

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

IKENE Farida

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Chimie des polymères

Sujet :

***ELIMINATION DE NICKEL A PARTIR DES SOLUTIONS
AQUEUSES EN UTILISANT LA SCIURE ENROBEE DE
POLYANILINE***

Soutenu le 27 Juin 2012

Devant le jury:

Mr R. Baghdad	M. C. A	Président
Mr A.Dehbi	M. C. A	Examineur
Mr M.Debdab	M. C. A	Examineur
Mr A.Daho	M. C. A	Directeur de Mémoire

Remerciements :

Ce travail a été réalisé à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret. au sein du laboratoire de graduation : Chimie département des sciences de la matière.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **M. Chaïb**, maître de conférences et directeur du Laboratoire de recherche Chimie pour l'Environnement **LCE**.*

*Mes remerciements vont à mon encadreur Monsieur **B. Dahio** pour m'avoir confié ce sujet pour ses conseils, ses encouragements, sa patience et son soutien et l'aide précieuse qu'il m'a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je remercie Monsieur **R. Baghdad** Maître de conférences à l'Université **IBN-KHALDOUN** de Tiaret d'avoir accepté de présider ce jury. Je témoigne toute ma gratitude à Messieurs **A Dhehbi** et **M. Dabdeb** Maîtres de conférences 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 Monsieur **Bassaid** et Mlle **Dallache** 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.*

*Mes plus vifs remerciements vont au **HADIDI. A, LARBI.A, AHMED** Techniciens du laboratoire de chimie pour leur aide.*

En fin, je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

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

DEDICACE :

*Avant tout, je remercie Allah qui m'a accordé la santé, la volonté d'entamer et
de continuer mes études.*

Je tiens à dédier ce travail:

A mes chers parents pour leurs soutiens et leurs patiences

A mes frères Kada et Mahrez

Mes Sœurs

Karima et son mari Saadi et son fils Redha

Nassima et son mari Moumouh

Mes chères Hadil et Nadia et Nawel et Nabila et Fadhila

Mon oncle Brahim et sa femme et ses enfants

Mon oncle Balaid et sa femme et ses enfants sur tt fizouza et Bilel

Ma tante et son mari et ses enfants

Ma grand-mère, ma tante et ses enfants et mes oncles

A toutes ma famille

A tous mes amis(es)

Sans exception.

IKENE FARIDA

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : LES POLYMERES

INTRODUCTION

I-1-DÉFINITION.....	01
I-2-CLASSIFICATION DES RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION.....	01
I-2-1 POLYCONDENSATION.....	01
I-2-2 POLYMÉRISATION EN CHÂINE OU PAR POLYADDITION.....	02
I-3 TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE POLYMÉRISATION.....	02
I-4 LES POLYMÈRES SYNTHÉTIQUES.....	02
I-5 LES POLYMÈRES CONDUCTEURS.....	03
I-5-a Généralités sur les polymères conducteurs électroniques.....	03
I-5-b Définitions.....	07
I-5-c Dopage chimique au niveau des polymères conducteurs.....	07
I-5-d Domaine d'applications des polymères conducteurs.....	09
I-1-5-e Les applications du polymeres conducteurs.....	10
I-5-1. LA POLYANILINE.....	11
I-5-1- A. HISTORIQUE.....	11
I-5-1-B. ÉTATS D'OXYDATION.....	12
I-5-1-C. MECANISME DE LA POLYMERISATION DE L'ANILINE.....	13
I-5-1-D. PROPRIÉTÉS.....	16
I-1-5-E. LES APPLICATIONS DE LA POLYANILINE.....	16
a)Revêtements antistatique et le Blindage électromagnétique.....	17

b) Revêtement anticorrosion.....	17
c) Métallisation/Encre conductrice.....	18
I-5-1-F.LES DIFFERENTS FORMES DE LA POLYANILINE.....	18
I-5-1G.METHODES DE SYNTHESE DE LA POLYANILINE.....	19
a) Polymérisation chimique oxydante.....	19
b) Polymérisation électrochimique.....	20
c) Polycondensation.....	21

CHAPITRE II : ETUDES BIBLIOGRAPHYQUES SUR LES METAUX LOURDS (Ni)

INTRODUCTION

II)-1-DEFINITION DES METAUX LOURDS.....	23
II-2-INTERETS BIOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES METAUX LOURDS.....	24
II-3-TOXICITE DES METAUX LOURDS.....	25
II-4-LES NORMES EN VIGUEUR.....	27
II-5-LES NORMES DE QUELQUES METAUX.....	28
II-a-LE NICKEL.....	29
II-a-1.Définition.....	29
II-a-2.Découverte.....	29
II-a-3. Sa présence.....	29
II-a-4. Propriétés physico-chimiques.....	30
II-a-5. Utilisation.....	31
II-a-6 NICKEL ET ENVIRONNEMENT.....	31
a-) milieu aquatique.....	31
b-) Toxicité du nickel.....	31
b-1) sur la santé.....	31

b-2) sur l'environnement.....	32
-------------------------------	----

CHAPITRE III : LES TECHNIQUES D'ANALYSES

III-A) MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES.....	34
III-A-1) SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)	34
III-A-1-1) Principe.....	34
III-A-1-2) THÉORIE CLASSIQUE DES INTERACTIONS VIBRATIONNELLES.....	35
III-A-1-3) LES MODES DE VIBRATION	36
III-A-2) SPECTROSCOPIE UV-VIS.....	36
III-A-2-1) principe.....	36
III-A-2-2) Spectre électronique	37
III-A3) VISCOSIMETRIE	36

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DU POLYMÈRE

IV-A) SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE.....	39
IV-A-1) MATIÈRES PREMIÈRES.....	39
a) L'aniline.....	39
a)-1-Propriétés physiques.....	39
a)-2-Propriétés chimiques.....	41
IV-A-2) Matériels utilisés	41
IV-A-2-1-Mode opératoire.....	41
IV-A-3- Purification.....	42
IV-A-4-. Préparation de l'éméraldine base (PANI-EB)	42
IV-B) CARACTÉRISATION.....	43
IV-B-1) Matériels utilisés.....	43
IR.....	43
Viscosimétrie.....	43

UV-visible	43
IV-B-1-Caracterisation du polymère pAni par la spectroscopie IR.....	44
IV-B-1-a-Spectre IR du monomère l'aniline.....	44
IV-B-1-b-Spectre IR du polymère pAni.....	45
IV-B-1-c-Spectre IR d'un échantillon de polyaniline avec NaOH.....	45
IV-B-2-4) VISCOSITÉ DE LE POLYMÈRE.....	46
IV-B-2-4-a) Mode opératoire.....	46
IV-B-3) Caractéristiques spectroscopiques par UV-Visible.....	48
IV-B-3-a) Spectre d'absorption UV-Visible.....	49

Conclusion

CHAPITRE V : ETUDE DE LA FIXATION DE NICKEL SUR LA POLYANILINE

V-A) Introduction.....	51
V-B) PREPARATION DE LA SCIURE ENROBEE DE LA POLYANILINE.....	50
V-B-1) Analyse granulométrique.....	51
V-B-2) Enrobage de la sciure avec la PANI.....	51
V-C) ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA FIXATION DU NICKEL.....	52
a) Par UV-visible.....	52
a-1) courbe UV-visible de Ni (NO ₃) ₂	52
V-C-1) Cinétique de la réaction.....	53
V-C-2) Les processus de fixation.....	53
V-C-3) étude de la fixation du nickel Par UV-visible.....	54
V-C-4) étude de la fixation du nickel Par Infra rouge.....	55

V-D) CINETIQUE DE FIXATION DU NICKEL PAR LE POLYMERE PANI.....	57
V-D-a) Dosages des ions nickel.....	58
Mode opératoire.....	58
Résultats et discussions.....	59
Conclusion	
CONCLUSION GENERALE	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont considérés comme matériaux révolutionnaires à cause de leurs légèreté, leur résistance leur faible cout de production et leur facilité de transformation. Bien que la chaine macromoléculaire défendue par H. Staudinger ne remonte qu'au début de 1920. Les polymères sont des macromolécules constitués par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules.

