

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

# **MEMOIRE**

Pour l'obtention du diplôme de

# **MAGISTER**

**SPECIALITE : *Chimie***

**OPTION : *Chimie des matériaux pour l'environnement***

**THEME :**

**Etude comparative de la fixation du Plomb et du Cadmium  
Pb(II), Cd(II) par les fonctions -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>  
de certaines résines phénoliques synthétisées**

Présenté par :  
**M<sup>elle</sup> Yasmina MAIZI**

Soutenu le : / /2006

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

**MEMOIRE**  
Pour l'obtention du diplôme de  
**MAGISTER**

**SPECIALITE** : *Chimie*

**OPTION** : *Chimie des matériaux pour l'environnement*

**THEME** :

**Etude comparative de la fixation du Plomb et du Cadmium  
Pb(II), Cd(II) par les fonctions -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>  
de certaines résines phénoliques synthétisées**

Présenté par :  
**M<sup>elle</sup> Yasmina MAIZI**

Sous la direction de :  
**Mr. Messaoud CHAIB**

**Soutenu publiquement devant le jury :**

**Président :**

**Mr. A. BOUAZZA** Maître de conférences à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret

**Examineurs :**

**Mr. B. KHATEMI** Maître de conférences à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret  
**Mr. M. MAATOUG** Maître de conférences à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret  
**Mr. L. BELARBI** Maître de conférences à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbas  
**Mr. A. SASSI** Chargé de cours à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret

**Rapporteur :**

**Mr. M. CHAIB** Maître de conférences à l'Université IBN KHALDOUN-Tiaret

## *Dédicace :*

*Je dédie ce manuscrit tout particulièrement à mes parents pour leur aide, leur compréhension, leurs encouragements durant toutes mes années d'étude et parce qu'ils ont toujours cru en moi. Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans leur soutien moral.*

*Merci à vous pour avoir relu ce manuscrit et corrigé les fautes, vous avez su me prodiguer conseils et encouragements dans mes moments de doute pendant mes travaux et ce, jusqu'au moment de ma soutenance.*

*Qu'ils y trouvent le fruit de leur tendresse et de leur amour.*

*Mes remerciements seraient sans doute incomplets si je ne cite pas ma famille et tous ceux qui comptent beaucoup pour moi, et qui n'ont pas besoin de cette thèse pour le savoir.*

*En outre, je tiens à remercier vivement tout ceux et celles qui, de près ou de loin, d'une façon ou d'une autre, par leur accueil amical ou par leur encouragement, m'ont aidé à l'élaboration de cette thèse. Il m'est impossible de citer toutes ces personnes et j'espère qu'elles ne m'en tiendront pas rigueur.*

*Et à la mémoire du défunt Ahmed Baroudi.*

## Remerciements :

*Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Chimie pour l'Environnement LCE à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur M. Chaïb, Directeur du Laboratoire de recherche Chimie pour l'Environnement LCE et en même temps mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour son soutien. Je lui adresse ma gratitude de la confiance qu'il m'a accordée et la liberté qu'il m'a donnée afin d'aborder les différentes facettes de mon sujet. Les connaissances et les compétences de Mr. Chaïb dans le domaine des polymères m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse.*

*Sans ses compétences, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils, une partie de cette étude n'aurait pas pu voir le jour.*

*J'adresse mes remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je remercie Monsieur A. Bouazza Maître de conférences à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret d'avoir accepté de présider ce jury. Je témoigne toute ma gratitude à Messieurs B. Khatemi et M. Maatoug Maîtres de conférences à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, L. Belarbi Chargé de cours à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès et A. Sassi Chargé de cours à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les examinateurs.*

*J'exprime ma reconnaissance à Messieurs B. Dahou et H. Chadli pour leur disponibilité, leurs encouragements, les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués et pour avoir supporté mes fréquentes interrogations tout au long de ma thèse.*

*Une thèse, c'est bien sûr une aventure scientifique, mais c'est aussi une aventure humaine. À ce sujet, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui m'ont aidées durant ces trois dernières années. Je ne saurais oublier les membres du laboratoire LCE et ceux du laboratoire de tronc commun pour leur accueil au sein du laboratoire, pour leur convivialité, leur amitié et toute la bonne humeur au cours de ces trois années.*

*Merci aussi à tous ceux que j'ai pu oublier.*

## Résumé :

---

Ce travail de thèse consiste en la synthèse de certaines résines phénoliques contenant les fonctions -OH, -COOH et -NH<sub>2</sub> ainsi que leur caractérisation par les différentes techniques d'analyse, InfraRouge IR, Résonance Magnétique Nucléaire RMN, analyse enthalpique différentielle DSC, viscosité et potentiométrie, et qui seront utilisées par la suite comme support adsorbant pour l'élimination des ions du plomb et du cadmium des eaux contaminées. Nous avons déterminé les facteurs conditionnant le processus de fixation : Cinétique, équilibres en conditions batch. Globalement, le cadmium a un meilleur taux de fixation comparé à celui du plomb.

En général, l'étude thermodynamique montre que les isothermes d'adsorption pour le plomb et pour le cadmium sur les résines pHBF, pHBPF et pAPF sont en conformité avec les modèles de Freundlich et de Langmuir.

---

**Mots-clés** : résines phénoliques, synthèse, métaux lourds, adsorption

## **Abstract:**

---

This thesis consists on the synthesis of certain phenolic resins containing the -OH, -COOH and -NH<sub>2</sub> functions as well as their characterization by the various techniques, InfraRouge IR, Magnetic Résonance Nuclear NMR, Differential Scanning Calorimetry DSC, viscosity and potentiométry, and which will be used thereafter as an adsorbant for the elimination of the cadmium and lead ions from the contaminated waters. We have determined the factors conditioning the uptake process: Kinetics, batch equilibrium. Cadmium has a better rate of fixing compared with that of lead.

In general, the thermodynamic study shows that the isotherms of adsorption for lead and cadmium on the pHBF, pHBPF and pAPF resins are adequate with the models of Freundlich and Langmuir.

---

**Key-words** : phenolic resins, synthesis, heavy metals, adsorption

## ملخص

لقد اهتمنا في هذا العمل بتحضير بعض اللدائن الفينولية المختواة على الوظائف هيدروكسيل، كربوكسيل و امين مع تحديد بنيتها باستعمال مختلف طرق التحليل، مضافية تحت الحمراء، الطنين لمغناطيسي، الانتالبيية النفاضية، اللزوجة و دراسة الكمون و اللاتي سيستعملن كمنثبات لازالة المعادن الثقيلة (الكاديوم، الرصاص) من المياه الملوثة. قمنا بايجاد العوامل التي تحدد عملية التثبيت: الحركية، التوازن على طريقة البانتن.

### الكلمات المفتاحية

المعادن الثقيلة، الاذصاص ، اللدائن الفيلونية، تحضير

# ***Sommaire***



Introduction Générale .....	XIV
-----------------------------	-----

## Chapitre I :

I) Introduction.....	1
I-A) L'eau, or bleu .....	1
I-A-1) L'eau en Algérie et sa disponibilité.....	2
I-B) Pollution hydrique .....	3
I-B-1) Différentes sources de pollution des eaux .....	4
I-B-1-1) Pollution domestique et urbaine .....	4
I-B-1-2) Pollution industrielle.....	4
I-B-1-3) Pollution d'origine agricole.....	5
I-B-1-4) Pollution naturelle.....	5
I-B-2) Effets de la pollution.....	6
I-B-3) Pollution des eaux par les métaux lourds.....	6
I-B-3-1) Métaux lourds et normes .....	7
I-B-3-2) Cadmium .....	8
a) Principales sources du Cadmium .....	9
b) Ses effets sur l'organisme humain .....	9
I-B-3-3) Plomb .....	10
a) Spéciation en solution.....	11
b) Principales sources du Plomb .....	12
c) Ses effets sur l'organisme humain .....	12
I-C) Procédés de dépollution des eaux chargées en cations métalliques.....	13
I-C-1) Procédés de transfert liquide-solide.....	14
a) Précipitation.....	15
b) Chélation-complexation.....	15
c) Echange d'ions .....	15
d) Electrolyse.....	16
I-C-2) Procédés de transfert membranaire.....	16
a) Osmose inverse.....	16
b) Electrodialyse .....	17
I-C-3) Procédés biologiques .....	17
I-D) L'adsorption.....	18
I-D-1) Matériaux adsorbants.....	19
I-D-1-1) Charbon actif.....	19
I-D-1-2) adsorbants minéraux .....	19
I-D-1-3) Résines adsorbantes .....	19

## Chapitre II :

II) Introduction.....	21
II-A) Chimie des résines phénoliques.....	21
II-A-1) Les résols .....	22
II-A-2) Les novolaques.....	24
<b>II-B) Phénoplastes échangeurs d'ions .....</b>	<b>27</b>
II-B-1) Association polymère-métal .....	28
II-B-2) Complexes polymère-métal .....	30
II-C) Dégradation des résines phénoliques .....	32

## Chapitre III :

III) Caractérisation des résines phénoliques .....	35
III-A) Méthodes spectroscopiques.....	35
III-A-1) Spectroscopie infrarouge (IR) .....	35
III-A-1-1) Principe .....	35
III-A-1-2) Théorie classique des interactions vibrationnelles .....	36
III-A-1-3) Les modes de vibration .....	37
III-A-2) Spectroscopie RMN .....	37
III-A-2-1) Principe .....	38
III-A-2-2) Méthode d'interprétation d'un spectre.....	38
III-A-2-3) Spectroscopie RMN des polymères.....	39
III-A-3) Spectroscopie UV-VIS.....	40
III-A-3-1) Principe.....	40
III-A-3-2) Spectre électronique.....	41
III-B) Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	42
III-B-1) Application de la DSC .....	42
III-C) Viscosimétrie .....	43

## Chapitre IV :

IV-A) Synthèse des résines .....	43
IV-A-1) Matières premières .....	43
IV-A-2) Synthèse de la résine pHBF .....	44
IV-A-3) Synthèse de la résine pHBPf .....	45
IV-A-4) Synthèse de la résine pAPF.....	45

IV-B) Caractérisation .....	46
IV-B-1) Matériels utilisés.....	46
IV-B-2) Caractérisation de la résine pHBF .....	47
IV-B-2-1) Par spectroscopie IR .....	47
IV-B-2-2) Par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	49
IV-B-2-3) Par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C .....	50
IV-B-2-4) Viscosité de la résine .....	50
IV-B-2-5) Détermination du pKa de la résine pHBF .....	52
IV-B-3) Caractérisation de la résine pHBPF .....	53
IV-B-3-1) Par spectroscopie IR .....	53
IV-B-3-2) Par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	55
IV-B-3-3) Par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C .....	56
IV-B-3-4) Par DSC.....	56
IV-B-3-5) Viscosité de la résine .....	57
IV-B-3-6) Détermination du pKa de la résine pHBPF .....	58
IV-B-4) Caractérisation de la résine pAPF .....	59
IV-B-4-1) Par spectroscopie IR .....	59
IV-B-4-2) Par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	60
IV-B-4-3) Par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C .....	61
IV-B-4-4) Viscosité de la résine .....	62
IV-B-4-5) Détermination du pKa de la résine pAPF .....	63
IV-C) Conclusion.....	64

## Chapitre V :

V-A) Introduction .....	65
V-B) Etude de la fixation des cations métalliques par les résines synthétisées .....	65
V-B-1) Analyse granulométrique .....	65
V-B-1-1) Domaine des concentrations .....	66
V-B-1-2) Etalonnage des solutions .....	66
V-C) Cinétique de la réaction .....	67
V-C-1) Cinétique de fixation du cadmium par la résine pAPF .....	67
V-C-2) Cinétique de fixation du plomb par la résine pAPF .....	69
V-C-3) Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBF .....	70
V-C-4) Cinétique de fixation du plomb par la résine pHBF .....	71
V-C-5) Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBPF .....	72
V-C-6) Cinétique de fixation du plomb par la résine pHBPF .....	72
V-D) Etude thermodynamique .....	74

V-D-1) Modèles thermodynamiques .....	74
V-D-1-1) Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pAPF .....	75
V-D-1-2) Isotherme de fixation du plomb sur la résine pAPF .....	76
V-D-1-3) Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBF .....	78
V-D-1-4) Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBF .....	79
V-D-1-5) Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBPF .....	81
V-D-1-6) Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBPF .....	82
V-E) Etude comparative.....	84
V-F) Conclusion .....	85
Conclusion générale.....	XVI

# ***Liste des figures***

## **Liste des figures :**

### **Chapitre I :**

- Figure I.1 : Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb*..... 12  
*Figure I.2 : Evolution de la concentration du polluant en fonction du temps en présence d'un adsorbant*..... 18

### **Chapitre II :**

- Figure II.1 : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique* ..... 22  
*Figure II.2 : Réaction du phénol avec le formaldéhyde sous des conditions basiques* ..... 23  
*Figure II.3 : Formation des prépolymères de résol* ..... 23  
*Figure II.4 : Formation des prépolymères de novolaques* ..... 25  
*Figure II.5 : Les différents phénols substitués* ..... 27  
*Figure II.6 : Structure d'un acide humique* ..... 29  
*Figure II.7 : Différents coordinants du plomb*..... 30  
*Figure II.8 : Structure de la résine acide salicylique-melamine-formaldéhyde* ..... 31  
*Figure II.9 : Exemple de Complexation du plomb par une substance humique* ..... 31  
*Figure II.10 : Structure du complexe Bis( $\mu$ - salicylato- $\kappa^3$  O O ' : O ')bis[(imidazole- $\kappa$  N  $\kappa^2$  O O ') cadmium(II) ]* ..... 32  
*Figure II.11 : Dégradation oxydante des composés phénoliques à basse température*33  
*Figure II.12 : Réactions à haute température qui peuvent avoir comme conséquence la perte des groupes méthylol*..... 34

### **Chapitre IV :**

- Figure IV.1: Voie de synthèse de la résine p-Aminophénol-Formaldéhyde*..... 46  
*Figure IV.2 : Spectre IR du PHBF* ..... 48  
*Figure IV.3 : Spectre RMN  $^1$ H de la résine pHBF* ..... 49  
*Figure IV.4 : Spectre RMN  $^{13}$ C de la résine PHBF*..... 50  
*Figure IV.5 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère* ..... 51  
*Figure IV.6 : Variation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère PHBF*..... 52  
*Figure IV.7 : Courbe de titrage acido-basique de la résine PHBF* ..... 53  
*Figure IV.8 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté*..... 53  
*Figure IV.9 : Spectre IR du PHBPF* ..... 54  
*Figure IV.10 : Spectre RMN  $^1$ H de la résine PHBPF* ..... 55  
*Figure IV.11 : Spectre RMN  $^{13}$ C de la résine PHBPF* ..... 56  
*Figure IV.12 : Thermogramme DSC de la résine PHBPF* ..... 57  
*Figure IV.13 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère* ..... 57  
*Figure IV.14 : Représentation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère PHBPF* .. 58

<i>Figure IV.15 : Courbe de titrage acido-basique de la résine PHBPF</i> .....	58
<i>Figure IV.16 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté</i> .....	59
<i>Figure IV.17 : Spectre IR du PAnPF</i> .....	60
<i>Figure IV.18 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de la résine PAnPF</i> .....	60
<i>Figure IV.19 : Spectre RMN <sup>13</sup>C de la résine PAnPF</i> .....	61
<i>Figure IV.20 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère.</i> .....	62
<i>Figure IV.21 : Représentation de <math>\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}</math> en fonction de C<sup>1/2</sup> du polymère PAnPF.</i> ..	63
<i>Figure IV.22 : Courbe de titrage acido-basique de la résine PAnPF</i> .....	63
<i>Figure IV.23 : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté</i> .....	63

## Chapitre V :

<i>Figure V.1 : courbe d'étalonnage du cadmium dans l'eau</i> .....	66
<i>Figure V.2 : courbe d'étalonnage du plomb dans l'eau</i> .....	67
<i>Figure V.3 : Cinétique de fixation du cadmium par la résine pAPF</i> .....	68
<i>Figure V.4 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine pAPF</i> .....	69
<i>Figure V.5 : Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBF</i> .....	70
<i>Figure V.6 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBF</i> .....	71
<i>Figure V.7 : Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBPF</i> .....	72
<i>Figure V.8 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBPF</i> .....	73
<i>Figure V.9 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pAPF</i> .....	75
<i>Figure V.10 : Isotherme de Langmiur appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pAPF</i> .....	76
<i>Figure V.11 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pAPF</i> .....	77
<i>Figure V.12 : Isotherme de Langmiur appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pAPF</i> .....	77
<i>Figure V.13 : Isotherme de Freudlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pHBF</i> .....	78
<i>Figure V.14 : Isotherme de Langmiur appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pHBF</i> .....	79
<i>Figure V.15 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pHBF</i> .....	80
<i>Figure V.16 : Isotherme de Langmiur appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pHBF</i> .....	80
<i>Figure V.17 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pHBPF</i> .....	81
<i>Figure V.18 : Isotherme de Langmiur appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pHBPF</i> .....	82
<i>Figure V.19 : Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pHBPF</i> .....	83
<i>Figure V.20 : Isotherme de Langmiur appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pHBPF</i> .....	83

# ***Liste des tableaux***



## **Liste des tableaux :**

### **Chapitre I :**

<i>Tableau I.1 : Normes des rejets industriels en Algérie.....</i>	<i>7</i>
<b>Tableau I.2 :</b> Normes des rejets industriels de quelques pays industriels.....	8
<b>Tableau I.3 :</b> Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium .....	9
<b>Tableau I.4:</b> Propriétés physico-chimiques du Plomb.....	11

### **Chapitre IV :**

<i>Tableau IV.1 : Assignements des bandes IR PHBF.....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau IV.2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine PHBF en solution dans le DMSO-d6 .....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau IV.3 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans la résine PHBF en solution dans le DMSO deutéré.....</i>	<i>50</i>
<i>Tableau IV.4 : Assignement des bandes IR du PHBPF .....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau IV.5 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine PHBPF en solution dans le DMSO deutéré.....</i>	<i>55</i>
<i>Tableau IV.6 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans la résine PHBPF en solution dans le DMSO -d6.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau IV.7 : Attributions des bandes IR du PAnPF .....</i>	<i>59</i>
<i>Tableau IV.8 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine PAnPF en solution dans le DMSO-d6.....</i>	<i>61</i>
<i>Tableau IV.9 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans la résine PAnPF en solution dans le DMSO-d6.....</i>	<i>62</i>

### **Chapitre V :**

<i>Tableau V.1 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du cadmium sur la résine pAPF.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau V.2 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du plomb sur la résine pAPF.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau V.3 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du cadmium sur la résine pHBF .....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau V.4 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du plomb sur la résine PHBF .....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau V.5 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du cadmium sur la résine pHBPF.....</i>	<i>72</i>
<i>Tableau V.6 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBPF .....</i>	<i>72</i>
<i>Tableau V.7 : Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pAPF.....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau V.8 : Isotherme de fixation du plomb sur la résine pAPF .....</i>	<i>77</i>
<i>Tableau V.9 : Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBF.....</i>	<i>78</i>

<b>Tableau V.10</b> : Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBF.....	79
<b>Tableau V.11</b> : Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBPF.....	81
<b>Tableau V.12</b> : Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBPF .....	82

# ***Liste des abréviations***

## **Liste des abréviations :**

**pHBF** résine *p*-hydroxybenzoïque -formaldéhyde

**pHBPF** résine *p*-hydroxybenzoïque-phénol -formaldéhyde

**pAPF** résine *p*-aminophénol-formaldéhyde

**CEE** Communauté Economique Européenne

**ppm** partie par million

**P/F** rapport du phénol au formaldéhyde

**IR** Infrarouge

**RMN <sup>1</sup>H** Résonance Magnétique Nucléaire du proton

**RMN <sup>13</sup>C** Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

**DSC** Analyse enthalpique différentielle (en anglais Differential Scanning Calorimetry)

**cm<sup>-1</sup>** Nombre d'onde

**δ** Déplacement chimique

**η<sub>0</sub>** Viscosité du solvant

**η<sub>intr</sub>** Viscosité intrinsèque

**η<sub>red</sub>** Viscosité réduite

**C<sub>i</sub>** Concentration initial du métal

**C<sub>eq</sub>** Concentration du métal à l'équilibre

**Q<sub>max</sub>** Capacité maximum d'adsorption.

**K<sub>L</sub>** Constante de la relation de Langmuir

**X** Quantité adsorbée de l'ion métallique étudié

**m** Masse de l'adsorbant.

**R<sup>2</sup>** Coefficient de détermination de régression linéaire

**mn** Minute

### **Eléments chimiques**

**As** Arsenic

**Cd** Cadmium

**Pb** Plomb

**Hg** Mercure

**Cr** Chrome

**Cu** Cuivre

**F** Fluor

**Fe** Fer

**Mg** Magnésium

**P** Phosphore

**K** Potassium

**Zn** Zinc

**Ni** Nickel

**Al** Aluminium

**Sr** Strontium

**Ca** Calcium

**Ba** Baryum

**Ag** Argent

**Co** Cobalt

**Mn** Manganèse

**Li** Lithium

**Na** Sodium

**Rb** Rubidium

**Cs** Cæsium

# ***INTRODUCTION GENERALE***

# ***Introduction Générale***

La fin du XX<sup>e</sup> siècle a été marquée par la prise de conscience de l'énorme importance de notre patrimoine naturel et des conséquences néfastes de la pollution humaine sur l'environnement et la santé.

Il y a 20 ou 30 ans, les problèmes de l'eau et de l'environnement étaient séparés, d'où la divergence actuelle des préoccupations menaçant toute notre vie entière. A mesure que les problèmes s'étendent et se complexifient, ils se répercutent sur chaque aspect des activités sociales, économiques et environnementales. En outre, L'eau est ingérée en plus grande quantité que toutes les autres matières combinées, elle est également la principale excrétion et qu'il n'y a guère de processus physiologiques où l'eau n'ait pas une importance fondamentale<sup>1</sup>.

La pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, par les métaux lourds constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Le monde de l'eau connaît incessamment de nouvelles techniques spécialement dans le monde de dépollution et de traitement de l'eau. Et dans le cadre de la protection de l'environnement, l'utilisation de polymères et de résines phénoliques pour le traitement des eaux contaminées fait l'objet d'un bon nombre de recherches<sup>2</sup>. La découverte des propriétés possibles d'échange d'ions des résines phénoliques fut stimulée au début par la purification de l'eau de mer en temps de guerre et a conduit ultérieurement à une expansion commerciale relativement importante. Dans ce contexte, nous avons synthétisé des résines dérivées des résines phénoliques, à l'échelle du laboratoire, dans le but d'extraire les ions du plomb et du cadmium présents en solutions aqueuses.

Ce travail s'articule en cinq chapitres :

---

<sup>1</sup> **Pierre Johanet et ses fils** ; L'eau, l'industrie, les nuisances ; N° 70 Spécial EAU POTABLE, décembre 1982 (Degrémont). p. 35

<sup>2</sup> **P.L Nayaka and S.Lanka** ; Laboratory of polymer and fiber department of chemistry Ravenshaw College.

- **Chapitre 1** : Une synthèse de connaissances sur l'eau, les différents types de pollution hydrique notamment métallique, objet de cette étude, et les différents procédés de dépollution des eaux métallifères.
- **Chapitre 2** : Une synthèse bibliographique sur les résines phénoliques ainsi que les interactions entre les polymères et les métaux lourds.
- **Chapitre 3** : est axé sur les différentes techniques d'analyse utilisées pour la réalisation de ce travail.
- **Chapitre 4** : est consacré à la synthèse des résines dérivées des résines phénoliques ainsi que leur caractérisation chimique.
- **Chapitre 5** : Etude de l'adsorption des ions de plomb et de cadmium par les résines synthétisées, cette étude renferme une étude cinétique, une étude de modélisation de l'adsorption par les isothermes de Langmuir et Freundlich et enfin une étude comparative de l'adsorption de ces ions métalliques par les trois résines. Enfin une synthèse des résultats de ces travaux et leurs perspectives clôt ce mémoire.

**Chapitre I :**  
***Pollution et dépollution***  
***de l'eau***



## **I) Introduction :**

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. Sous la pression des besoins considérables et de la civilisation moderne, on est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes, à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface. Parallèlement se sont développées les recherches des eaux souterraines, les méthodes de recyclage, et maintenant on se préoccupe de plus en plus du dessalement de l'eau de mer. Simultanément, les causes de pollution se sont étendues ; celle-ci est devenue plus massive, plus variée, plus insidieuse<sup>3</sup>.

De toutes les ressources renouvelables de la planète, l'eau douce est celle dont le manque est le plus implacable pour l'humanité. Collecteur de pollution difficile à purifier, chère à transporter, impossible à remplacer, l'eau est indispensable à la vie elle-même<sup>4</sup>.

### **I-A) L'eau, or bleu :**

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface du globe. Elle constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à 1370 millions de kilomètres cubes ; on évalue de 500.000 à 1 million de kilomètres cubes le volume d'eau douce réparti entre les fleuves, les lacs et les eaux souterraines ; les glaces des calottes polaires représentent un volume de 25 millions de kilomètres cubes, également d'eau douce. Enfin, il y a 50.000 kilomètres cubes d'eau dans l'atmosphère sous forme de vapeur et de nuages<sup>5</sup>.

Mais l'eau est surtout synonyme de vie biologique. C'est le constituant majeur de la matière vivante, elle entre en moyenne pour 80 % dans sa composition. Elle est le

---

<sup>3</sup> **Rodier J.**; L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer ; Ed. DUNOD © Bordas, 1978, Paris

<sup>4</sup> L'homme et l'eau ; POPULATION & SOCIÉTÉS ; N° 298, Bulletin Mensuel d'Information de l'Institut National d'Études Démographiques, (Février 1995).

<sup>5</sup> Degrémont ; **Jérôme Monod** ; Mémento technique de l'eau ; Ed. du cinquantenaire T1 ; (1989)

vecteur qui conduit les éléments nutritifs aux plantes. Elle a été très tôt perçue comme un facteur essentiel du développement<sup>6</sup>.

Chez les animaux, le pourcentage d'eau est compris entre 60 et 70 %. Des valeurs extrêmes de 98 % se rencontrent chez des organismes marins tels que la méduse ou certaines algues; par contre, les bactéries sporulées voient leur teneur en eau réduite à 50 %.

Élément majeur en monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. Il est donc certain que le besoin en eau de l'humanité ne cessera de croître. Ceci implique la nécessité impérieuse de protéger l'eau, il faut la traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limiter les rejets (polluants) dans le milieu naturel<sup>3</sup>.

L'eau devient, plus que la terre, un enjeu stratégique de première importance. Son coût va obliger à une gestion rigoureuse. Sur les trois fronts domestique, agricole et industriel – tout particulièrement sur les deux premiers – la consommation et la pollution croissent avec la population et le développement<sup>7</sup>.

### **I-A-1) L'eau en Algérie et sa disponibilité :**

En Algérie, compte tenu de l'aridité de la majeure partie du territoire, la question de l'eau revêt la forme d'une crise aigue qui retentit négativement sur le cadre de vie, la santé des populations, l'emploi ainsi que le développement agricole et industriel du pays. Il faudrait, en effet, disposer annuellement de 15 à 20 milliards de m<sup>3</sup>, en allouant 70% à l'agriculture, pour parvenir à une sécurité alimentaire satisfaisante<sup>8</sup>.

C'est dire l'extrême tension exercée sur cette ressource lorsque l'on sait que l'Algérie mobilise à peine au plus 5 milliards de m<sup>3</sup> d'eau par an.

Le fait est évident. Les ressources potentielles en eau sont limitées et inégalement réparties en Algérie. Elles ont été évaluées à 19,2 milliards de m<sup>3</sup>, dont

---

<sup>6</sup> **F. Valiron** : « Gestion des eaux - Principes. Moyens. Structures », Cours de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1990.

