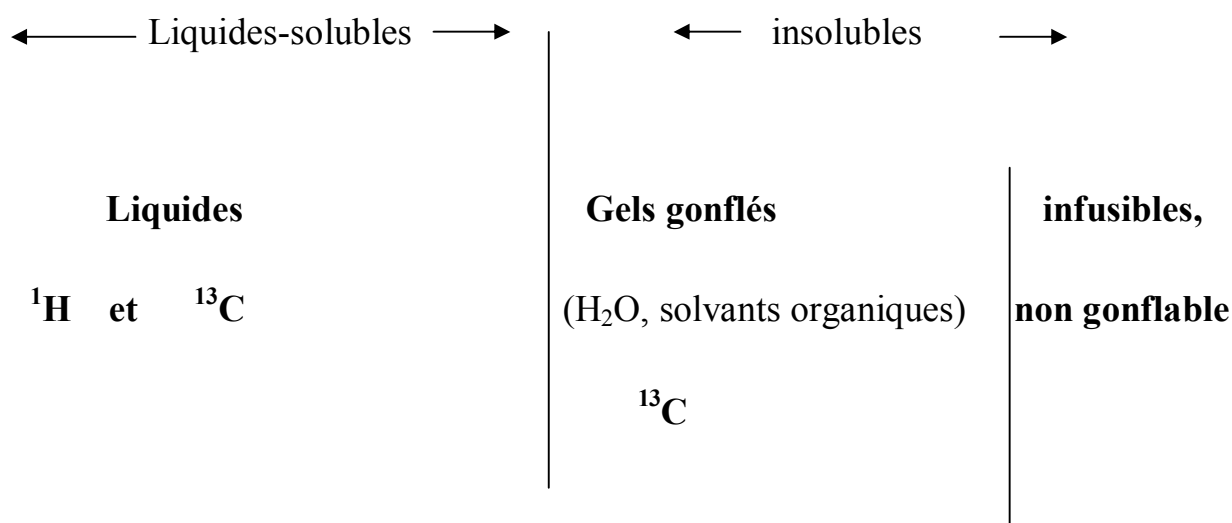
Méthode d'interprétation d'un spectre

- Le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondant, ce qui permet d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents ;
- La courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.);
- la forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. (Un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de $(n+1)$ pics, appelé multiplet.)
- Si le produit analysé est un acide carboxylique la résonance est obtenue pour un déplacement chimique $10 < \delta < 13$. Les spectres n'étant gradués que jusqu'à 10 ppm, on effectue un changement d'échelle ("offset"). Ce changement d'échelle est, en général, donné en Hz et il faut le recalculer en ppm d'après la formule $(10^6 \cdot \Delta\nu / \nu_0)$; est le décalage offset affiché. A cette valeur de δ on doit ajouter la valeur du déplacement chimique où apparaît ce pic pour obtenir le déplacement chimique réel [2].

II-A-2-1-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).

Polymères



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.

L'étude des polymères nécessite l'utilisation de spectromètre supérieur à 200 MHz pour avoir une bonne résolution du spectre [3].

II-B-VISCOSIMETRIE

La viscosité est une méthode de caractérisation liée directement aux propriétés hydrodynamiques des macromolécules en solution. En effet, pour une solution très diluée, à des concentrations inférieures à la concentration critique d'enchevêtrement C^* , la viscosité de la solution augmente avec la concentration en polymère C [4].

Une solution de viscosité, de concentration C dans un solvant de viscosité η_0 est caractérisée par sa viscosité intrinsèque $[\eta_{int r}]$ déduite de la viscosité réduite η_{red} , par extrapolation à concentration nulle, selon la relation suivante.

$$\eta_{red} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C} = ([\eta_{int r}] + K[\eta_{int r}]^2 C + \dots)$$

II- C- ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (Differential scanning calorimetry DSC)

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

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

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

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

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

Les faibles masses d'échantillon (quelques milligramme), la rapidité des mesures (la vitesse de variation en température est de l'ordre de 10 °C/min, la large diffusion des dispositifs commerciaux ainsi que leur application très répandue dans les laboratoires, tant aux niveaux de la recherche que du contrôle de fabrication, font de ces techniques un outil de première importance pour l'étude des propriétés techniques des polymères. Ceci n'est possible qu'après un étalonnage rigoureux de l'appareille par l'indium (par exemple) [5].

II- D- LA SPECTROPHOTOMETRIE

1 Le principe de mesure photométrique

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 spectrophotomètre, permettent de calculer la concentration à partir de cette mesure, de l'afficher et de la mémoriser. Le mode de dosage des cations Cd^{2+} et Pb^{2+} par le spectrophotomètre à filtre est le suivant :

a-Méthode de dosage du cadmium :

En solution alcaline avec un dérivé du cadion (nitro-4-phényl)-1-(phényl-4-azophényl)-3-triazène) les ions Cd^{2+} forment un complexe rouge qui est dosé par photométrie.

Domaine de mesure

Longueur d'onde	Domaine de mesure
525nm	0.025-1.000 mg /l de Cd

b-Methode de dosage du plomb :

En solution alcaline, les ions Pb^{2+} forment avec le (pyridyl-2`-azo)-4-résorcinol (PAR) un complexe rouge qui est dosé par photométrie.

Domaine de mesure

Longueur d'onde	Domaine de mesure
515nm	0.1-5.00 mg /l de Pb

Références bibliographiques

1-Francis Rouessac.,« Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5^e edition DUNOD, PARIS (2000), p165-191.

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

3- N.OUIS mémoire de Magister, Université d'Oran (2001)

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

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

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE- PHENOL-FORMALDEHYDE

III-A-INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation de la résine « acide salicylique-phénol-formaldehyde »

Divers copolymère « acide hydroxybenzoïque-formaldehyde » ont été décrits actuellement comme étant échangeurs d'ions. Ces copolymères peuvent être synthétisés par condensation d'un mélange de phénol ou d'acide hydroxybenzoïque et le formaldehyde.

Les résines chélatantes sont principalement préparées par deux méthodes :

- Incorporation du groupement fonctionnel dans la matrice de polymère.
- polymérisation ou copolymérisation de monomère porteur de groupement fonctionnel

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

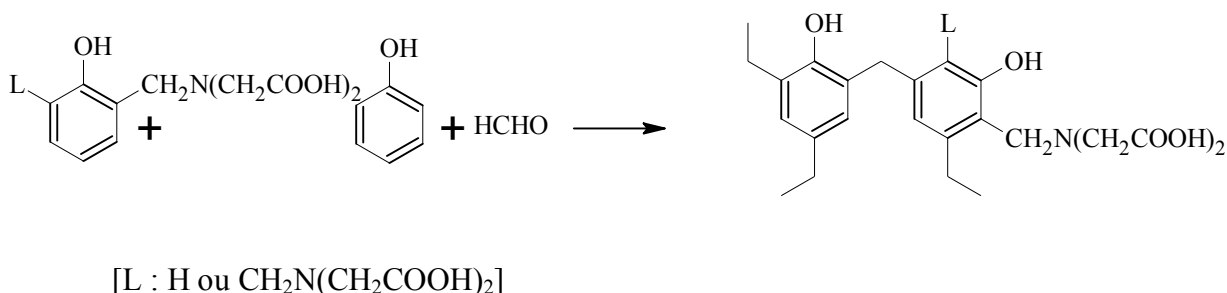


Figure III 1 : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique

Wasudeo b, et col [2] a synthétisé une résine chélatante dérivée de la résine phénolique qui a des propriétés d'échange ioniques pour les ions des métaux lourds. Il a fait réagir l'acide salicylique et la melamine avec le formaldehyde au milieu acide (HCl) avec un rapport de 1:1 :3.

La structure linéaire du terpolymère obtenu :

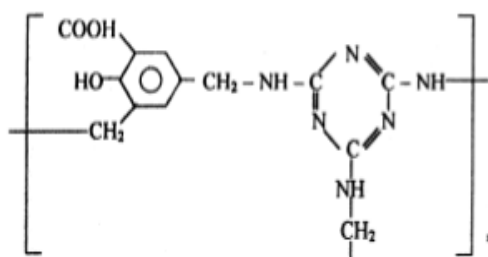
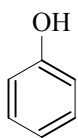
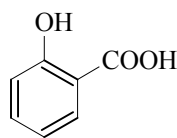


Figure III 2: Structure de la résine acide salicylique-melamine-formaldehyde (SMF)(2)

les monomères utilisés dans cette synthèse sont :



Phénol



Acide salicylique



Formaldehyde

La résine acide salicylique-phénol-formaldehyde est préparée par la réaction de polycondensation de l'acide salicylique et le phénol avec le formaldehyde où on a élimination d'une molécule d'eau

III-B-SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-FORMALDEHYDE (AF)

III-B-1-Produits et appareillage

Le phénol dans sa forme pure est constitué de cristaux blancs qui fondent à environ 41°C pour la fabrication des résines synthétiques, le phénol est employé sous forme d'un mélange de 90% de phénol et de 10% d'ortho-crésol. Le phénol utilisé dans cette synthèse sans aucune purification préalable.

Le formaldehyde est un gaz qui, lorsqu'on le réfrigère se condense pour devenir un liquide bouillant à -19°C. Les vapeurs d'eau et le formaldehyde se condensent pour donner du formol, pour la fabrication de résines, nous avons employé des solutions contenant 36 % en poids de formaldehyde. Les impurtes dans le formol comprennent l'acide formique et le methanol.

L'acide salicylique est une poudre blanche de point de fusion 158-161°C, utilisé dans la synthèse de l'aspirine.

Appareillage

RMN

Le type d'appareil qui a été utilisé :Brucker 400MHz à l'université d'ORAN au laboratoire de la chimie des polymères.

IR

Les spectres de la résine et du complexe résine-cations métalliques sont effectués à partir d'échantillons solides réduits en poudre, mélangés au KBr (2mg de produit pour 150mg de KBr) puis compactés sous forme de pastille ($\Phi=8\text{mm}$, épaisseur=0,5mm) sur un appareil de marque shimadzu à l'université de DJILALI ELYABES (SIDI BEL ABBES).

Viscosimétrie

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire type « Ubbelohde » de diamètre (1mm) à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. la viscosité absolue est très sensible au changement de la température.

DSC

Le thermogramme de la résine APF, est effectué sur un appareil de type **SETARAM DSC131** au laboratoire de physique à l'université d'IBN KHALDOUN TIARET.

III-B-2-Synthèse de la résine AF

-Mode opératoire

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermocouple on introduit 6,9g (0,05moles) d'acide salicylique (prolabo) , 6,25g (0,075moles) de formaldéhyde 36% (prolabo) et 10ml d'eau distillée ; La température est réglée a 85°C, on laisse le mélange a reflux avec agitation pendant 15 min et, avec une ampoule on ajoute 3,5g de NH_4OH 34% ,ensuite on laisse le mélange agité pendant 3heures.

Après un certain temps le mélange devient visqueux, on observe la séparation des deux phases : Une phase organique visqueuse de couleur jaune claire et une solution transparente de pH basique, on recupère le polymère, ensuite on le lave plusieurs fois avec de l'eau froide pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagi ainsi que le catalyseur et, on lave une deuxième fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de l'acide salicylique qui n'a pas réagi.