A l'origine les polymères sont des isolants électriques, à la différence des métaux, ils ne conduisent pas les porteurs de charges électriques. Depuis toujours, il est admis que les matières plastiques par exemple à la différence des métaux, ne conduisent pas le courant électrique. De ce fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires. Les lauréats du prix de Nobel de chimie l'an 2000 (A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa) ont été récompensés pour une découverte révolutionnaire: après certaine modification, un plastique peut devenir conducteur d'électricité. C'est à partir des années 1970 que les études sur les polymères conducteurs se sont intensifiées. En 1977 Shirakawa, Heeger et MacDiarmid ont découvert l'oxydation partielle du film du poly (acétylène) par l'iodure¹ mettant ainsi en évidence ; la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur: le poly (acétylène). C'est la naissance des polymères conducteurs. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone, il doit aussi être dopé ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à ajouter (par réduction). Ces trous (électrons) supplémentaires peuvent se déplacer tous au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité. Après la synthèse du poly (acétylène), d'autre macromolécule possèdent même enchaînement de simple et double liaisons carbone-carbone purent être synthétisés tout d'abord par voix chimique, puis par voix électrochimiques. Comme polymères conducteurs on cite la polyaniline (PANI). Ce polymère est l'un des polymères prometteurs ; à cause de sa conductivité élevée, sa stabilité thermique, son procès d'habilité d'avoir des états, oxydé et réduit avec différentes couleurs et possibilité à changer les caractéristiques physico-chimiques avec la température, la nature de dopant utilisé et le pH de la solution.

¹ A. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, Chem. Soc. Commun, 16, 580 (1977)

L'objectif de ce travail est de synthétiser un polymère à l'échelle du laboratoire capable de fixer les micropolluants notamment le nickel.

Ce travail se compose de deux parties distinctes.une partie théorique renferme une étude bibliographique sur les polymères en particuliers la polyaniline et le nickel et les techniques d'analyses et la partie expérimentale comporte deux chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la synthèse de la Polyaniline, et sa caractérisation Le deuxième chapitre s'attache à l'étude la fixation du nickel. Enfin on termine par une conclusion générale.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	I
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
-INTRODUCTION	1
I-1-LES POLYMERES.....	1
I-1-1-LES DIFFERENTS PROCEDES DE POLYMERISATION	2
a-polymérisation en masse.....	2
b-polymérisation en phase gazeuse	3
c-polymérisation en solution.....	3
d-polymérisation en suspension.....	3
e-polymérisation en émulsion.....	4
f-polymérisation interfaciale	4
I-1-2-PROPRIETES DES POLYMERES.....	4
I-1-2-1-Propriétés physiques	4
I-1-2-2-propriétés mécaniques.....	6
I-1-2-3-Propriétés optiques.....	7
I-1-3-EFFET DE L'EAU SUR LES POLYMERES.....	7
I-1-3-1-Actions chimiques de l'eau.....	7
I-1-3-2-Actions physiques de l'eau	7
I-2-CHIMIE DES POLYMERES PHENOLIQUES	8
I-2-1-Historique	8
-Introduction.....	9
I-2-2-Chimie de la réaction phénol-formol	10
I-2-2-1-Résine de type novolaque (résine à catalyse acide)	10
I-2-2-2-Résine de type résol (résine à catalyse alcalin).....	11
I-2-3-Caractérisation des résines phénoliques.....	14
I-2-4-Application des résines phénoliques	15
I-3-TRAITEMENT DE L'EAU PAR ECHANGES IONIQUES.....	16
I-3-1-Phénoplastes échangeurs d'ions.....	17
I-4 -RESINES PHENOLIQUES A BASE D'ACIDE SALICYLIQUE ET FORMALDEHYDE.....	19

I-4-1-L'acide salicylique	20
I-4-1-1-Propriétés physico-chimiques	20
I-4-1-2-Synthèse de l'acide salicylique	20
I-4-2-L e formaldéhyde	21
I-4-2-1-Propriétés physico-chimiques	21
I-4-2-2-synthèse de formaldéhyde	21
I-5-LES METAUX LOURDS	22
-INTRODUCTION	22
I-5-1- METAUX LOURDS ET NORMES	23
I-5-2-INTERETS CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DES METAUX LOURDS	24
I-5-3-SOURCES NATURELLES DES REJETS INDUSTRIELS DES METAUX LOURDS	26
I-5-4-TOXICITE DES METAUX LOURDS.....	28
I-5-5-LE NICKEL.....	29
I-5-5-1- Propriétés physico-chimiques	31
I-5-5-2-Utilisation industrielle	31
I-5-5-3-nickel et environnement.....	32
I-5-5-4- spéciation aqueuse de nickel.....	33
I-6-PROCEDES DE DEPOLLUTION DES EAUX METALLIFERES	34
-Introduction.....	34
I-6-1- Les méthodes physico-chimiques classiques	35
I-6-2- Procédés de transfert membranaire	38
I-6-3- Procédés biologiques	39

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA RESINE « ACIDE SALICYLIQUE -FORMALDEHYDE »

-INTRODUCTION	41
II-1-SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-FORMALDEHYDE (AF)	41
II-1-1- Appareillages de caractérisation	41
II-1-2-Synthèse de la résine AF.....	41

II-1-3-Caractérisation	42
II-1-3-1- Par spectroscopie IR	42
II-1-3-2-Par Viscosité de la résine AF	44
II-1-3-3-Caractéristiques spectroscopiques par UV-Visible.....	46
II-2-CONCLUSION.....	47
 CHAPITRE III: ETUDE DE LA FIXATION DU NICKEL SUR LA RESINE AF	
INTRODUCTION	49
III-1-ETUDE DE FIXATION DES CATIONS METALLIQUES PAR LA RESINE AF	
III-1-1-Analyse granulométrique.....	50
III-1-1-1-Domaine des concentrations	50
III-1-1-2-Etalonnage de solution	50
III-1-1-3-Courbe UV-Visible de Ni(NO ₃) ₂	51
III-2-Cinétique de la réaction.....	52
III-2-1-Cinétique de fixation du nickel par la résine AF	53
III-2-1-a-Etude qualitative	53
III-2-1-b-Etude quantitative.....	53
III-3-CONCLUSION	56
CONCLUSION GENERALE.....	58
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué

À un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être. A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie, fait son bonhomme de chemin, en promulguant des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement. Ainsi, les déchets industriels issus des activités industrielles présentent souvent une charge polluante importante difficilement biodégradable. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace.

Dans ce travail, nous allons étudier un procédé d'élimination du Nickel par fixation dans une résine préalablement préparée à partir d'une polycondensation entre l'acide salicylique et le formaldéhyde. Le choix de cette résine s'est fait sur la base d'études bibliographiques qui ont montré leur fort potentiel complexant vis-à-vis de métaux lourds tels le plomb et le cadmium. Or aucune étude n'a été faite sur le Nickel bien qu'il soit un métal largement utilisé en industrie et qu'on retrouve souvent dans les effluents industriels.

Nous allons donc dans ce travail, faire dans un premier temps la synthèse d'une résine à base d'acide salicylique et le formaldéhyde. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons à l'étude de l'adsorption du nickel sur la résine synthétisée dans la première partie. Cette étude va nous permettre d'évaluer le pouvoir complexant de notre résine vis-à-vis du Nickel ainsi que l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption.

Nous terminerons enfin ce travail par une conclusion qui viendra résumer l'ensemble de nos résultats obtenus.

INTRODUCTION :

Les polymères sont des matériaux extrêmement utiles, grâce à leurs propriétés physico-chimiques variés¹. Les exemples des polymères utiles incluent ainsi des fibres, de nylon ou des polyesters sont de plus en plus présent dans l'habillement, les tapis et la tapisserie d'ameublement on les trouvent également dans les caoutchoucs de diverses sortes; poly(éthylène) et poly(propylène); plexiglas; écume; adhésifs; la liste est presque sans fin. La vie elle-même dépend des polymères biologiques comme l'ADN, l'ARN et les protéines².

I –1-LES POLYMERES:

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule³. Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux types de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle :

- **La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition**, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Une oligomère, constituée de moins de 30 unités, est d'abord généré, avant d'évoluer vers le stade de polymère. Cette voie de synthèse représente à elle seule plus de 90 % de la production mondiale des matières plastiques. La majorité des polymères sont produits par polymérisation en chaîne tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène, le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, etc...
- **La polymérisation par étapes** connue aussi sous le nom de polycondensation, au cours de laquelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Elle représente moins de 10 % de la production mondiale des matières plastiques. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules

¹ M. Fontanille Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères Paris (2000)

² Y. Bédard et de B. Riedl, journal de l'éducation chimique 67 977-978 (1990).

³ C.Champetier, R.Buvet, J.Neel, P.Sigwalt, Chimie macromoléculaire I. Hermann, Paris (1970)

dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée : matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée, etc..⁴. La plupart des polymères techniques comme les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polycarbonates, polyimides et polysiloxanes, les polymères cristaux liquides, les polysulfones, et la plupart des thermodurcissables (époxydes, phénol formaldéhyde) sont produits par polycondensation.