<sup>7</sup> **Alain Marcoux** « Population et ressources en eau » chap.1 de *Population et Environnement*, FAOUNFPA-TSS, septembre 1994

<sup>8</sup> CNES- Avant projet de rapport. L'eau en Algérie. Le grand défi de demain.

12,4 milliards m<sup>3</sup> d'eau de surface, 1,8 milliards m<sup>3</sup> d'eaux souterraines du nord et 5 milliards m<sup>3</sup> d'eaux souterraines exploitables dans le sud<sup>9</sup>.

Ces potentialités correspondent à une disponibilité annuelle de 600 m<sup>3</sup>/hab./an. De ce point de vue, l'Algérie se situe dans la catégorie des pays considérés comme pauvres en ressources hydriques au regard du seuil de rareté fixé par la Banque Mondiale à 1000m<sup>3</sup>/hab./an<sup>10</sup>.

En réalité, les ressources réellement mobilisables se limitent à 383 m<sup>3</sup> compte tenu du fait que seuls 4,7 milliards m<sup>3</sup> d'eau de surface sont mobilisables dans les barrages<sup>7</sup>.

### **I-B) Pollution hydrique :**

La notion de pollution est une notion relative et avant de déclarer qu'une eau est polluée, il conviendra de savoir à quel usage elle est destinée et quels critères de qualité on peut accepter. Au sens le plus large du terme la pollution regroupe les contaminations de l'air, de l'eau et du sol par des substances qui altèrent la santé de l'homme, la qualité de la vie ou le fonctionnement naturel des écosystèmes.

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances provoquant sa dégradation. Cette notion de dégradation est très importante, puisqu'en l'absence de conséquences négatives pour le milieu, on ne peut pas parler de pollution mais de contamination. Concrètement, pour une même substance, son caractère polluant sera plus ou moins élevé en fonction des quantités déversées dans le milieu et de la capacité de ce milieu à l'éliminer naturellement.

Dans tous les cas de pollution, il y a une source de polluants, un milieu de transport et une cible (écosystèmes, organismes individuels,..). La pollution peut être classée selon la source de pollution (industrielle ou agricole), le milieu affecté (eau, air) ou la nature du polluant (métaux lourds ou pesticides).

En ce qui concerne l'eau, les milieux potentiellement sujets à la pollution sont les cours d'eau, les nappes souterraines et les mers, les lacs, les retenues d'eau, ...etc.<sup>11</sup>.

---

<sup>9</sup> MATE- Plan national d'actions pour l'environnement et le développement durable. Juin 2002, p 41.

<sup>10</sup> UN- Sommet mondial du développement durable de Johannesburg. Profile de l'Algérie. 2002. 79 pages.

<sup>11</sup> **B. J. Alloway, D.C. Ayres**; Chemical principles of environmental pollution, Ed. Blakie Academic and professional, (1993)

## **I-B-1) Différentes sources de pollution des eaux :**

La pollution des eaux peut avoir de multiples origines. Il y a, bien sur, toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions domestiques et urbaines, industrielles ou agricoles, mais il existe aussi la pollution « naturelle ».

### **I-B-1-1) Pollution domestique et urbaine :**

Elle est constituée des eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales, mais aussi les eaux usées rejetées par les installations collectives.

Ces eaux sont généralement acheminées vers des stations d'épuration et sont traitées avant rejet dans le milieu naturel.

Les rejets en provenance des agglomérations urbaines représentent en effet une part importante et parfois prépondérante de la pollution des cours d'eau. Aujourd'hui, on évalue à 45% le taux de dépollution des matières oxydables contenues dans les eaux usées rejetées par les agglomérations (le "taux de dépollution" correspond au rapport entre la pollution émise et celle effectivement éliminée par les stations d'épuration)<sup>12</sup>.

### **I-B-1-2) Pollution industrielle :**

Si les apports de pollution domestique, par habitant, sont relativement constants, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on trouve des pollutions aussi diverses que<sup>13,14</sup> :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agroalimentaires...)
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- des métaux (traitement de surface, métallurgie)
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- des eaux chaudes (circuit de refroidissement des centrales thermiques)

---

<sup>12</sup> M. Chotard (cieau) (1999)

<sup>13</sup> J. O. Nriagu, J. M. Pacyna ; Nature, Vol. 333, p. 134, (1988)

<sup>14</sup> H. F. Schröder ; J. Chromatogr., Vol. 634, p. 143, (1993)

- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs...)

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papeteries, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.

### **I-B-1-3) Pollution d'origine agricole :**

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses. L'augmentation des rendements et de la productivité, grâce notamment à l'emploi massif d'engrais chimiques et de pesticides, a eu pour revers la dégradation des cours d'eau et des ressources souterraines. Les effets néfastes de l'agriculture sur les eaux continentales sont de plusieurs natures. Les activités agricoles sont, en particulier, largement impliquées dans les apports d'azote et, surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites, que nous trouvons en forte concentration dans les engrais, mais aussi dans les lisiers et purin d'élevage.

Les pesticides utilisés pour le traitement des cultures sont également une source connue de dégradation des eaux. Sous l'appellation « produits phytosanitaires » ou « pesticides » (insecticides, fongicides, herbicides,...) se cache en fait une multitude de substances, dont la rémanence dans l'eau peut être très différente d'une molécule à l'autre.

### **I-B-1-4) Pollution naturelle :**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic,... Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine d'une pollution.

### **I-B-2) Effets de la pollution :**

Ils dépendent du type de pollution, de l'agent polluant, des victimes et de leur état général : (âge, sexe, état de santé). On admet généralement que les effets sont

beaucoup plus graves en milieu côtier qu'en pleine mer. Les écosystèmes peuvent être complètement déséquilibrés à la suite de la disparition des espèces sensibles et de la prolifération des espèces les plus résistantes<sup>15</sup>.

L'effet de la pollution sur l'homme est très important. L'eau polluée cause des maladies très graves tels que le choléra, la typhoïde, les diarrhées, les gastro-entérites. Elles sont causées par des bactéries, des virus...etc. La pollution a des effets cumulatifs toxiques. Ils manifestent leur nocivité qu'après un temps assez long<sup>16</sup>.

### **I-B-3) Pollution des eaux par les métaux lourds :**

La contamination de l'environnement par les métaux lourds est un sérieux problème dû à leur accumulation dans la chaîne alimentaire et la persistance continue dans l'écosystème<sup>17,18</sup>.

Des secteurs variés de l'industrie utilisent des métaux susceptibles d'être rejetés dans l'environnement<sup>19</sup>. L'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatique a engendré beaucoup de soucis influençant l'homme, les plantes et la vie animale<sup>20</sup>.

Les métaux considérés comme toxiques présentent des caractères 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 alimentaire.

#### **I-B-3-1) Métaux lourds et normes :**

Du point de vu physique le terme « métaux lourds » se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm<sup>3</sup>. Le terme couramment employé pour les « 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'à l'As, Cd, Pb et Hg pour lesquels des effets

---

<sup>15</sup> **Meinck F., Stooff H., Kohl Schutter** - Les eaux résiduaires industrielles.-2 édition traduction par André GASSER institut de recherches hydrologiques Nancy.- Préface de René Calas- MASSON Paris New York Barcelone Milan 1977.

<sup>16</sup> **Benzinia. C. 2003** -Mémoire de fin d'études, Tiaret.

<sup>17</sup> UNEP. Environmental aspects of metal finishing industry : a technical guide, United Nations Environment Programme, Industry and Environment Office, Paris. 1989. p. 19-39.

<sup>18</sup> **Volesky B., Holan ZR.** Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. 1995;11:235-50.

<sup>19</sup> **Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang.**- No. 250 Wu-Hsing Street, Taipei. - Revue sur Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern Taiwan, 2002.

<sup>20</sup> **S. Ricordel, S. Taha, I. Cisse, G. Dorange**- Revue sur Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, 35700 Rennes, France b Department Génie Ci-2001.

négatifs ont été uniquement démontrés à ce jour. En fait, selon *Nieboer et Richardson*<sup>21</sup>, 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 à la complexation par un ligand donné.

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangés à d'autres minerais (cadmium associé au zinc ou au plomb, arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome, de nickel, ...) <sup>22</sup>.

Le décret du 10 juillet 1993 en Algérie a fixé les valeurs maximales des rejets industriels chargés en métaux lourds comme suit :

Métal	Al	Cd	CrIII	CrIV	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg/l	5	0.2	3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

**Tableau I.1 :** Normes des rejets industriels en Algérie<sup>23</sup>.

Voici aussi les normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels présentés dans le Tableau I.2 :

Métal \ Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
CCE	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	0.005
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

**Tableau I.2 :** Normes des rejets industriels (mg/l) de quelques pays industriels<sup>24</sup>.

<sup>21</sup> E. Nieboer, D. H. S. Richardson, Environ. Pollut., (série B), 1, 3-26, (1980)

<sup>22</sup> M'hamed KAID –Thèse de Magister option catalyse de l'environnement Tlemcen le 2001

<sup>23</sup> Décret exécutif N°93-160 Du 10 juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels.

<sup>24</sup> Grine, M. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau. 561, 3-19, 1993.

### I-B-3-2) Cadmium :

Le cadmium étant un élément relativement rare dans la nature, il est extrêmement improbable qu'il puisse être présent dans l'eau potable d'une source naturelle. Toutefois, les composés du cadmium que l'on trouve dans des objets plaqués par galvanoplastie et les déchets galvanoplastiques peuvent être une source notable de pollution de l'eau. À part l'exposition professionnelle et l'inhalation de fumée de cigarette, la nourriture est la principale source d'absorption du cadmium<sup>25</sup>.

Le cadmium n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, ou il est souvent associé au zinc et au plomb.

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est à dire (II).

Les composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium, le chlorure de cadmium, le sulfure de cadmium.<sup>26</sup>

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	8,7 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 (+2)

**Tableau I.3 :** Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium.

#### **a) Principales sources du Cadmium :**

Les sources les plus importantes d'émission de cadmium sont constituées par les eaux usées domestiques, les effluents industriels, en particulier les rejets de l'industrie minière, de la galvanoplastie (cadmiage) et la synthèse de produits

<sup>25</sup> Document d'aide technique pour les normes, directives et objectifs associés à la qualité de l'eau potable en Ontario ; Juin 2003

<sup>26</sup> A. Pichard ; Cadmium et ses dérivés ; Version N°2-2 / janvier 2004 INERIS-DRC-01-25590-ETSC-APi/SD – N°00df249. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 1/50



chimiques comme les insecticides, les engrais phosphatés, les solvants et les fibres textiles<sup>27</sup>.

Dans l'eau, il provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines. Relativement mobile, il peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques.<sup>24</sup>

Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre en plus, utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages.

### ***b) Ses effets sur l'organisme humain :***

Chez l'homme, le cadmium s'accumule au cours de la vie, essentiellement dans les reins et le foie. Ce métal est vraisemblablement à l'origine de complications rénales et osseuses graves<sup>25</sup>. Il est également un agent cancérigène, la relation avec le cancer de la prostate a été démontrée<sup>28</sup>. Il se fixe sur les globules rouges et le plasma<sup>29,30</sup>.

Le Cadmium est très toxique pour l'être humain même à de très faibles doses de l'ordre de (100µg/jour), sa toxicité est aggravée par ses capacités de bio-accumulation, c'est dire qu'il ne peut pas ou quasiment pas être éliminé après avoir été absorbé<sup>31</sup>.

L'absorption du Cadmium a causé la maladie d'ITAÏ-ITAÏ au Japon<sup>32</sup>, provoque un manque de vitamine D, malnutrition de population, engendre le cancer de la prostate<sup>33</sup>.

### **I-B-3-3) Plomb :**

Le plomb est probablement le polluant le plus connu de l'opinion publique, d'une part, parce que son utilisation a été généralisée pendant très longtemps, d'autre

---

<sup>27</sup> R. Nilson. some facts about cadmium-Ambio: 3(56-66)

<sup>28</sup> R.A. Goyer, M.A. Lehmen – Toxicology of trace elements, Advances in modern toxicology 2, John Willey and sons 1977

<sup>29</sup> Onyatta, J.O. Buang, P. M. The influence of potassium chloride on Cadmium release from selected tropical soils. Compte rendu du 16<sup>ième</sup> congrès mondial de la science de sol. Montpellier. Aout.1998. 5p.

<sup>30</sup> Ross, I. S. Townsley, C.C. The uptake of heavy metals by filamentous fungi. Immobilisation of ions by biosorption H. Eccles and S.Hunt (Eds) 49-58, 1986.

<sup>31</sup> Chassad-Bouchand, C. L'écotoxicologie. Que sais-je ? Paris. 1995.128p.

<sup>32</sup> Martinelle, I. Thèse de Doctorat. Conception en bâtiment et techniques urbaines université de Lyon, France.1999.

<sup>33</sup> Benaissa, H. la pollution des eaux par les métaux lourds. Un problème d'activité publiée dans les actes du 2<sup>ième</sup> colloque National climat-Environnement, Oran 24-25 Décembre, 1995.

part, parce qu'il représente un réel danger pour la santé publique (saturnisme, troubles psychiques).

Sa présence dans les eaux ou le sol ne peut être que néfaste. De plus, il est particulièrement connu pour ses capacités de bioaccumulation et de bioamplification tout au long de la chaîne alimentaire, ainsi que pour sa très forte rémanence. Le cycle du plomb est un cycle ouvert, il y a une constante accumulation, notamment dans les sédiments marins<sup>34</sup>.

Masse atomique	207.2 uma
Rayon atomique	1.81 Å
Point de fusion	327C°
Point d'ébullition	1740C°
Nombre d'oxydation	2+, 4+
Masse volumique à 20C°	11.4 g/cm <sup>3</sup>
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

**Tableau I.4 :** Propriétés physico-chimiques du Plomb

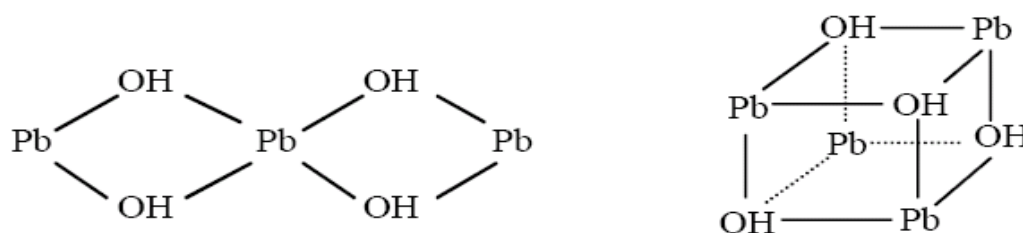
**a) Spéciation en solution :**

Les éléments traces ont un comportement différent selon leur forme chimique. La spéciation est la distinction entre les liaisons chimiques, elle permet ainsi la différenciation entre les espèces. La forme chimique d'une substance, et notamment d'un métal détermine son comportement dans un milieu aqueux ainsi que sa toxicité pour les organismes vivants. A l'état ionisé, ils peuvent être absorbés par les plantes ou être retenus par le sol par échange d'ions. Sous forme d'oxydes, et selon un pH et un taux d'oxygène favorables, ils peuvent être absorbés par les particules d'argiles, la matière organique, les hydroxydes de fer ou les hydroxydes de manganèse. Les métaux peuvent aussi former des complexes avec des ligands organiques<sup>35</sup>.

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.1).

<sup>34</sup> **Ramade, F.** Précis d'écotoxicologie. Collection d'écologie. Paris. Masson. 1992. 304 p.

<sup>35</sup> **Le Roch, F.** Mémoire de fin d'études. Rennes. ENSP-LCPC. 1990-91. 73 p.



**Figure I.1 :** Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb)<sup>36</sup>

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.

**b) Principales sources du Plomb :**

L'eau n'est pas la seule source d'apport alimentaire de plomb, certaines boissons tel le vin, certaines poteries contribuent plus que l'eau à l'apport de plomb<sup>37</sup>. Sa présence dans l'eau du robinet ne peut avoir comme causes que la corrosion des soudures au plomb, des raccords en laiton contenant du plomb ou des tuyaux de plomb associés aux installations de plomberie des habitations et aux branchements d'eau aux immeubles<sup>23</sup>.

**c) Ses effets sur l'organisme humain :**

L'ingestion de plomb doit être évitée, particulièrement par les femmes enceintes et les jeunes enfants, qui sont les plus sensibles au plomb<sup>23</sup>.

Le Plomb est un élément toxique, cumulatif pour l'homme qui risque de provoquer des troubles tels que le saturnisme, des crises d'épilepsie, des troubles nerveux et psychiques, des risques d'avortement spontanés, d'accroissement d'un nombre des cancers des poumons, du tractus gastro-intestinal<sup>38,30</sup>.

**I-C) Procédés de dépollution des eaux métallifères:**

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Depuis que le problème de pollution est imposé, diverses techniques de dépollution sont en

<sup>36</sup> **Stumm W., Morgan. J.J.**, 1981. Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Ed Wiley. Interscience. New York. 2ème édition. 780p.

<sup>37</sup> **J. Bontoux.** Introduction à l'étude des eaux douce 1993

<sup>38</sup> **Bibliane, L.** Thèse de Doctorat de l'université Joseph FOURIER- Grenoble1. France, 1990.

exécution dans tous les domaines de dépollutions atmosphériques, des sols et hydriques, par exemple pour le traitement des eaux usées ou industrielles, de nouveaux projets et techniques sont planifiés, d'après le rapport du *comité Novembre 2001*<sup>39</sup>.

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<sup>40,41</sup>. En effet, de nombreux solides naturels<sup>42</sup> (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<sup>43</sup>.

Les oxydes de fer, en milieu aqueux, possèdent des surfaces hydratées dont les groupes OH de surface sont fortement réactifs<sup>44,45</sup>. 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)<sup>46,47</sup>. 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*)<sup>48</sup>.

---

<sup>39</sup> Nouvelles technologies de traitement des eaux usées Rapport du comité. Bibliothèque Nationale Edu. Québec, 2001 ISBN 2-550-38624-8. Envirodoq : ENV/2001/0452

<sup>40</sup> **Mc Bride M. B.**, 1989 ; Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: Stewart B.A., editor. *Advances in soil science* 10, 1-56.

<sup>41</sup> **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.

<sup>42</sup> **Fokkink L.G.J., De Kaizer A., Lyklima J.**, 1987 Specific ion adsorption on oxides. *Journal of colloid interface science* 118, 454-462.

<sup>43</sup> **Noller B.N. Watters R.A., Woods P. H.**, 1997. The role of bio geochemical processes in minimising Uranium dispersion from amine sites *journal of geochemical exploration* 58, 37-50.

<sup>44</sup> **Dzombak D.A., Morel F.M.M.**, 1990 Surface complexation modeling, Hydrous ferric oxide. John-Wiley and Sons. New York.

<sup>45</sup> **Venema P., Hienstra T., Van Reimsdijk K.W.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.

<sup>46</sup> **Kittrick, J.A.**, 1966. Forces involved in ion fixation by Vermiculite. *Soil Science Society American Proceedings* 30, 801-803.

<sup>47</sup> **Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B., Spadini L.**, 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides from microscopic to macroscopic. *Proceedings of symposium B. On Clays* 201-223.

<sup>48</sup> **Vandijk M.**, 1971. Cation binding in humic acids. *Geoderma* 5, 53-67.

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<sup>49,50</sup>.

A l'heure actuelle, avec le développement des technologies, surtout dans les pays riches, les méthodes de traitement de l'eau évoluent de plus en plus.

C'est en fait, un séquençage de procédés de traitement de plus en plus complexes à la recherche de l'obtention d'une eau de qualité optimum<sup>51</sup>.

Dans toutes les technologies on distingue trois grands types ou classes de procédés :

- Procédés de transfert liquide-solide
- Procédés de transfert membranaire.
- Procédés biologiques<sup>52</sup>.

### **I-C-1) Procédés de transfert liquide-solide :**

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse, chélation...) ou les retenir sur une matrice solide (adsorption, échange d'ion)<sup>53</sup>.

#### **a) Précipitation :**

C'est la technique d'épuration la plus utilisée. Elle représente, en effet 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds<sup>54</sup>. Le procédé consiste à la précipitation des métaux sous forme de carbonates, sulfates ou d'hydroxydes. Les substances ayant la plus forte probabilité de précipiter sous forme de carbonates sont :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour les cations qui précipitent sous

---

<sup>49</sup> **Brady J.M.**, 1995. Binding of hard and soft metals ions to *Rhizopus arrhinus* biomass. *Enzymology and microbiology technology* 17.791-796.

<sup>50</sup> **Ross, I. S. Townsley, C.C.** The uptake of heavy metals by filamentous fungi. Immobilisation of ions by biosorption H. Eccles and S.Hunt (Eds) 49-58, 1986.

<sup>51</sup> **Mostapha Bouziani** ; L'eau de la pénurie aux maladies ; Ed. Ibn Khaldoun, Septembre 2000 p 147

<sup>52</sup> **Diard, P.** Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.

<sup>53</sup> **Pitt, R. Clark, S. Parmer, K.** Potential groundwater contamination from intentional and nonintentional stormwater infiltration –springfiel (USA) : US. Environnemental protection agency.1994, 187p.

<sup>54</sup> **Boudien, N.** Mémoire de Magistère ENP Alger, Algérie.1997.

forme de sulfates :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . La formation des hydroxydes concerne essentiellement :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>55</sup>.

La précipitation sous forme d'hydroxyde se fait par ajout de NaOH,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{NaHCO}_3$ , cette technique est limitée par la présence des complexant cyanures, phosphates, ammoniacque, EDTA, citrate, qui inhibent la précipitation et devient inefficace pour les petites concentration de 1 à 100mg/l<sup>56</sup>.

### ***b) Chélation-complexation :***

La chélation est la fixation d'une espèce par des ligands organiques de faible poids moléculaire, généralement les acides humiques et fulviques de la matière organique de l'adsorbant, formant ainsi des complexes organométalliques. La forte affinité des métaux lourds pour ces composés est liée à l'existence à leur surface, des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...). Les complexes ainsi formés sont généralement stables dans une gamme de pH. De plus une augmentation de pH renforce cette stabilité. Selon le métal considéré, la stabilité sera différente.

Elle est croissante dans l'ordre suivant :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ <sup>57,58</sup>.

### ***c) Echange d'ions :***

L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution (cations métalliques) sont éliminés par adsorption sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge émis par le solide<sup>59</sup>.

Au début de ce XX<sup>e</sup> 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

---

<sup>55</sup> Yaron, B. Calvet, R. Prost, R. soil pollution. Processes and dynamic. New York : springer.1996.313p.

<sup>56</sup> Babiche, H et Stotosky, G. Heavy metal toxicity to microbe mediate ecology processes: a review and potential application to regulatory polices. Environ. Res,36, 111-137, 1985.

<sup>57</sup> Colandini, V. Thèse de Doctorat Pau. Université de Pau et de pays de l'Adour.1997. 161p.

<sup>58</sup> Alloway, B. J. Singh, B. Boucherau. The use of adsorptive minerals, to minimise the Uptake of cadium by food corps on contaminated land. Compte rendu du 16<sup>ième</sup> congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998.2p.

<sup>59</sup> E. Bowers, ion-exchange softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971.

réduit en granules. Ces premiers échangeurs synthétiques avaient une cinétique d'échange très lente et se détérioraient en libérant la fraction silicatée par dissolution dans l'eau<sup>60</sup>.

Les échangeurs ioniques commerciaux courants sont aujourd'hui, des résines synthétiques possédant des groupements actifs capables d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions. Cependant, ce traitement est limité par la présence des impuretés dissoutes et les matières organiques ainsi que les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds<sup>50,52</sup>.

#### **d) Electrolyse :**

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux. L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes<sup>50</sup>.

### **I-C-2) Procédés de transfert membranaire :**

#### **a) Osmose inverse :**

C'est un procédé de séparation en phase liquide<sup>61</sup>. Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée par application d'une pression supérieure à la pression osmotique<sup>62</sup> à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène<sup>63</sup>.

Cette technique est utilisée pour<sup>63</sup> :

- le dessalement des eaux de mer ;
- le dessalement des eaux saumâtres ;
- la production d'eau ultra pure ;

#### **b) Electrodialyse :**

Le procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique) d'une solution à travers une membrane de

---

<sup>60</sup> B. Trémillon « les séparations par les résines échangeuses d'ions ». Paris

<sup>61</sup> Techniques de l'ingénieur : articles relatifs à l'ultrafiltration et à l'osmose inverse.

<sup>62</sup> Azzoug, S. Thèse de magistère U.S.T.H.B Alger, 1995.

<sup>63</sup> Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau ; document technique fndae n°14 ; Office Internationale de l'Eau SNIDE ; décembre 2002

dialyse<sup>3</sup>. L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du Cuivre, Nickel et l'Argent dans des bains de traitement de surface<sup>50</sup>.

### **I-C-3) Procédés biologiques :**

Les procédés biologiques exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes : bactéries, Algues, champignons et levures qui sont capables de fixer et d'accumuler les métaux lourds. Exemple des bactéries, le procédé se fait par deux voies biologiques ; la première est l'oxydation ou réduction microbienne ou oxydation bactérienne par les enzymes. La deuxième est la biodégradation des composés organométalliques<sup>53</sup>.

D'une manière générale, les métaux peuvent être retenus par les bactéries soit par une adhérence à la paroi de leurs cellules, soit par pénétration puis accumulation à l'intérieur des cellules. Les bactéries ayant elles même le plus souvent à adhérer avec la matrice solide. La représentation du phénomène d'adsorption biologique se fait de la même manière que l'adsorption chimique. Les adsorptions sont généralement décrites par l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption linéaire ou de Freundlich pour l'adsorption non linéaire<sup>64,65,66,67</sup>.

Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont le champ des nouvelles recherches pour le développement des bio-procédés d'épuration pratiquement dans le monde.

### **I-D) L'adsorption :**

Le phénomène d'adsorption est la rétention des polluants par une matrice poreuse par différents types de liaisons. La plupart des phénomènes chimiques correspondent à des réactions acido-basiques (transfert de proton), d'oxydo-réduction

---

<sup>64</sup> **Herbrard-Labit, C.** Thèse de Doctorat. Villeurbanne. INSA de Lyon, 1998, 306p.

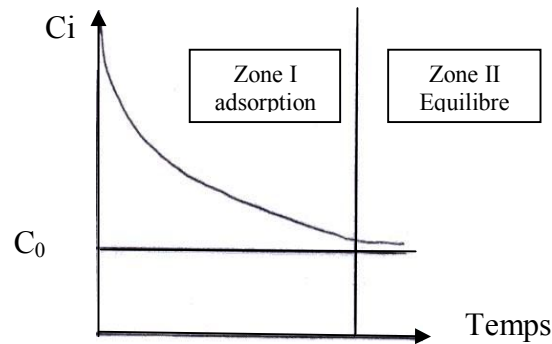
<sup>65</sup> **Ben Guella Bellkacem.** Mémoire de Magistère, Catalyse et environnement, Université de Abou Baker Bel Kaïd. Tlemcen. 1999.

<sup>66</sup> **Fiset, J.F. Blais, J. F. Ben Cheikh, R. Dayal Tyagi, R.** Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. REVUE DES SCINCES DE L'EAU. Rev. Sci. Eau 13/3(2000) 323-347.

<sup>67</sup> **Randall J.M., Hautala** Concentration Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with en pollutant ucts, Proceedings of the 4th Mineral Waste Utilisation Symposium. Chicago, Illinois, pp. 327-334.



(transfert d'électron), ou de complexation (transfert des particules autres que les électrons et les protons, ou leur combinaison). Les liaisons chimiques mises en cause permettent de différencier plusieurs types d'interaction et notamment plusieurs types d'adsorption<sup>3</sup>.