Le polymère est séché à l'air libre, broyé et tamisé enfin, on obtient une poudre jaune claire.

III-B-3-Caractérisation

III-B-3-1- Par spectroscopie IR

Le spectre IR dans la figure III 3 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine AF, et leurs attributions sont représentées dans le tableau III 1

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
1670	vibration d'élongation du groupement C=O
2500-3400 (large)	la fonction OH
3100	ν C-H aromatique
1461,9	vibration de déformation de la liaison C-H

Tableau III 1 : différentes bandes d'absorption IR de la résineAF et leurs attributions

La position de la bande d'absorption vers 1670 cm⁻¹ qui correspond à La vibration d'élongation du groupement C=O indique que le groupement C=O est conjugué avec une double liaison (cycle aromatique)

La bande large entre 2500 et 3400 cm⁻¹ qui correspond à la fonction OH elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

La vibration de déformation de la liaison C-H indique la présence du groupement -CH₂- (pont méthylène)

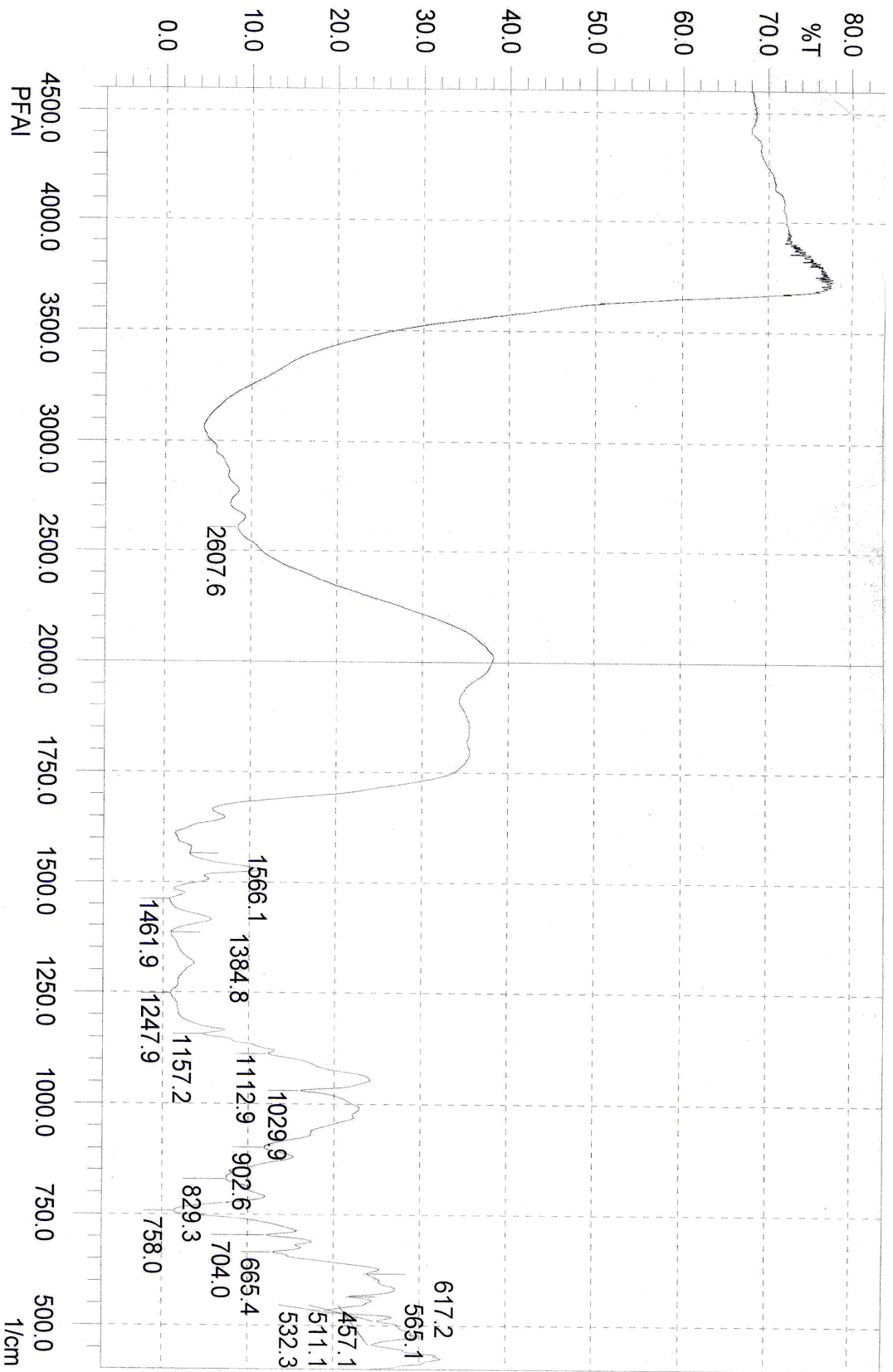


Figure III 3 : Spectre infra-rouge de la resine AF

III-B-3-2-Par spectroscopie RMN ¹H

Le spectre RMN de L'échantillon du polymère AF (figure III 4) confirme l'existence du pont méthylène (-CH₂-). $\delta = 2,75$ ppm, et un pont méthoxy à 4,3ppm.

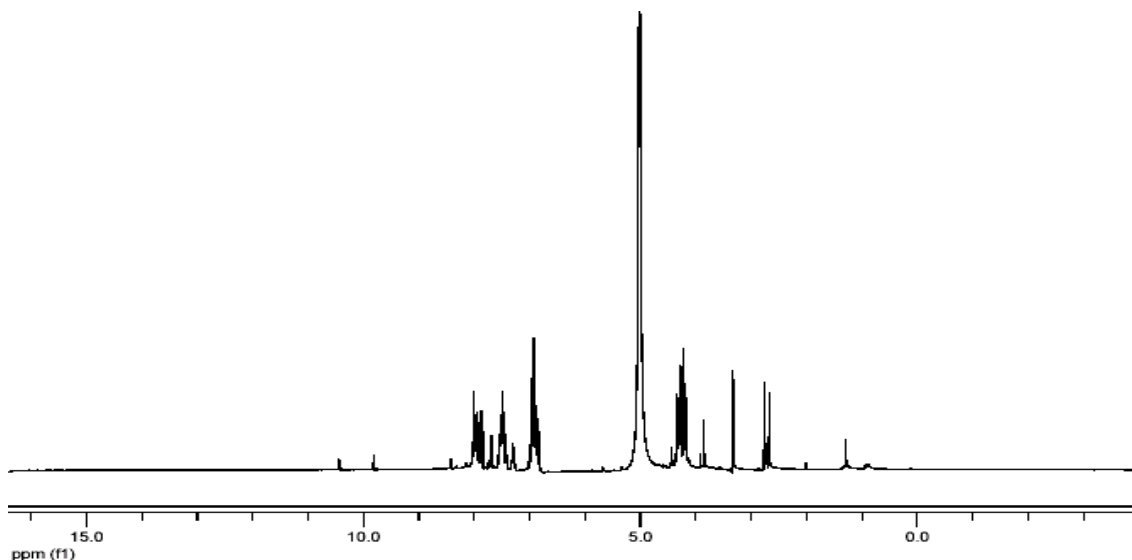


Figure III 4 : Spectre RMN ¹H de la résine acide salicylique-formaldehyde(AF)

Le tableau III 2 montre les différents déplacements chimiques et leurs attributions

Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
<p>The chemical structure shows a polymer chain with two repeating units, n and m. Unit n is a salicylic acid derivative with a hydroxyl group and a carboxylic acid group on the benzene ring, and a methylene group (-CH₂-) attached to the ring. Unit m is a salicylic acid derivative with a hydroxyl group and a carboxylic acid group on the benzene ring, and a methoxy group (-O-CH₂-) attached to the ring. The units are connected by methylene bridges.</p>	2,75	Protons du Pont méthylène (-CH ₂ -)
	4,3	Pont methoxy (-CH ₂ -O-)
	3.35	Solvant
	5	(Protons du -OH phénolique
	7-8	+ solvant CH ₃ OH) protons aromatique

Tableau III 2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD₃OD d'après la H¹RMN

La multiplicité des deux pics à 2,75, et 4,3 qui correspond au protons des ponts méthylènes et methoxy dû aux différentes position de substitutions (para/para), (para/ortho), (ortho/ortho)

III-B-3-3-Par spectroscopie RMN¹³C

L'analyse par RMN du ¹³C d'un échantillon de polymère AF obtenu (figure III 5) indique la présence en plus du pic correspondant au groupement phenyl situé de 120 à 140ppm, un signal correspond au méthylène(-CH₂-) situé à 48ppm.

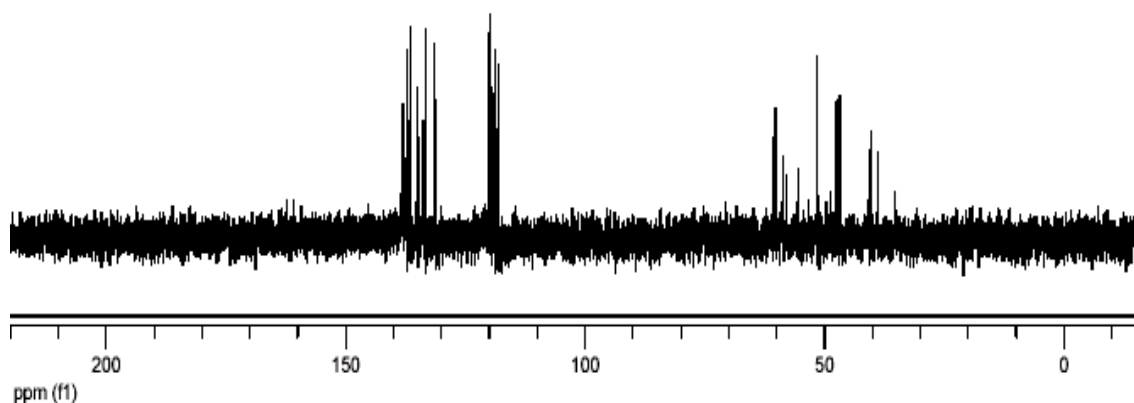


Figure III 5 : Spectre RMN ¹³C de la résine AF

Tout les résultats sont regroupés dans le tableau III 3

Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
	48	Carbone du pont méthylène(para/para)
	51	Solvant (CD ₃ OD)
	62	Carbone du pont méthoxy(-CH ₂ -O-)
	118-120	Carbones para non substitués
	131-132	Carbones meta et ortho substitués
	132-139	Carbones para substitué

Tableau III 3 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD₃OD d'après la RMN ¹³C.

III-B-3-4-Viscosité de la résine AF

-Mode opératoire

Les solutions et le solvant servant à effectuer les mesures sont préalablement filtrés. Les mesures sont effectuées à (25 ± 0,1)°C dans l'ordre suivant : Introduire dans le viscosimètre environ 15ml de solvant pur. Attendre l'équilibre thermique pendant environ 10mn, puis effectuer 4 à 5 déterminations du temps d'écoulement avec une reproductibilité de l'ordre du centième de seconde. Le viscosimètre est alors séché, puis y ajouter exactement 15ml de la solution mère à l'aide d'une pipette. Effectuer ensuite la mesure comme dans le cas précédent, puis on procède aux différentes dilutions.