Les réactions de polymérisation sont en général aléatoires, de sorte que toutes les chaînes d'un polymère n'ont pas la même longueur. Une chaîne polymère est caractérisée par son degré de polymérisation, qui est le nombre de motifs monomères la constituant, et par sa masse molaire, qui est le produit de la masse molaire d'un motif par le nombre de motifs⁵.

I-1-1-Les différents procédés de polymérisation :

La polymérisation demande dans la plupart des cas qu'on mette en présence le (ou les) monomère(s) et le catalyseur, qu'on évacue les calories car la réaction est souvent très exothermique et peut s'emballer, et qu'enfin on sépare le polymère du milieu réactionnel³.

a-) polymérisation en masse

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

Si la réaction est peu exothermique, on peut polymériser en bloc; c'est le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est moulé en plaques entre deux parois de verre. Si la matière est diluée par une charge (agglomération de poudre de marbre par du polyester, par exemple), on ne craint pas non plus d'échauffement exagéré, et on peut aussi mouler en bloc.

Si la réaction est fortement exothermique, mais que le monomère n'est pas soluble dans le polymère, c'est ce monomère qui sert à véhiculer les calories; en pratique (c'est le cas de la polymérisation en masse du PVC en phase hétérogène), la réaction

⁴ R.E. MAIZELI, J. Wiley Ed. Chemical Information-Practical guide 2nd. Y. Wolman, J. Wiley Ed.

⁵ C. Champetier, R. Buvet., J. Neel., et P. Sigwalt, Chimie macromoléculaire II. Hermann, Paris (1972)

commence dans un réacteur vertical, avec un monomère liquide; puis, quand la phase solide devient prédominante, on la poursuit dans un réacteur horizontal.

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

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

b-) polymérisation en phase gazeuse

La polymérisation en phase gazeuse peut s'effectuer dans un simple tube, quand le monomère et le catalyseur sont eux-mêmes gazeux dans les conditions de la réaction (par exemple, le polyéthylène basse densité avec des traces d'oxygène comme initiateur). Si le catalyseur est solide, on procède en lit fluidisé, c'est-à-dire que ce catalyseur, supporté par une plaque poreuse, est soulevé par le passage du monomère gazeux (par exemple, le polyéthylène basse densité linéaire [PEBDL] initié par un catalyseur Ziegler à base de chrome). La séparation du polymère ne pose pas de difficulté³.

c-) polymérisation en solution

La polymérisation en solution n'est utilisée que dans le cas où le polymère est facilement extrait de sa solution (par exemple, le polyéthylène haute densité [PEHD], soluble dans le cyclohexane seulement à chaud), ou si on n'a pas à effectuer la séparation (cas des peintures)³.

d-) polymérisation en suspension

C'est une polymérisation en masse de fines gouttelettes de monomère contenant le catalyseur et dispersées dans l'eau. On opère dans des réacteurs à agitateur vertical pouvant atteindre 100 m³. Il est facile de contrôler la réaction et de laver le polymère

sous forme de perles. Ce procédé est largement employé (PVC, polystyrène, PMMA, résines fluorées, etc.), mais il est plus coûteux que les procédés en masse.

e-) polymérisation en émulsion⁶

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

f-) polymérisation interfaciale

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

I-1-2- Propriétés des polymères :

I-1-2-1-Propriétés physiques :

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état⁷ :

a)- l'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini.

⁶ **H. Chadli**, mémoire de magister, université de Tiaret

⁷ **M .Chatain**, Propriétés de plastiques - Comportement physique et thermomécanique en relation avec la structure, Techniques de l'ingénieur. AM1, A3110-A3112 (1993)

Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.

b)- l'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.

c)- l'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

d)- l'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes (figure I.1).

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semicristallins.

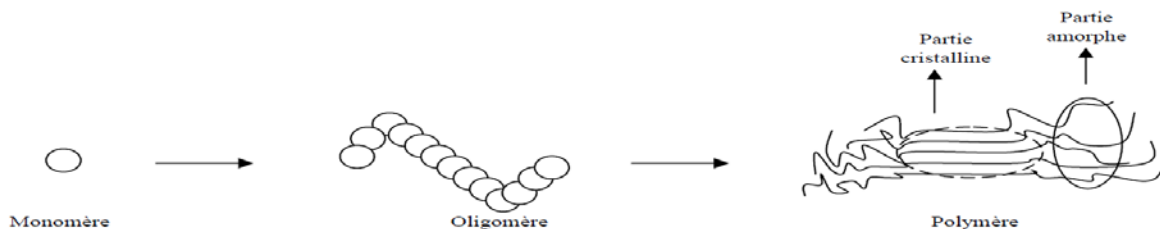


Figure I.1 : Formation d'un polymère.

I-1-2-2- Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure I-2). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée⁸.

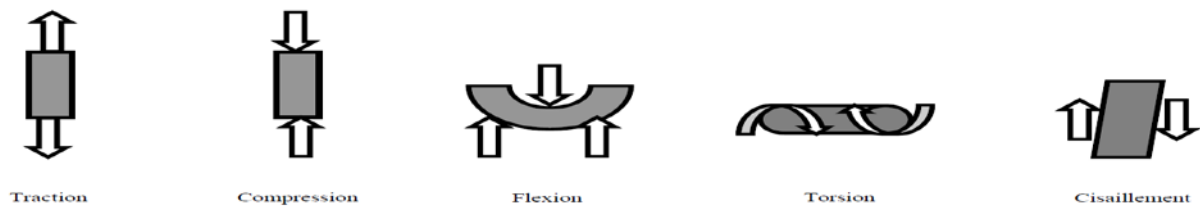


Figure I-2 : Différentes sollicitations mécaniques.

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères :

- * **la température** : Au-dessus de la température de transition vitreuse, le mouvement des chaînes est possible dans les zones amorphes du matériau. Les déformations sont plus aisées. Le polymère perd de sa ténacité et le module d'élasticité diminue fortement
- * **la cristallinité** : dans un polymère semi-cristallin, les cristallites jouent le rôle de renfort. La valeur du module d'Young est alors plus élevée que celle d'un polymère amorphe.
- * **la masse molaire** : une valeur élevée de celle-ci signifie une longueur importante des chaînes, ce qui favorise leurs enchevêtrements dans les zones amorphes et de meilleures liaisons entre zones cristallines. Il existe ainsi une valeur seuil de la masse molaire à partir de laquelle la résistance à la rupture augmente fortement.

⁸ D. Ramkumar, U. R.Vaidya, M.Bhattacharya, M.Hakkarainen, A.C.Albertsson, S.Karlsson, Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – I. Effect of processing parameters on physical properties, European Polymer Journal,(1996)

I-1-2-3- Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière va la diffuser. Le matériau sera alors opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent. L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de lumière.

I-1-3- Effet de l'eau sur les polymères

Les polymères, dans leurs utilisations quotidiennes, peuvent être mis en présence de milieux aqueux. Si les effets de tels milieux sur les métaux, et plus particulièrement leur corrosion, font l'objet d'études depuis de nombreuses années, les connaissances sur les matériaux polymères sont moins avancées. Les effets peuvent se produire à long terme et être d'origine chimique ou physique⁹.

I-1-3-1 Actions chimiques de l'eau

Une réaction d'hydrolyse peut avoir lieu entre l'eau et le polymère. La chaîne est coupée, ce qui engendre une diminution de la masse molaire et une réduction des propriétés mécaniques. C'est une réaction lente, dont les effets, irréversibles, se manifestent à long terme (plusieurs mois à plusieurs années). Elle est favorisée par une augmentation de température. Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont les esters, les amides, les imides, ...

I-1-3-2 Actions physiques de l'eau

L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont la plastification ou le gonflement¹⁰. Les molécules d'eau s'incèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires entre groupements polaires⁵. La cohésion mécanique du réseau est altérée, la température de

⁹ B.Fayolle, J.Verdu, Vieillessement physique des matériaux polymères, Techniques de l'ingénieur, AM3150, (2005)

¹⁰ J.Verdu, Interaction polymères-procédé, Matériaux et techniques, EDP sciences, (2006)

transition vitreuse est diminuée et un gonflement du matériau peut apparaître. Les propriétés mécaniques du matériau peuvent s'en trouver altérées.

La prise en eau d'un polymère est liée à son hydrophile. Elle se détermine par la mesure de la teneur en eau, généralement exprimée en pourcentage massique. Celle-ci se mesure le plus souvent par gravimétrie. La vitesse de prise en eau dépend du coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère qui est compris entre 10^{-11} et 10^{-14} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante, selon le matériau¹¹. La structure chimique du polymère influence la teneur en eau. Ainsi, la contribution à la prise en eau est faible pour les groupements carbonés ou fluorés, moyenne pour les groupements modérément polaires (comme les esters ou les éthers) et forte pour les groupements donneurs de liaison hydrogène (acides, alcools, amides).