**Figure I.2 :** Evolution de la concentration du polluant en fonction du temps en présence d'un adsorbant.

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants<sup>68</sup> :

Surface spécifique, nature de l'adsorbé, pH, polarité, température, nature de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant est également conditionnée par les caractéristiques de l'adsorbé tels que sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, sa polarité et sa charge ionique.

## **I-D-1) Matériaux adsorbants :**

### **I-D-1-1) Charbon actif :**

Le charbon actif constitue le matériau adsorbant le plus fréquemment employé dans le traitement des eaux mais aussi dans la purification d'air et de gaz<sup>69</sup>.

Il est obtenu par traitement spécial (carbonisation, oxydation ménagée puis activation chimique) de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale

<sup>68</sup> L'épuration physico-chimique des eaux ; Tec&Doc, Théorie et Technologie ; 4<sup>e</sup> Ed., Edition CEBEDOC, 1998

<sup>69</sup> J. Ayle, A. Mahi, M. Mazet. Rev. Sci. Eau, Vol. 8, P. 355, (1995).

ou minérale. Les matières premières les plus utilisées sont le bois, le lignite, la houille, les résidus pétroliers, les coques de fruits (noix de coco)<sup>70</sup>.

### **I-D-1-2) Adsorbants minéraux :**

Les adsorbants minéraux sont essentiellement les alumines, les zéolites et autres oxydes métalliques<sup>71</sup>.

Ces solides poreux présentent souvent des surfaces spécifiques moins importantes que le charbon actif (de 300 à 400 m<sup>2</sup>/g), mais ils adsorbent de façon plus sélective.

### **I-D-1-3) Résines adsorbantes :**

Ce sont des produits destinés à fixer, autrement que par échange d'ions et de façon réversible, des composés non ioniques (essentiellement des molécules organiques) en solution dans des solvants polaires et non polaires.

Les phénomènes d'adsorption sur des solides sont très complexes et mettent en jeu de nombreux types d'interactions entre la surface adsorbante et les molécules adsorbées.

De ce fait, la capacité d'adsorption des résines dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont<sup>3</sup> :

- la composition chimique du squelette (polystyrénique, polyacrylique, formo-phénolique),
- la nature des groupements fonctionnels des adsorbants polaires (amines secondaires, tertiaires, ammonium quaternaire),
- le degré de polarité,
- la porosité (produits généralement macroporeux avec des dimensions de pore allant jusqu'à 130 nm),
- la surface spécifique : jusqu'à 750 m<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup> et la forme des grains,
- l'hydrophilie.

---

<sup>70</sup> J. Mayet. La Pratique de l'eau, Ed. Le Moniteur – Paris, (1994).

<sup>71</sup> L. V. C. Rees. Chemistry Polymers, p. 647, (1977).

**Chapitre II :**  
***Résines phénoliques-***  
***Association***  
***polymère- métal***

## **II) Introduction :**

Les phénoplastes constituent encore jusqu'à présent la catégorie la plus importante de résines thermodurcissables. Les plus anciennement connues, ou bakélites, résultent de la condensation du phénol et du formol. Elles appartiennent à une famille plus générale, celle qui résulte de la condensation du formol avec les phénols (phénoplastes), l'urée ou la mélamine (aminoplastes). Il existe certes des différences assez sensibles de propriétés entre ces résines suivant que l'on condense le formaldéhyde avec l'un ou l'autre de ces produits, mais le schéma général de la réaction est le même et les résines que l'on obtient ont des usages voisins<sup>72</sup>.

Le développement de ces polymères ne s'est pas effectué rapidement car il a fallu quelque vingt ans avant qu'on ait pu mettre au point des produits phénoliques solubles dans l'huile pouvant servir d'enduits de surface. Cette nouvelle application fut suivie, en 1935, par la découverte des propriétés possibles d'échange d'ions des résines phénoliques<sup>73</sup>.

Depuis la commercialisation de la résine phénol-formaldéhyde au début du vingtième siècle<sup>74</sup>, plusieurs chercheurs ont essayé de modifier la résine en utilisant un aldéhyde autre que le formaldéhyde, ou en remplaçant le phénol par d'autres composés phénoliques<sup>75</sup>. D'autres chercheurs essayèrent de trouver de nouvelles conditions pour la polycondensation<sup>76</sup>.

Les résines formo-phénoliques sont d'un grand intérêt industriel parce qu'elles ont une excellente isolation, de bonnes propriétés mécaniques et sont d'un poids léger comparées au bois ou au métal.

---

<sup>72</sup> **P. Sigwalt** ; Chimie macromoléculaire-Macromoléculaires synthétiques ; Paris 1967 p. 179

<sup>73</sup> **D.C. Miles, J. H. Briston** ; Technologie des polymères ; Dunod, Paris 1968 p.39

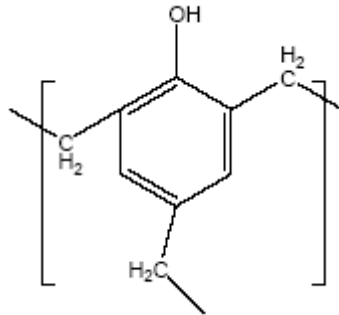
<sup>74</sup> **L. H. Backeland**, *J. Ind. Eng. Chem.* 1, 149 (1909)

<sup>75</sup> **J. I. Jones**, *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem.* C 2, 303 (1968)

<sup>76</sup> **W. A. Keutgen**, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, p. 1. John Wiley, New York, NY (1969).

## II-A) Chimie des résines phénoliques<sup>77</sup> :

Les résines phénoliques sont obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde. Après réaction, un réseau tridimensionnel s'est formé, constitué par des ponts méthylènes. Le motif d'une résine phénol-formol est donné dans la figure II.1.



**Figure II.1** : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique

L'inconvénient de la synthèse par condensation des résines phénoliques est la production d'eau lors de la réticulation. Ce produit de réaction est très difficile à éliminer totalement. Il reste souvent des poches d'eau liquide dans le matériau.

Le taux d'aromaticité pour cent grammes de cette résine est 70,5.

En raison de cette forte valeur, les phénoliques montrent une très bonne tenue aux températures.

Par contre, elles ne résistent pas aux acides oxydants, tel que l'acide nitrique.

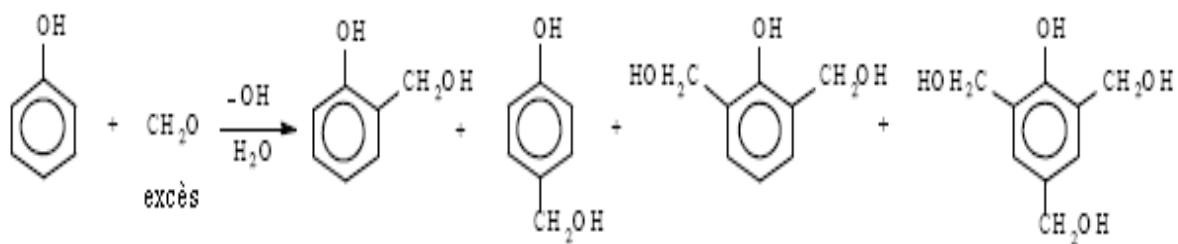
Dans la réaction de phénol/formaldéhyde, deux types de prépolymère peuvent être obtenus selon les conditions de réaction (par exemple, pH) et le rapport molaire du phéno au formaldéhyde (P/F). Les novolaques sont dérivés d'un excès de phénol, P/F 1:0.75 - 0.80, sous des conditions neutres ou acides, tandis qu'avec des réactions sous des conditions basiques avec un excès de formaldéhyde, P/F 1:1.0 - 3.0, on obtient des résols<sup>78</sup>.

### II-A-1) Les résols :

Les résols sont des hydroxyméthylphénols multifonctionnels fortement branchés (figure II.2) obtenus à partir d'une substitution électrophile aromatique du phénol et du formaldéhyde sous des conditions basiques.

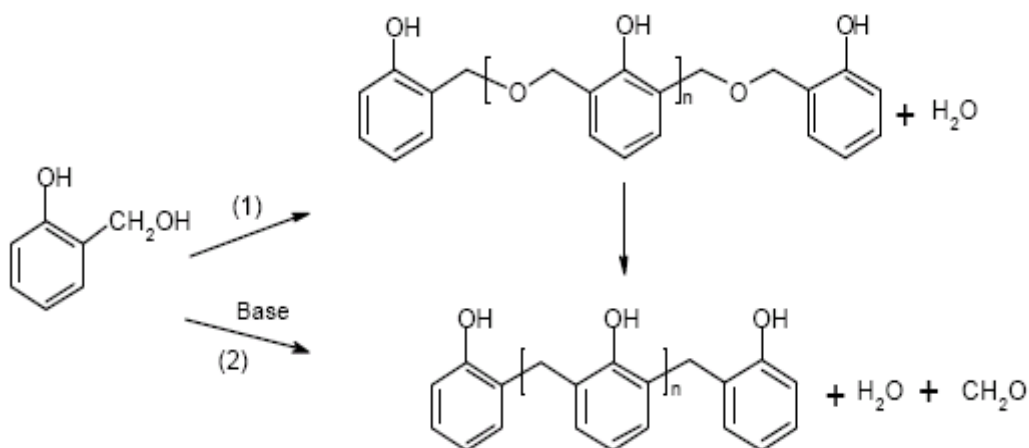
<sup>77</sup> M. Chevalier, « Monographie Techniques de l'ingénieur. Les phénoplastes », vol 3, A3435, p10

<sup>78</sup> Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2003. 365.



**Figure II.2** : Réaction du phénol avec le formaldéhyde sous des conditions basiques<sup>79</sup>.

Il y a deux voies par lesquelles des prépolymères de résol peuvent être formés (figure II.3).



**Figure II.3** : Formation des prépolymères de résol<sup>8</sup>.

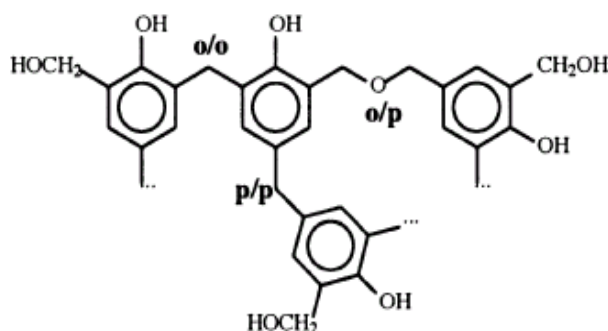
(1) La réaction se produit sous des conditions neutres à faiblement acides (avec un excès de formaldéhyde) et à des températures en dessous de 130°C.

(2) La réaction se produit sous des conditions alcalines et à des températures entre 130 et 150°C.

<sup>79</sup> Knop, A. ; Pilato, L. A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.

### **Les catalyseurs basiques :**

Le catalyseur alcalin le plus utilisé est l'ammoniaque, mais beaucoup d'autres ont été indiqués (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, hydrazine, hydroxylamine, acétanilide, amines diverses, triéthanol amine, chaux baryte, phénate de magnésium, etc.)<sup>9</sup>. L'hexaméthylènetétramine est souvent employée comme générateur à la fois d'ammoniac et de formaldéhyde<sup>80</sup>.



**Résol**

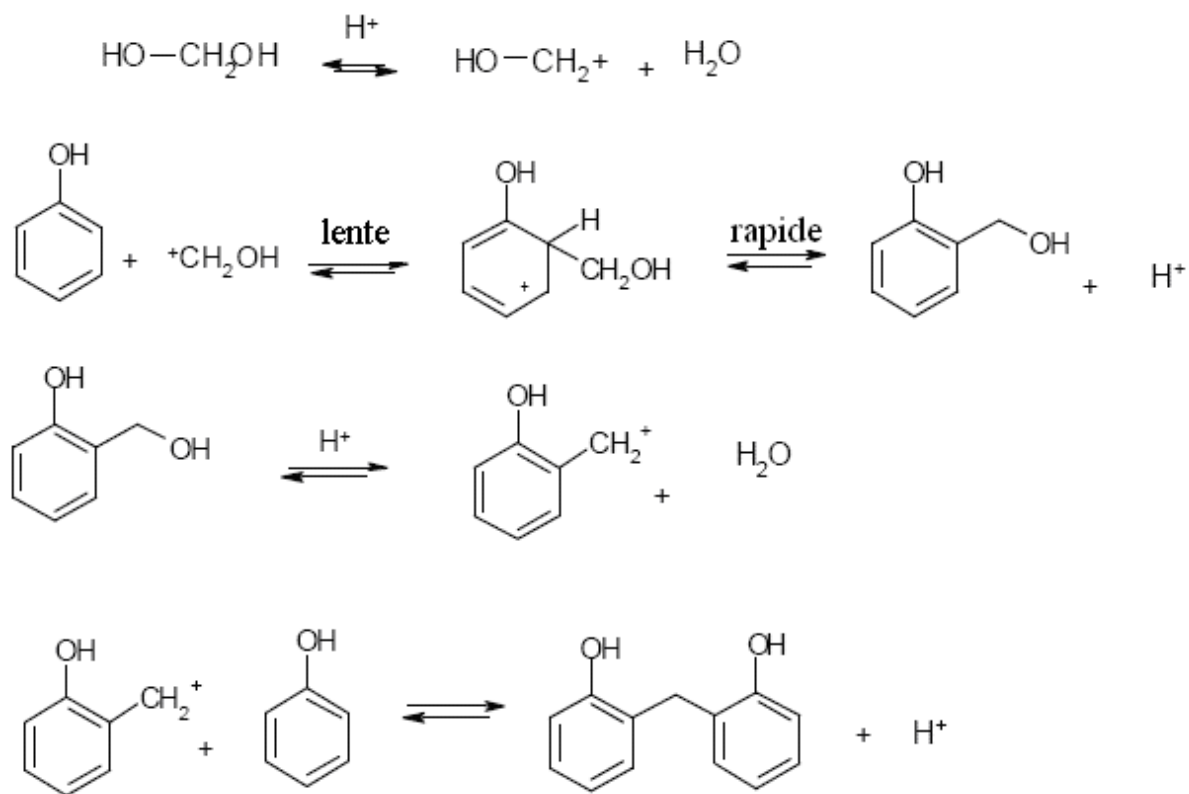
### **II-A-2) Les novolaques :**

Les résines novolaques sont des chaînes linéaires ou des chaînes légèrement branchées des unités phénoliques liées par des groupements méthylène, et leurs poids moléculaires s'étendent entre 500 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

Dans des conditions fortement acides utilisant des catalyseurs acides, des novolaques sont produits par une substitution électrophile aromatique du phénol avec du formaldéhyde. Trois sites réactifs sont disponibles pour la substitution électrophile sur le phénol, qui donnent trois liaisons aromatiques différentes: ortho-ortho, ortho-para., et para-para. Une résine de novolaque de dix unités phénoliques de monomère peut donner 13.203 isomères<sup>81</sup>.

<sup>80</sup> G. Champetier et L. Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, Paris, 1969, p.568

<sup>81</sup> Megson, N. *Chem-Ztg.* 1972, 96, 15-19.

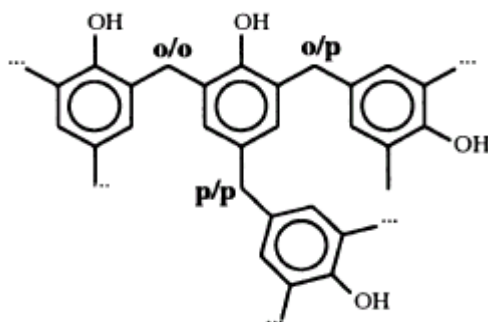


**Figure II.4 :** Formation des prépolymères de novolaques<sup>8</sup>.

**Les catalyseurs acides :**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, acide borique, acide oxalique, acides organiques, acides sulfoniques, etc.

Certains sels peuvent aussi servir de catalyseurs : chlorures métalliques, carbonates, phosphates, silicates, etc.<sup>9</sup>.

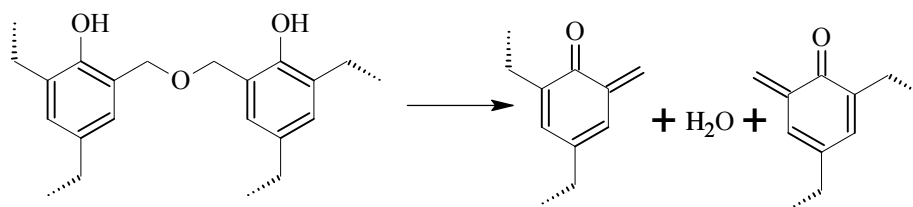


**Novolaque**

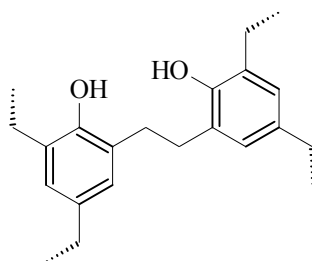
Il semble que la structure des résines phénoliques soit en réalité beaucoup plus complexe et que les noyaux aromatiques ne soient pas liés uniquement par des ponts



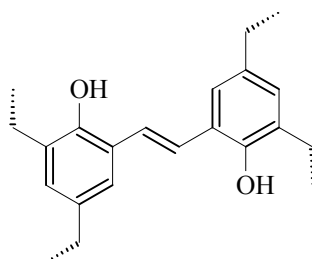
méthyléniques. Il existe certains ponts oxyméthyléniques instables à la chaleur, redonnant avec dégagement de formaldéhyde des ponts méthyléniques, et, avec départ d'eau, des formes méthylène-quinones susceptibles de fournir de nombreuses réactions :



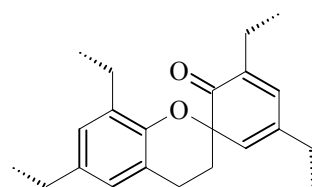
et la formation de ponts diméthyléniques



ou de ponts stilbéniques



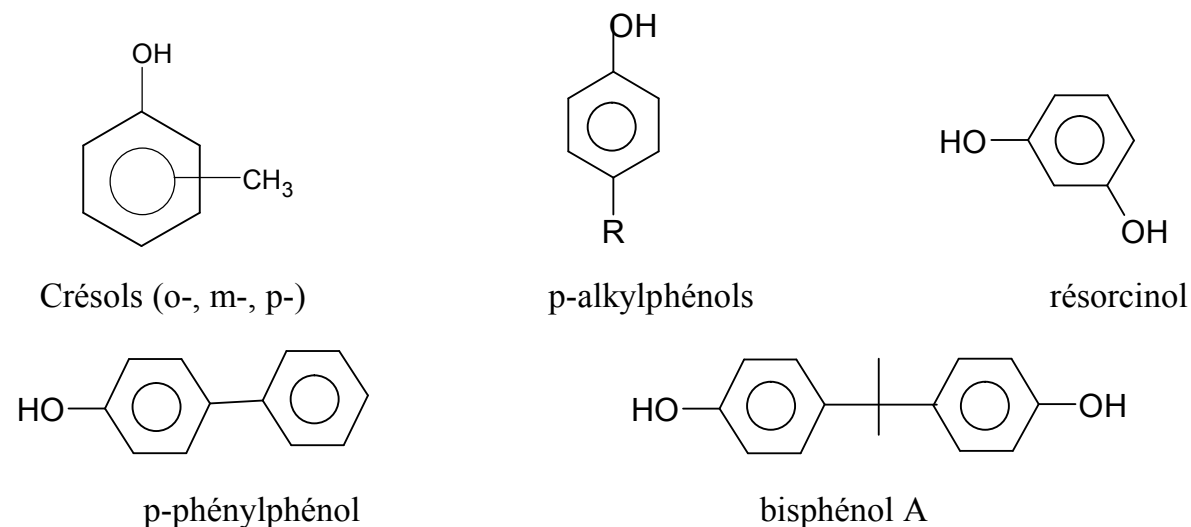
ou encore des noyaux chomanes par des additions du type diénique



C'est à ces nombreuses réactions secondaires que sont dues les colorations plus ou moins marquées des phénoplastes<sup>82</sup>.

<sup>82</sup> G. Champetier et L. Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, Paris, 1969, p.566-567

Certains phénols monosubstitués peuvent être employés pour la synthèse des résines phénoliques. L'utilisation de phénols substitués permet de réduire la valence moyenne du précurseur et donc de réduire la densité de réticulation du matériau final ; ces modifications structurales correspondent à des caractéristiques mécaniques variées. Parmi les phénols substitués utilisés on trouve :



**Figure II.5** : Les différents phénols substitués<sup>83</sup>.

### II-B) Phénoplastes échangeurs d'ions :

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel est fixé un très grand nombre de groupements actifs ionisables ; ces groupements portant des charges électriques, retiennent à leur voisinage, par attraction électrostatique, les ions de charges antagonistes qui sont susceptibles d'être échangés<sup>84</sup>.

On distingue les résines cationiques et les résines anioniques. Dans les résines cationiques, le groupement actif est un anion de type sulfonate, phosphate ou carboxylate :



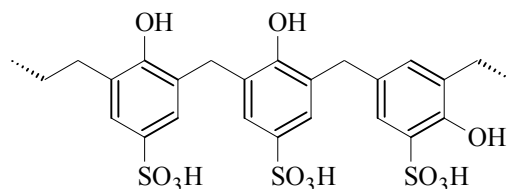
Les résines anioniques sont constituées de groupements ammonium quaternaire :

<sup>83</sup> Jean-marie Lehn ; Chimie et physico-chimie des polymères ; © Dunod, paris, 2002 p.553-554

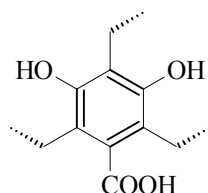
<sup>84</sup> F. Brénon-Audat, F. Rafflegeau, D. Prévotau ; Chimie inorganique et générale.

R-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>.

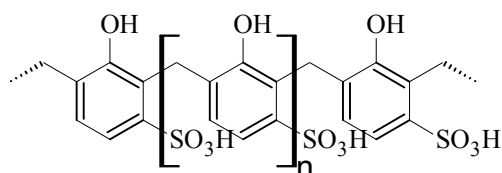
Ces produits ont pris un grand développement technique au cours de ces dernières années. Les résines échangeuses de cations peuvent être préparées en polycondensant, par exemple, du formaldéhyde avec un mélange d'acides o- et p-phénol sulfoniques



ou encore du formaldéhyde avec de l'acide dihydroxy-3,5 benzoïque<sup>85</sup>



Dans les années 1930, on découvrit l'aptitude des produits organiques sulfonés à se comporter comme des échangeurs cationiques, les résines phénoliques sulfonées furent alors obtenues par condensation de l'acide m-phénol sulfonique (hydroxy-3-benzène sulfonique) avec du formol<sup>86</sup>.



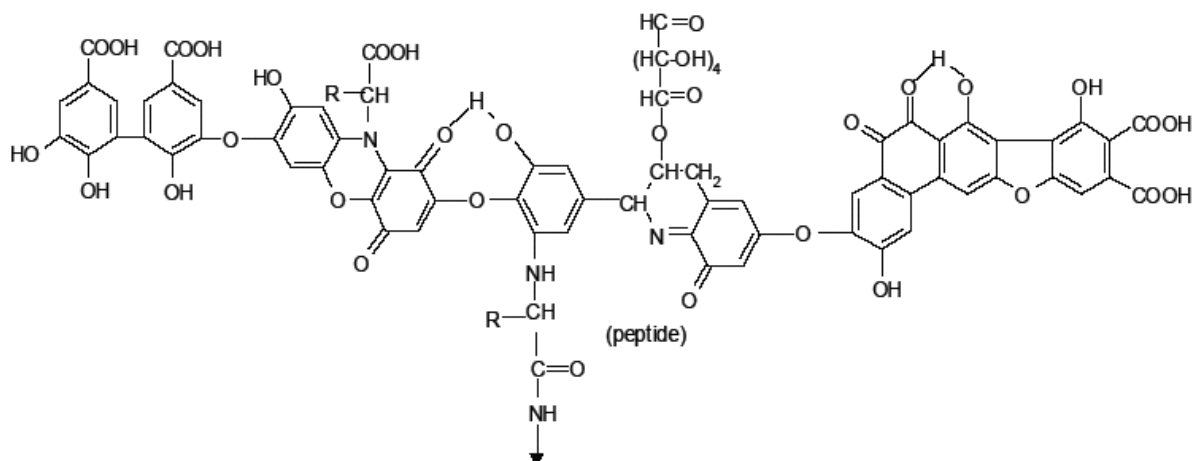
## II-B-1) Association polymère-métal :

Les substances humiques, qui sont des polymères beaucoup plus complexes, comportent un grand nombre de fonctions hydroxyles de type phénol, alcool et carboxylique. Il a été mis en évidence la participation de ces groupements fonctionnels dans la complexation des cations métalliques<sup>87</sup>.

<sup>85</sup> G. Champetier et L. Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, Paris, 1969, p.570.

<sup>86</sup> E. Bowers, ion-exchange softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971

<sup>87</sup> Schnitzer M. et Skinner S. I. M., *Soil Science*, 118, 5 (1974) pp322-331.



**Figure II.6 :** Structure d'un acide humique<sup>88</sup>

Les éléments N et S jouent aussi un rôle important au niveau de l'interaction avec les métaux lourds<sup>89</sup>.

La liaison métallique à la matière organique peut être vue comme un processus d'échange ionique entre  $H^+$  et les ions métalliques sur les groupes fonctionnels acides. (McBRIDE, 1989)<sup>90</sup>.

La charge des substances humiques est toujours négative ou nulle, d'intensité variable suivant le pH du milieu et provient de la dissociation des groupements fonctionnels. La nature de ces groupements fonctionnels est relativement bien connue car elle a fait l'objet de nombreuses études en raison de leur implication dans la complexation des cations métalliques. Les substances humiques possèdent un grand nombre de groupements fonctionnels hydrophiles : carboxyles (COOH), phénoliques et/ou alcooliques (OH), carbonyles (C=O) ainsi que des groupements amines ( $NH_2$ ). Les groupes acides COOH et OH contribuent en majorité à la nature acide des substances humiques, avec les groupements COOH dont la proportion est le plus souvent supérieure à 50 %<sup>91</sup>.

<sup>88</sup> Humet : Trade, Research and Development Company. A Natural Active Ingredient - Humet Plc. Konkoly Thege M. út 29-33 ; 1121 Budapest, HUNGARY

<sup>89</sup> Sparks D. L., Environmental soil chemistry, Academic press, San Diego (1995) pp 69-77.

<sup>90</sup> McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In Advances in soil science, volume 10. New York : Springer-Verlag, 1989, pp. 1-56.

<sup>91</sup> Bergelin A., van Hees P.A.W., Wahlberg O., Lundström U.S. (2000) The acid-base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils, Geoderma, 94, 223-235.