-Préparation des solutions : Les mesures avec des solutions très diluées sont très importantes, pour cela on a choisi comme solution mère un échantillon de polymère (0.030)g dissous dans 20ml de méthanol et à partir de cette solution on fait les dilutions souhaitées.

-Détermination de la viscosité

On détermine η_o la viscosité spécifique du solvant utilisé (méthanol) (27.62), ensuite on calcule la viscosité spécifique ($\frac{\eta - \eta_o}{C}$) pour diverses concentrations de polymère, après on calcule la viscosité réduite définie par $\frac{\eta_{spécifique}}{C}$. Les résultats sont portés sur le tableau suivant :

C _{polymère} (g/ml)	η spécifique	η_{red} (ml/g)
0.0015	0.0586	39.07
0.00038	0.0264	69.47
0.00019	0.0202	106.32
0.000095	0.0154	162.10
0.000047	0.0086	182.98

Le tracé de la viscosité réduite en fonction des concentrations du polymère est représenté sur la figure III 6.

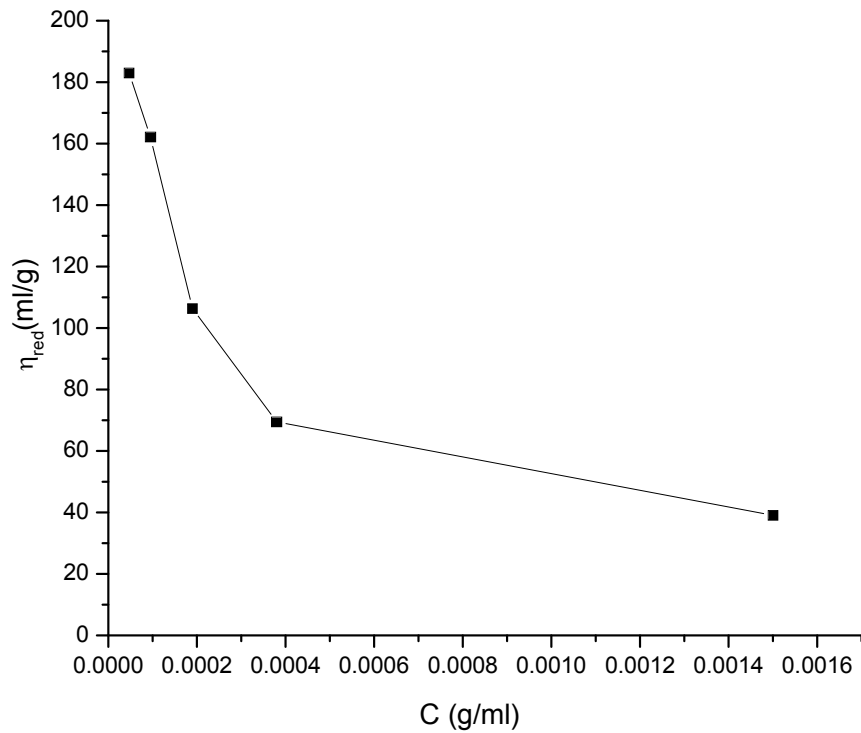


Figure III 6 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

Pour avoir la viscosité intrinsèque du polymère, et selon l'allure de la courbe précédente, et d'après FUOSS et STRAUSS [3] on trace $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ suivant l'équation

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}}$$

Le tableau suivant donne la variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du polymère.

$C^{1/2}$	0.0387	0.019	0.014	0.0097	0.0068
-----------	--------	-------	-------	--------	--------

$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.0257	0.0144	0.0094	0.0062	0.0055
---	--------	--------	--------	--------	--------

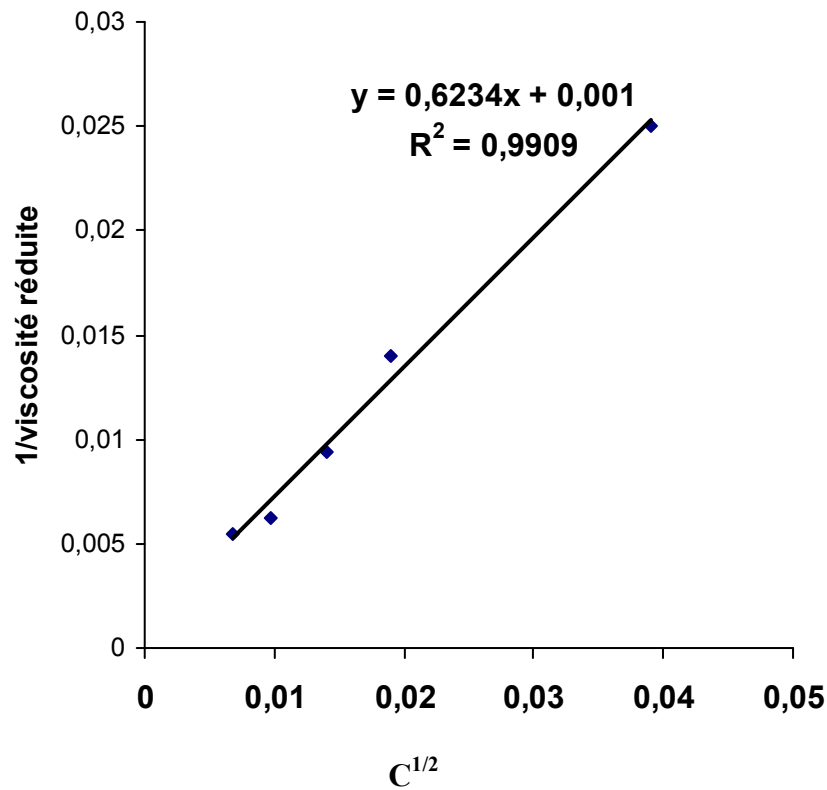


Figure III 7 :Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$

De la courbe de la figure III 7 on peut tirer par extrapolation à concentration nulle la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine AF $\eta_{\text{int}}=1000$ (ml/g).

III-B-3-5-Determination du pKa de la résine AF

Pour les résine acides faibles, comme la résine AF la courbe de titrage étant située à des valeurs de pH plus élevées que pour une résine acide fort dans les mêmes conditions, ce qui rend le point équivalent moins net. l'addition d'un sel est alors nécessaire, d'autant plus que ces résines réagissent souvent très lentement.[4]

CHAPITRE IV

ETUDE DE FIXATION DU CADMIUM ET DU PLOMB (Cd^{2+} , Pb^{2+}) SUR LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL- FORMALDEHYDE

Le dosage des fonctions acides qui existent dans la résine se fait par la méthode de Gran (Gran, 1952)[5]. Elle consiste à mettre 25mg de la résine dans un erlen meyer contenant une solution de l'électrolyte NaNO_3 0.01M sous agitation pendant 24h pour déprotoner les groupement carboxyliques de la résine AF, ensuite on dose avec une solution de HNO_3 0.01N, les fonctions carboxylique sont protonés, et l'excès des protons libres dans la solution est dose avec une solution de NaOH 0.01N. les mesures ont été effectuées à une température 25°C . La courbe de titrage acido-basique est présentée sur la figure III 8.

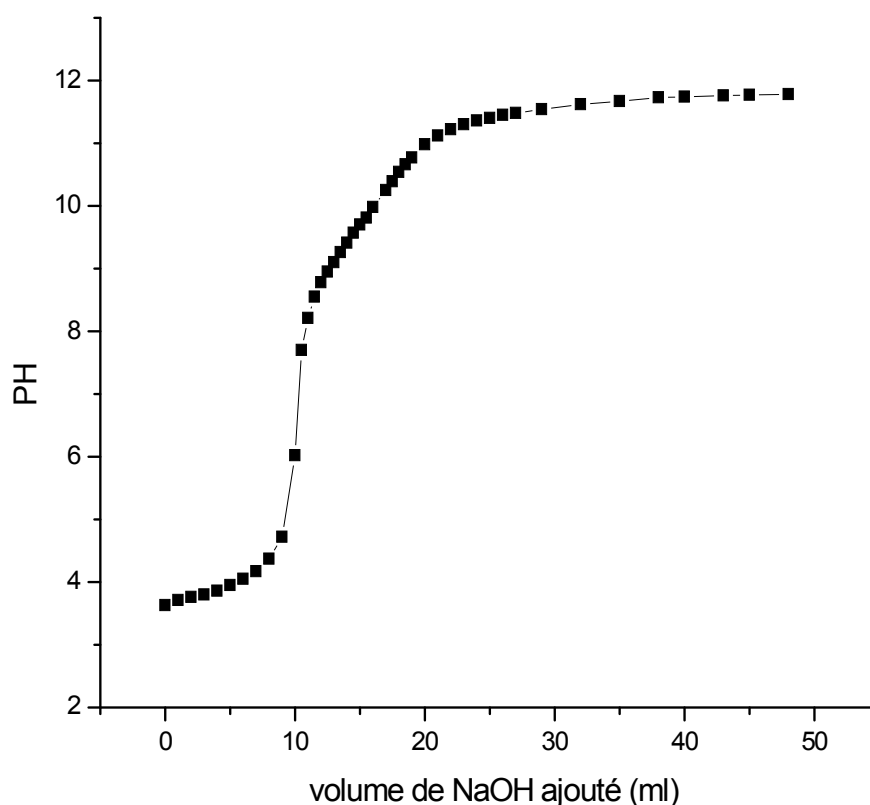


Figure III 8 : Courbe de titrage acido-basique de la résine AF

Pour déterminer le pKa de la solution de la résine on trace la courbe de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté le sommet de la courbe représente le point d'équivalence le pKa correspond au volume de demi-équivalanlance est 3.97

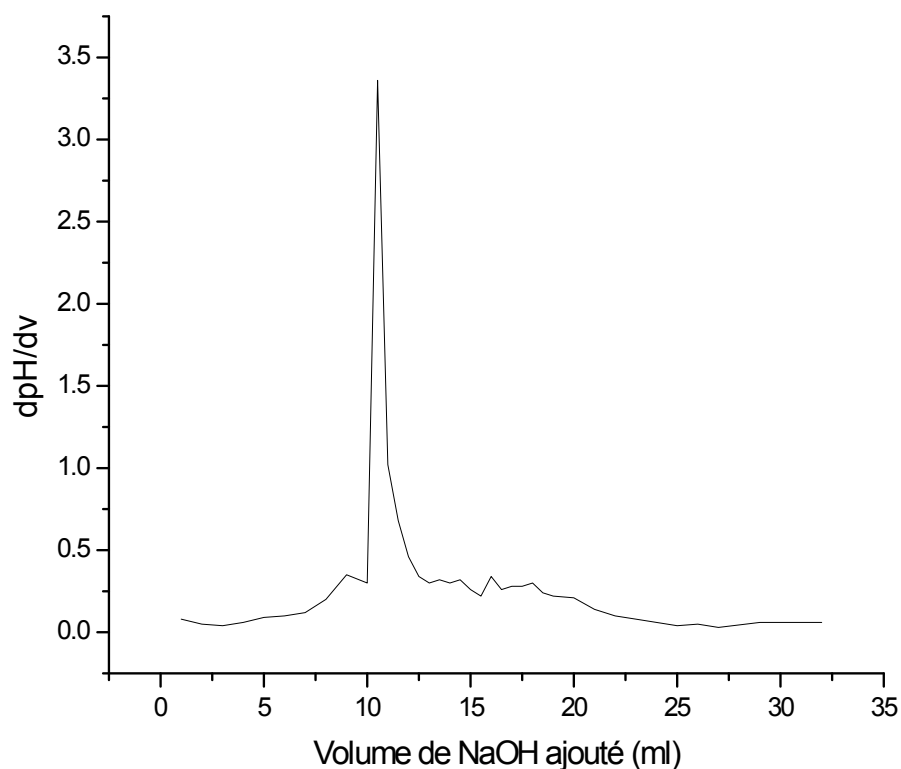


Figure III 9 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté

Volume de NaOH ajouté au point d'équivalence : 10.2ml

Le nombre de mole des ions H^+ dans la solution

$10,2 \cdot 0,01 = 0,102 \cdot 10^{-3}$ mole

Le nombre de mole des groupements ($-COO^-$) protonés

-Le nombre de mole de HNO_3 initial = $0,2 \cdot 10^{-3}$

$0,2 \cdot 10^{-3} - 0,102 \cdot 10^{-3} = 0,098 \cdot 10^{-3}$ mole

III-B-3-6-Capacité d'échange de la résine AF :

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre déterminé de groupements fonctionnels, qui constitue ce que nous appelons « la capacité d'échange » de la résine on peut exprimer cette capacité sous forme d'une concentration, nombre d'équivalents ioniques par unité de quantité de résine, chaque groupement comptant pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé [6].