I-2- CHIMIE DES POLYMERES PHENOLIQUES :

I-2- 1. Historique:

Le caractère général du phénol formaldéhyde était probablement en premier identifié par Baeyer en 1872¹². Baeyer a apparemment produit sa première résine de type de phénol-formaldéhyde en réagissant le phénol avec de l'acétate de méthylène en présence de l'acide chlorhydrique. Cet acide a hydrolysé l'ester de méthylène, avec la libération du formaldéhyde, et catalyse la condensation suivante de ce produit avec du phénol. Suivant la production commerciale du formaldéhyde en 1889, Klee berg¹³, à la suggestion d'Emil Fischer, a étudié sa réaction à des divers phénols et a édité le résultat dans 1891, en 1892 Hosaeus¹⁴ se rapporte au travail non publié traitant l'action du formaldéhyde sur le phénol, résorcinol, pyrogallol, phloglacinolin en présence des catalyseurs acides.

Les applications commerciales des résines phénol-formaldéhyde étaient développées dans la première décennie du vingtième siècle. Elles n'ont pas été connues comme

¹¹ J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, Techniques de l'ingénieur, AM3165, 1-8 (2000)

¹² Abel, J., Ber., 25,3477 (1892).

¹³ W. Klee burg, ann.263, 283(1891)

¹⁴ H. Ber Hosaeus.,25,3213-4(1892)

produit commercial, cependant, jusqu'à ce qu'on ait accordé le brevet à Baekeland en 1909.¹⁵ Baekeland découvre une technique pour mouler ces résines ce travail, ainsi que celle de Redman et d'autres investigateurs, mené au dévelop de l'industrie phénolique actuelle de résine. . Aujourd'hui, ces résines sont principalement employées dans la fabrication de bois fibreux et granulé, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits.¹⁶

Introduction :

Les Résines phénoliques ou phénol formaldéhyde (PF) sont les plus anciennes résines thermodurcissables¹⁷. Elles sont obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde en milieu alcalin ou acide. Après réaction, un réseau tridimensionnel se forme en générant des ponts méthylènes. Le motif d'une résine phénol-formol est donné dans la figure I-3.

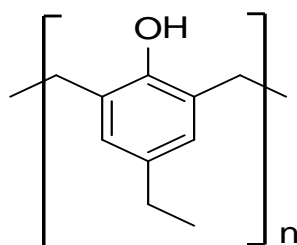


Figure I-3 : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique¹⁸

L'inconvénient de la synthèse par condensation des Résines phénoliques est la production d'eau lors de la réticulation. Les Résine phénoliques ont la particularité d'avoir une structure chimique unique qui leur confère par nature un excellent comportement au feu¹⁹

¹⁵ L. H. Baekeland, *Ind Eng. Chem.*, 1 149 De J. (1843).

¹⁶ *Plastique moderne* 21(1), janv.(1991)

¹⁷ M. Chevalier, phénoplastes ou phénols-formols PF, technique de l'ingénieur A 3.,1991

¹⁸ M., cavalier J.C., matériaux composite phénoliques ablatifs, technique de l'ingénieur, AM 5 352, (2002)

¹⁹ P. Willson, an update on phenolic resins for the use in mass transit, marine, off short and construction application, disponible sur: <http://www.unitedcomposites.net/jointpages/PDFfiles/PWPaper.pdf>

I-2-2- Chimie de la Réactions phénol-formol :

La réaction phénol-formol correspond à une substitution électrophile en milieu acide comme en milieu alcalin où l'attaque sur la position para est favorisé par les solvants polaires et les conditions acides alors que l'attaque sur la position ortho est favorisé par le solvant apolaire dans le milieu alcalin²⁰.

Les résines phénoliques sont habituellement faites à partir de la polymérisation de condensation du phénol et du formaldéhyde²¹

Dans la réaction de phénol/formaldéhyde, il existe deux catégories de résines phénoliques qui peuvent être obtenues selon le rapport molaire du formaldéhyde /phénol (F/P) et le pH de la réaction :

I-2-2-1 Résine de type novolaque (résine à catalyse acide) :

* **Catalyseurs acides utilisés :** HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, acide borique, acide oxalique, acides organiques, acides sulfoniques, etc. ils proviennent de la condensation du méthanal (formol) sur un cycle phénolique, la réaction est une substitution électrophile en ortho / para sur un aromatique activé.

Les novolaques synthétisées dans un milieu acide ont un rapport molaire formaldéhyde / phénol supérieur à 1. Avant la réticulation des chaînes, la résine se comporte comme un thermoplastique avec des ponts méthylènes. Toutes les chaînes se terminent par un phénol et pour initier la réticulation, seule l'addition de formaldéhyde comme agent de réticulation sous l'action de la chaleur est nécessaire.

²⁰J.M.G. Cowte polymers chemistry (1994)

²¹ journal of applied polymer science, Vol.89,2589-2596(2003)

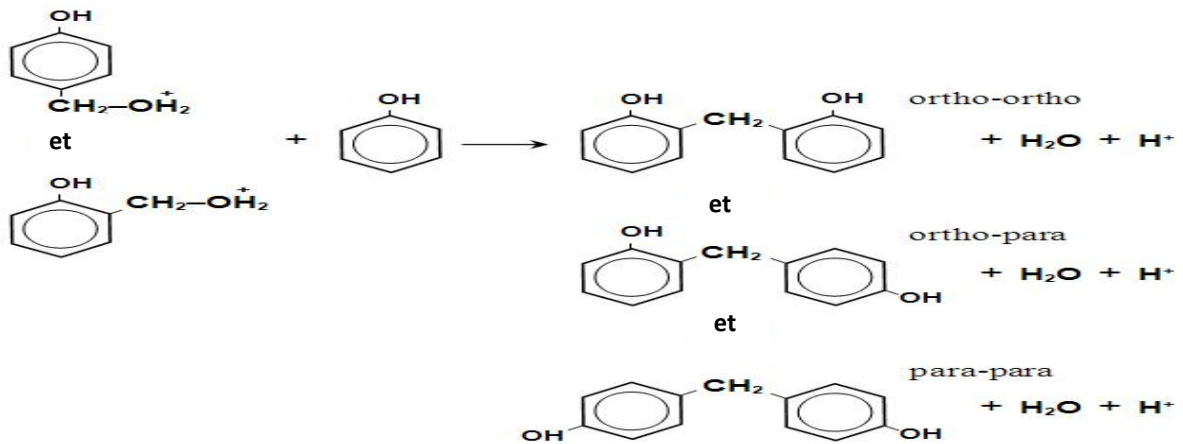


Figure I-4 : Formation de novolaque

La réaction crée un pont méthylène à la position soit ortho ou para des cycles aromatiques. D'après la «règle du pouce», la position para est environ deux fois plus réactive que la position ortho, mais comme il ya deux fois plus de sites ortho (deux par molécule de phénol) les proportions des ponts ortho-ortho, para-para et ortho-para sont approximativement égaux.

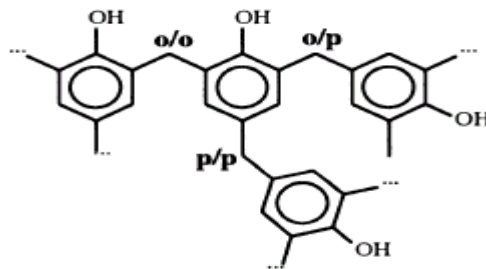


Figure I-5 : résine tridimensionnelle(Novolaque)

I-2-2-2- Résine de type résol (résine à catalyse alcaline) :

* Catalyseurs inorganiques utilisés :

Le catalyseur alcalin le plus utilisé est l'ammoniaque, mais beaucoup d'autres ont été indiqués (NaOH, Na_2CO_3 , hydrazine, hydroxylamine, acétanilide, amines diverses, triéthanol amine, chaux baryte, phénate de magnésium, etc.)