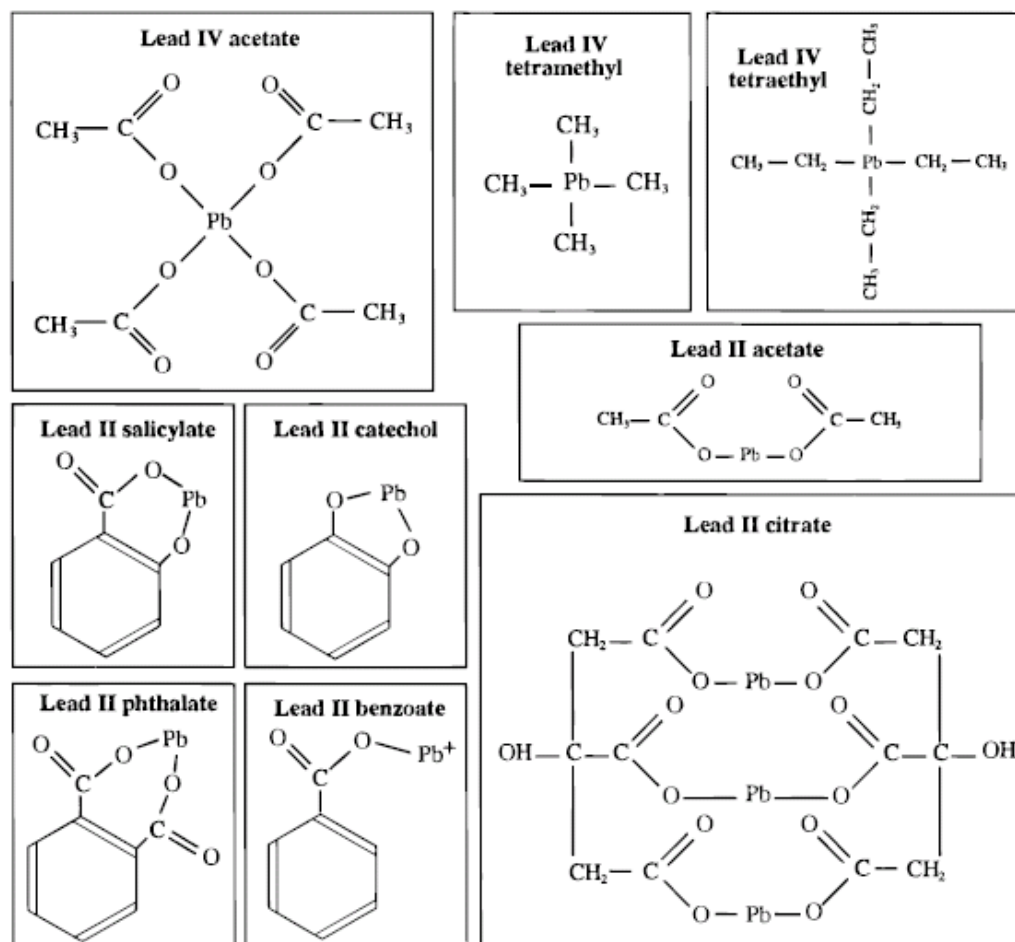


Figure II.7 : Différentes coordinations du plomb<sup>92</sup>

## II-B-2) Complexes polymère-métal :

Il est bien connu que le plomb et le cadmium sont parmi les ions bivalents les plus susceptibles de s'adsorber sur les substances humiques.

Divers copolymères « acide hydroxybenzoïque-formaldéhyde » ont été décrits comme étant échangeurs d'ions<sup>93,94</sup>. Des copolymères peuvent être synthétisés par condensation d'un mélange de phénols ou d'acide hydroxybenzoïque, diverses amines et le formaldéhyde<sup>95,96</sup>.

<sup>92</sup> A. Manceau, M. C. Boisset, G. Sarret, J. L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier and R. Prost ; Direct Determination of Lead Speciation in Contaminated Soils by EXAFS Spectroscopy ; Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 1540-1552

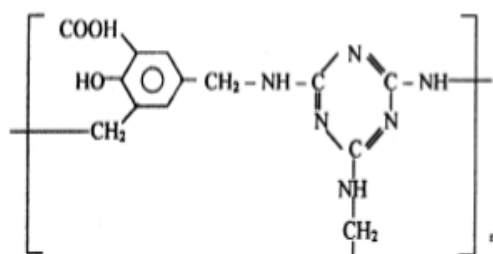
<sup>93</sup> L. D. Pennington, M. B. Williams, Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 759.

<sup>94</sup> R. C. DeGeiso, L. G. Donaruma, E. A. Tomic, Anal. Chem. 34 (1962) 845.

<sup>95</sup> R. C. DeGeiso, L. G. Donaruma, E. A. Tomic, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 2 (1963) 43.

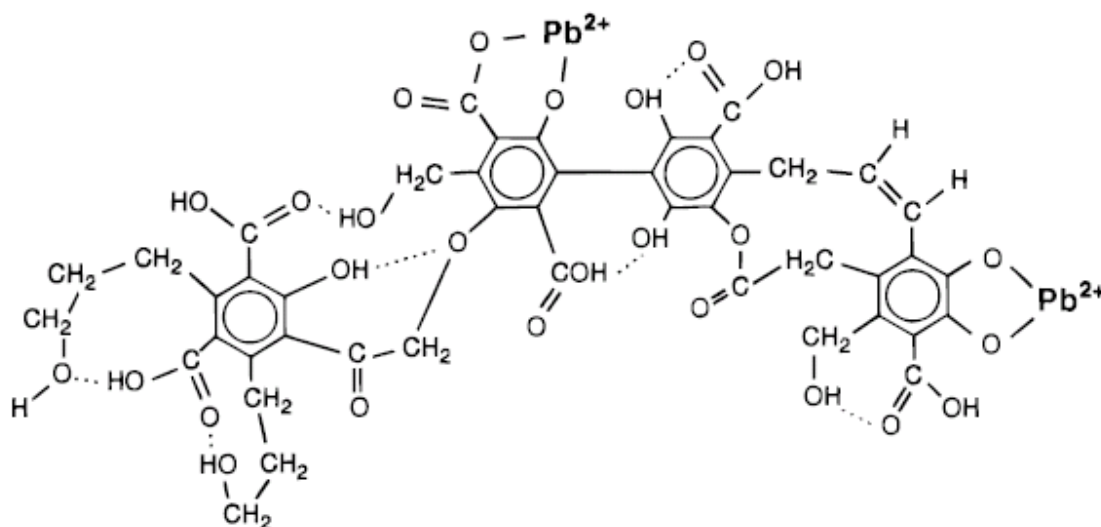
<sup>96</sup> T. M. Machmudov, S. Abudullaev, K. S. Adhmedov, Dokl. Nauk., USSR 27 (197.) 34.

Wasudeo b. et al. ont synthétisé une résine chélatante dérivée de la résine phénolique qui a des propriétés d'échange ioniques pour les ions du plomb et du cadmium. Il a fait réagi l'acide salicylique et la mélamine avec le formaldéhyde en milieu acide.<sup>97</sup>



**Figure II.8 :** Structure de la résine acide salicylique-melamine-formaldehyde

A. Manceau et al. ont étudié les interactions entre le plomb et l'acide salicylique et d'autres molécules possédant des groupement carboxyliques ; il a proposé des structures pour les complexes formés<sup>98</sup> (figure II.9 )



**Figure II.9 :** Exemple de Complexation du plomb par une substance humique (Morel, 1983)<sup>99</sup>

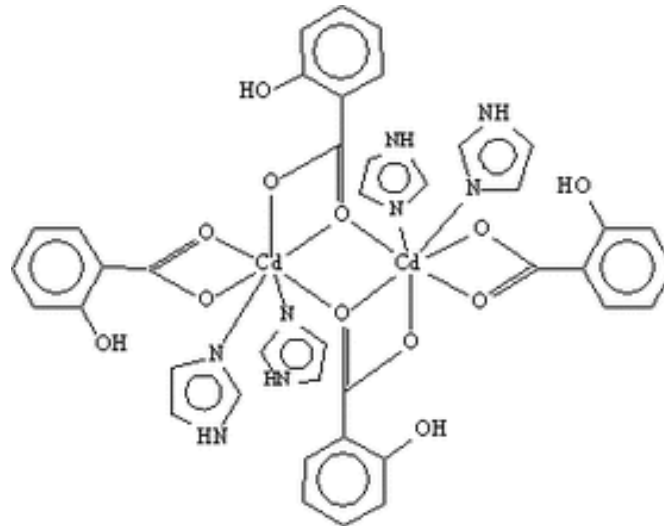
L. H. Huo et al. ont étudié la complexation du cadmium par l'acide salicylique en présence de l'imidazole. Ils ont constaté que l'acide salicylique fonctionne comme

<sup>97</sup> Wasudeo B., Gurnule M.D., Juneja, L.J., Palimal Ion exchange properties of salicylic acid-melamine formaldehyde terpolymer resin *Reactive and functional polymers* 50 (2002) 92-100

<sup>98</sup> Manceau A., Boisset M. C., Sarret G., Hazemann J. L., MENCH M., Cambier P., Direct Determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *Environ. Technol.* 1996, 30, 1540-1552.

<sup>99</sup> Morel, F. M. M. *Principles of Aquatic Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, 1983.

ligand monodente ou comme ligand multidenté, avec des modes de coordination obligatoirement souples. Comme il est illustré dans la figure II.10, la structure de  $\text{Cd}(\text{Hsal})_2(\text{il})_2$  peut être décrite comme un complexe contenant les dimères asymétriquement traversiers<sup>100</sup>.



**Figure II.10 :** Structure du complexe Bis( $\mu$ - salicylato- $\kappa^3$  O O' : O')bis[(imidazole- $\kappa$  N  $\kappa^2$  O O') cadmium(II) ]

## II-C) Dégradation des résines phénoliques :

Les résines phénol-formaldéhyde sont connues autant que matériaux polymères fortement résistants à la température montrant un taux élevé de carbonisation par pyrolyse<sup>8</sup>.

Pour des applications aérospatiales, les réseaux phénoliques sont d'un grand intérêt parce qu'ils sont modérément ignifuges, génération d'une faible fumée, et possèdent des températures d'auto-allumage (self-ignition) au dessus de 480°C<sup>101</sup>. De telles propriétés rendent les réseaux phénoliques idéaux pour l'usage à l'intérieur des avions. Les efforts d'augmenter la résistance au feu des résines phénoliques ont mené à beaucoup de recherche sur les facteurs contribuant à ces propriétés, c.-à-d. les mécanismes de dégradation phénolique.

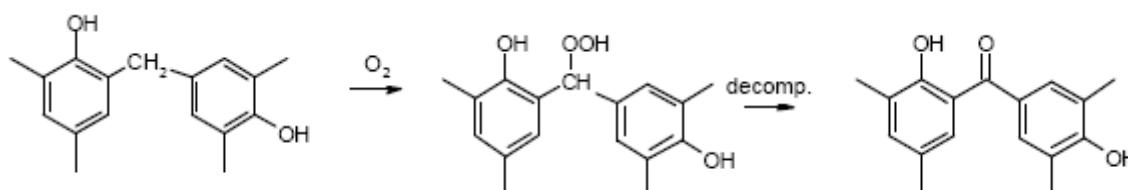
<sup>100</sup> L.-h. Huo, S. Gao, C.-s. Gu, Z.-z. Lu, H. Zhao et J.-g. Zhao. *Acta Cryst.* (2004). **60**, 596-598

<sup>101</sup> Sunshine, N. Chapter 4: Flame retardancy of Phenolic Resins and Urea- and Melamine-Formaldehyde Resins. In *Flame retardancy of Phenolic materials*. Kuryla, W, Papa, J, Eds. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1973. Vol. 2.

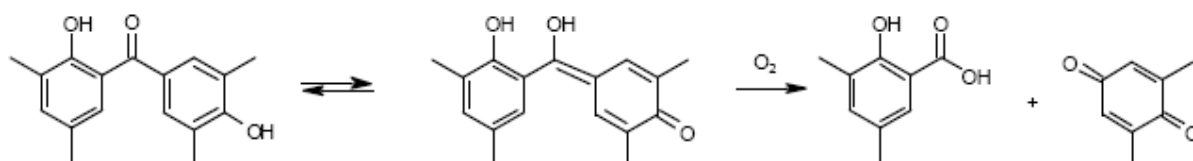
Les études de dégradation phénolique ont indiqué que les ponts méthylène et les groupes hydroxyles phénoliques sont fortement sensibles sous des conditions thermiques et thermo-oxydantes<sup>8</sup>. Cependant, la production de polymère carbonisé, formé de la dégradation des résines phénoliques, diminue le taux de diffusion du feu.

Jackson et Conley<sup>102</sup> ont étudié à haute température (supérieure à 200°C) la dégradation oxydante des composés phénoliques en utilisant la spectroscopie infrarouge. La majorité des produits volatils de l'oxydation prolongée de la résine étaient le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Cependant, l'eau, le paraformaldéhyde, le méthane, et les produits aromatiques ont été également produits. L'eau et le paraformaldéhyde étaient les produits principaux jusqu'à la température 400°C, qui suggère une réaction de durcissement à hautes températures. Ces produits ont pu être le résultat de la perte de groupes méthylol comme le représente la figure II.12 :

### Oxydation primaire



### Oxydation secondaire

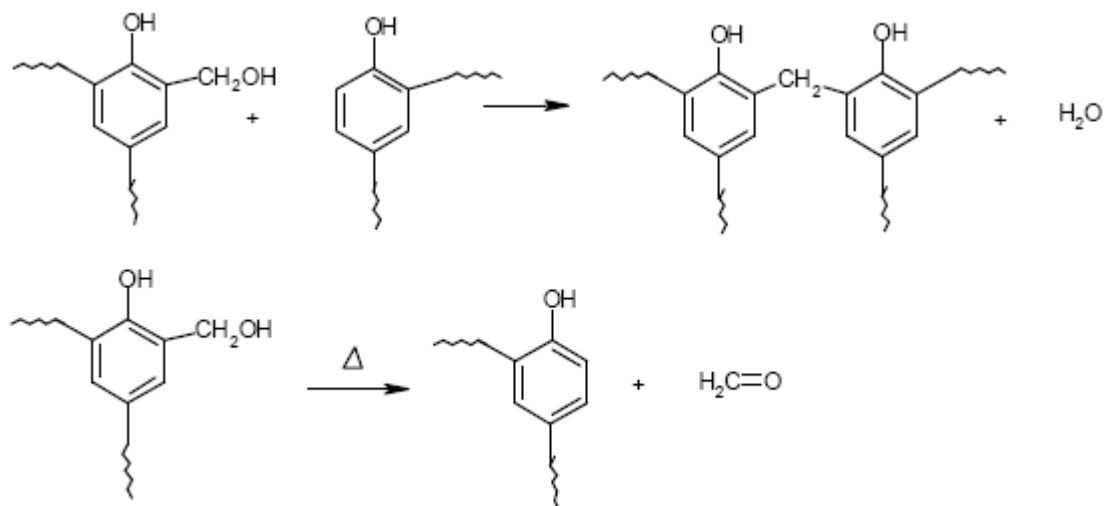


**Figure II.11** : Dégradation oxydante des composés phénoliques à basse température<sup>103</sup>.

<sup>102</sup> W. M. Jackson and R. T. Conley, "High Temperature Oxidative Degradation of Phenol-Formaldehyde Polycondensates," *Journal of Applied Polymer Science*, **8**, 2163-2193, 1964.

<sup>103</sup> R. T. Conley and J. F. Bieron, "A Study of the Oxidative Degradation of Phenol-Formaldehyde Polycondensates Using Infrared Spectroscopy" *Journal of Applied Polymer Science*, **7**, 103-117, (1963).





**Figure II.12 :** Réactions à haute température qui peuvent avoir comme conséquence la perte des groupes méthylol<sup>31</sup>.

# **Chapitre III :** ***Méthodes d'analyse***

### **III) Caractérisation des résines phénoliques :**

#### **III-A) Méthodes spectroscopiques :**

##### **III-A-1) Spectroscopie infrarouge (IR) :**

La spectroscopie IR a apporté une contribution importante dans le domaine des sciences des macromolécules pour les raisons suivantes :

- Des informations importantes ont été obtenues sur la nature, la réactivité et les arrangements structuraux des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques.

- La présence de constituants tels que les protéines et les hydrates de carbone a pu être mise en évidence.

- La présence ou l'absence d'impuretés inorganiques (ions métalliques, argiles) dans les fractions humiques isolées sont détectables par cette technique.

- La spectroscopie ir est adaptée aux analyses quantitatives.

En parallèle à ces études structurales, la spectroscopie IR est aussi très employée dans l'étude d'interaction entre matière organique et métaux<sup>104</sup>.

##### ***III-A-1-1) Principe :***

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

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  ( domaine du moyen infrarouge ) ; 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. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondent 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.

---

<sup>104</sup> **Gossart P.**, Thèse de doctorat, Université de Lille (2001).

### **III-A-1-2) THEORIE 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.

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

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  $\nu$  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 celles des radiations, sont comprises entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

### **III-A-1-3) Les modes de vibration :**

Des molécules linéaires et non linéaires formées de N atomes possèdent respectivement  $3N-5$  et  $3N-6$  fréquences de vibration dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et assymétriques) et les vibrations de déformations angulaires<sup>105</sup>.

Les spectres infrarouges de substances humiques (des polymères beaucoup plus complexes) et de leurs dérivés organiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires<sup>106,107,108</sup>.

La spectroscopie IR va permettre d'apporter des informations sur les fonctions carboxyliques et phénoliques, principaux groupements impliqués lors d'interaction avec les métaux. Le spectre infrarouge constitue une investigation au niveau moléculaire<sup>1</sup>.

### **III-A-2) Spectroscopie RMN :**

Depuis la découverte du phénomène de la résonance magnétique nucléaire, cette technique est considérée comme une des méthodes les plus puissantes pour l'élucidation de la structure de la matière organique<sup>109</sup>.

La spectroscopie RMN peut être utilisée pour obtenir plusieurs détails microstructuraux et est particulièrement importante pour déterminer la nature et le degré de substitution sur différents carbones cycliques dans les résines phénoliques<sup>110</sup>.

Cette technique est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

Les deux principaux noyaux étudiés sont l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) et le carbone ( $^{13}\text{C}$ ). A l'heure actuelle, la RMN  $^{13}\text{C}$  est la plus utilisée.

---

<sup>105</sup> Francis Rouessac., « Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5<sup>e</sup> édition Dunod, Paris (2000), p165-191.

<sup>106</sup> Stevenson F. J. et Butler J. H. A., Organic chemistry, Springer-Verlag, New York (1969) pp 534-557.

<sup>107</sup> Schnitzer M., Soil Biochemistry, Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1971) pp 60-95.

<sup>108</sup> Stevenson F. J. and Goh K. M., Soil Science, 113 (1972) pp 34-47.

<sup>109</sup> Maciel, G.E. 1984. Science, 226, 282-288.

<sup>110</sup> Roy, D.; Basu, P.; Raghunathan, P.; Eswaran, S. *Polym Intl* 2003, 52, 757-767.

### **III-A-2-1) Principe :**

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

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  $\Delta E$  entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur.

La transition du niveau inférieur au niveau supérieur peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  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.

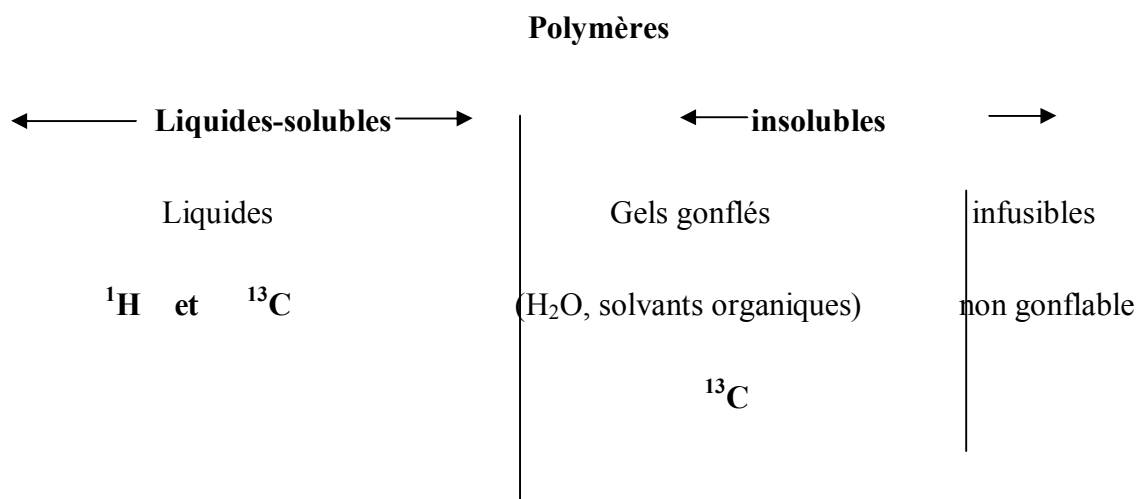
### ***III-A-2-2) Méthode d'interprétation d'un spectre :***

- le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondante permettent 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  $(10^6 \cdot \Delta\nu / \nu_0)$ . A cette valeur de  $\delta$  on doit ajouter la valeur du déplacement chimique où apparaît ce pic pour obtenir le déplacement chimique réel<sup>111</sup>.

### ***III-A-2-3) Spectroscopie RMN des polymères :***

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



Cette technique permet de donner :

- Une bonne connaissance de la microstructure (tacticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structurale, 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

<sup>111</sup> **Francis Rouessac**, « Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5<sup>e</sup> édition Dunod, Paris (2000), p258-293

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<sup>112</sup>. Concernant la RMN <sup>13</sup>C, l'étude peut être effectuée en solide ou en liquide mais il s'avère que la RMN à l'état liquide donne une meilleure résolution<sup>113</sup>.

La résonance magnétique nucléaire du carbone s'avère être une méthode d'analyse très intéressante car elle permet d'obtenir des résultats précis sur les différents types de carbones présents dans un substrat<sup>114</sup>. En effet, le spectre du carbone peut être découpé en plusieurs régions et les surfaces donnent des indications sur les proportions de carbones aromatiques, aliphatiques...

La RMN <sup>13</sup>C offre une possibilité importante pour la caractérisation des composants de la matière organique, notamment pour les acides humiques et fulviques. Cette technique permet de distinguer les principales classes et les principaux groupements fonctionnels de la matière organique. Les spectres RMN <sup>13</sup>C des substances humiques comportent un ensemble de bandes larges qui proviennent de la nature complexe et hétérogène de celles-ci. Néanmoins, ce type de spectre permet l'obtention d'un inventaire des différents types d'environnement du carbone.

En ce qui concerne la RMN<sup>1</sup>H, les spectres donnent généralement une résolution assez faible et cette approche a donné lieu à un certain nombre de critiques<sup>115</sup>.

### **III-A-3) Spectroscopie UV-VIS :**

#### ***III-A-3-1) principe :***

La spectroscopie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert).

---

<sup>112</sup> N.Ouis mémoire de Magister, Université d'Oran (2001)

<sup>113</sup> Schnitzer M. et Preston C. M., Soil Science Society of America Journal, 50 (1986) pp 326-350.

<sup>114</sup> Martin et al., 1998 ; Preston et al., 1998

<sup>115</sup> Wershaw R. L., Humic substances in soil, sediment and water, John Wiley, New York (1985) pp 561-582.



L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre d'absorption, désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales.

Elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration dans ce domaine, par application de la loi de Beer et Lambert, constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum(s) d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique<sup>116</sup>.

### ***III-A-3-2) Spectre électronique :***

Les transitions observées ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non-liants  $n$  des atomes tels H, C, O, N.

#### ***Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :***

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  dans une OM anti-liante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie.

#### ***Transition $n \rightarrow \sigma^*$ :***

Le saut d'un électron d'un doublet  $n$  des atomes O, N, S, Cl. dans une OM  $\sigma^*$  conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

#### ***Transition $n \rightarrow \pi^*$ :***

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante  $n$  à une OM anti-liante  $\pi^*$ . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus

---

<sup>116</sup> Francis Rouessac, « Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5<sup>e</sup> édition Dunod, Paris (2000), p 133-151.

connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm.

***Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  :***

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm.

**III-B) Analyse enthalpique différentielle (DSC) :**

On conçoit que le cas des polymères totalement cristallins soit rare. On observe cependant des polymères semi-cristallins caractérisés par une organisation partielle, juxtaposition de zones cristallines (cristallites), ou les chaînes se replient sur elles-mêmes pour donner naissance à des cristaux dont les formes géométriques extérieures peuvent refléter l'arrangement cristallin, et de zones amorphes où les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées et disposées en désordre. Les polymères semi-cristallins et surtout les polymères amorphes présentent la transition vitreuse  $T_g$  (transition de la phase amorphe correspondant au passage de l'état solide vitreux à basse température à l'état solide non rigide ou caoutchouteux 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 au niveau de la recherche que du contrôle de fabrication, font de ces techniques un outil de première importance pour l'étude des propriétés techniques des polymères. Ceci n'est possible qu'après un étalonnage rigoureux de l'appareil par l'indium (par exemple)<sup>117</sup>.

---

<sup>117</sup> G. Odian., La polymérisation : principes et applications. 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc. (1994).

### **III-B-1) Applications de la DSC :**

La DSC est la plus largement répandue de toutes les techniques thermo-analytiques. Elle est employée principalement pour la caractérisation des polymères et des matériaux organiques, mais aussi pour les métaux, les céramiques, et les matériaux composites<sup>118</sup>. Elle nous donne<sup>119</sup> :

- la chaleur spécifique
- les températures de fusion
- la stabilité thermique
- les températures de cristallisation
- les changements de phase
- les transitions vitreuses.

### **III-C) Viscosimétrie :**

La viscosimétrie est la méthode la plus répandue. Elle fut proposée par Staudinger et Heue en 1930. C'est une technique nécessitant l'emploi d'un appareillage peu onéreux. Néanmoins, la viscosimétrie permet d'obtenir des informations quantitatives sur la géométrie des macromolécules, ainsi que sur les interactions entre un polymère et un solvant. Dans le cas des polymères ramifiés, elle permet de caractériser le taux de réticulation<sup>120</sup>.

C'est 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  $C$ <sup>121</sup>. Une solution de concentration  $C$  dans un solvant de viscosité  $\eta_0$  est caractérisée par sa viscosité intrinsèque  $[\eta_{intr}]$  déduite de la viscosité réduite  $\eta_{red}$ , par extrapolation à concentration nulle, selon la relation suivante.

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

---

<sup>118</sup> Applications of Differential Scanning Calorimetry ; Impact Analytical Revised 03/02

<sup>119</sup> Differential Scanning Calorimetry (DSC) ; Bavarian Center for Applied Energy Research ; ZAE BAYERN

<sup>120</sup> **Zekkari Meriem**; Mémoire de Magister. Université d'Oran Es-Senia, 2004

<sup>121</sup> **G. Champetier et L. Monnerie**, "Introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, Paris, 1969.

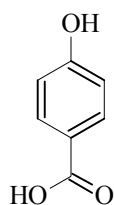
**Chapitre IV :**  
***Synthèse***  
***et caractérisation***

Ce chapitre est consacré à la synthèse de la résine p-Aminophénol-Formaldéhyde (pAPF) et des résines d'acide p-HydroxyBenzoïque-Formaldéhyde (pHBF) et p-HydroxyBenzoïque-Phénol-Formaldéhyde (pHBPF) ainsi que leur caractérisation chimique.

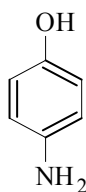
Les résines échangeuses d'ions sont principalement préparées par deux méthodes :

- Incorporation du groupement fonctionnel dans la matrice de polymère.
- polycondensation du monomère porteur du groupement fonctionnel<sup>122</sup>.

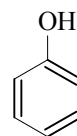
Les monomères utilisés pour cette synthèse sont :



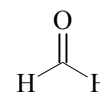
Acide p-hydroxybenzoïque



p-aminophénol



Phénol



Formaldéhyde

Les résines sont préparées par polycondensation du monomère avec le formaldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau.

#### IV-A) Synthèse des résines :

##### IV-A-1) Matières premières :

Acide p-hydroxybenzoïque (AVOCADO), phénol, p-aminophénol (Laboratory(BDH) reagent), formaldéhyde Prolabo (36%), acide oxalique, ammoniacque 34%.

**Acide p-hydroxybenzoïque** : Sous forme de poudre blanche cristalline de point de fusion 215-217°C.

**Phénol** : 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 employé est sous forme d'un mélange de 90% de phénol et de 10% d'ortho-crésol ou dans le rapport 80/20.<sup>123</sup>

**p-aminophénol** : Sous forme de cristaux rougeâtres foncés de point de fusion 190°C.

---

<sup>122</sup> The Polymeric Materials Encyclopedia ©1996 CRC Press, Inc

<sup>123</sup> D.C. Miles, J. H. Briston ; Technologie des polymères ; Dunod, Paris 1968 p 40-41

**Formaldéhyde** : C'est un gaz qui, lorsqu'on le réfrigère, se condense pour devenir un liquide bouillant à  $-19^{\circ}\text{C}$ .<sup>2</sup> Les vapeurs d'eau et le formaldéhyde se condensent pour donner du formol. Pour la fabrication des résines, nous avons employé des solutions contenant 36 % en poids de formaldéhyde mais également de l'acide formique et le méthanol.