La capacité d'échange de la résine AF sous la forme H⁺:(0.098.10⁻³.1000)/25=3,9meq/g

III-C-PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL-FORMALDEHYDE(APF)

-Mode opératoire

La résine « acide salicylique phenol-formaldehyde » est préparée par condensation de l'acide salicylique, le phenol avec le formaldéhyde dont le rapport molaire est 1 :1 :3 (6,9g (0,05moles) d'acide salicylique (prolabo), 4,7g de phénol 90% (0,05moles) 12,5g de formaldéhyde 36% (prolabo) et, 10ml d'eau distillée en présence d'un catalyseur basique (NH₄OH 34%) . Le mélange est chauffé à 95°C±2 dans un bain d'huile avec agitation pendant 15 minutes. Avec une ampoule on additionne 3,5g de NH₄OH 34% et, on laisse le mélange à reflux pendant 4heures avec agitation, jusqu' où on observe la separation de deux phase, une phase organique visqueuse (resine APF) de couleur jaune claire et une solution transparente de pH basique ; le polymère est récupéré, ensuite on le lave plusieurs fois avec l'eau froide pour éliminer les traces des produits qui n'ont pas réagit y compris le catalyseur et, on lave une deuxième fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de l'acide salicylique qui n'a pas réagi. Ensuite on lave avec le methanol pour éliminer les traces du copolymère acide salicylique-formaldéhyde qui peut fortement être présent.

Le polymère est séché a l'air libre, broyé, et tamissé. Le cycle de dissolution-précipitation est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère pur. Enfin on obtient une poudre blanche.

La solution transparente est dosée avec HCl concentré, on obtient un précipité blanc, on le lave avec l'eau froide ensuite, il est recristallisé dans l'eau chaude on obtient des cristaux blancs de masse 0.25g, et qui a un point de fusion 159°C ; il s'agit de l'acide salicylique qui n'a pas réagit le rendement par rapport à l'acide salicylique est de 96,37%.

La structure linéaire proposée du polymère APF est la suivante :

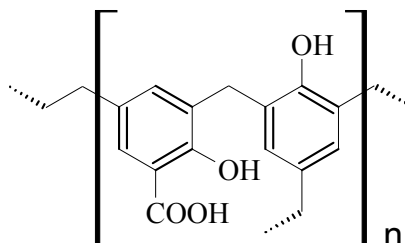


Figure III 10 : Structure linéaire du polymère APF

III-C-2-Caractérisation

III-C-2-1- Par spectroscopie IR

Le spectre IR représenté dans la figure III 11 montre des bandes caractéristiques de la résine APF ; leurs attributions sont données sur le tableau III 4

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
1670	vibration d'elongation du groupement C=O.
3401	la fonction OH
2850	ν C-H aliphatique
3053	ν C-H aromatique.
1614	Vibration de la liason (-C=C-) aromatique

Tableau III 4 : Différentes bandes d'absorption IR de la résineAPF et leurs attributions

Les deux bandes d'absorptions situées à 1670, et 3400 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux vibration d'elongation du groupement C=O conjugué et la fonction OH indiquent la présence d'acide carboxylique.

La liaison C-H aliphatique est attribuable au groupement -CH₂- (pont méthylène)

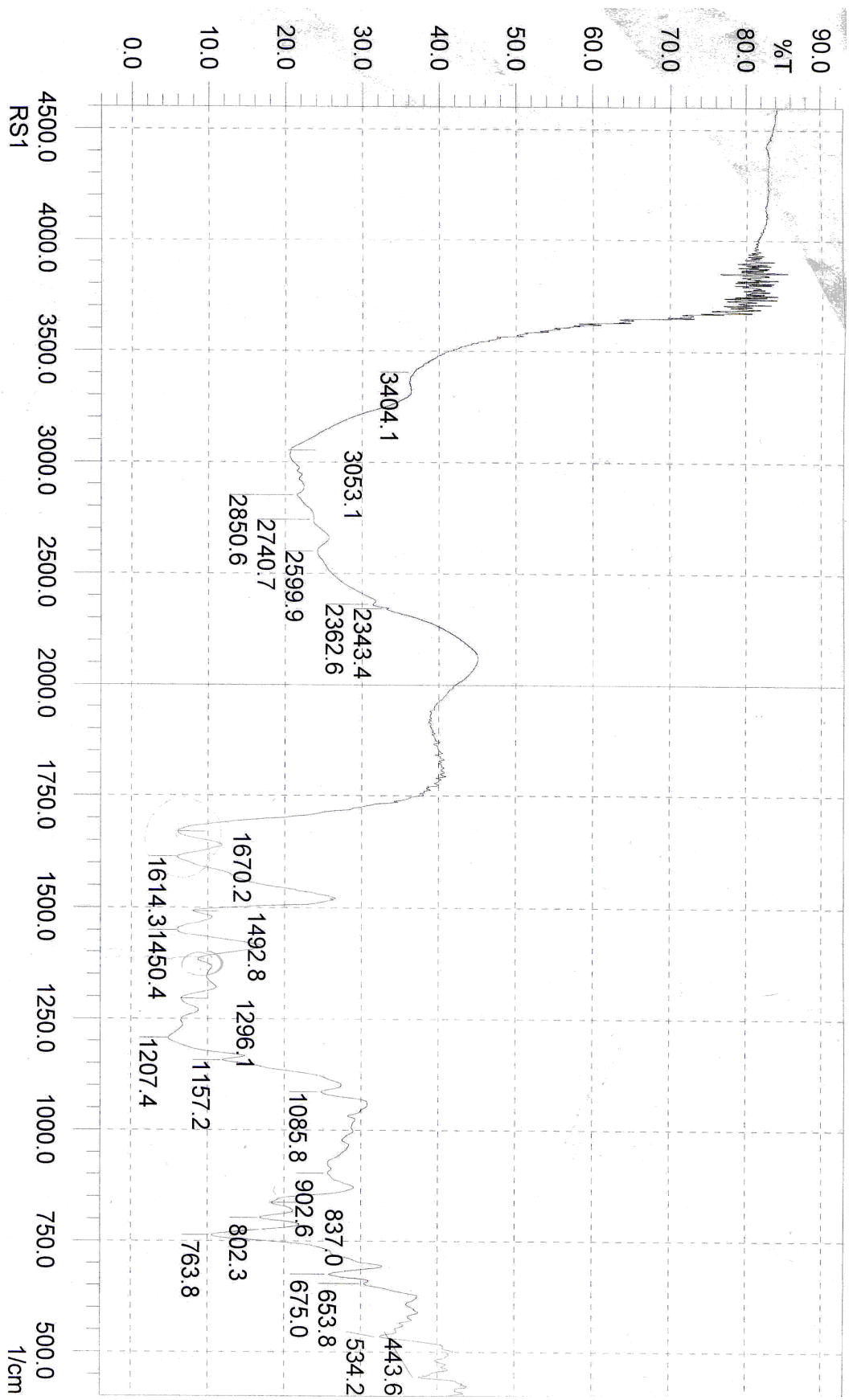
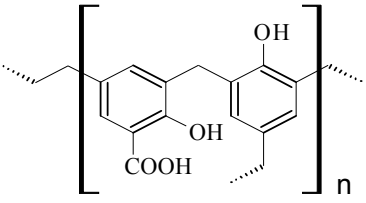


Figure III 11 : Spectre IR de la résine APF

III-C-2-2- Par spectroscopie RMN ^1H

Le polymère est dissous dans le DMSO deutéré. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont donnés sur le tableau suivant :

Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
	2,5 3,6 4,5 6.7-7.7	solvant(DMSO deutéré) Protons du Pont méthylène (-CH2-) -OH phénoliques -CH aromatique

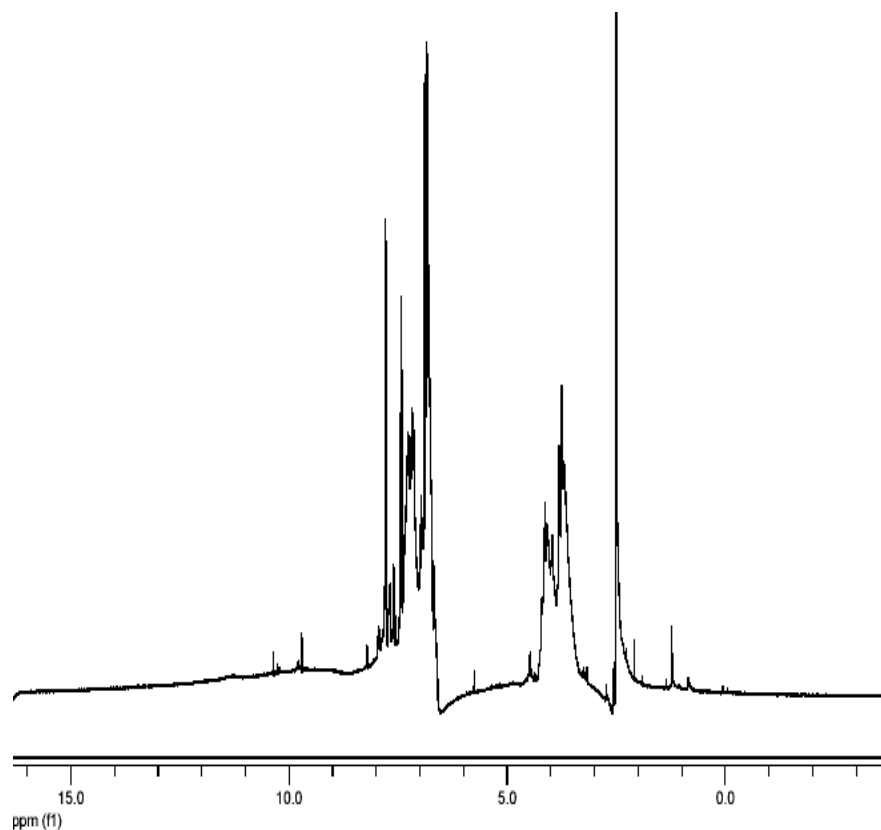


Figure III 12 : Spectre RMN H^1 de la résine APF

III-C-2-3-Par spectroscopie RMN ¹³C

Le tableau III 5 montre les différents déplacements chimiques des carbones de la résine APF et leurs attributions.