Les résols sont des hydroxyméthylphénols multifonctionnels fortement branchés obtenus à partir d'une substitution électrophile aromatique du phénol et du

formaldéhyde sous des conditions bassiques. Les résols synthétisés dans un milieu alcalin, ont un rapport molaire F/P inférieur à 1.¹⁸

- avec le milieu alcalin en formant l'ion phénoxyde qui est stabilisé par résonance (figure I-6)²²

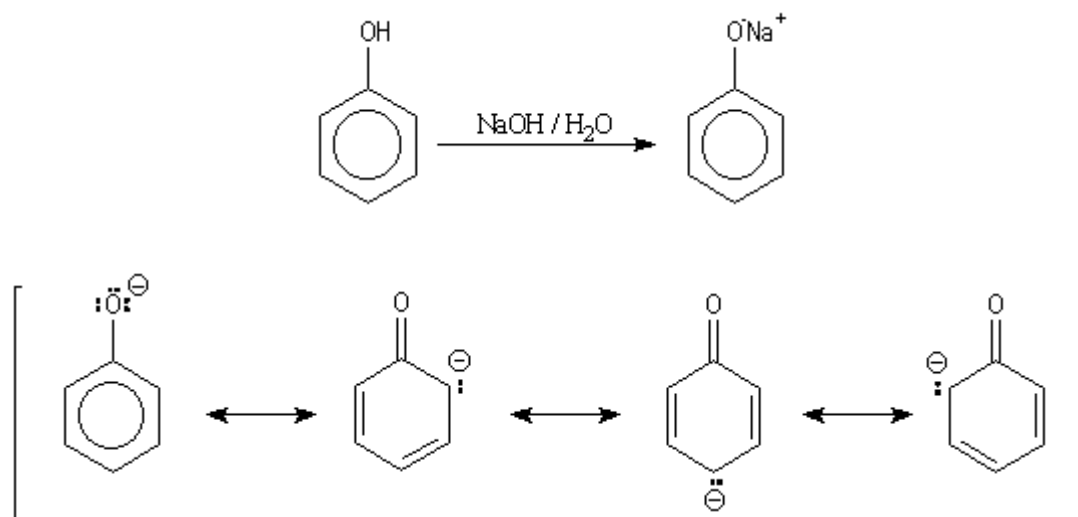


Figure I-6: les formes mésomères du phénol

- L'alkylation du carbone se produit essentiellement en position ortho et para, la substitution en méta n'est exclusivement pas évidente (figure I-7)²³⁻²⁴ Le phénol réagit avec le méthanal dans la réaction d'hydroxyméthylation. Celle-ci rappelle la condensation aldol mais ici l'équilibre de tautomérie est en faveur de la forme phénol qui est la plus stable en raison de son caractère aromatique.

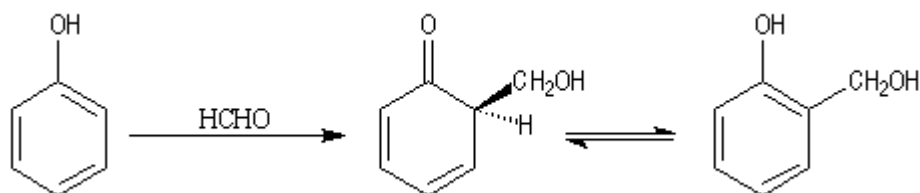


Figure I-7 : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu alcalin

²² R. Brückner - Mécanismes réactionnels en chimie organique, De Boeck Université (1999).

²³ Jones, R.T. J Polym Sci Part A ; polym Chem (1985).

²⁴ S. Markovic, ; B. Dunjic, ; A. Zlatanic, ; Djonlagic, J. J Appl polym Sci (2001)

Le composé obtenu dans la réaction d'hydroxyméthylation peut perdre de l'eau par chauffage. On obtient un intermédiaire appelé quinométhane. La réaction qui implique les positions *ortho* et *para* est catalysée par les ions H^+ ou OH^- .

Le composé précédent réagit facilement avec un excès de phénol selon une réaction de type Michaël (addition conjuguée sur un composé carbonyle α - β - insaturé)²⁵.

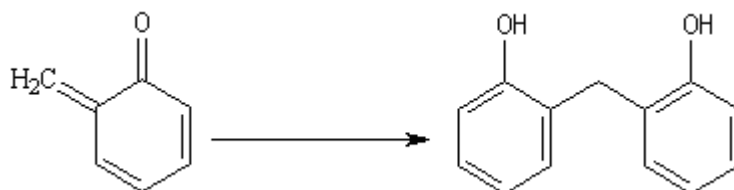


Figure I-8 : Réaction de type Michaël.

- **Formation de prépolymère en milieu alcalin**²⁶: À température entre (60°C à 100°C) dans un milieu alcalin et à PH élevée, deux réactions de condensation sont possibles.²⁷ (figure I-9)

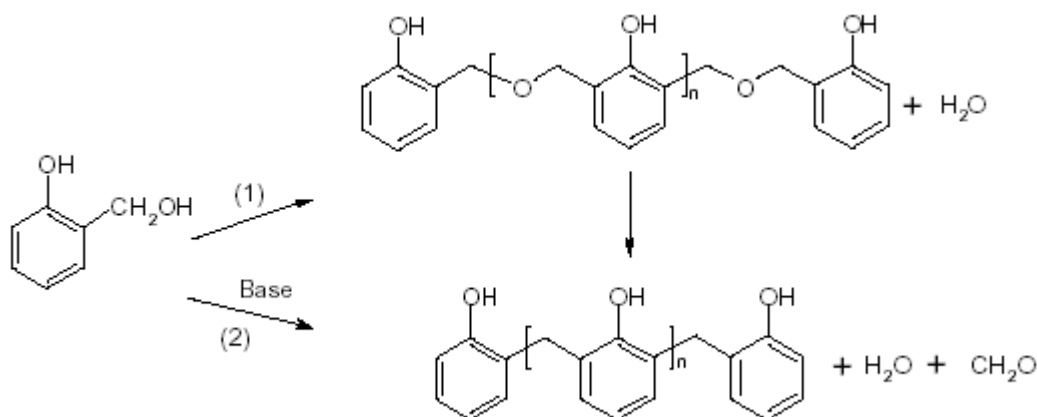


Figure I-9: Formation du résol (prépolymère)²⁸

(1) La réaction se produit sous des conditions neutres à faiblement acides (avec un excès de formaldéhyde).

²⁵G. Dupuis, Cours de chimie générale et organique - - Lycée Faidherbe de LILLE (2001)

²⁶Mark; Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons: New York,(1988). Vol. 11.

²⁷Mr M. Chaib, Thèse de doctorat par p 22, 23(19)

²⁸Y. Bédard , B. Riedl ,Synthesis of a crosslinked polymer – “phenolic resin”, Journal of Chemical Education (1990)

(2) La réaction se produit sous des conditions alcalines et à des températures entre 60 et 100 °C

I-2-3- Caractéristiques des Résines phénoliques :

Caractéristiques	Valeurs
Propriétés physiques	
Masse volumique apparente (Kg.dm ⁻³)	1.2 à 1.3
Thermique	
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	10 à 15
Conductivité thermique (W/mk)	0.2 à 0.24
Température maximale d'utilisation (°C)	200
Caractéristiques mécaniques	
Résistance en compression (MPa)	8.4 à 10.5
Résistance en flexion (MPa)	7 à 30
Résistance en traction (MPa)	49 à 56
Allongement à la rupture par traction (%)	1 à 1.5
Module d'élasticité (MPa)	385 à 700

Tableau I-1 : Caractéristiques des Résines phénoliques¹⁸

Ces résines présentent d'excellentes performances en allumabilité et débit calorifique modéré. Elles ont la particularité de dégager une très faible quantité de fumée lors de la combustion avec une toxicité et une opacité des fumées extrêmement réduites¹⁸ Toutefois, ces résines ont une tendance naturelle à la carbonisation et donc à dégager une grosse quantité de suie proportionnelle à la masse brûlée * ²⁹. Cette proportion dépend de la structure chimique de la résine.

* les suies sont des ensembles de composés carbonés polycycliques, résultant de la combustion incomplète de combustible. la formation des suies est donc liée au mode de combustion mais également à la nature du combustible et plus particulièrement à sa structure chimique. Un matériau comprenant une proportion élevée d'hydrocarbure aromatique polycyclique, telles que les résines phénoliques, favorise la formation de suie.