Les produits précédemment cités sont utilisés sans aucune purification préalable.

#### **IV-A-2) Synthèse de la résine acide p-HydroxyBenzoïque-Formaldéhyde (pHBF)**

##### ***Mode opératoire***

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule de coulée et d'un thermocouple, l'acide p-hydroxybenzoïque (6,9g, 0,05mole) est mis en réaction avec (12,5g, 0,15mole) de formaldéhyde 10ml d'eau distillée, en présence de 3,5g de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à  $(90 \pm 1)^{\circ}\text{C}$  pendant 3h sous agitation ; au cours du temps la solution devient limpide.

On laisse le mélange refroidir, on aura deux phases : une phase organique visqueuse au fond du ballon et l'autre aqueuse transparente.

La phase organique est alors lavée plusieurs fois à l'eau distillée froide afin d'éliminer le reste du formaldéhyde qui n'a pas réagi. Ensuite, on la traite à l'eau chaude puis au méthanol chaud pour éliminer les traces de l'acide p-hydroxybenzoïque restant.

Le produit résultant est séché à l'air libre, broyé et tamisé.

##### ***Autre méthode de purification***

Le produit est mis en solution dans le DMSO à une concentration optimale (10mg dans 2ml). Le produit en solution est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter sur le précipitant (eau) jusqu'à apparition d'un solide. On récupère le précipité par décantation. Le cycle dissolution-précipitation est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère pur (poudre jaune claire).

### **IV-A-3) Synthèse de la résine acide p-HydroxyBenzoïque-Phénol-Formaldéhyde (pHBPF)**

#### ***Mode opératoire***

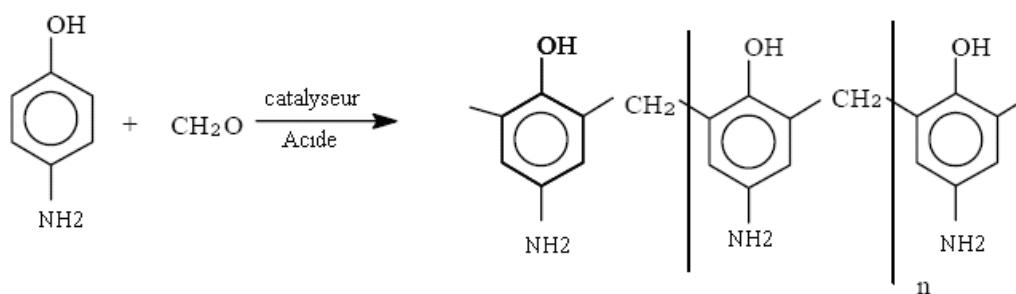
La résine « acide p-hydroxybenzoïque-phénol-formaldéhyde » est préparée est préparée par condensation de l'acide p-hydroxybenzoïque et le phénol avec le formaldéhyde dont le rapport molaire est de 1 : 1 : 3. 6,9g d'acide p-hydroxybenzoïque (0,05mole), 4,7g de phénol (0,05mole), 12,5g de formaldéhyde (0.15 mole) et 10ml d'eau distillée en présence de 3,5g de NH<sub>4</sub>OH à (90±1)°C pendant 2h30 sous agitation jusqu'à séparation des deux phases ; l'une dense au fond du ballon (résine PHBPF), l'autre aqueuse. Le produit récupéré est alors lavé de la même manière que le produit PHBF. Ensuite il est séché à l'air libre, broyé, et tamisé. Le cycle dissolution-précipitation est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un polymère pur (poudre beige claire).

Le précipité blanc obtenu par dosage de la solution aqueuse transparente par l'acide chlorhydrique concentré, est lavé avec l'eau froide ensuite il est recristallisé dans de l'eau chaude ; on obtient des cristaux blancs de masse 0.245g avec un point de fusion 210°C ; il s'agit de l'acide p-hydroxybenzoïque qui n'a pas réagit et qui a été caractérisé par IR (Annexe2). Le rendement de l'acide p-hydroxybenzoïque réagit par rapport à la masse initiale est de 96.44%.

### **IV-A-4) Synthèse de la résine p-Aminophénol-Formaldéhyde (pAPF) :**

#### ***Mode opératoire***

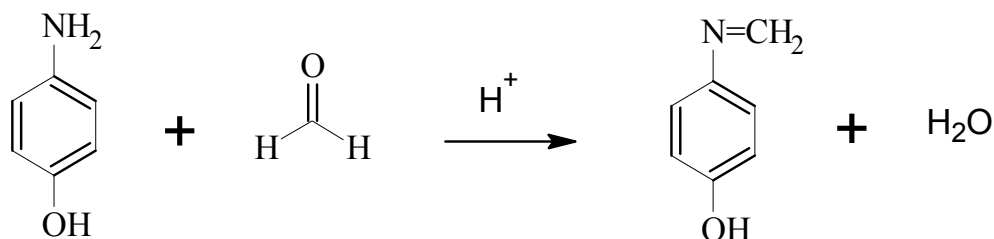
Le p-aminophénol (3,27g, 0,03 mole) est solubilisé dans 30 ml d'éthanol chaud, on ajoute (5g, 0,06 mole) de formaldéhyde et une quantité catalytique de l'acide oxalique à T = (65±1)°C pendant 1h 30 sous agitation . La solution rouge-brune obtenue est de pH acide. En ajoutant de l'eau goutte à goutte, il se forme un précipité. Par décantation, on obtient une poudre brune.



**Figure IV.1 :** voie de synthèse de la résine p-Aminophénol-Formaldéhyde

### ***Purification :***

La poudre est lavée plusieurs fois à l'eau distillée froide afin d'éliminer le reste du formaldéhyde qui n'a pas réagi. Puis on la traite à l'éthanol à chaud pour éliminer le reste du p-aminophénol et les imines formés.



## **IV-B) Caractérisation :**

### **IV-B-1) Matériels utilisés :**

#### ***RMN***

Pour chaque produit, nous avons enregistré des spectres en RMN du proton et du carbone 13, sur un spectromètre « Brucker 300MHz » au laboratoire de chimie des polymères à l'université ES-Sénia d'Oran. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm.

#### ***IR***

Les spectres des résines ont été réalisés sur un appareil FTIR MATTAN GN62 (IR liquide dans le DMSO) au laboratoire de chimie des polymères à l'université ES-Sénia d'Oran. Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .



## Viscosimétrie

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées, au laboratoire de chimie et environnement LCE de l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un viscosimètre à tube capillaire type « Ubbelohde » de diamètre (1,5mm) à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . La viscosité absolue est très sensible au changement de la température.

## DSC

Les thermogrammes de DSC des résines ont été obtenus par un appareil du type SETARAM DSC131 au laboratoire de Génie physique à l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

## *pH-métrie :*

Les mesures pH-métriques ont été obtenues par l'appareil Inolab Multi Level1 WTW. (Laboratoire de chimie et environnement LCE de l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret).

## IV-B-2) Caractérisation de la résine acide p-HydroxyBenzoïque-Formaldéhyde (pHBF) :

### *IV-B-2-1) Par spectroscopie IR*

Les principales bandes d'absorptions caractéristiques de la résine pHBF et leurs attributions sont représentées dans le tableau IV.1 :

Déplacement	Bande d'absorption
3250-3600	bande large OH
2925.79	$\nu$ C-H aliphatique
1687.41	$\nu$ C=O
1610.28	$\nu$ C=C du cycle aromatique
1445.39 et 778.62	$\delta$ C-H aromatique
1382.71	$\delta$ OH phénolic
1280.6	$\delta$ C-O

**Tableau IV.1:** Assignements des bandes IR du pHBF.

La position de la bande d'absorption vers  $1687\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation du groupement C=O indique que ce groupement est conjugué avec une double liaison (cycle aromatique).

La bande large entre  $3250$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction OH, elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

$\nu$  C-H à  $2925$  indique la présence du groupement  $-\text{CH}_2-$  (pont méthylène).

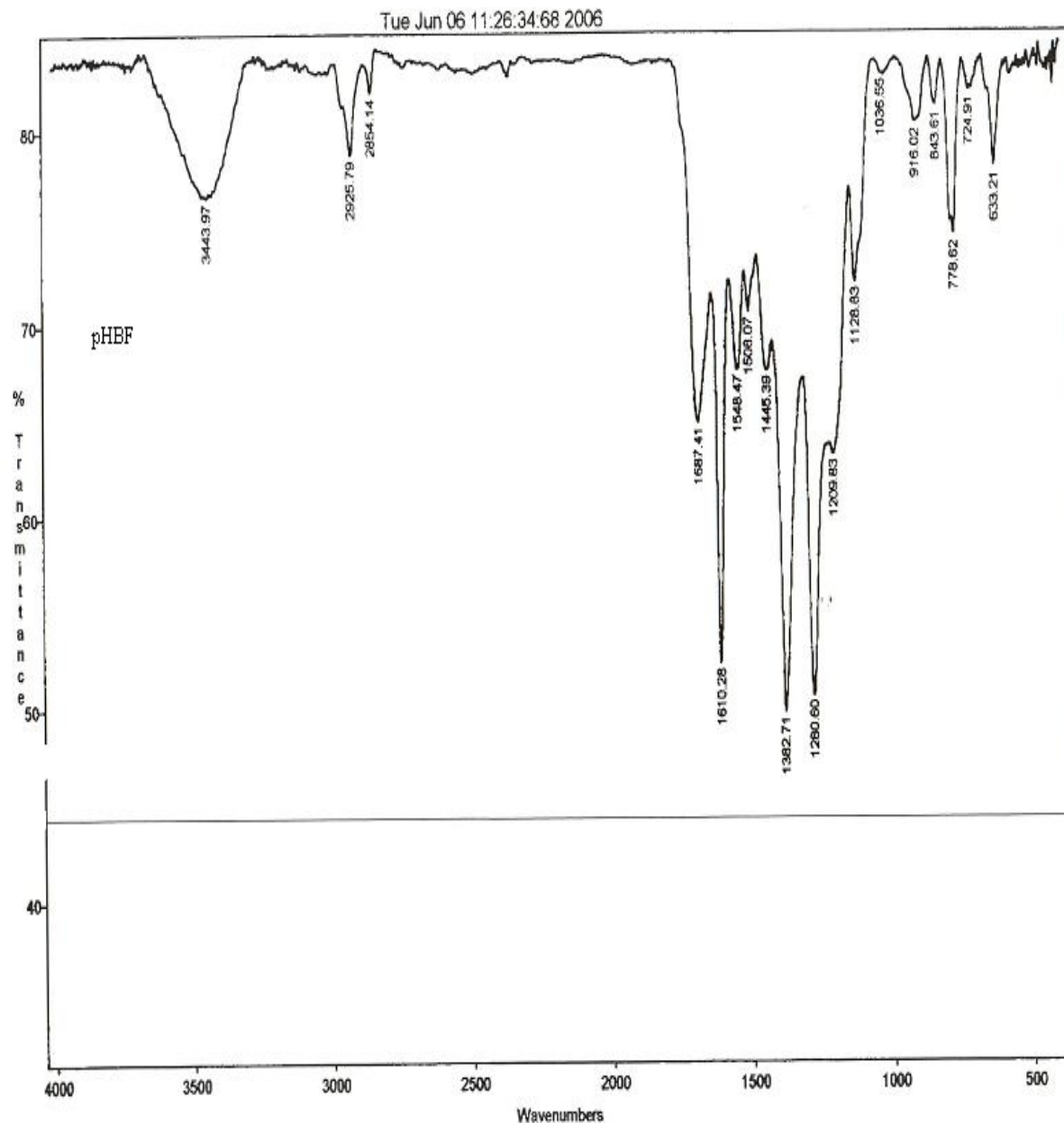
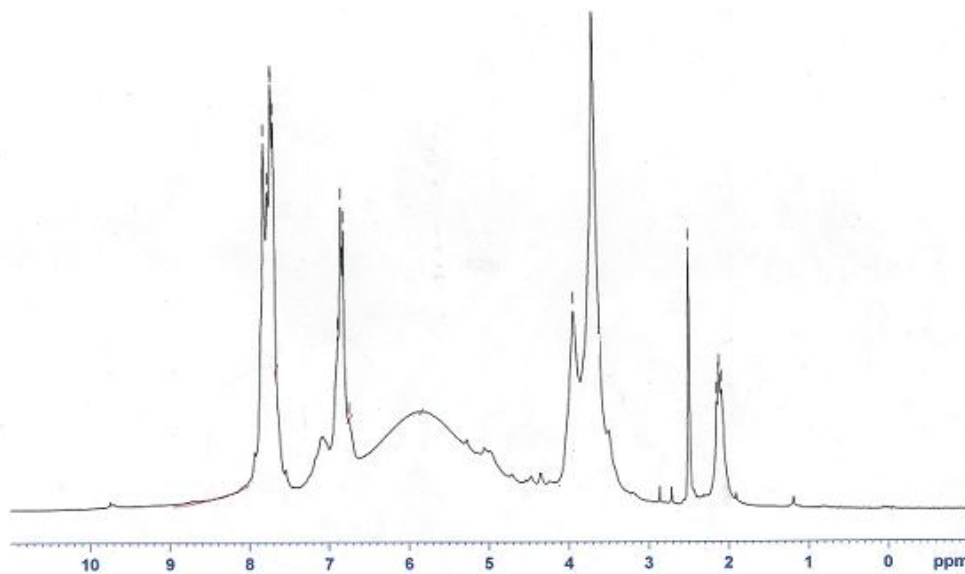


Figure IV.2 : Spectre IR du pHBF.

**IV-B-2-2) Par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H**



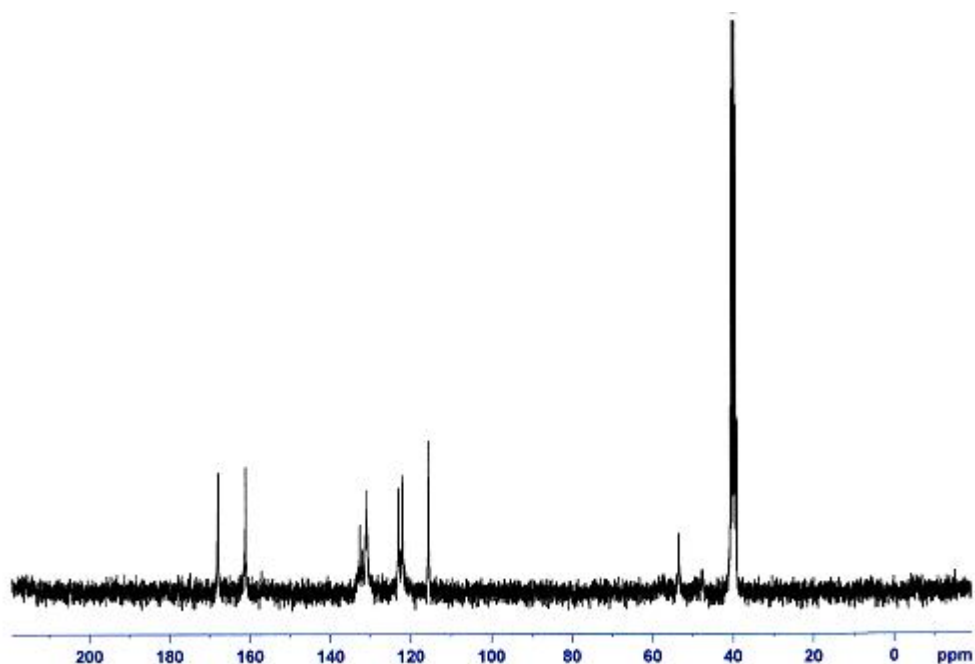
**Figure IV.3 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H de la résine pHBF

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attributions
	3,6 3,9 6,7-7,8	Pont méthylène (-CH <sub>2</sub> -) -OH phénolique Protons aromatiques

**Tableau IV.2 :** Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine pHBF en solution dans le DMSO deutéré :

Le spectre RMN du polymère pHBF (figure IV.4) confirme l'existence du pont méthylène  $\delta = 3,6$ ppm.

### IV-B-2-3) Par spectroscopie RMN<sup>13</sup>C



**Figure IV.4 :** Spectre RMN <sup>13</sup>C de la résine pHBF

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.3 :

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attributions
	40 53 117-123 130-132 161 167	DMSO (-CH <sub>2</sub> -) C aromatiques C lié au -COOH C lié au -OH -COOH

**Tableau IV.3 :** Déplacements chimiques des différents carbones présents dans la résine pHBF en solution dans le DMSO deutéré.

### IV-B-2-4) Viscosité de la résine

#### 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 qui suit :

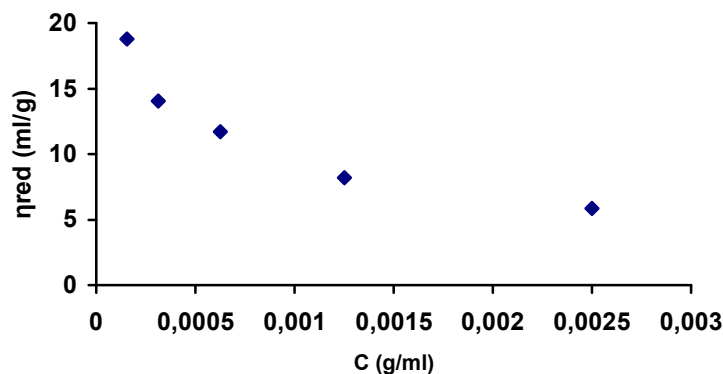
Introduire dans le tube capillaire environ 18ml de solvant pur (DMSO). Attendre l'équilibre thermique pendant environ 30mn, puis effectuer 4 à 5 déterminations du temps d'écoulement du solvant avec une reproductibilité de l'ordre du centième de seconde. Le tube, lavé et séché, est rempli avec 18ml de la solution mère. Effectuer ensuite la mesure comme pour le solvant, 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 : 0.050g de la résine dissoute dans 20ml de DMSO et à partir de cette solution on fait les dilutions souhaitées.

- **Détermination de la viscosité** : On note  $\eta_o$  la viscosité spécifique du solvant utilisé qui est de 6,82, ensuite on calcule la viscosité spécifique ( $\frac{\eta - \eta_o}{C}$ ) pour diverses concentrations du polymère et la viscosité réduite définie par  $\frac{\eta_{spe}}{C}$ .

Les résultats sont assemblés dans le tableau suivant :

$C_{\text{polymère}} \text{ (g/ml)}$	0.0025	0.00125	0.000625	0.000313	0.000156
$\eta_{spe}$	0.014663	0.010264	0.007331	0.004399	0.002933
$\eta_{red} \text{ (ml/g)}$	5.8652	8.2112	11.7296	14.05431	18.80128



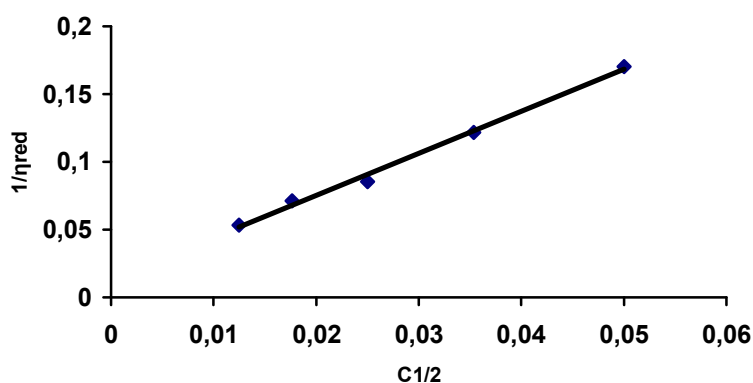
**Figure IV.5** : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère.

Pour avoir la viscosité intrinsèque du polymère, selon l'allure de la courbe précédente, et d'après FUOSS et STRAUSS<sup>124</sup>, 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 carrée de la concentration du polymère.

$C^{1/2}$	0.05	0.035355	0.025	0.017578	0.0125
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0,170497	0.121785	0.085254	0.071153	0.053188



**Figure IV.6 :** Variation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère pHBF.

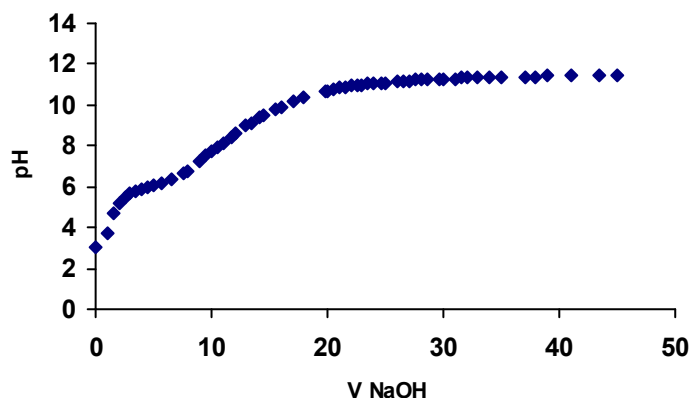
De la courbe de la figure IV.6, on peut tirer, par extrapolation à concentration nulle, la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine pHBF  $\eta_{intr} = 76.92$  (ml/g).

#### ***IV-B-2-5) Détermination du pKa de la résine pHBF :***

Le titrage s'effectue en utilisant 25mg d'échantillon dans un réacteur en verre, thermostaté ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) en présence de l'électrolyte  $\text{NaNO}_3$  (0.01N) avec une solution de soude (0.01N). Ce titrage permet de définir selon la méthode de Gran les différents types d'acidités<sup>125</sup>.

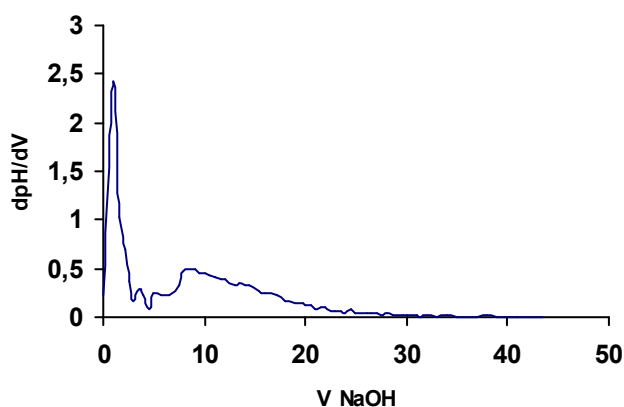
<sup>124</sup> G. Champetier et L. Monnerie, Introduction à la chimie macromoléculaire, Masson, Paris, 1969.

<sup>125</sup> Gran G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. Analyst 77, 661-671.



**Figure IV.7 :** Courbe de titrage acido-basique de la résine pHBF

La détermination des acidités (faibles et très faibles) est effectuée en utilisant les courbes dérivées  $dpH/dV$ .



**Figure IV.8 :** Variation de  $dpH/dV$  en fonction du volume de NaOH ajouté

Le titrage potentiométrique permet donc de suivre la dissociation progressive des sites acides et d'identifier deux types d'acidités :

-l'acidité faible liée à la dissociation des groupements carboxyliques  $pK_{a1} = 3,43$

-l'acidité très faible liée à la dissociation des groupes phénoliques  $pK_{a2} = 6$

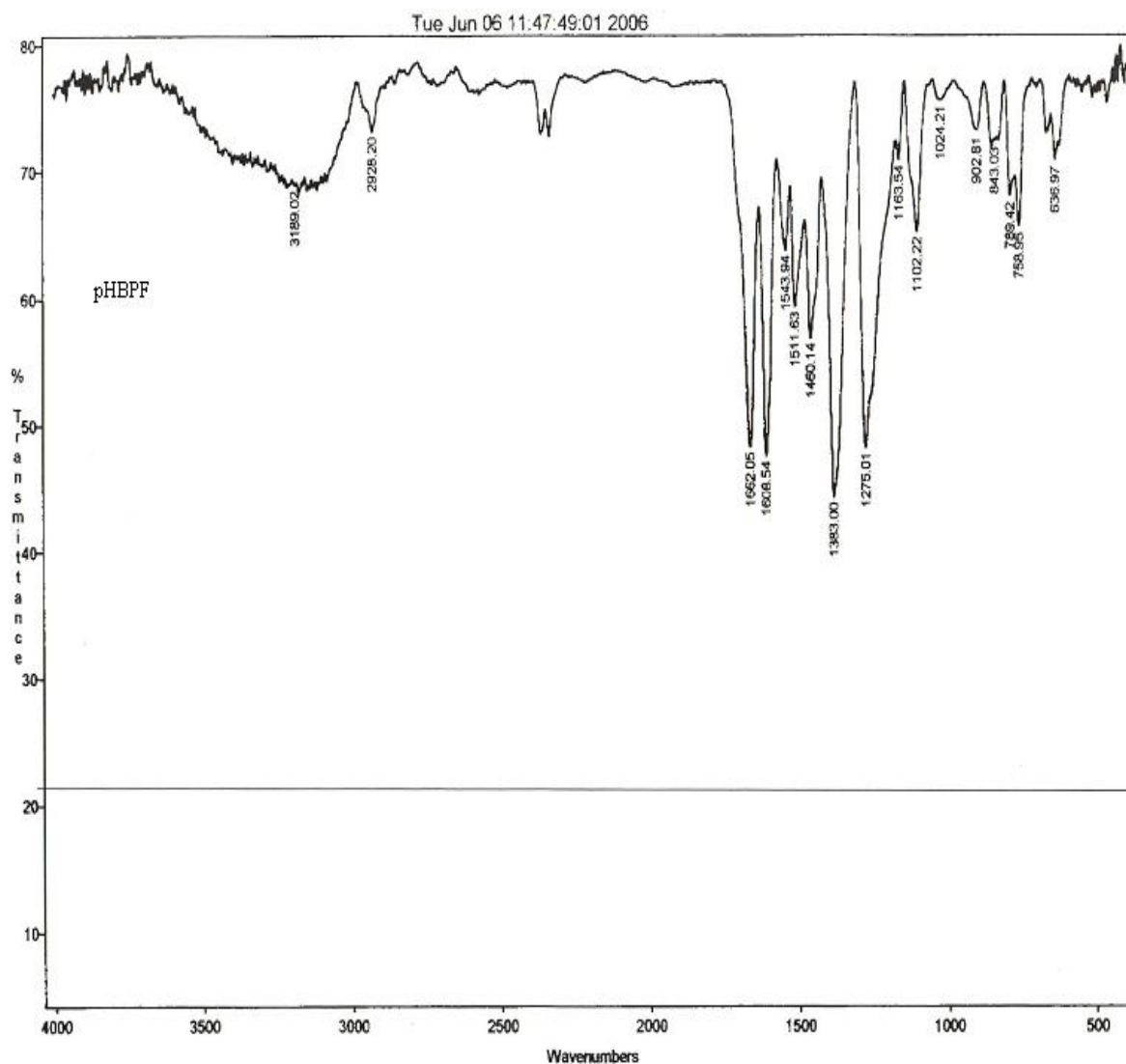
### **IV-B-3) Caractérisation de la résine acide p-HydroxyBenzoïque-Phénol-Formaldéhyde (pHBPF) :**

#### ***IV-B-3-1) Par spectroscopie IR***

Les principales bandes d'absorptions caractéristiques de la résine pHBPF et leurs attributions sont représentées dans le tableau IV.4 :

Déplacement	Bande d'absorption
3000-3600	bande large OH
2928.20	$\nu$ C-H aliphatique
1662.05	$\nu$ C=O
1608.54	$\nu$ C=C du cycle aromatique
1460.14 et 758.95	$\delta$ C-H aromatique
1383	$\delta$ OH phénolique
1275.01	$\delta$ C-O

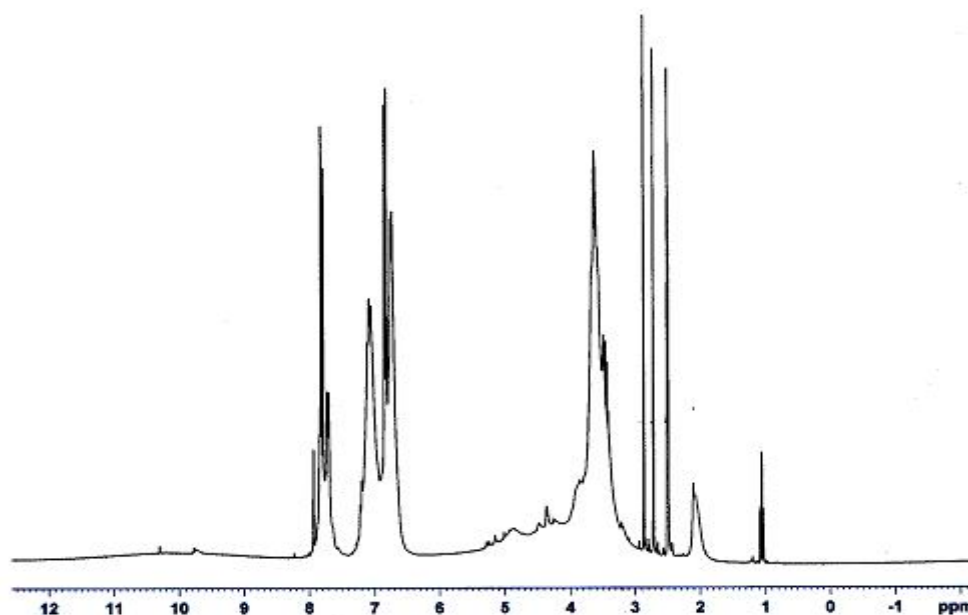
**Tableau IV.4 :** Assignement des bandes IR du pHBPF.