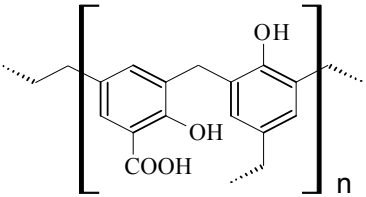
Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
	49 119-121 132-133 135-137	-Carbone du pont méthylène -Carbones para non substitués -Carbones meta et ortho substitués -Carbones para substitués

Tableau III 5 : Déplacements chimiques des carbones de la résine d'après la RMN ¹³C

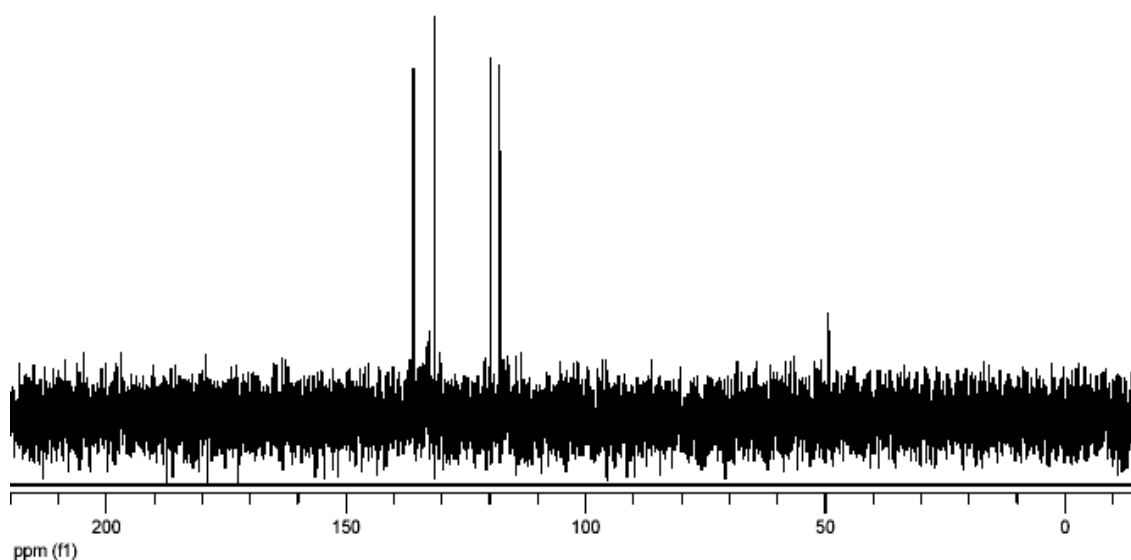


Figure III 13 : Spectre RMN ¹³C de la résine APF

III-C-2-4- Par DSC

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet de caractériser l'état physique des polymères en mesurant la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f .

La T_g s'étend sur un grand domaine de température et on la détermine par extrapolation des deux parties linéaires, avant et après T_g

On a pris 8,5mg d'un échantillon de polymère APF, déposé dans une capsule en acier inoxydable, avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le polymère obtenu donne un thermogramme (figure III14) qui présente un pic endothermique avec une $T_g=92,20^\circ\text{C}$ et une $T_f=113,35^\circ\text{C}$.

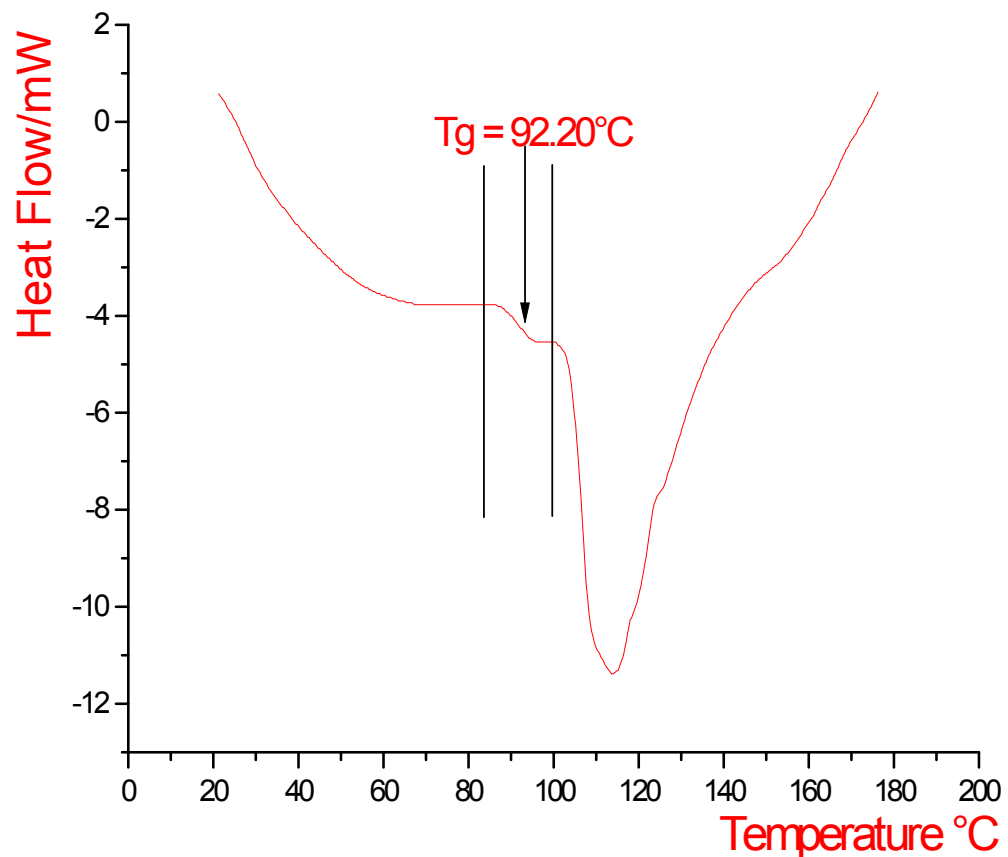


Figure III 14 : Thermogramme DSC du polymère APF

III-C-2-5-Viscosité de la résine APF

Ce polymère montre un comportement analogue a celui du polymère AF (figure III 15). Après l'application de la relation de FUOSS et STRAUSS la viscosité intrinsèque déterminée par extrapolation à concentration nulle (figure III 16) est 1428,57ml/g. Les deux figures III 15, III16 représentent les paramètres qui détermine la viscosité intrinsèque de la résine APF.

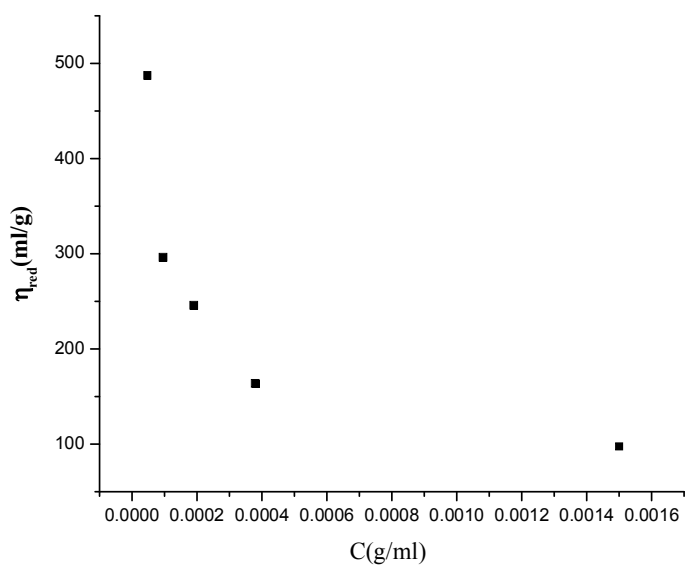


Figure III 15 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

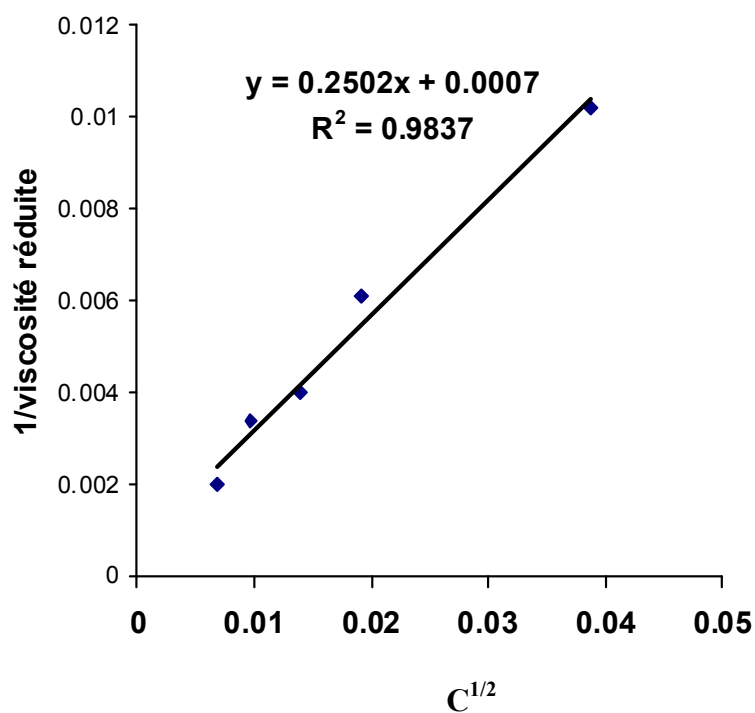


Figure III 16 : Représentation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ du polymère APF

III-C-2-6-Détermination du pKa de la résine APF

La même chose utilisée que la résine AF pour déterminer le pKa de la résine APF, le titrage potentiométrique acido-basique est effectué en utilisant 50mg d'échantillon de la résine APF à la présence d'un électrolyte NaNO_3 (0,01N) à une température 25°C .

les résultats sont représentés sous forme de graphe (figure III17), pH en fonction du volume de NaOH ajouté