Avantages	Inconvénients
Excellente tenue thermique et au feu	Résistance en traction
Auto extinguable	Tenue au choc
Fumées faiblement toxiques	Toxicité lors de la fabrication due au fort taux de résidus
Bonne tenue chimique sauf bases fortes	Monomères résiduels de phénol et de formol
Bonnes propriétés mécaniques	Porosité résiduelle
Faible retrait	Vieillessement en milieu humide
Bas prix	

Tableau I-2 : caractéristiques générales des résines phénoliques³⁰

I-2-4-Application des résines phénoliques³¹:

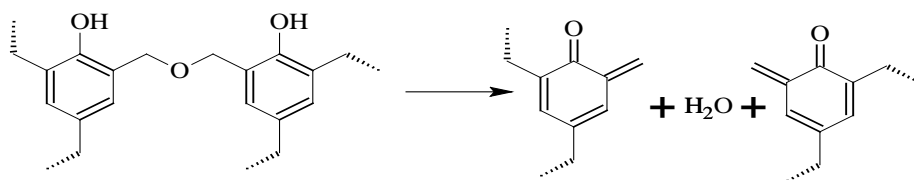
- ❖ Vernis collants et de stratifications
- ❖ Reliures de haute résistance composées de technologie pour le pultrusion et le RTM
- ❖ Agents collants pour des moules de fonderie et de sable
- ❖ Produits de mousse
- ❖ Les adhésifs survivent à résistant
- ❖ Liaison en bois
- ❖ Saturation de papier
- ❖ Agents de liaison pour l'isolation fibreuse
- ❖ Adhésifs abrasifs pour sauter des médias

Il semble que la structure des résines phénoliques soit en réalité beaucoup plus complexe et que les noyaux aromatiques ne soit pas liée 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 :

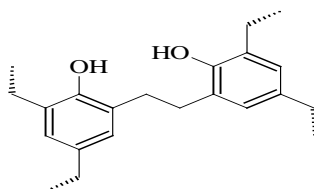
²⁹ G. Champetier et L. Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire"., Masson, Paris, 1969

³⁰ E. Guillaume, effets du feu sur les personnes, document LNE, (2006).

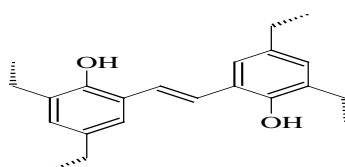
³¹ webmaster@psu.edu; (2004)



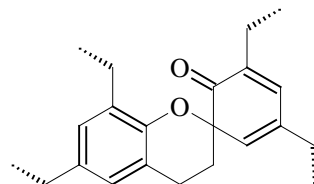
et la formation de ponts diméthyléniques



ou de ponts stilbéniques



ou encore des noyaux chomanes par des additions du type diénique



Ces nombreuses réactions secondaires sont à l'origine des colorations plus ou moins marquées des phénoplastes ²⁹

I-3- TRAITEMENT DE L'EAU PAR ECHANGES IONIQUES

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

Les échangeurs cationiques échangent des cations et de ce fait, sont constitués de groupes chargés négativement. Contrairement aux définitions de la charge des cations et des polyélectrolytes cationiques, les résines cationiques sont des échangeurs cationiques pourvus de charges négatives.

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

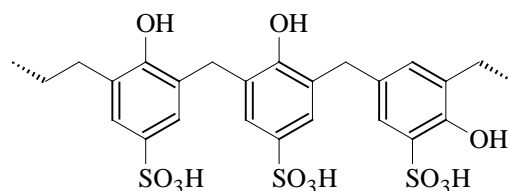
En 1833, Fuchs observa que « lorsque certaines argiles sont traitées avec de la chaux, elles relâchent du potassium et du sodium ». En 1848, la substitution du calcium par de l'ammonium fut démontrée sur des échantillons de sol par Thompson et Way¹³ la réversibilité de ce processus fut complètement évaluée vers 1850³².

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

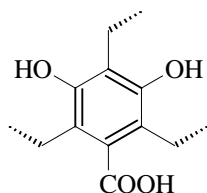
I-3-1-Phénoplastes échangeurs d'ions :

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

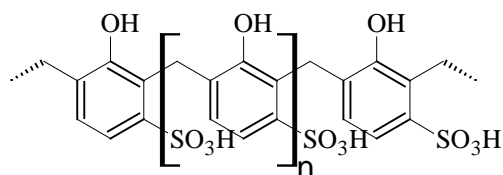
³² La lutte contre la pollution engendrée par les ateliers de traitement de surface (1996)



ou encore du formaldéhyde avec de l'acide dihydroxy-3,5 benzoïque²⁹



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 formol³³



Les résines d'échanges d'ions sont généralement utilisées pour éliminer des métaux lourds car ils présentent de nombreux avantages : grande sélectivité, grande capacité d'adsorption pour les métaux considérés, cinétique d'adsorption rapide, bonne résistance mécanique, résistance aux solutions aqueuses dans le domaine de pH 0-14, très bonne reproductibilité et une longévité importante, cependant, leur coût est encore très élevé pour la plupart³⁴⁻³⁵

³³ E. Bowers, ion-exchange softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971

³⁴ M. C. Hamon, M. Tomas-Bouil L'eau, L'industrie, les nuisances, Vol. 140, (1990).

³⁵ A. Winston, D. G. kirchner, J. W. Rosthauser Water Research Institut, West Virginia University, Information Report, (1980).

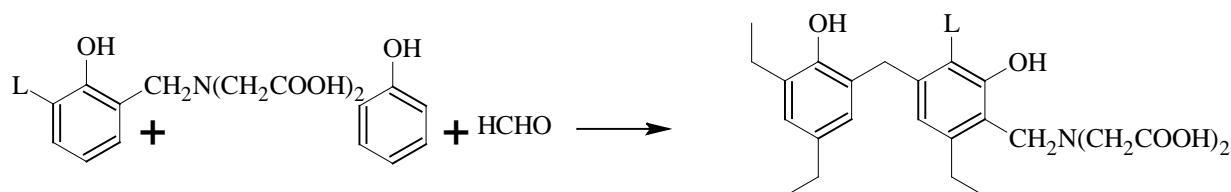
I-4-RESINES PHENOLIQUES A BASE D'ACIDE SALICYLIQUE ET FORMALDEHYDE

Divers copolymère «acide salicylique-formaldéhyde» ont été décrite actuellement comme étant échangeurs d'ions.ces copolymères peuvent être synthétisé par condensation d'un mélange de phénol ou d'acide salicylique et le formaldéhyde.

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 fonctionnel³⁶

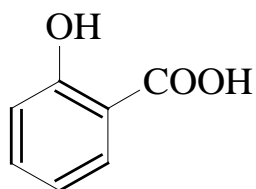
Takamasa Nonaka³⁷ a préparé une résine dérivée de la résine phénolique par la deuxième méthode (figure I-10).



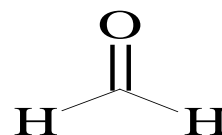
[L : H ou $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$]

Figure I-10 : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique

Les monomères utilisés sont :



Acide salicylique



Formaldéhyde

³⁶ The Polymeric Materials Encyclopedia ©1996 CRC Press, Inc

³⁷ Takamasan. Adsorptive resins .the polymeric materials encyclopedia.(1996).

I-4-1-L'acide salicylique :

L'acide salicylique est une poudre blanche constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho utilisé dans la synthèse de l'aspirine.

I-4-1-1-Propriétés physico- chimiques

Ingéré en grandes quantités, c'est un produit toxique, mais en de moindres quantités il est utilisé comme conservateur alimentaire et antiseptique³⁸.

Les propriétés médicales de l'acide salicylique sont connues depuis longtemps, surtout pour son action contre la fièvre. On l'extrayait principalement du saule. Dans la lutte contre la fièvre, il est désormais supplanté par d'autres médicaments plus efficaces comme l'aspirine (qui en est un dérivé), ou le paracétamol³⁹.

-masse molaire : $138.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

-point de fusion : $158-161 \text{ }^\circ\text{C}$

-T° d'auto-inflammation : 540°C

-Le groupement acide carboxylique (-COOH) peut réagir avec un alcool en donnant de nombreux esters. Le groupe hydroxyle peut réagir avec l'acide acétique pour former de l'acide acétylsalicylique, ou aspirine.

I-4-1-2-Synthèse de l'acide salicylique

Industriellement, l'acide salicylique est synthétisé par la réaction de Kolbe :

³⁸ « Acide salicylique » dans la base de données de produits chimiques *Reptox* de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009

³⁹ M. Giberneau, D. Brabé, *Des fleurs « à sang chaud »*, Pour la Science, Septembre 2007

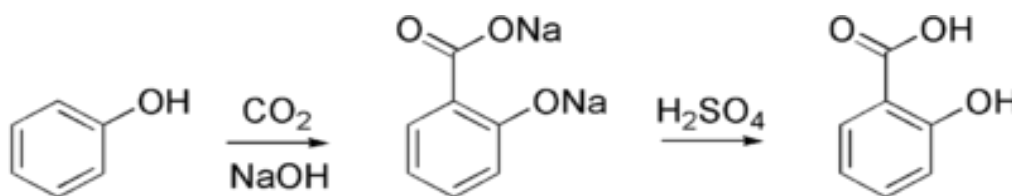


Figure I-11 : voie de synthèse l'acide salicylique⁴⁰

L'acide salicylique forme avec l'ion salicylate un couple acide/base de formule C₆H₄OHCOOH / C₆H₄OHCOO⁻.