**Figure IV.9 :** Spectre IR du pHBPF.



**IV-B-3-2) Par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H**

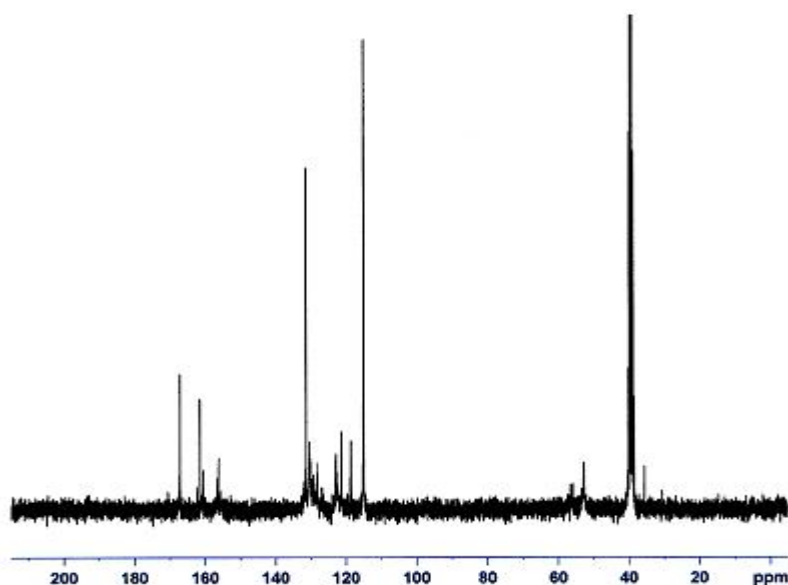


**Figure IV.10 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H de la résine pHBPF

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attributions
	3,6 2,7 et 2,9 6,5-7,9	Pont méthylène (-CH <sub>2</sub> -) 2 -OH phénolique Protons aromatiques

**Tableau IV.5 :** Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine pHBPF en solution dans le DMSO deutéré :

**IV-B-3-3) Par spectroscopie RMN <sup>13</sup>C**



**Figure IV.11 :** Spectre RMN <sup>13</sup>C de la résine pHBPF

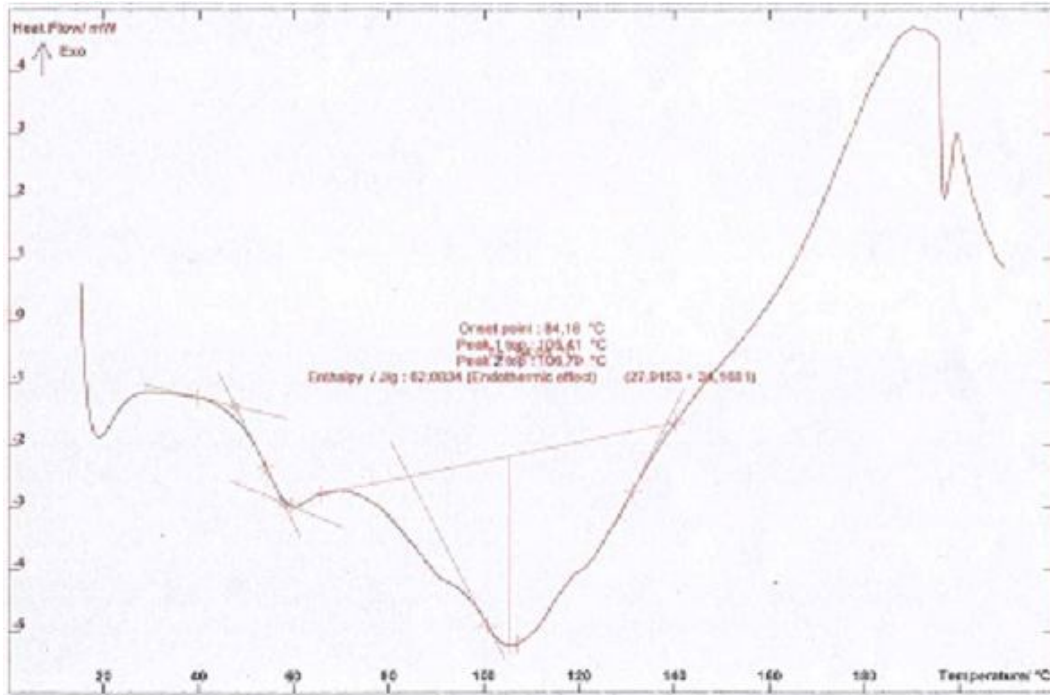
Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6 :

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attributions
	52,8 115-123 119 et 156 130-132 161 167	(-CH <sub>2</sub> -) C aromatiques C lié au -OH du phénol C lié au -COOH C lié au -OH -COOH

**Tableau IV.6 :** Déplacements chimiques des différents carbones présents dans la résine pHBPF en solution dans le DMSO deutéré.

**IV-B-3-4) Par DSC**

10,6mg de la résine pHBPF mise dans une capsule en aluminium est chauffée avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.



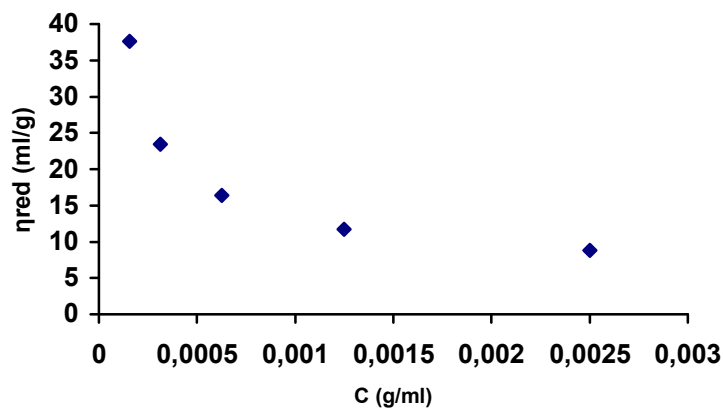
**Figure IV.12 :** Thermogramme DSC de la résine pHBPF

D'après le thermogramme, qui représente un pic endothermique, on tire les résultats suivants :

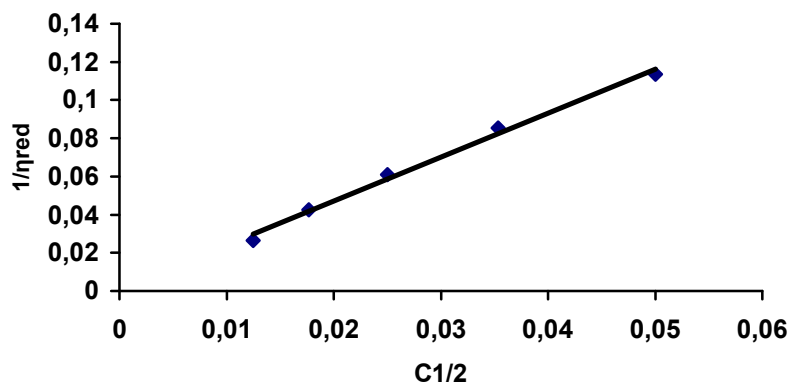
- 1- La température de la transition vitreuse est de 54,05°C
- 2- La température de fusion est de 105,41°C

#### ***IV-B-3-5) Viscosité de la résine pHBPF***

Ce polymère montre un comportement analogue à celui du polymère pHBF (figure IV.15).



**Figure IV.13 :** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

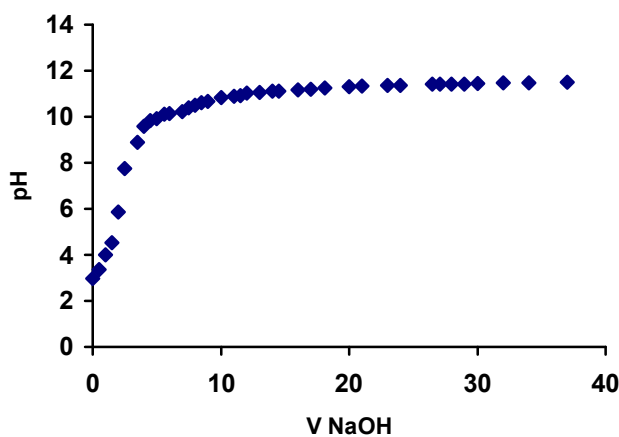


**Figure IV.14** : Représentation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère pHBPF.

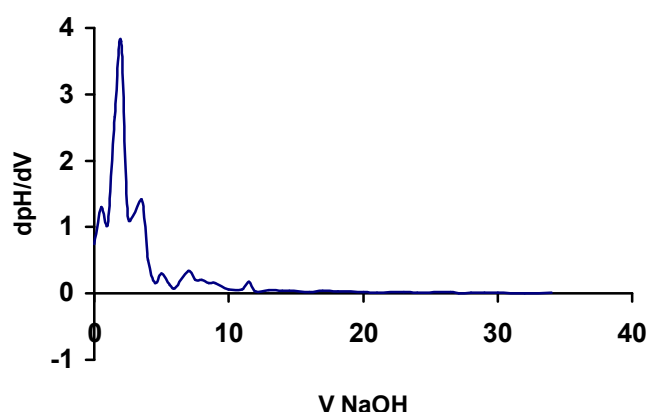
Après l'application de la relation de FUOSS et STRAUSS, la viscosité intrinsèque déterminée par extrapolation à concentration nulle (figure IV.14), est de 909.09ml/g.

#### ***IV-B-3-6) Détermination du pKa de la résine pHBPF***

On suit les mêmes étapes que pour la résine pHBF.



**Figure IV.15** : Courbe de titrage acido-basique de la résine pHBPF



**Figure IV.16 :** Variation de  $dpH/dv$  en fonction du volume de NaOH ajouté  
 $pK_a = 4$ .

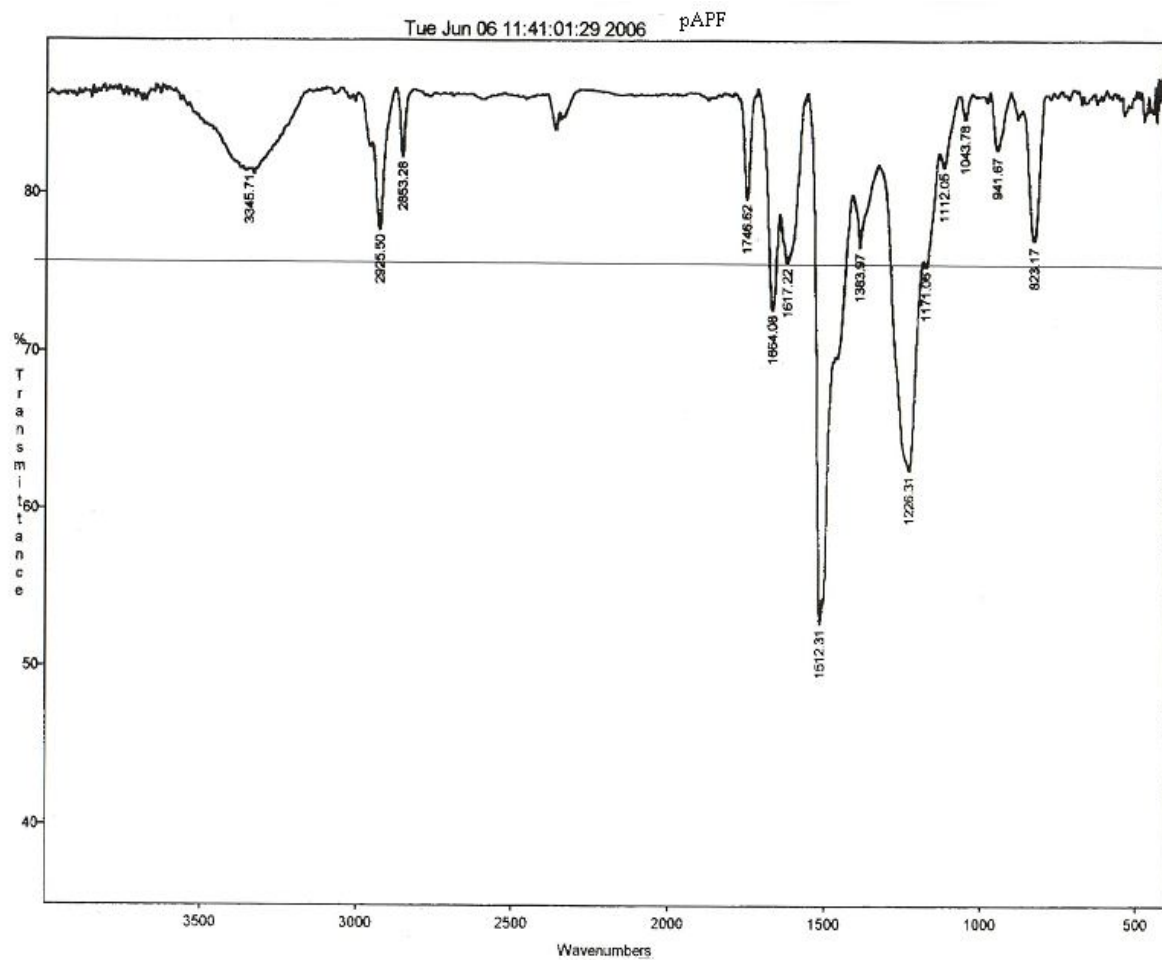
#### **IV-B-4) Caractérisation de la résine p-Aminophénol-Formaldéhyde (pAPF) :**

##### ***IV-B-4-1) Par spectroscopie IR***

Les principales bandes d'absorptions caractéristiques de la résine pAPF et leurs attributions sont récapitulées dans le tableau IV.7

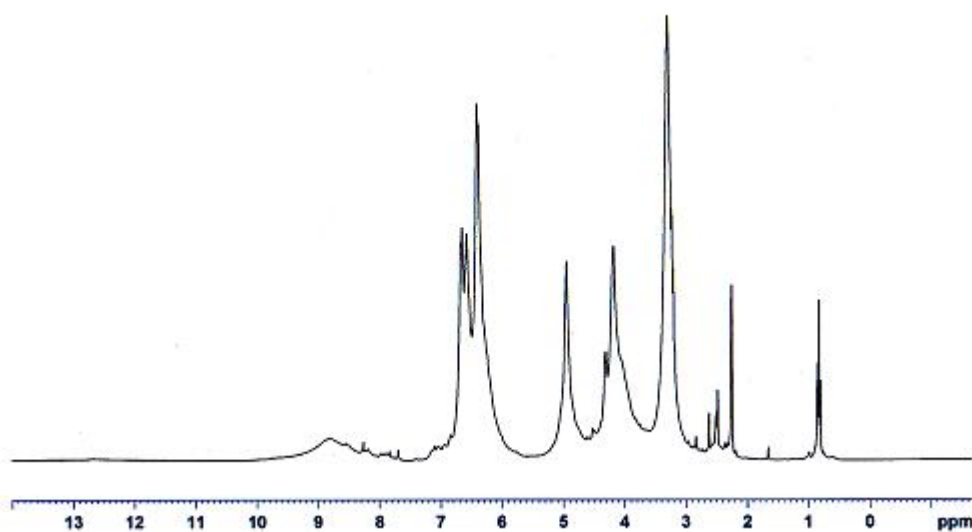
Déplacement	Bande d'absorption ( $cm^{-1}$ )
3200-3600	bande large OH et NH
2925.50	$\nu$ C-H aliphatique
1664.08	$\nu$ C=O
1617.22	$\nu$ C=C du cycle aromatique
1383.97	$\delta$ OH phénolic
1226.31	$\delta$ C-O
823	$\delta$ C-H aromatique

**Tableau IV.7 :** Attributions des bandes IR du pAPF.

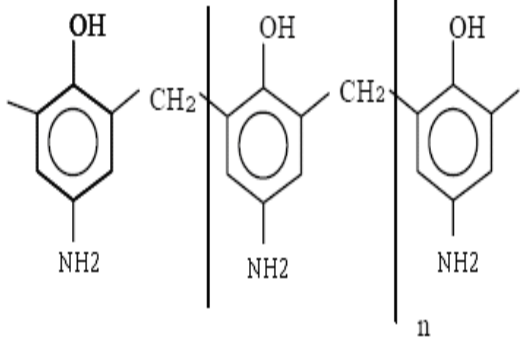


**Figure IV.17 :** Spectre IR du pAPF.

***IV-B-4-2) Par Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H :***

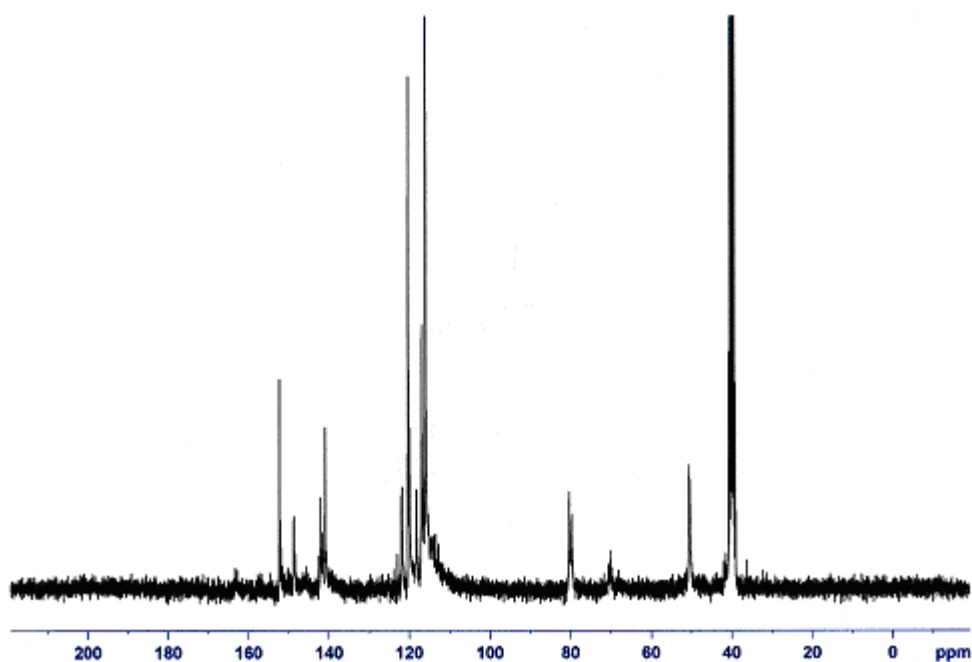


**Figure IV.18 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H de la résine pAPF

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	3,3(s) 4,2(s) 5,2 6,1 -7,0	Pont méthylène -NH <sub>2</sub> -OH Protons aromatiques

**Tableau IV.8 :** Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine pAPF en solution dans le DMSO deutéré :

**IV-B-4-3) Par spectroscopie RMN<sup>13</sup>C**



**Figure IV.19 :** Spectre RMN <sup>13</sup>C de la résine pAPF

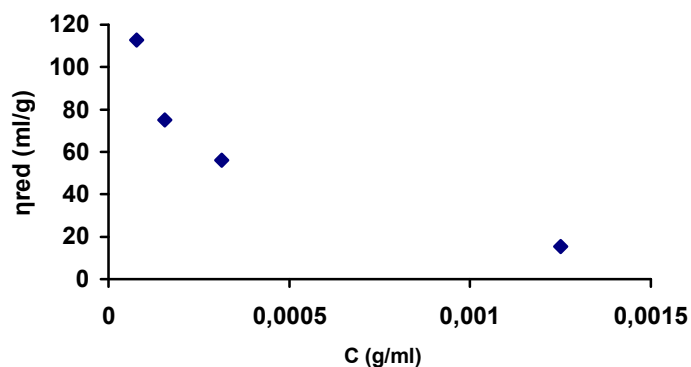
Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.9 :

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	50 80 115-123 140-142 148-152	(-CH <sub>2</sub> -) impuretés carbones aromatiques C lié au -NH <sub>2</sub> C lié au -OH

**Tableau IV.9 :** Déplacements chimiques des différents carbones présents dans la résine pAPF en solution dans le DMSO deutéré.

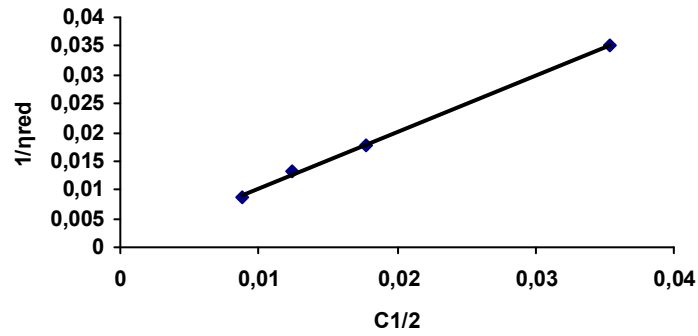
#### *IV-B-4-4) Viscosité de la résine pAPF*

Après l'application de la relation de FUOSS et STRAUSS, la viscosité intrinsèque déterminée par extrapolation à concentration nulle (figure IV.21) est de 1666.66ml/g.



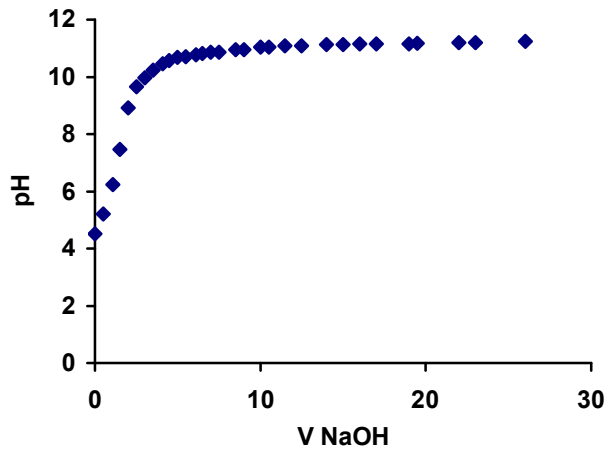
**Figure IV.20 :** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère.



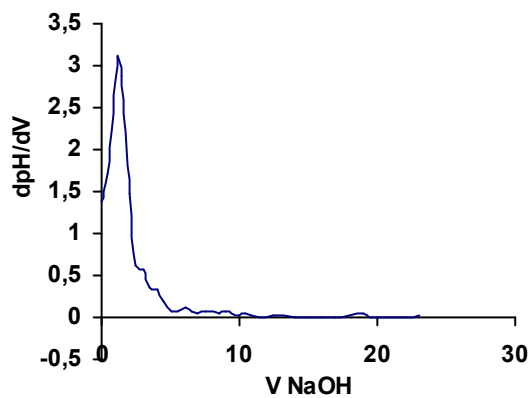


**Figure IV.21** : Représentation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  du polymère pAPF.

**IV-B-4-5) Détermination du pKa de la résine pAPF**



**Figure IV.22** : Courbe de titrage acido-basique de la résine pAPF



**Figure IV.23** : Variation de dpH/dv en fonction du volume de NaOH ajouté  
**pKa = 5,6.**

#### **IV-C) Conclusion**

Dans cette partie du travail nous abordons la synthèse des résines pHBF, pHBPF et pAPF mais également leur caractérisation par les différentes techniques d'analyse.

Toutes ces techniques spectroscopiques, lorsqu'elles sont combinées avec les analyses chimiques, apportent de précieuses informations concernant la structure des polymères.

Les structures des résines ont été confirmées par les méthodes spectroscopiques.

Les thermogrammes de DSC obtenus indiquent que les résines synthétisées présentent des températures de transition vitreuse ainsi que des températures de fusion.

L'étude de la viscosité montre que l'introduction du phénol fait augmenter la viscosité, alors que celle de la résine pAPF est la plus élevée.

L'application de la méthode de Gran a permis de distinguer deux types d'acidités :

- les acidités organiques faibles liées à la dissociation des groupements carboxyliques
- les acidités organiques très faibles liées à la dissociation des groupes phénoliques

**Chapitre V :**  
***Etude de la fixation du***  
***Pb<sup>2+</sup> et du Cd<sup>2+</sup> par les***  
***résines synthétisées***

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique et thermodynamique de la complexation des ions métalliques Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par les résines synthétisées auparavant.

### **V-A) Introduction :**

Parmi les substances capables de fixer les métaux lourds, les composés organiques ont fait l'objet du plus grand nombre d'études. Ce sont des composés de masses moléculaires plus ou moins élevées, de structures chimiques complexes.

Dans la littérature, les processus d'adsorption et les capacités de fixation des matières organiques ont été étudiés en faisant varier plusieurs paramètres :

- la nature du métal
- la nature des adsorbants : solides organiques divers, complexants organiques solubles, sols organiques riches en composés humiques et fulviques, plantes, cellules bactériennes, micro-organismes
- les conditions expérimentales : concentrations, temps de contact, pH, température, géométrie du réacteur<sup>126</sup>.

### **V-B) Etude de la fixation des cations métalliques par les résines synthétisées :**

#### **V-B-1) Analyse granulométrique**

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution avec les solides tests, la résine doit être finement divisée ( $\Phi = 0.2\text{mm}$ ) afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide. Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités

L'étude des cinétiques de fixation est réalisée avec une concentration de 5mg/l pour chaque élément. Dans ces domaines de pH, tous les métaux étudiés sont solubles : aucun précipité n'a été formé en solution.

---

<sup>126</sup> G. NAJA. Thèse de doctorat ; Université Henri Poincaré ; Nancy1 France (2001).

### V-B-1-1) Domaine des concentrations :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est du type NICOLET AVOLUTION 100, permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 190 et 1100 nm.

Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

### V-B-1-2) Etalonnage des solutions :

Pour le plomb comme pour le cadmium, nous avons utilisé méthode qui consiste à préparer d'abord préparé une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de

la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

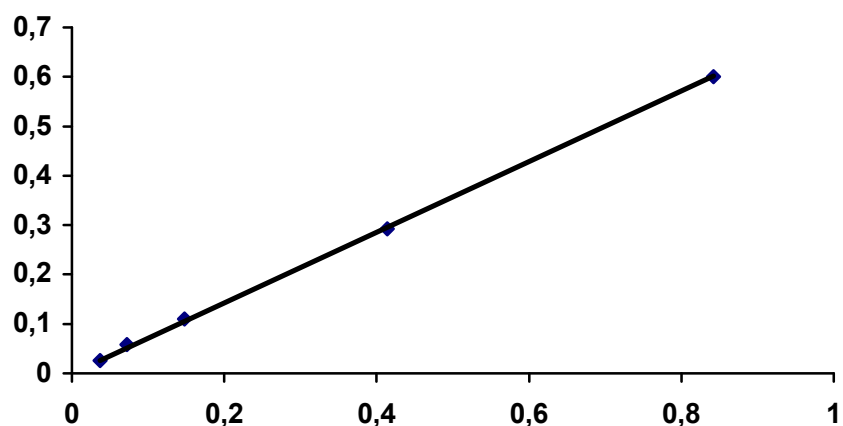
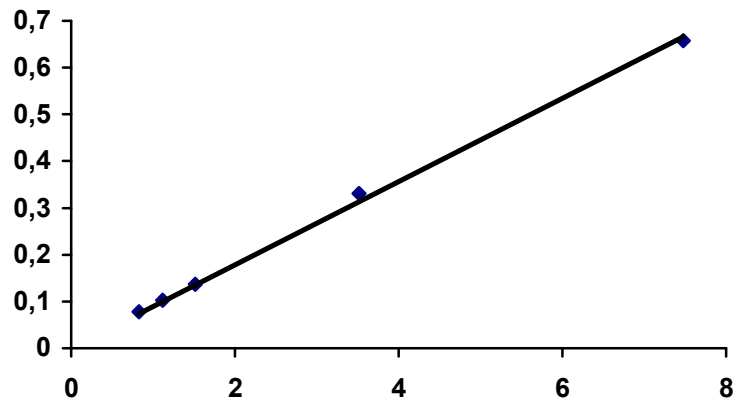


Figure V.1: courbe d'étalonnage du cadmium dans l'eau



**Figure V.2** : courbe d'étalonnage du plomb dans l'eau

### V-C) Cinétique de la réaction<sup>127</sup>

La cinétique globale peut être décomposée en 6 composantes :

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

#### **V-C-1) Cinétique de fixation du cadmium par la résine pAPF :**

Le taux d'adsorption du cadmium est déterminé par addition de la résine à la solution de  $\text{NaNO}_3$  (0.01N) sous agitation pendant 24h puis on ajoute 1ml de la solution du sel de l'élément à doser  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sous agitation (200tr/min). Le pH de la solution est de 5.25 à la température du laboratoire 23°C. On prélève le filtrat à

<sup>127</sup> G. NAJA. Thèse de doctorat ; Université Henri Poincaré ; Nancy1 France (2001).

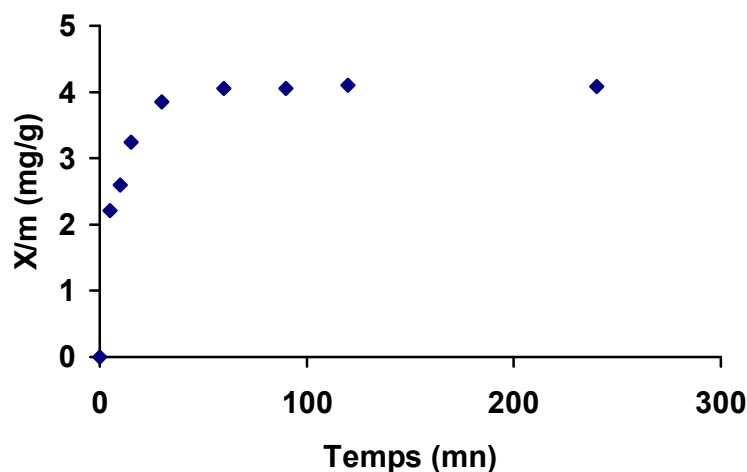
des intervalles de temps variant de 5 à 360mn. On mesure la concentration  $C_{eq}$  représentant la concentration à l'équilibre (UV-Vis).

### Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau V.1 et la courbe cinétique correspondante, représentant le rapport  $X/m$  en fonction du temps exprimé en (mn), est tracée sur la figure V.3.

$C_i \text{ Cd}^{2+}$ (mg/l)	5									
Masse de la résine pAPF (g)	0.025									
Volume de la solution (ml)	25									
Temps de contact (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	240	
$C_{eq}$ (mg/l)	5	2.79	2.4	1.76	1.15	0.95	0.95	0.9	0.92	
$X/m$ (mg/g)	0	2.21	2.6	3.24	3.85	4.05	4.05	4.1	4.08	
% adsorption	0	44.2	52	64.8	77	81	81	82	81.6	

**Tableau V.1 :** Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du cadmium sur la résine pAPF



**Figure V.3 :** Cinétique de fixation du cadmium par la résine pAPF

En observant la cinétique d'adsorption du cadmium, la courbe expérimentale montre que la quantité de métal fixé augmente en général rapidement durant les 10 premières minutes (50%), puis s'atténue avant d'atteindre un plateau, celui-ci permet de déterminer les capacités maximales de fixation.

Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 60mn.

### V-C-2) Cinétique de fixation du plomb par la résine pAPF

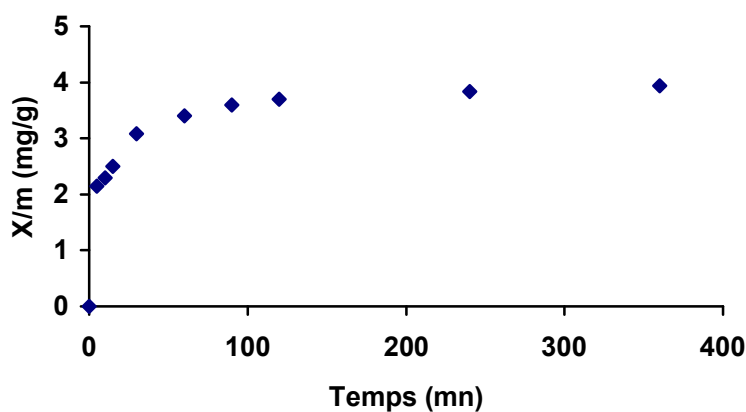
Le taux d'adsorption du plomb est déterminé par addition de la résine à la solution de  $\text{NaNO}_3$  (0.01N) sous agitation pendant 24h puis on ajoute 1ml de la solution du sel de l'élément à doser  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sous agitation (200tr/min). Le pH de la solution est de 5.45 à la température du laboratoire  $23^\circ\text{C}$ . On prélève le filtrat à des intervalles de temps variant de 5 à 360mn. On mesure la concentration  $C_{eq}$  représentant la concentration à l'équilibre (UV-Vis).

### Résultats et discussions

La cinétique de l'adsorption du plomb sur la résine pAPF est illustrée sur la figure V.4.

Ci $\text{Pb}^{2+}$ (mg/l)	5										
Masse de la résine pAPF (g)	0.025										
Volume de la solution (ml)	25										
Temps de contact (mn)	0	5	10	15	30	60	90	120	240	360	
$C_{eq}$ (mg/l)	5	2.85	2.71	2.5	1.92	1.6	1.4	1.3	1.17	1.06	
$X/m$ (mg/g)	0	2.15	2.29	2.5	3.08	3.4	3.6	3.7	3.83	3.94	
% adsorption	0	43	45.8	50	61.6	68	72	74	76.6	78.8	

**Tableau V.2 :** Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du plomb sur la résine pAPF





**Figure V.4 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine pAPF**

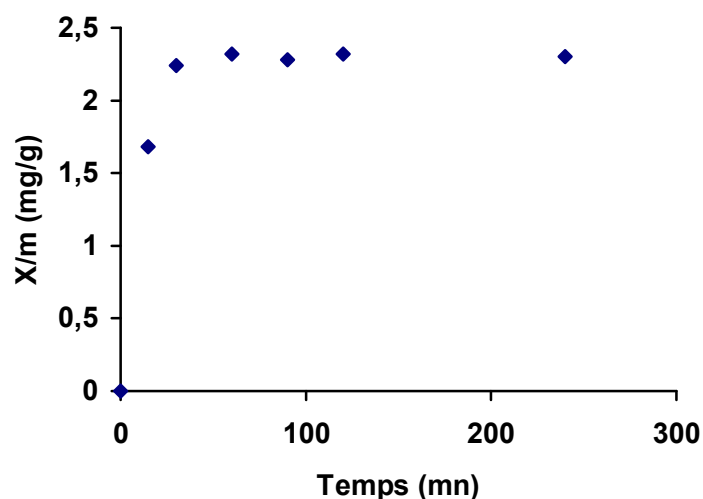
La courbe cinétique présente une forte augmentation de la quantité adsorbée du métal sur la résine dès les premières minutes du contact solution-résine puis s'atténue avant d'atteindre un plateau.

L'équilibre cinétique est atteint au bout de 240mn.

**V-C-3) Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBF**

Ci Cd <sup>2+</sup> (mg/l)	5						
Masse de la résine pHBF (g)	0.025						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact (mn)	0	15	30	60	90	120	240
Ceq (mg/l)	5	3.32	2.76	2.68	2.72	2.68	2.7
X/m(mg/g)	0	1.68	2.24	2.32	2.28	2.32	2.3
% adsorption	0	33.6	44.8	46.4	45.6	46.4	46

**Tableau V.3 :** Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du cadmium sur la résine pHBF



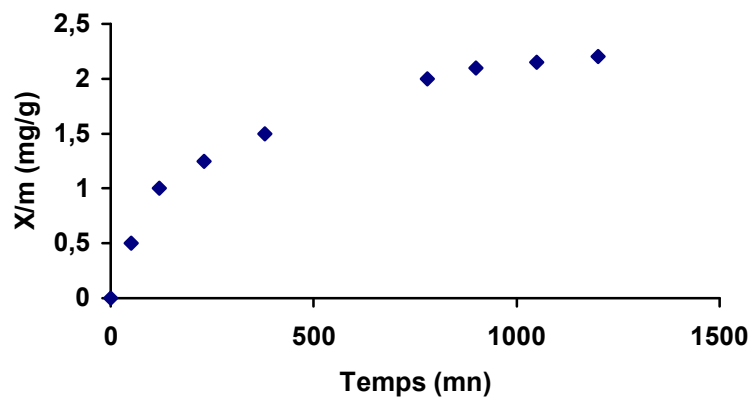
**Figure V.5 : Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBF**

D'après la courbe de cinétique, on remarque que la fixation de l'ion  $\text{Cd}^{+2}$  est rapide dès les premières minutes avant d'atteindre un plateau au bout de 60mn.

#### V-C-4) Cinétique de fixation du plomb par la résine pHBF

Ci $\text{Pb}^{2+}$ (mg/l)	5							
Masse de la résine pHBF (g)	0.025							
Volume de la solution (ml)	25							
Temps de contact (mn)	0	50	120	230	380	780	1050	1200
$C_{eq}$ (mg/l)	5	4.5	4	3.75	3.5	3	2.85	2.8
X/m(mg/g)	0	0.5	1	1.25	1.5	2	2.15	2.2
% adsorption	0	10	20	25	30	40	43	44

**Tableau V.4 :** Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBF



*Figure V.6 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBF*

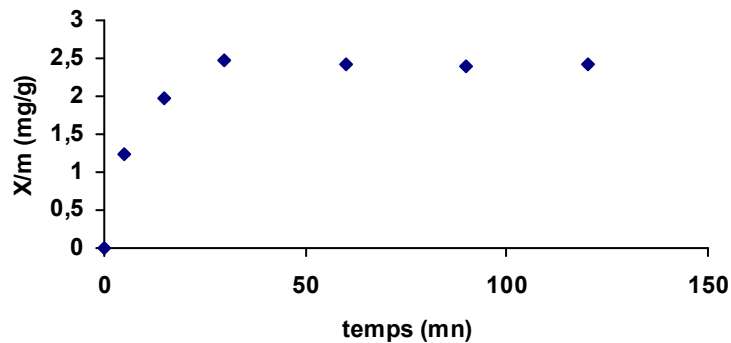
La courbe cinétique présente un faible taux de fixation comparé au cadmium durant les premières minutes du contact solution-résine.

L'équilibre cinétique est atteint au bout de 1200mn.

### V-C-5) Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBPF

Ci Cd <sup>2+</sup> (mg/l)	5						
Masse de la résine pHBPF (g)	0.025						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact (mn)	0	5	15	30	60	90	120
Ceq (mg/l)	5	3.75	3.02	2.53	2.58	2.60	2.59
X/m(mg/g)	0	1.25	1.98	2.47	2.42	2.4	2.41
% adsorption	0	25	39.6	49.4	48.4	48	48.2

**Tableau V.5** : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du cadmium sur la résine pHBPF



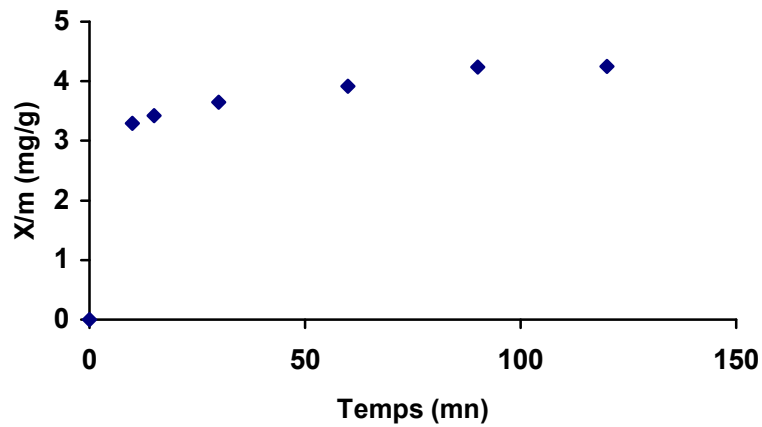
**Figure V.7** : Cinétique de fixation du cadmium par la résine pHBPF

Le taux d'adsorption atteint 49.4% durant les 30 premières minutes du contact solution-résine avant d'atteindre un plateau.

### V-C-6) Cinétique de fixation du plomb par la résine pHBPF

Ci Pb <sup>2+</sup> (mg/l)	5						
Masse de la résine pHBPF (g)	0.025						
Volume de la solution (ml)	25						
Temps de contact (mn)	0	10	15	30	60	90	120
Ceq(mg/l)	5	1.71	1.58	1.35	1.08	0.76	0.75
X/m(mg/g)	0	3.29	3.42	3.65	3.92	4.24	4.25
% adsorption	0	65.8	68.4	73	78.4	84.8	85

*Tableau V.6 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBPF*

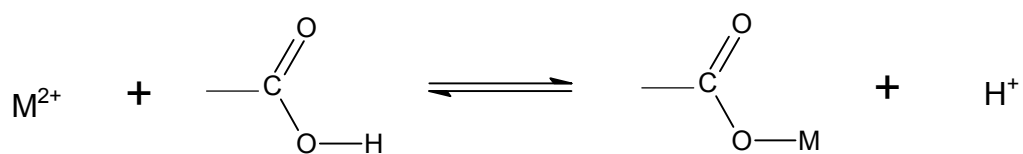


*Figure V.8 : Cinétique de fixation du plomb sur la résine pHBPF*

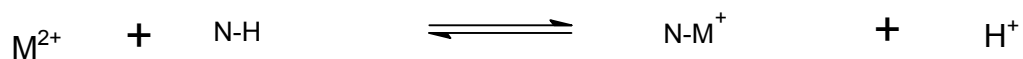
La courbe de cinétique met en évidence la rapidité du phénomène de fixation : 65% de quantités sont fixées durant les premières minutes avant d’atteindre un plateau au bout de 90mn.

**Interprétation du phénomène :**

L’adsorption observée est due à la présence des charges anioniques sur la surface de la résine. En effet, la surface de cette dernière est constituée de groupements fonctionnels acides tels que -COOH, qui peuvent perdre leurs protons pour fixer les ions métalliques.



Les propriétés nucléophiles des amines, dues à la présence du doublet électronique de l’azote, rendent possible la fixation des métaux.



## V-D) Etude thermodynamique :

### V-D-1) Modèles thermodynamiques

L'hypothèse de Langmuir (Langmuir, 1918)<sup>128</sup> est la plus simple pour l'adsorption qui décrit thermodynamiquement la fixation d'un métal sur une surface, sachant que :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

<sup>128</sup> Langmuir L. The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361, 1918.

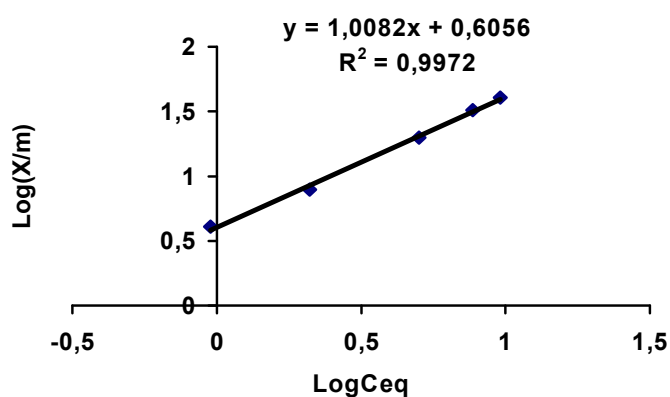
### V-D-1-1) Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pAPF :

Les isothermes d'adsorption sont tracées par la méthode dite de simple équilibre (méthode en batch). La méthode consiste à déterminer la concentration à l'équilibre  $C_{eq}$  pour différentes concentrations en  $Cd^{2+}$  : 5, 10, 25, 40, 50 mg/l. Pour cela, après avoir déterminé les conditions optimales de fixation, 25ml d'une solution de  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  à une concentration initiale fixée est agitée en présence de 25mg de la résine sodique.

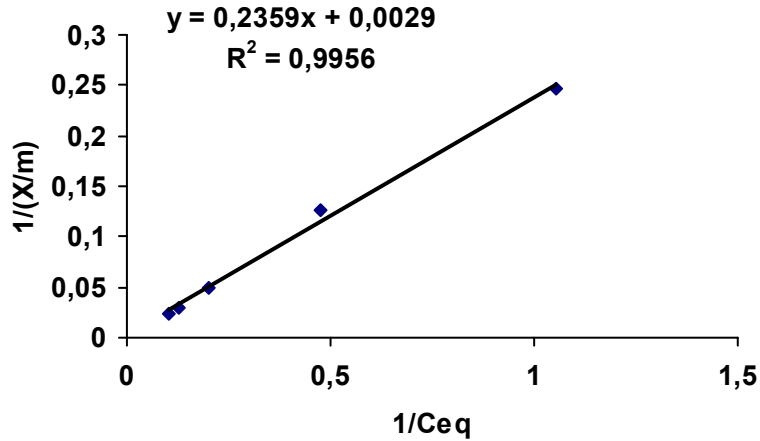
Les résultats sont donnés dans le tableau V.7 et les courbes des modèles de Langmuir et Freundlich sont représentées sur les figures V.9 et V10.

Masse de la résine pAPF (g)	0.025				
Volume de la solution (ml)	25				
Temps de contact (mn)	60				
$C_i Cd^{2+}$ (mg/l)	5	10	25	40	50
$C_{eq}$ (mg/l)	0.95	2.1	5.02	7.7	9.6
$X/m$ (mg/g)	4.05	7.9	19.98	32.3	40.4
$\text{Log}(C_{eq})$	-0.022	0.322	0.7	0.886	0.982
$\text{Log}(X/m)$	0.6075	0.897	1.3	1.509	1.606
$1/(C_{eq})$	1.052	0.476	0.199	0.129	0.104
$1/(X/m)$	0.2469	0.126	0.05	0.03	0.024
% adsorption	81	79	79.92	80.75	80.8

**Tableau V.7 :** Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pAPF



**Figure V.9 :** Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pAPF



**Figure V.10 :** Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine pAPF

### Résultats et interprétations

Selon la figure V.9, représentant l'isotherme de Freundlich, la linéarisation obtenue ( $R^2=99.72\%$ ) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont de 1.0082 et 4.03 respectivement.

Selon la figure V.10, représentant l'isotherme d'adsorption selon Langmuir, la valeur de  $R^2$  (99,56%) confirme que cette isotherme obéit bien à ce modèle.

Les valeurs  $K_L$  et  $Q_{max}$  expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption (0.012 et 344.82 mg/g).

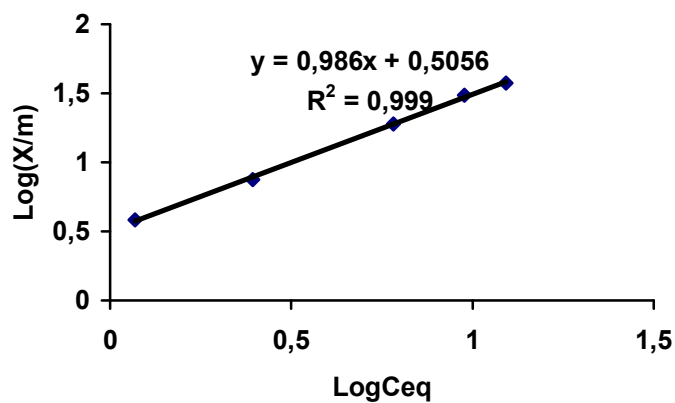
### V-D-1-2) Isotherme de fixation du plomb sur la résine pAPF :

Le même protocole, réalisé précédemment, est répété avec une solution du sel  $Pb(NO_3)_2$ . Afin de n'étudier que l'influence de la concentration sur l'adsorption, le pH de la solution initiale est maintenu constant.

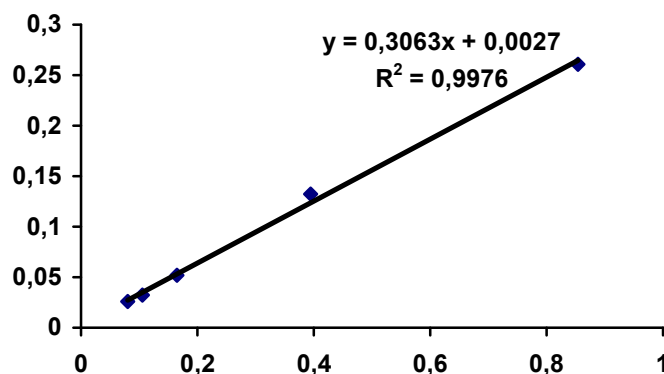
Les résultats sont donnés dans le tableau V.8 et les courbes des modèles de Langmuir et Freundlich sont représentées sur les figures V.11 et V12.

Masse de la résine pAPF (g)	0.025				
Volume de la solution (ml)	25				
Temps de contact (mn)	240				
Ci Pb <sup>2+</sup> (mg/l)	5	10	25	40	50
Ceq(mg/l)	1.17	2.48	6.05	9.5	12.4
X/m(mg/g)	3.83	7.52	18.95	30.5	37.6
Log(Ceq)	0.068	0.394	0.781	0.977	1.093
Log(X/m)	0.583	0.876	1.277	1.484	1.575
1/(Ceq)	0.854	0.394	0.1652	0.105	0.08
1/(X/m)	0.261	0.132	0.052	0.032	0.026
% adsorption	76.6	75.2	75.8	76.25	75.2

**Tableau V.8 :** Isotherme de fixation du plomb sur la résine pAPF



**Figure V.11 :** Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pAPF



**Figure V.12 :** Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du plomb par la résine pAPF



## Résultats et interprétations

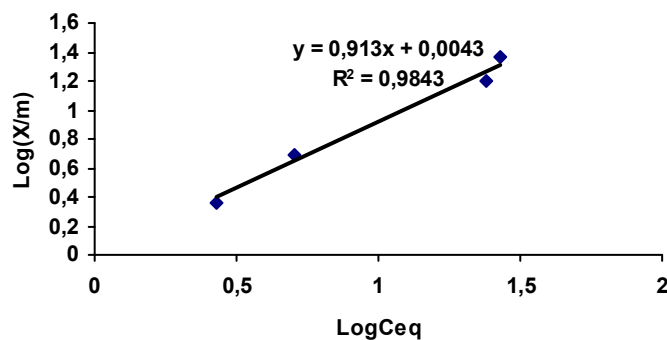
Selon la figure V.11, représentant l'isotherme de Freundlich, la linéarisation obtenue ( $R^2=99.9\%$ ) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont de 0.986 et 3.2 respectivement.

Selon la figure V.12, représentant l'isotherme d'adsorption selon Langmuir, la valeur de  $R^2$  (99,76%) confirme que cette isotherme obéit bien à ce modèle. Les valeurs  $K_L$  et  $Q_{\max}$  expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption (0.0088 et 370.37 mg/g).

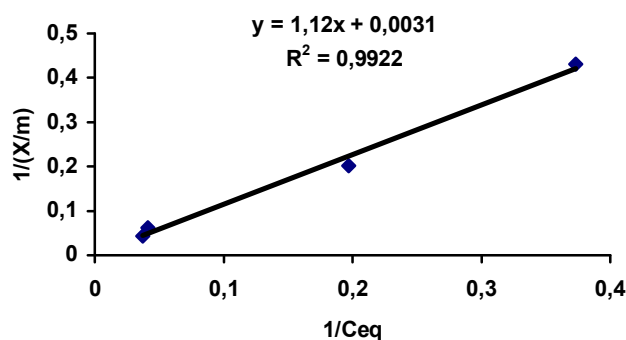
### V-D-1-3) Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBF :

Masse de la résine pHBF (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	60			
$C_i \text{ Cd}^{2+}$ (mg/l)	5	10	40	50
$C_{eq}$ (mg/l)	2.68	5.06	24.1	27
$X/m$ (mg/g)	2.32	4.94	15.9	23
$\text{Log}(C_{eq})$	0.428	0.704	1.382	1.431
$\text{Log}(X/m)$	0.365	0.693	1.2	1.361
$1/(C_{eq})$	0.373	0.197	0.041	0.037
$1/(X/m)$	0.431	0.202	0.062	0.043
% adsorption	46.4	49.4	39.75	46

**Tableau V.9 :** Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBF



**Figure V.13 :** Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pHBF



**Figure V.14 :** Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine pHBF

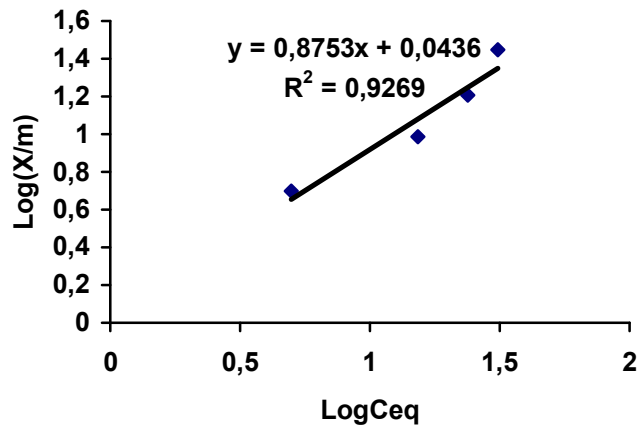
Le coefficient de régression linéaire obtenu (98.43%) selon la figure V.13 atteint la valeur limite acceptable. Les valeurs du coefficient et de la constante sont de 0.913 et 1.009 respectivement.

La linéarisation (figure V.14) obtenue ( $R^2=99.22\%$ ) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs  $K_L$  et  $Q_{max}$  expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption (0.0027 et 322.58mg/g).