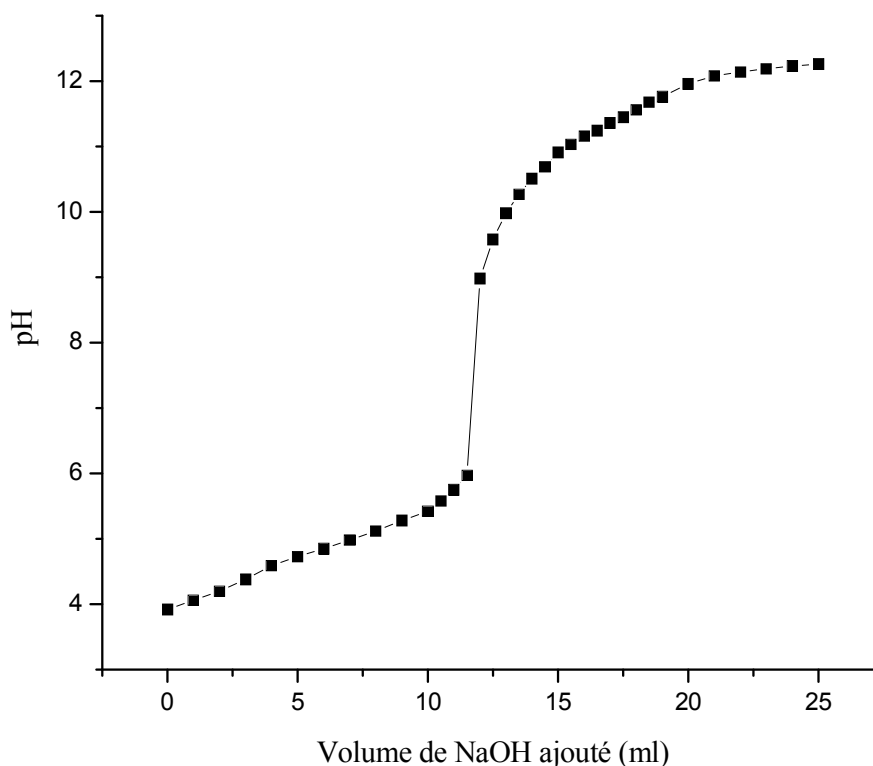


Figure III 17 : Courbe de titrage acido-basique de la résine APF

Le titrage acido-basique permet d'évaluer la quantité des sites échangeables (acidité totale organique) et de définir selon la méthode de Gran différents types d'acidités. La détermination de ces acidités (fortes, faibles, très faibles) est effectuée en utilisant les courbes dérivées dpH/dV .

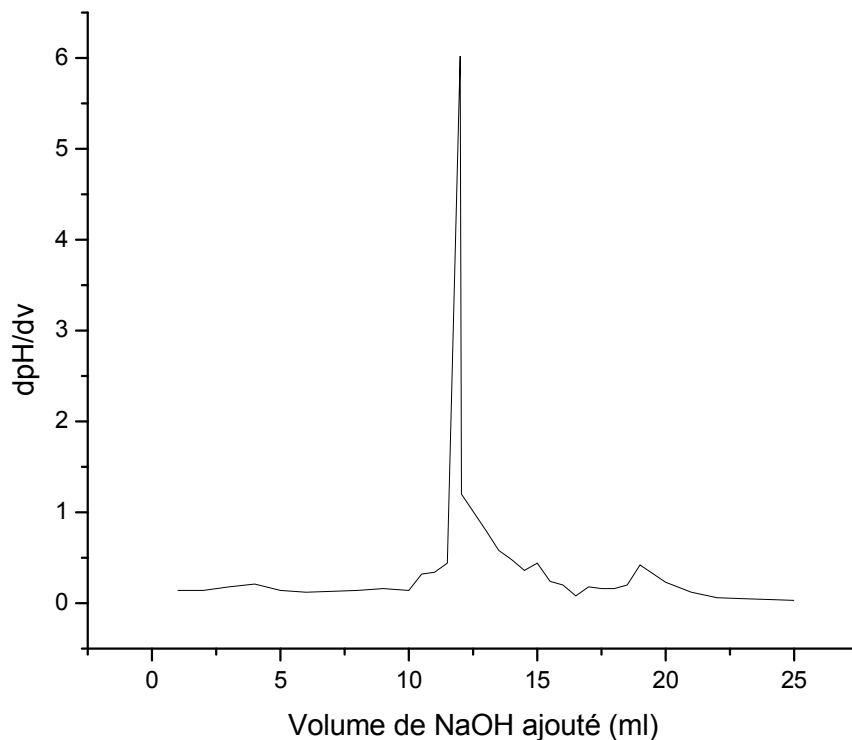


Figure III 18 : Variation de dpH/dv en fonction de volume de NaOH ajouté

La représentation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté (figure III 18) nous donne le pK_a qui vaut 4.85

Nous avons identifier deux types d'acidités :

- l'acidité faible liée à la dissociation des groupement carboxyliques (1,6meq/g), avec un $pK_a=4,85$
- l'acidité très faible liée à la dissociation des groupes phénoliques (0,2meq/g)
- l'acidité organique totale de la résine APF est 1,8meq/g

III-C-2-7-Capacité d'échange de la résine APF

La capacité d'échange calculée est 1,8meq/g. L'acidité totale organique donne une bonne image de la surface active (sites d'échanges actifs) dans la fixation des cations métalliques.

III-D-CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la préparation de la résine « acide salicylique-phénol-formaldehyde » APF et la résine « acide salicylique-formaldehyde »(AF). Pour leurs caractérisation y compris la détermination de leurs structures nous avons utilisé les méthodes spectroscopiques RMN, IR ainsi que l'analyse enthalpique différentielle (DSC), la viscosimétrie, et le dosage potentiométrique acido-basique.

La résine « Acide salicylique-Phénol-Formaldehyde »(APF) a été préparé par condensation de l'acide salicylique et le phénol avec le formaldéhyde dans le rapport molaire de 1 :1 :3 à la présence d'un catalyseur basique, l'ammoniaque à 95°C.

Nous avons confirmé par analyses spectroscopiques(RMN ^1H , ^{13}C et Infrarouge) la structure de la résine APF (l'existence d'un pont méthylène).

Le thermogramme obtenu par l'analyse d'un échantillon de polymère APF par la DSC nous indique que le polymère présente une $T_g=92,20^\circ\text{C}$, et une $T_f=113,35^\circ\text{C}$.

L'étude de la viscosité de la résine APF montre que l'introduction du phénol a fait augmenter la viscosité qui est 1428.57ml/g, alors que celle de la résine AF est 1000ml/g.

L'étude potentiométrique acido-basique de la résine APF nous a permis de suivre la dissociation des sites acides et d'identifier une acidité faible liée à la dissociation des groupements carboxyliques (1,6meq/g) avec un $pK_a=4,85$ et une acidité très faible liée à la dissociation des groupement phénoliques (0,2meq/g), alors que le pK_a de la résine AF est 3.8, tandis que celui du monomère l'acide salicylique est égale à 3 ; avec une capacité d'échange pour la résine AF 3,9 meq/g et celle de la résine APF 1,8meq/g.

Références bibliographiques

- 1- Takamasan.,adsorptive resins .the polymeric materials encyclopedia.1996.
- 2-WasudeoB. Gurnule.M.D Juneja,L.J.Palimal Ion exchange properties of salicylic acid-melanine fomaldehyde terpolymer resin Reactive and functional polymers 50 (2002) 92-100
- 3- G Champetier et L Monnerie, “Introduction à la chimie macromoléculaire”., Masson, Paris, 1969.
- 4- B.TREMILLON . Les séparations par les résines échangeuses d’ions . Ed monographies de chimie PARIS.
- 5-Gran G.,1952 . Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. Analyst 77, 661-671.
- 6-B.TREMILLON . Les séparations par les résines échangeuses d’ions . Ed monographies de chimie PARIS.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le but d'élaborer un nouveaux matériaux possédant des propriétés de fixation pour les métaux lourds, tel que le cadmium et le plomb, nous avons préparé la résine Acide salicylique-Phénol-Formaldehyde (APF) à partir de l'acide salicylique, le phénol, et le formaldéhyde, afin de synthétiser la résine Acide salicylique-Formaldehyde (AF).

Les analyses spectroscopiques IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C utilisées dans cette synthèse mettre en accord la structure de la résine « acide salicylique-phénol-formaldehyde »(APF) proposée et confirme l'existence d'un pont méthylène ($-\text{CH}_2-$) (les pics 3,6ppm (RMN ^1H), 49ppm (RMN ^{13}C)), ainsi que les fonction qui existent dans la résine APF sont montrés par la spectroscopie infrarouge, tandis que l'analyse enthalpique différentielle (DSC) d'un échantillon de polymère APF nous indique que le polymère présente une $T_g=92,20^\circ\text{C}$, et une $T_f=113.35^\circ\text{C}$.

La détermination de la viscosité intrinsèque de la résine APF montre que l'introduction du phénol fait augmenter la viscosité (1428.57ml/g) alors que celle de la résine AF est 1000ml/g.

L'étude potentiométrique acido-basique de la résine APF nous a permet de suivre la dissociation des sites acides et d'identifier une acidité faible liée à la dissociation des groupements carboxyliques, avec un $\text{pK}_a=4,85$ et une acidité très faible liée à la dissociation des groupement phénoliques, alors que le pK_a de la résine AF est 3.8 tandis que celui du monomère (l'acide salicylique) est égale à 3.

Les spectres infra-rouge de la résine APF et le complexe APF-cations métalliques indiquent que la résine APF a des propriétés chélatantes pour les cations métalliques étudiés Pb^{2+} et Cd^{2+} , et les différents changements dans les groupements caractéristiques observés sont:

-la variation de l'intensité des groupement carboxylate démontre qu'il existe une interaction entre $-\text{COOH}$ et les cations métalliques (Cd^{2+} , Pb^{2+}).

- les vibrations $-\text{OH}$ de la résine APF décalées de plus basses fréquences indiquant la présence de nouvelles substitutions.

L'étude réalisée expérimentalement a permis de calibrer des cinétiques de fixation des métaux étudiés sur la résine APF.

Une augmentation du pH facilite l'adsorption des cations métalliques en limitant la compétition entre métal et le proton. De même on a mis en évidence, d'après les cinétiques de

fixation la rapidité du phénomène de fixation : 90% de quantités sont fixées durant les premières heures

D'après les résultats obtenus, on remarque que le cadmium a un meilleur taux de fixation (91,18%) par rapport à la fixation du plomb qui est 66,18%.

Nous avons également montré, à travers une étude thermodynamique, que les deux isothermes d'adsorption pour le plomb et pour le cadmium sur la résine APF sont en conformité avec les modèles de Freundlich et Langmuir dans le domaine de la concentration étudiée, puisque les tracés graphiques obtenus par linéarisation des équations définies par ces auteurs montrent un alignement des points expérimentaux selon des droites de coefficients de régression avoisinants les 96%, avec une capacité maximale d'adsorption de 27,54mg/g pour le plomb et pour le cadmium 8,06mg/g .