I-4-2-Le formaldéhyde

Le formaldéhyde est un gaz qui, lorsqu'on le réfrigère se condense pour devenir un liquide bouillant à -19°C⁴¹. Les vapeurs d'eau et le formaldéhyde se condensent pour donner du formol, pour la fabrication de résines, nous avons employé des solutions contenant 36 % en poids de formaldéhyde. Les impurtes dans le formol comprennent l'acide formique et le méthanol.

I-4-2-1-Propriétés physico-chimiques :

-masse moléculaire : 30.03 g mol⁻¹

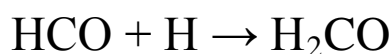
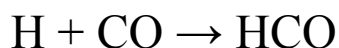
-densité : 0.8153 g/cm³

-point de fusion : -92°C

-solubilité en eau : 400 g dm⁻³

I-4-2-2-synthèse :

Le formaldéhyde est synthétisé par la réaction suivante⁴² :



⁴⁰ **R. Mary Thomas**, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology 4th ed. : Salicylic acid and related compounds, vol. 21, John Wiley & Sons.

⁴¹ **D.C. Miles, J. H. Briston** ; Technologie des polymères ; Dunod, Paris 1968 p 40-41

⁴² **A. Butlerow**"Ueber einige Derivate des Jodmethylens" (On some derivatives of methylene iodide), Annalen der Chemie und Pharmacie, vol . 111, (1859)

Figure I-12 : synthèse de formaldéhyde**I-5-LES METAUX LOURDS****INTRODUCTION**

Des secteurs varies de l'industrie utilisent des métaux qui sont susceptible d'être rejetés dans l'environnement⁴³. De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eaux. La dénomination « métaux lourds » représente selon les auteurs, un éventail d'éléments parfois variable⁴⁴. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire peut engendrer des perturbations plus ou moins graves de la santé humaine, par exemple le mercure qui touche le système nerveux et le plomb qui peut provoquer des lésions nerveuses et de l'anémie. L'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatiques a mené à beaucoup de souci au-dessus de leur influence sur l'homme, les plantes et à la vie des animaux⁴⁵. La toxicité des métaux pour les systèmes biologiques provient principalement de leur non dégradabilité au cours du temps mais aussi de leur accumulation le long des chaînes trophiques.

Le mercure, le cadmium, le plomb, le nickel et l'arsenic ainsi que leurs composés sont classés comme générateurs de nuisances d'après le décret n°77-974 du 19 août 1977 (abrogé et remplacé par le décret n°2005-635)⁴⁶. Outre le nickel, ils appartiennent tous à la liste des substances toxiques et dangereuses de la désignation des déchets industriels dangereux (directive du conseil n°78-319 du 20 mars 1978)⁴⁷. Lors de l'incinération, ces métaux lourds se retrouvent à l'état élémentaire ainsi que sous formes chlorées, oxydées et soufrées par réaction avec l'oxygène et les gaz acides

⁴³ **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).

⁴⁴ **S. Bicocchi,** Les Polluants et les techniques d'épuration des fumées. Cas des unités de destruction thermique des déchets, Lavoisier Tec & Doc, Londres-Paris- New York, (1998).

⁴⁵ **S. Ricordel a, S. Taha a, , I. Cisse b, G. Dorange a.**- Revue sur Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, 35700 Rennes, France b *De partement Ge'nie Ci-(2001)*.

⁴⁶ Décret du 19 août 1977, (abrogé par le décret 2005-635, JO du 31 mai 2005).

⁴⁷ Directive Européenne 78/319/CEE, (JOCE L 84 du 31 mars 1978).

présents. Sous l'effet de la température et selon leur volatilité, les métaux lourds sont à l'état gazeux, liquide ou sous forme particulaire solide.

I-5-1- METAUX LOURDS ET NORMES:

La définition actuelle est celle qui attribue le terme de métaux lourds à ceux qui sont faciles à séparer des autres métaux par formation de sulfures insolubles dans des conditions de pH légèrement acide⁴⁸. Le terme couramment employé de « métaux lourds » n'a aucune définition propre ; il se réfère en général à leur toxicité. En ce sens, ce terme ne devrait s'appliquer qu'aux seuls As, Cd, Pb et Hg pour lesquels des effets négatifs ont été uniquement démontrés à ce jour. En fait selon Nieboer et Richardson (1980)⁴⁹, 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 donné⁵⁰.

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie⁵¹.

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, ...) ⁵².

⁴⁸ M. Crine -Tribune de l'eau, 561,3-19, (1993)

⁴⁹ D.H.S. Richardson et Nieboer, Environ.Pollut., (série B), (1980).

⁵⁰ J.Berthelin, P,Huang.,M,Bollag .J.M,and F. Andreux.- effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments.- ISBN 0-306-4626-8, France (1999)

⁵¹Ghinwa NAJA - Réactivité des Associations Organo-Minérales dans une Lagune D'eaux De Mine ; Fixation du Plomb par des Matières Biologiques .- thèse de doctora de l'université Henri Poincaré, Nancy.- Spécialité Science de la Terre- Physico-Chimie de L'environnement (2001).

⁵² M'HAMED (KAID)- Synthèse et Caractérisation D'acides alkyldiphosphoniques et Diaminoalkytraphosphamiques Applications à l'extraction des Acétates du Cu (II) , Zn(II) et Mn (II) –Thèse de Magister option catalyse de l'environnement Tlemcen le (2001)

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

<i>Métal</i>	Al	Cd	Cr III	Cr IV	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg/l	5	0.2	3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

Tableau I.3 : Normes des rejets industriels en Algérie⁵³.

Voici aussi les normes adoptées en 1985 pour quelque pays industriels présentés dans le Tableau I.4 :

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-4: Normes des rejets industriels (mg/l) de quelques pays industriels⁵⁴.

I-5-2-INTERETS BIOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES METAUX LOURDS

La formation des complexes organométalliques, associant ou non des métaux lourds, est considérée comme une réaction compétitive entre le proton et les cations

⁵³Décret exécutif N°93-160 Du 10 juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels.

⁵⁴ M.Grigne, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau. 561, 3-19,(1993)

métalliques (Fourest et Roux, 1992 ; Tsezos et al ., 1996)⁵⁵⁻⁵⁶. Ainsi la force ionique de la solution et la sélectivité de la matière organique interviennent dans le processus de fixation (Chang et al., 1997)⁵⁷

La liaison métal-ligand formée dépend des propriétés physico-chimiques du métal et du ligand, énoncées dans la théorie HSAB (Hard and Soft Acide Base) (Pearson 1963) ⁵⁸tableaux II-3, II-4. En effet, la formation d'un composé de coordination est un processus de neutralisation entre un acide et une base de Lewis. Le métal se comporte comme un acide de Lewis, et le ligand se comportant comme une base de Lewis. Les propriétés de mollesse (softness) et de dureté (hardness) sont reliées à la mobilité électronique et à la polarisabilité des espèces. Un acide dur a une faible polarisabilité, une forte électropositivité et forme des liaisons ioniques ou électrostatiques. A l'opposé, une base dure a une faible polarisabilité, une forte électronégativité et forme des liaisons covalentes. Les acides durs forment des liaisons fortes avec les bases dures. Les acides mous forment des liaisons fortes avec des bases molles. Les acides intermédiaires peuvent engendrer des liaisons avec des bases molles ou dures.

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

Tableau I-5: Classification des acides de Lewis (HSAB)

⁵⁵ J.O.Nriagu et j.m.Pacyna ,Quantitative assessment of worldwide contamination of air,water and soils by trace metals .Nature,(1988).

⁵⁶ J.G. Dean, f.l.Bosqui et K.H. Lanouette, Removing heavy metals from waste water.environ. sci.techno, (1972).

⁵⁷ J. S.Chang, R.Law, C. C.Chang.. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of Pseudomonas aeruginosa PU21. Water Research 31, 1651-1658.(1997)

⁵⁸ G. Pearson, Hard and Soft Acide Base. J. Am. Chem. Soc. (1963)

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

Tableau I-6 : Classification des bases de Lewis(HSAB)

Parmi les groupements les plus réactifs (sites d'adsorption) figurent les groupements carboxylates, (Fourest et Volesky, 1996)⁵⁹ amines, phénoliques et polyphosphates qui forment les complexes les plus stables avec les cations.

I-5-3- SOURCES NATURELLES ET REJETS INDUSTRIELS DES METAUX LOURDS :

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement⁶⁰.

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Effluents d'extractions minières
- Effluents industriels

⁵⁹ E. Fourest, B.Volesky. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. Environmental science and technology (1996)

⁶⁰ F. Fourest, These de doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1, France ,(1993)

- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- Activités pétrochimiques

Le tableau I-7 : représente les principales sources de quelques métaux lourds.