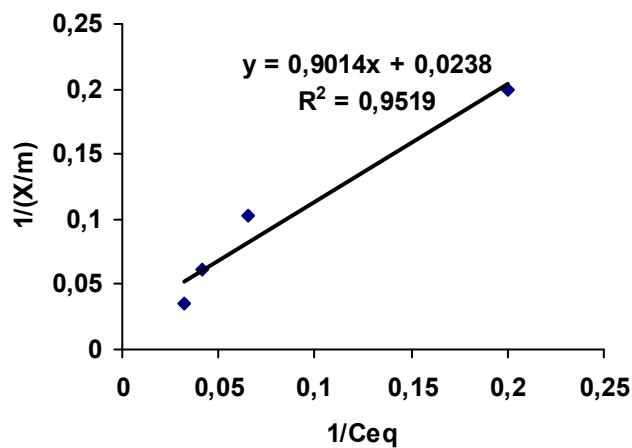
**V-D-1-4) Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBF :**

Masse de la résine pHBF (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	1200			
$C_i \text{ Pb}^{2+}$ (mg/l)	10	25	40	50
$C_{eq}$ (mg/l)	5	15.32	23.91	31.05
$X/m$ (mg/g)	5	9.68	16.09	27.96
$\text{Log}(C_{eq})$	0.698	1.185	1.378	1.492
$\text{Log}(X/m)$	0.698	0.985	1.206	1.446
$1/(C_{eq})$	0.2	0.065	0.041	0.032
$1/(X/m)$	0.2	0.103	0.062	0.035
% adsorption	50	38.72	40.22	55.92

**Tableau V.10 :** Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBF



**Figure V.15 :** Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pHBF



**Figure V.16 :** Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du plomb par la résine pHBF

### Résultats et interprétations

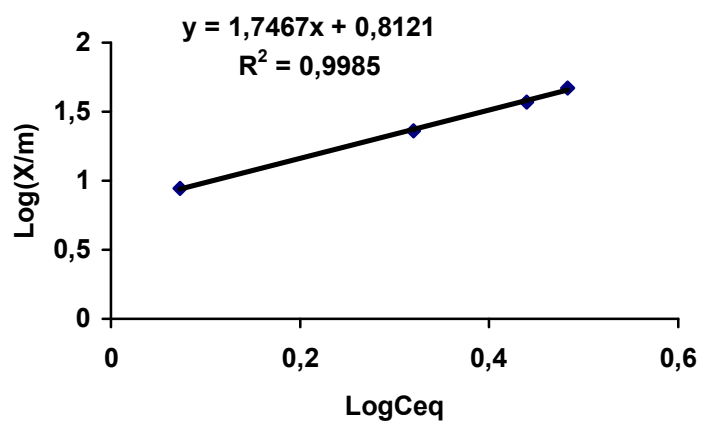
D'après les deux figures obtenues, on remarque que le coefficient de linéarité obtenu est de 92.69% pour le modèle de Freundlich et de 95.19% pour celui de Langmuir. On peut dire que le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour décrire le phénomène d'adsorption du plomb sur la résine. Le modèle de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption.

Le coefficient de régression linéaire obtenu selon la figure V.16 est de (95.19%). Les valeurs  $K_L$  et  $Q_{max}$  expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption (0.026 et 42.01mg/g).

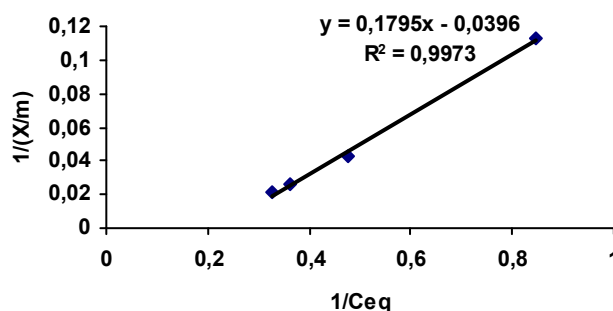
**V-D-1-5) Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBPF :**

Masse de la résine pHBPF (g)	0.025			
Volume de la solution (ml)	25			
Temps de contact (mn)	30			
Ci Cd <sup>2+</sup> (mg/l)	10	25	40	50
Ceq(mg/l)	1.183	2.09	2.758	3.045
X/m(mg/g)	8.817	22.91	37.242	46.955
Log(Ceq)	0.073	0.32	0.44	0.483
Log(X/m)	0.945	1.36	1.571	1.671
1/(Ceq)	0.845	0.478	0.362	0.328
1/(X/m)	0.113	0.043	0.026	0.021
% adsorption	88.17	91.64	93.1	93.91

**Tableau V.11 :** Isotherme de fixation du cadmium sur la résine pHBPF



**Figure V.17 :** Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du cadmium sur la résine pHBPF



**Figure V.18 :** Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du cadmium par la résine pHBPF

### Résultats et interprétations

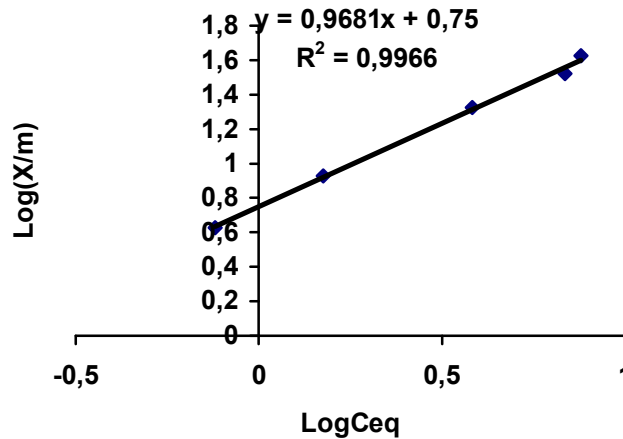
Selon la figure V.17, représentant l'isotherme de Freundlich, la linéarisation obtenue ( $R^2=99.85\%$ ) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont de 1.7467 et 6.48 respectivement.

Selon la figure V.18, on remarque que l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées est négatif d'où  $Q_{\max}$  négatif ce qui est contradictoire, on peut dire que ce modèle ne décrit pas le phénomène d'adsorption du cadmium sur la résine.

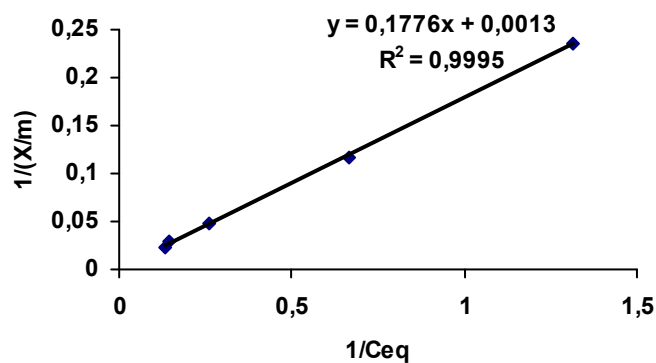
### V-D-1-6) Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBPF :

Masse de la résine pHBPF (g)	0.025				
Volume de la solution (ml)	25				
Temps de contact (mn)	90				
$C_i \text{ Pb}^{2+}$ (mg/l)	5	10	25	40	50
$C_{eq}$ (mg/l)	0.76	1.50	3.82	6.85	7.58
$X/m$ (mg/g)	4.24	8.5	21.18	33.15	42.42
$\text{Log}(C_{eq})$	-0.119	0.176	0.582	0.835	0.879
$\text{Log}(X/m)$	0.627	0.929	1.325	1.52	1.627
$1/(C_{eq})$	1.316	0.666	0.261	0.145	0.132
$1/(X/m)$	0.236	0.1176	0.047	0.03	0.0235
% adsorption	84.8	85	84.72	82.75	84.84

**Tableau V.12 :** Isotherme de fixation du plomb sur la résine pHBPF



**Figure V.19 :** Isotherme de Freundlich appliquée à l'adsorption du plomb sur la résine pHBPF



**Figure V.20 :** Isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption du plomb par la résine pHBPF

### Résultats et interprétations

Selon la figure V.19, représentant l'isotherme de Freundlich, la linéarisation obtenue ( $R^2=99.66\%$ ) confirme la validité de ce modèle. Les valeurs du coefficient et de la constante sont de 0.9681 et 5.62 respectivement.

Selon la figure V.20, représentant l'isotherme d'adsorption selon Langmuir, la valeur de  $R^2$  (99,95%) confirme que cette isotherme obéit bien à ce modèle.

Les valeurs  $K_L$  et  $Q_{max}$  expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption (0.0073 et 769.2mg/g).

## **V-E) Etude comparative :**

En ce qui concerne les cinétiques de fixation, le cadmium et le plomb suivent une loi simple. Les différents matériaux n'ont pas la même affinité pour les éléments en solution.

Les taux de fixation des métaux dépendent fortement du temps et des concentrations des ions métalliques. L'étude de la capacité de fixation des différents matériaux tests a permis de déterminer leur capacité de fixation, les meilleurs rendements d'adsorptions sont obtenus pour la rétention du cadmium. Pour la résine pAPF, le taux de rétention du cadmium est de 82% après 120mn du contact résine-solution comparé à celui de la résine pHBF avec 64% après 60mn et pHBPF avec 49.4% après 30mn.

Concernant le plomb, le meilleur taux d'adsorption est celui de la résine pHBPF avec 85% après 90mn en comparaison avec celui de la résine pAPF avec 78.8% après 360mn et pHBF avec 44% après 120mn.

Globalement, l'adsorption du cadmium et du plomb peut être illustrée par les isothermes de Langmuir et de Freundlich (sauf le cas du plomb avec la résine pHBF ou le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour décrire l'adsorption).

En entreprenant ce travail, notre but était d'étudier l'adsorption

L'établissement des isothermes d'adsorption pour l'évaluation de la capacité maximale d'adsorption a montré que les isothermes de Langmuir et de Freundlich peuvent être utilisées pour mieux décrire l'équilibre de processus d'adsorption.

## **V-F) Conclusion :**

Cette partie est consacré à une étude expérimentale des interactions des polymères synthétisés et deux éléments métalliques  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  : il comprend l'étude des cinétiques d'adsorption et la mise en œuvre d'isothermes d'adsorption

L'étude réalisée expérimentalement a permis de calibrer des cinétiques de fixation des métaux sur des résines finement divisés. D'après les résultats obtenus, on remarque que les résines synthétisées se révèlent être de bons pièges et présentant des propriétés d'adsorption pour les cations métallique étudiés ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ).

On remarque que le taux d'adsorption pour le cadmium est meilleur par rapport à celui du plomb.

Globalement et d'après les coefficients de régression obtenus, nous déduisons que les modèles de Freundlich et Langmuir sont adéquats pour modéliser les isothermes de l'adsorption du cadmium et du plomb sur les résines pAPF, PHBF et pHBPF.



# ***CONCLUSION GENERALE***

# Conclusion générale

La thèse présentée ici s'inscrit dans un programme de recherches qui s'est fixé comme objectif « la protection de l'environnement ». Dans ce contexte, Nous avons synthétisé de nouveaux polymères, comportant des groupements en position para du phénol, à partir de l'acide p-hydroxybenzoïque, du p-aminophénol et qui seront utilisés par la suite comme supports adsorbants pour la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds tels que le plomb et le cadmium afin de voir l'influence d'une substitution en position para sur la fixation.

Les analyses spectroscopiques IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  confirment la structure proposée de la résine d'acide p-hydroxybenzoïque-Formaldéhyde (PHBF), d'acide p-hydroxybenzoïque-Phénol-Formaldéhyde (PHBPF) et celle du p-Aminophénol-Formaldéhyde (PAnPF) ainsi que l'existence d'un pont méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ), tandis que la DSC nous indique que le polymère pHBPF présente une température de transition vitreuse  $T_g = 54.05^\circ\text{C}$  et une température de fusion  $T_f = 105.41^\circ\text{C}$ .

La détermination de la viscosité intrinsèque des résines montre que l'introduction du phénol fait augmenter la viscosité alors que celle de la résine PAnPF est la plus élevée. L'étude pH-métrique nous a permis d'identifier les acidités liées à la dissociation des différents groupes contenus dans les résines pour lesquels les  $\text{pK}_a$  sont quantifiables.

Dans la deuxième partie, les résultats obtenus affirment que ces adsorbants s'avèrent être efficaces quant à leur aptitude à fixer les métaux lourds plomb et cadmium avec des taux d'adsorption variable dépendants du métal considéré.

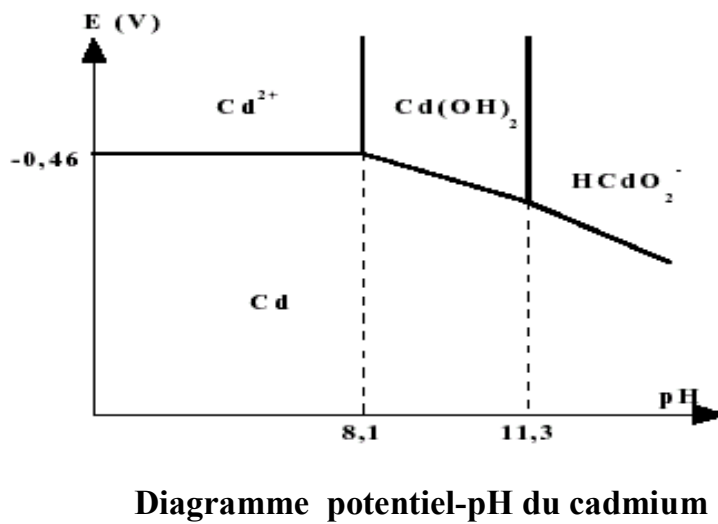
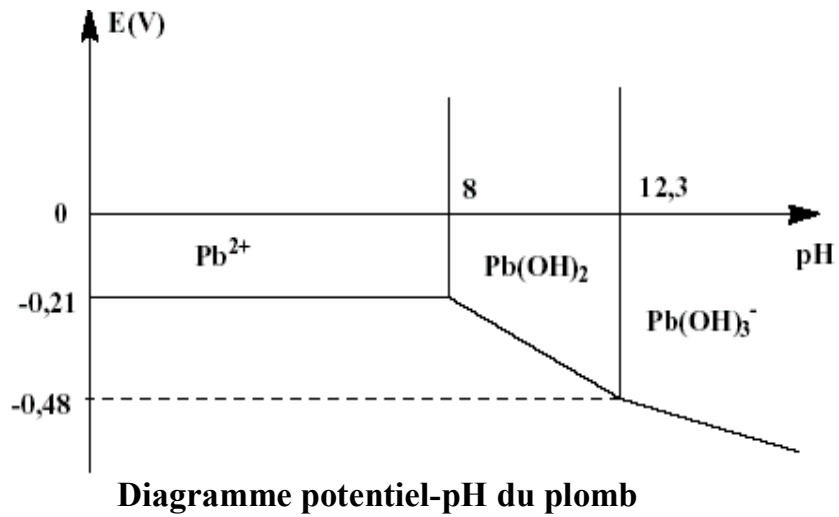
L'étude réalisée expérimentalement a permis de calibrer des cinétiques de fixation des métaux étudiés sur les résines synthétisées et de montrer le cadmium à un meilleur taux de fixation comparé au plomb. A travers une étude thermodynamique, nous avons montré que les isothermes d'adsorption pour le plomb et pour le cadmium sur les résines

pHBF, pHBPF et pAPF sont en conformité avec les modèles de Freundlich et Langmuir, 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 1.

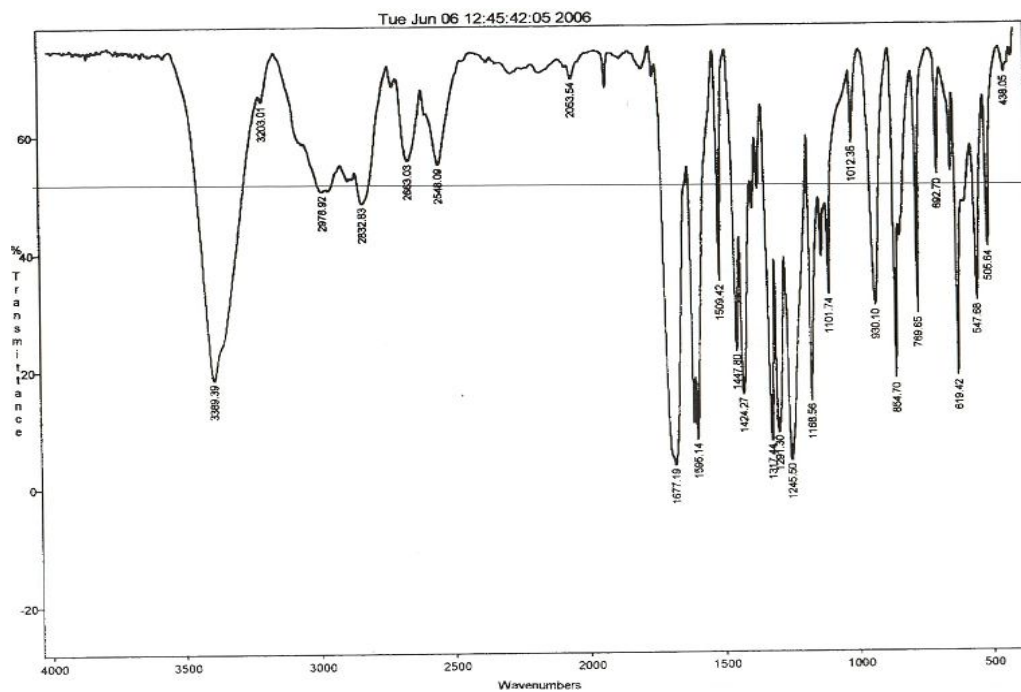
L'efficacité de ce matériau est alors prouvée à travers sa capacité de rétention sur les métaux lourds, ce qui permet de les utiliser comme un procédé de dépollution des eaux chargées en métaux lourds.

# **ANNEXES**

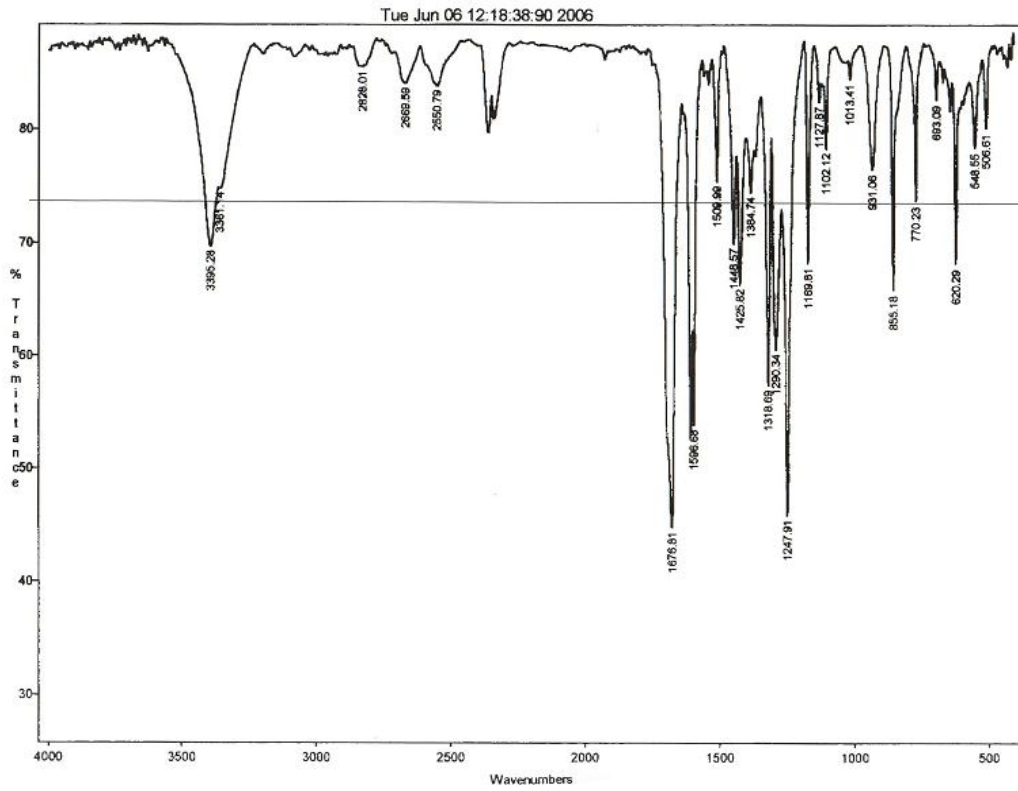
Annexe 1 : Diagrammes potentiel-pH



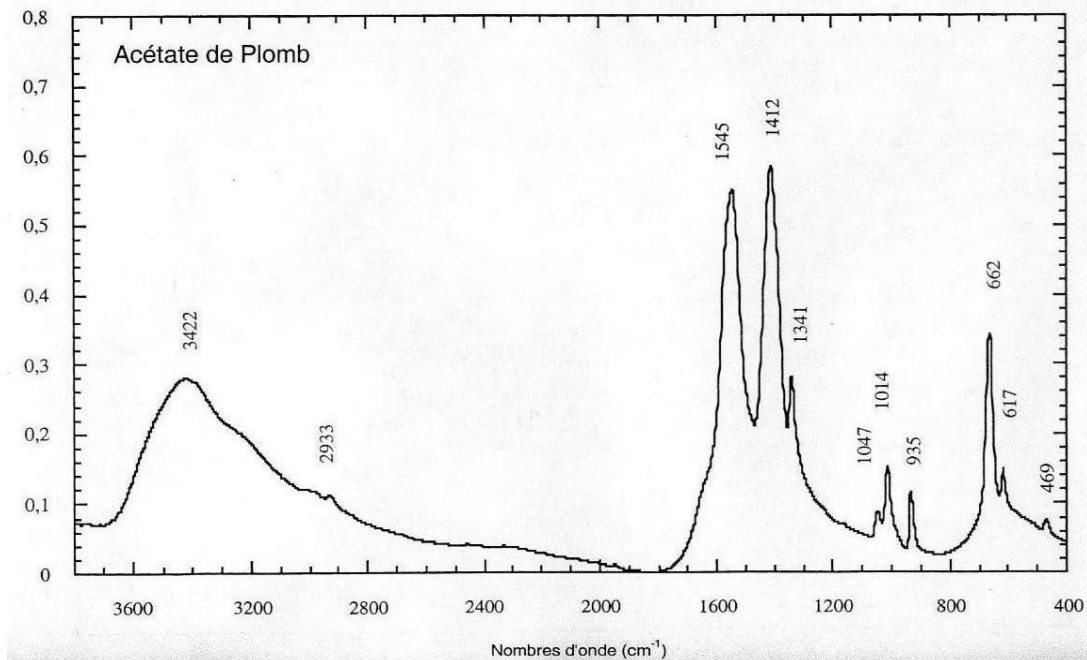
## Annexe 2 : Spectres IR



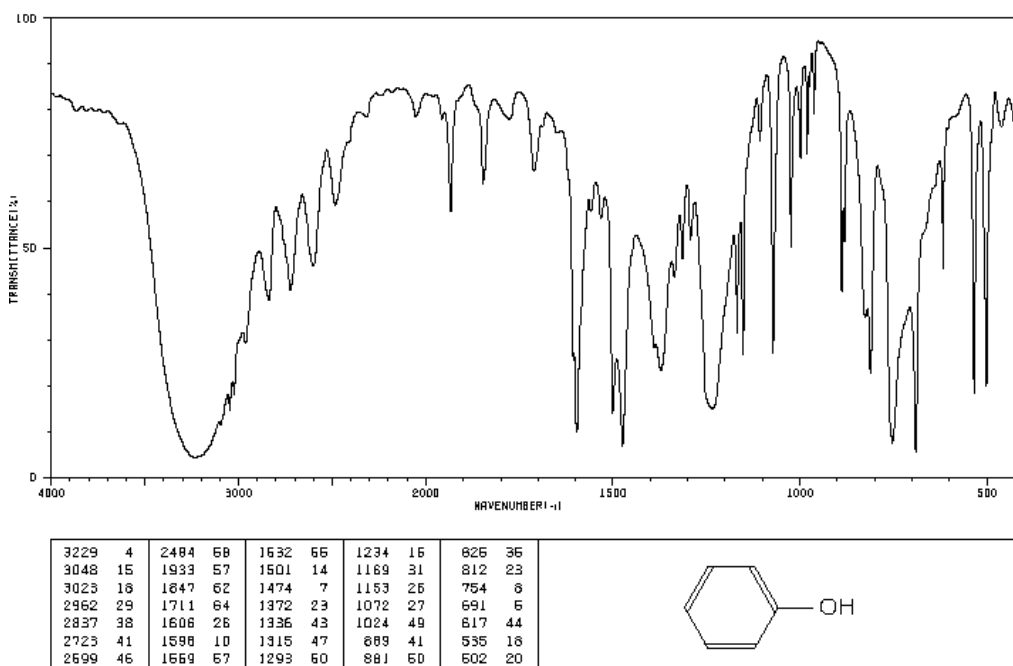
Spectre IR de l'acide p-hydroxybenzoïque (monomère)



**Spectre IR de l'acide p-hydroxybenzoïque (extrait de la solution aqueuse)**

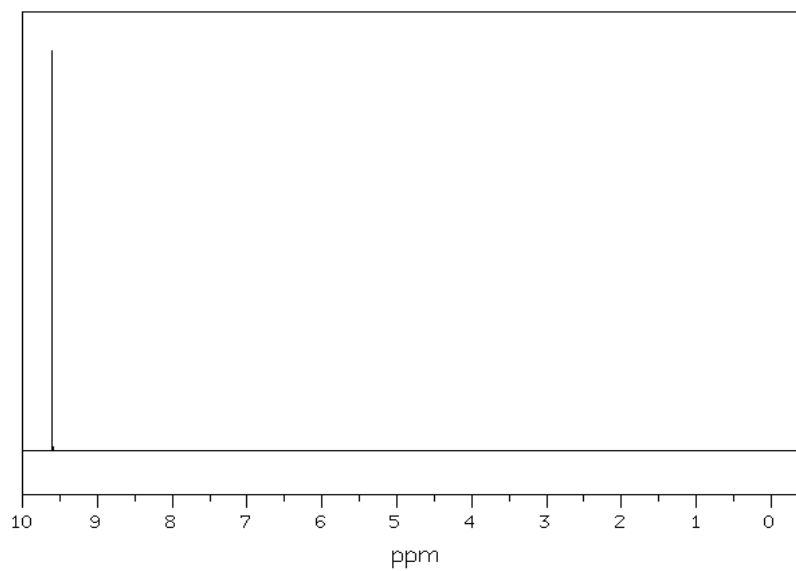


**Spectre IR de l'acétate de plomb**



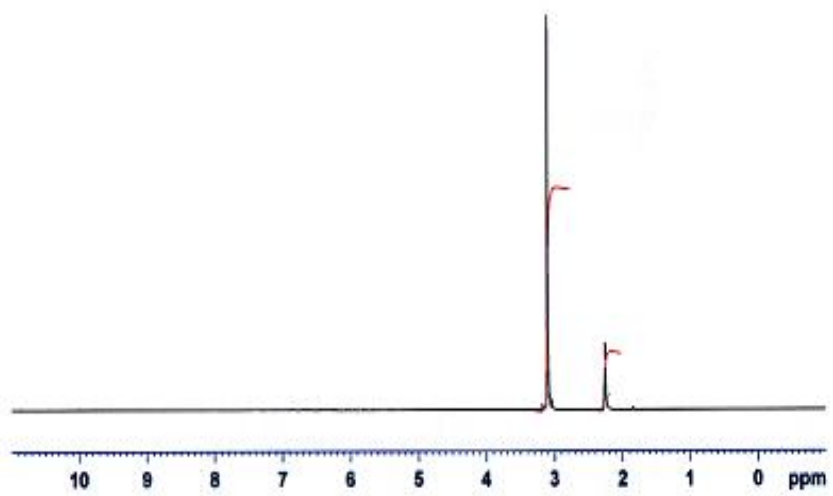
**Spectre IR du phénol**

### Annexe 3 : Spectres RMN <sup>1</sup>H



**Spectre RMN <sup>1</sup>H du formaldéhyde**





**Spectre RMN <sup>1</sup>H du solvant DMSO-d6**