ANNEXES

Diagramme potentiel-pH du plomb

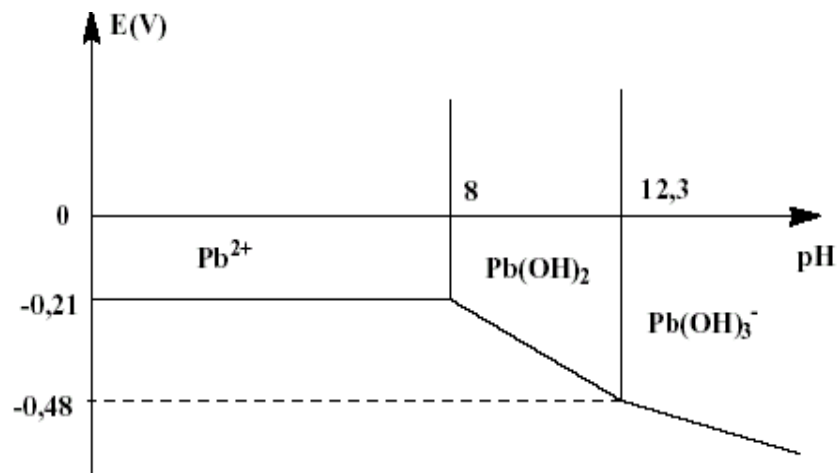
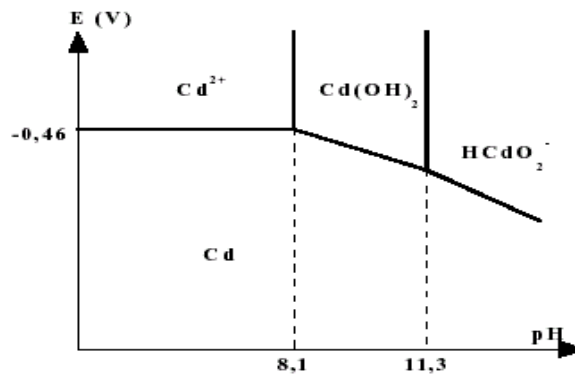
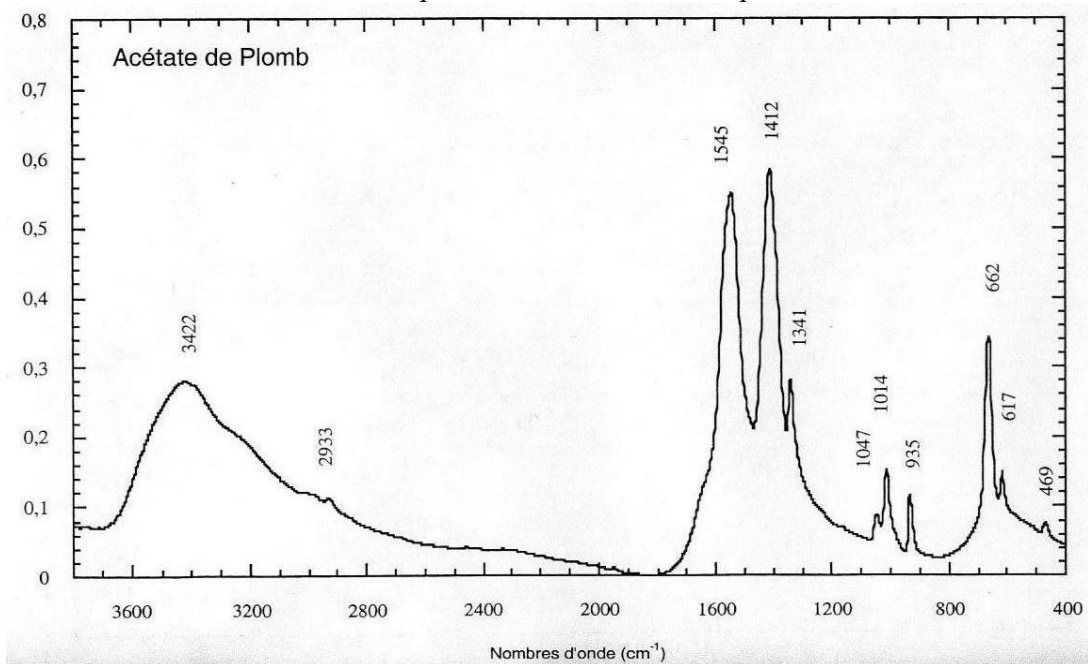


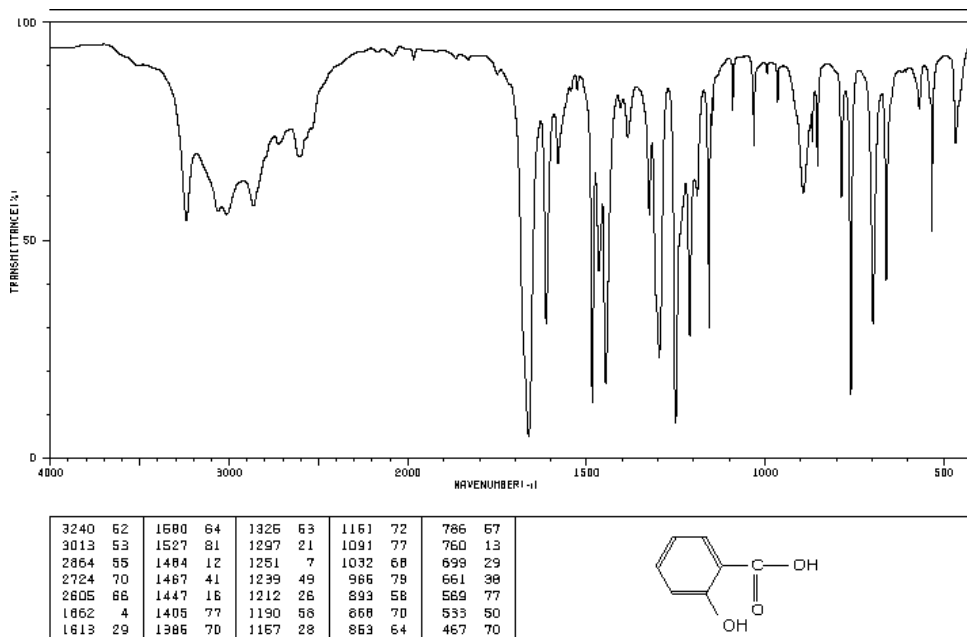
Diagramme potentiel-pH du cadmium



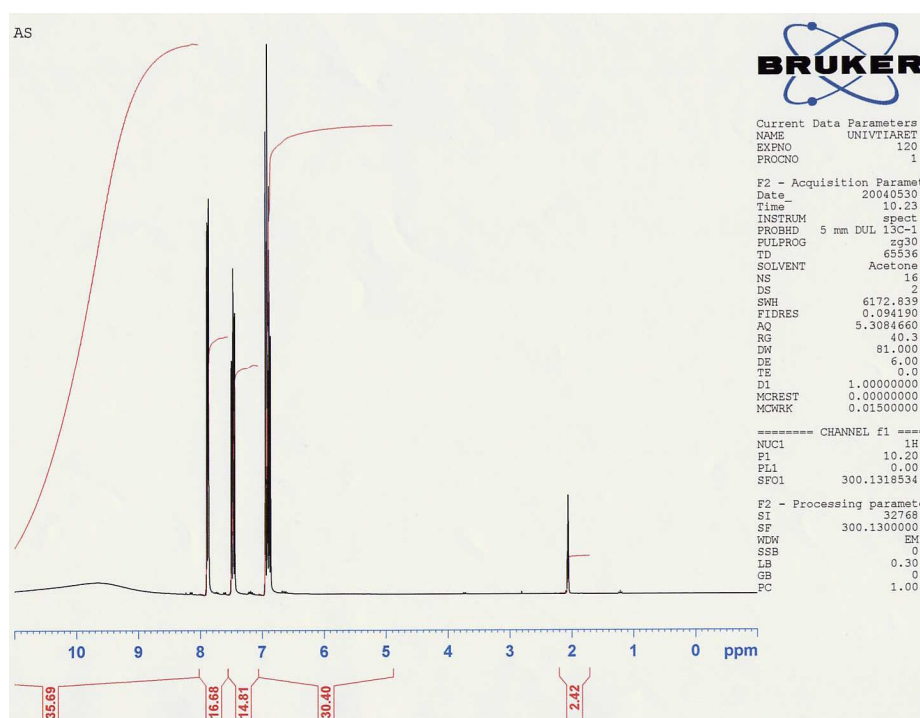
Spectre IR de l'acétate de plomb



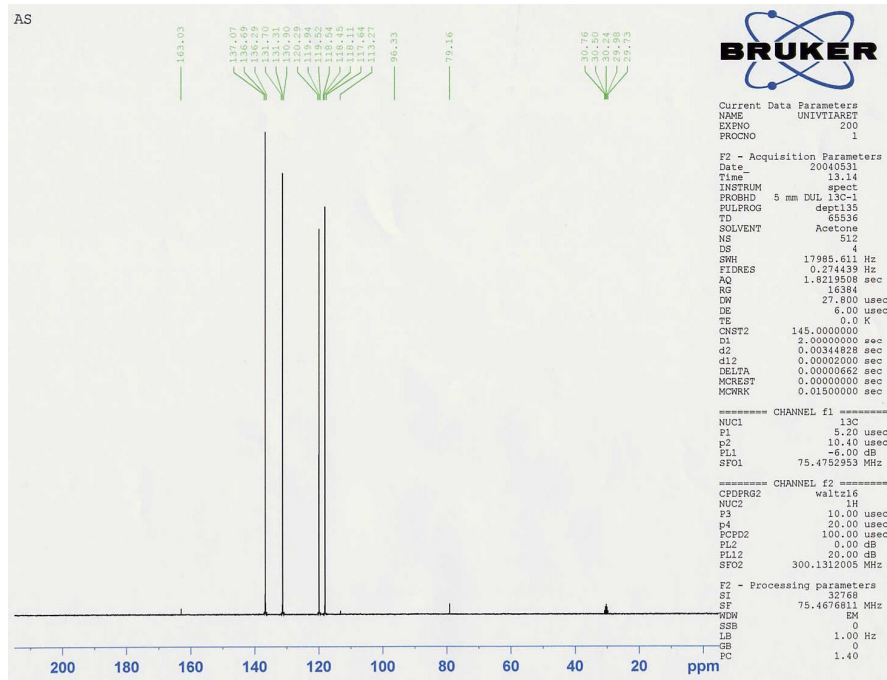
Spectre IR de l'acide salicylique



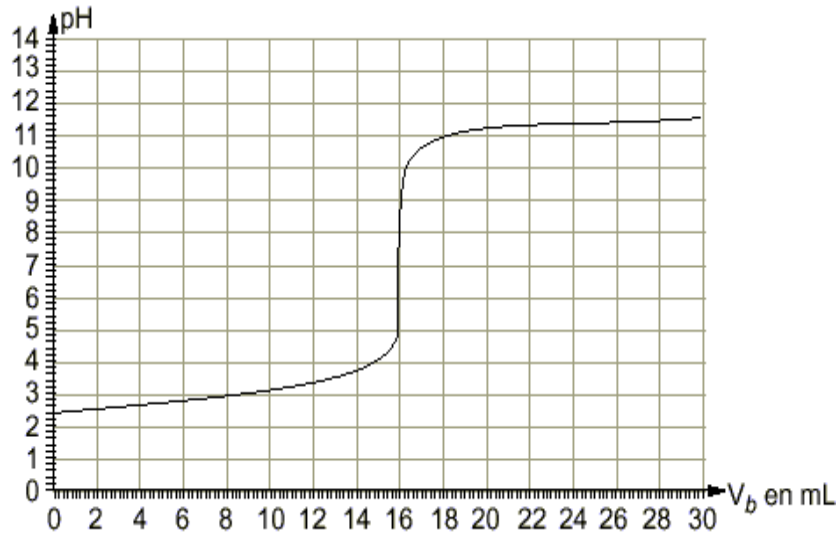
Spectre RMN ¹H de l'acide salicylique



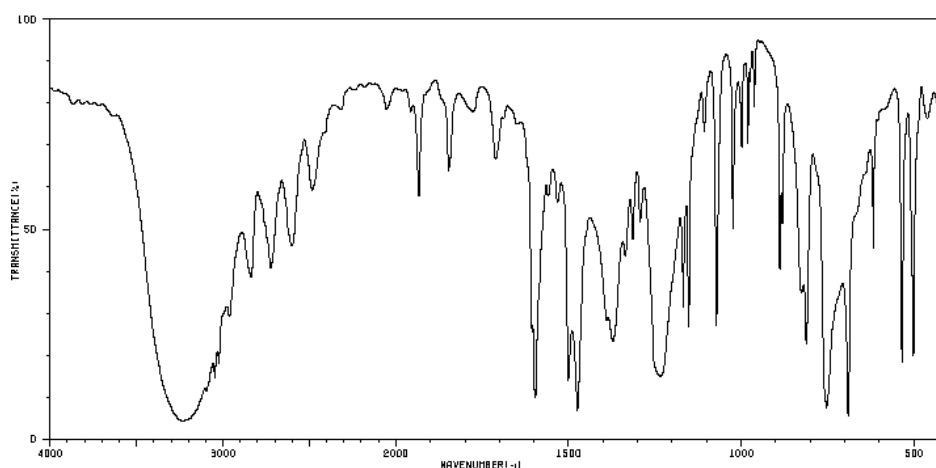
Spectre RMN ^{13}C de l'acide salicylique



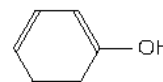
Courbe de titrage acido-basique de l'acide salicylique par NaOH



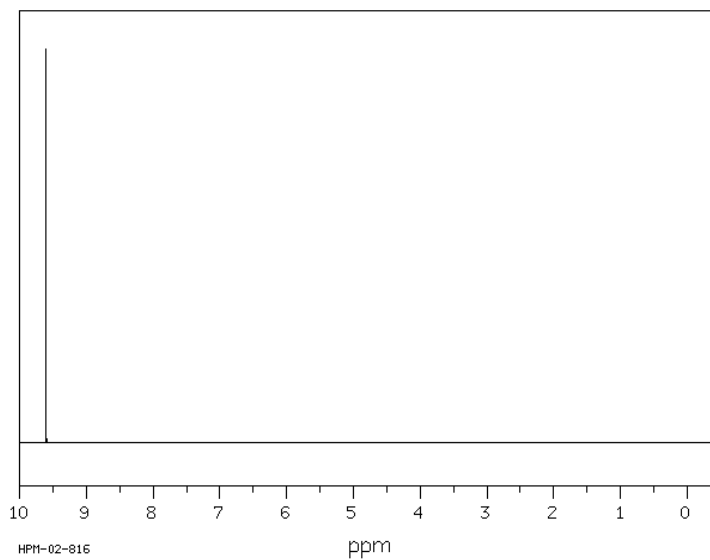
Spectre IR du phénol



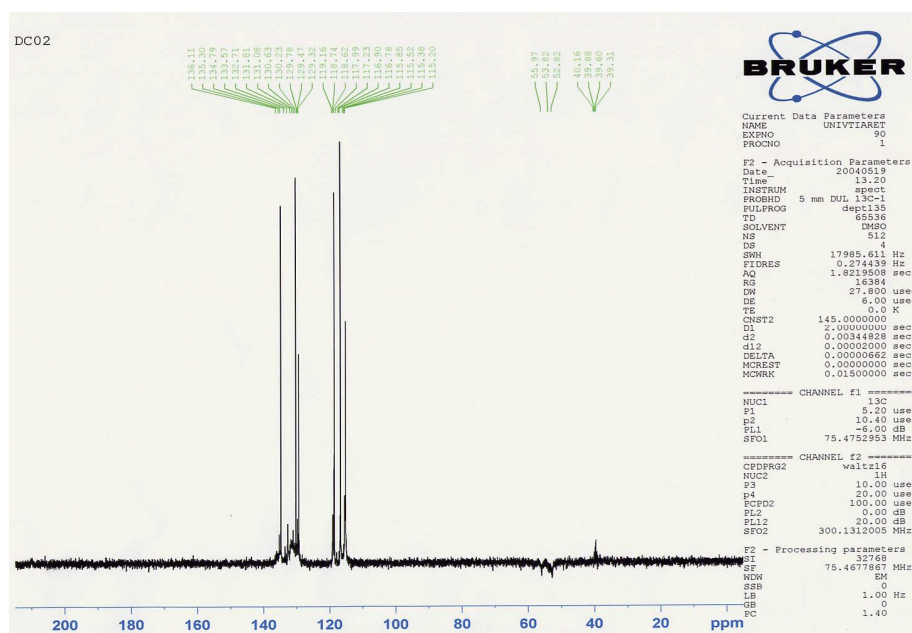
3229	4	2484	58	1632	55	1234	15	825	35
3048	15	1933	57	1501	14	1169	31	812	23
3023	18	1847	62	1474	7	1153	25	754	8
2962	23	1711	64	1372	23	1072	27	691	5
2837	38	1606	25	1336	43	1024	49	617	44
2723	41	1598	10	1315	47	689	41	535	18
2699	46	1559	57	1293	50	581	50	502	20



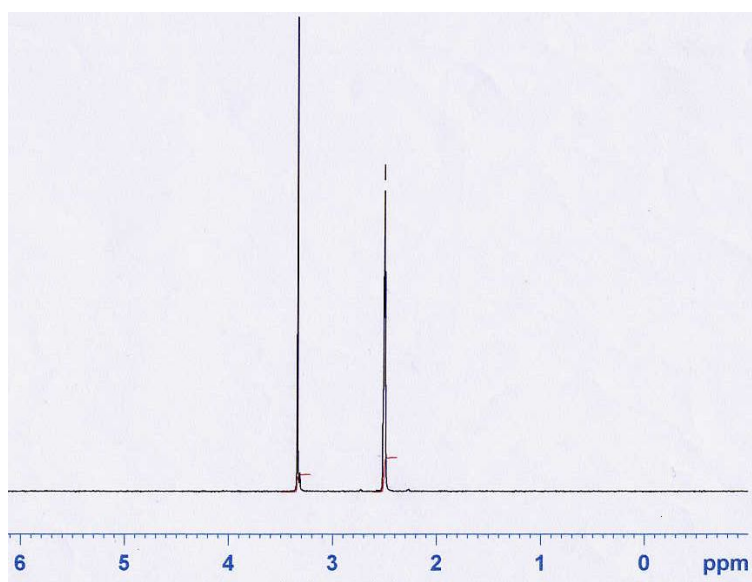
Spectre RMN 1H du formaldéhyde



Spectre DEPT de la résine APF



Spectre RMN ¹H du solvant DMSO deutéré



Sommaire

Page

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-A-INTRODUCTION	4
I-B-DEFINITION DES METAUX LOURDS	5
I-C-INTERETS CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DES METAUX LOURDS	5
I-D-SOURCES NATURELLES DES REJETS INDUSTRIELS DES METAUX LOURDS	6
I-E-TOXICITE DES METAUX LOURDS	8
I-F-LES NORMES EN VIGEUR.....	9
I-G-LE CADMIUM	10
I-H-3- Propriétés physico-chimiques	10
I-H-5-Toxicité	11
I-H-7-Applications	12
I-H-LE PLOMB.....	12
I-H-1-Propriétés physico-chimiques	13
I-H-2-Spéciation du plomb	13
I-H-3- Les différents complexants organiques	14
I-H-4-Le plomb en présence de nitrate de sodium.....	15
I-H-5-Utilisations	16
I-H-6-Toxicité	16
I-H-7-Comportement dans l'environnement	17
I-H-8-Mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en plomb.....	19
I-I-PROCEDES DE DEPOLLUTION DES EAUX METALLIFERES	
I-I-1-Introduction	19
I-I-2- Les méthodes physico-chimiques classiques	20
I-I-3- Les nouvelles méthodes physico-chimiques.....	22
I-I-4-L'utilisation des résines.....	24
I-F-APERÇU SUR LES RESINES PHENOLIQUES ET LEURS DERIVEES	
<i>a-Résines formophénolique.....</i>	<i>27</i>

<i>b- Phénolplastés échangeurs d'ions</i>	29
Références bibliographiques	31

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-A- Méthodes spectroscopiques	
II-A-1-Spectroscopie IR	36
II-A-3-Spectroscopie RMN	37
II-B-Viscosimétrie	40
II-C- Analyse Enthalpique Différentielle(Differential scanning calorimetry DSC)	40
II-D-Photométrie.....	41
Références bibliographiques	43

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE

« ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL-FORMALDEHYDE »

III-A-INTRODUCTION.....	44
III-B-SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-FORMALDEHYDE (AF)	45
III-B-1-Produits et appareillage	45
III-B-2-Synthèse de la résine AF	46
III-B-3-Caractérisation	47
III-B-3-1- Par spectroscopie IR	47
III-B-3-2-Par spectroscopie RMN ¹ H.....	49
III-B-3-3-Par spectroscopie RMN ¹³ C.....	50
III-B-3-4-Viscosité de la résine AF	51
III-B-3-5-Determination du pKa de la résine AF	53
III-B-3-6-Capacité d'échange de la résine AF	55

III-C-PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL-FORMALDEHYDE (APF)

-Mode opératoire	56
III-C-2-Caractérisation	57
III-C-2-1- Par spectroscopie IR	57
III-C-2-2- Par spectroscopie RMN ¹ H.....	59
III-C-2-3-Par spectroscopie RMN ¹³ C.....	60

III-C-2-4- Par DSC	61
III-C-2-5-Viscosité de la résine APF	62
III-C-2-6-Détermination du pKa de la résine APF	63
III-C-2-7-Capacité d'échange de la résine APF	64
III-D-CONCLUSION	65
Références bibliographiques	66
 CHAPITRE IV: ETUDE DE LA FIXATION DU PLOMB ET DU CADMIUM SUR LA RESINEAPF	
IV-A-INTRODUCTION	69
IV-B-ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU PLOMB PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	
IV-B-1-Etude de la fixation du cadmium	71
IV-C-2-Etude de la fixation du plomb	72
IV-C-ETUDE DE FIXATION DES CATIONS METALLIQUES PAR LA RESINE APF	
IV-C-1-Analyse granulométrique	73
IV-C-2-Cinétique de la réaction	73
IV-C-2-1-Cinétique de fixation du cadmium par la résine APF	73
IV-C-2-2-Cinétique de fixation du plomb par la résine APF	75
IV-C-3-Influence de pH de la solution	76
IV-C-3-1-Influence du pH de la solution sur la fixation du cadmium	76
IV-C-3-2-Influence du pH de la solution sur la fixation du plomb	76
IV-C-4-Etude thermodynamique	79
IV-C-4-1-Isotherme de fixation du cadmium sur la résine APF	80
IV-C-4-2-Isotherme de fixation du plomb sur la résine APF	83
IV-D-CONCLUSION	85
Références bibliographiques	84
CONCLUSION GENERALE	85
ANNEXES	