Éléments	Sources
Cuivre	Industrie métallurgique, produits de protection du bois, encres d'imprimerie, fils électriques
Zinc	Piles, cuirs, caoutchouc
Cadmium	Déchets plastiques, pigments, piles, alliages, pneumatiques
Mercure	Piles, batteries, thermomètres, PVC, déchets d'amalgame
Plomb	batteries, caoutchouc, encres d'imprimerie, capsules

Tableau : I-7 – Provenance de quelques métaux lourds⁶¹.

Les rejets dont l'estimation quantitative est difficile, se font dans l'atmosphère, le sol et la faune aquatique avec des proportions relatives en fonction du cation métallique (voir tableau I-8).

⁶¹ A. J. Chandler, T. T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelmar, D. S. Kosson, H. A. van der Sloot & J. Vehlou, Municipal solid waste incinerator residues, The International Ash Working group (IAWG), Elsevier Science, Amsterdam, (1997)

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

Tableau I-8 : Evaluation de rejets de quelques métaux dans l'environnement d'après

Nriagu et pacyna (1988)⁴⁸ (millier de tonnes pour l'année 1983)

I-5-4- TOXICITE DES METAUX LOURDS:

La toxicité relative des métaux n'est pas identique pour tous les systèmes biologiques. Ainsi, une classification des éléments de nature métallique proposée par Wood⁶² en fonction de leur toxicité :

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

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

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

Certains métaux comme le cuivre, le zinc, le nickel, le fer, le manganèse....sont considérés comme des éléments essentiels pour les organismes vivants, lorsqu'ils sont présents en quantités minimales. En revanche, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité, comme ceux engendrés par éléments fortement polluants (plomb et mercure).

Néanmoins, en plus de la concentration maximale admissible pour chaque élément, la forme chimique (spéciation) a également une influence sur la mobilité et la

⁶² J. Wood, Les ions lourds, la pollution par les métaux. La recherche, (1976).

disponibilité des espèces ⁶³⁻⁶⁴ Ainsi les métaux libres sous forme cationique sont généralement plus toxiques que les métaux liés à des espèces chimiques dissoutes, minérales ou organiques présentant des propriétés complexantes (carbonates, fluorures, fulvates, humates...) ⁶⁵⁻⁶⁶.

La toxicité des éléments dépend des liaisons qu'ils peuvent établir avec les particules solides. Ces réactions de fixation des éléments cationiques sur des particules solides dépendent de plusieurs paramètres : température, concentration saline, pH, ... et sont à prendre en compte pour déterminer la disponibilité voire la biodisponibilité des polluants métalliques ⁶⁷⁻⁶⁸ Ainsi le pH et le Eh (potentiel d'oxydo-réduction) jouent un rôle fondamental sur la spéciation et la disponibilité d'éléments métalliques comme le cobalt, le cuivre, le mercure le nickel et l'argent (Volesky, 1989) ⁶⁹ dont les formes réduites sont les plus mobiles et les plus solubles dans le milieu.

I-5-5-LE NICKEL

Le nickel est un élément métallique de numéro atomique 28 (symbole Ni), il est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre (manteau et noyau), où il se classerait au cinquième rang par ordre d'abondance ⁷⁰. Il arrive au vingt-troisième ou au vingt-quatrième rang dans la croûte terrestre. Malgré cette relative abondance, les minerais de nickel (sulfures, oxydes et silicates) exploitables dans des conditions économiques convenables sont localisés dans quelques régions seulement. ⁷¹

Déjà utilisé sous forme d'alliage trois millénaires avant J.-C., le nickel ne fut isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt, et ce n'est qu'au XIX^e siècle que l'on commença à l'extraire industriellement, d'abord en Norvège,

⁶³ J. Buffle, complexation in aquatic systems : an analytical approach. Horwood, Chichester, United Kingdom. (1988)

⁶⁴ T. H. Christensen, P. Kjeldsen, H. J. Albersen, G. Heron, P. H. Nielson, P. Bjerg et P. E. Holm, attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. Critical Review Environmental Science and Technology (1994, 1996)

⁶⁵ M. Schnitzer, S., U. Khan. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, Inc. (1972)

⁶⁶ F. J. Stevenson, Humus chemistry of soils. Oxford University Press, New York (1982)

⁶⁷ P. R. Bloom, M. B. McBride, Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. Australian journal of soil Resources (1979)

⁶⁸ C. P. Schulthess, D. L. Sparks. A critical assessment of surface adsorption models. Soil Science Society of America Journal (1988)

⁶⁹ B. Volesky, biosorption of heavy metals. CRC press, Canada. (1989)

⁷⁰ R. Thomas Dulski, A manual for the chemical analysis of metals, vol. 25, ASTM International, (ISBN 0803120664) [lire en ligne (page consultée le 4 août 2010)].

⁷¹ E. Boudet, M. Jaujou et C. Deschamps, « Perspective de développement de la production mondiale de nickel », in *Ann. des mines*, mars (1971)

puis en Nouvelle-Calédonie à la suite de la découverte par le Français Jules Garnier des importants gisements de garniérite⁷². À la fin du siècle, la découverte des gisements de la région de Sudbury, au Canada, permit à ce pays de devenir, et de rester, le premier producteur occidental de nickel.⁷³

Ce n'est que vers 1890 que l'on commença à introduire le nickel comme élément d'alliage dans l'acier et la fonte pour en améliorer les caractéristiques mécaniques⁷⁴. Au début du XX^e siècle, les chercheurs de plusieurs pays découvrirent simultanément les aciers inoxydables et les aciers réfractaires ; leur production a pris depuis lors une extension considérable.

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

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

Tableau I-9 : Minerais et alliages du nickel

⁷² J.-M. Estournès, Le Nickel, Découvertes calédoniennes, éd. Planète Mémo, (2001)

⁷³ Bulletin d'information sur le nickel, Bureau de documentation minière, Paris, depuis 1973 Cetic, Le Nickel et ses composés composés, Chimie et Écologie, Paris, (1991)

⁷⁴ Société métallurgique le nickel-S.L.N., « La Raffinerie du Havre-Sandouville », in Mines et Métallurgie, n° 152, mai-juin (1980)

I-5-5-1- Propriétés physico-chimiques :

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

Masse atomique	58 ,6934 uma
Rayon atomique	1,62A ⁰
Masse volumique	8,90g/cm ³
Point de fusion	1455 ⁰ C
Point d'ébullition	2 913 °C
Potentiel(s) d'ionisation	7,64 ; 18,17 ; 35,19eV
Nombre d'oxydation	2+,3+
Structure électronique	[Ar] 3d8 4s2
Electronégativité (Pauling)	1,8
Isotopes naturels	58(68,08),60(26,22),61(1,14),62(3,63).
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

Tableau I-10 : propriétés physico-chimiques de nickel

I-5-5-2-Utilisation industrielle :

Le nickel fait partie des métaux les plus utilisés dans l'industrie. Il est à la base de nombreux alliages. Il joue également un rôle - clef dans la création d'aciers inoxydables.

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

L'utilisation du nickel a permis la réalisation de techniques de pointe et de performances élevées dans des domaines aussi divers que les industries aérospatiale, nucléaire, chimique et pétrochimique. Les grands pays industriels et les compagnies privées ont recherché activement les gisements et les techniques d'extraction leur permettant d'accroître la production de ce métal d'un intérêt économique et technique incontestable.⁷⁵

I-5-5-3- Nickel et environnement

a-) milieu aquatique

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

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

b-) Toxicologie du nickel

Les études chez l'homme en milieu professionnel indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation induisant une augmentation de certaines pathologies (bronchite chronique, diminution de la capacité vitale,...).

Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme⁷⁶. Le nickel provoque une maladie de la peau connue sous le nom d'eczéma au nickel. Il s'agit d'un problème de santé majeur en particulier chez les femmes⁷⁷⁻⁷⁸. L'exposition chronique au nickel est

⁷⁵ P. Chalmin dir. *Cyclope. Les marchés mondiaux*, Economica, Paris, depuis (1993)

⁷⁶ E. Smith, "A World Health Organization (WHO) Task Group on Environmental Health Criteria for Nickel" (1989).

⁷⁷ A.E. Martell, R.D. Hancock, "Metal complexes in aqueous solutions", Springer, New-York (1996).

un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles.

I-5-5-4-Spéciation aqueuse de nickel :

A 25°C, le degré d'oxydation stable du nickel est le degré +2. En solution, il existe sous la forme libre Ni^{2+} mais peut aussi être hydrolysé ou complexé avec les ions carbonates. La figure (I-13) présente la spéciation du nickel en fonction du pH, dans une solution de force ionique 0,025 M (NaClO_4) et dans l'hypothèse d'un équilibre avec la pCO_2 atmosphérique.

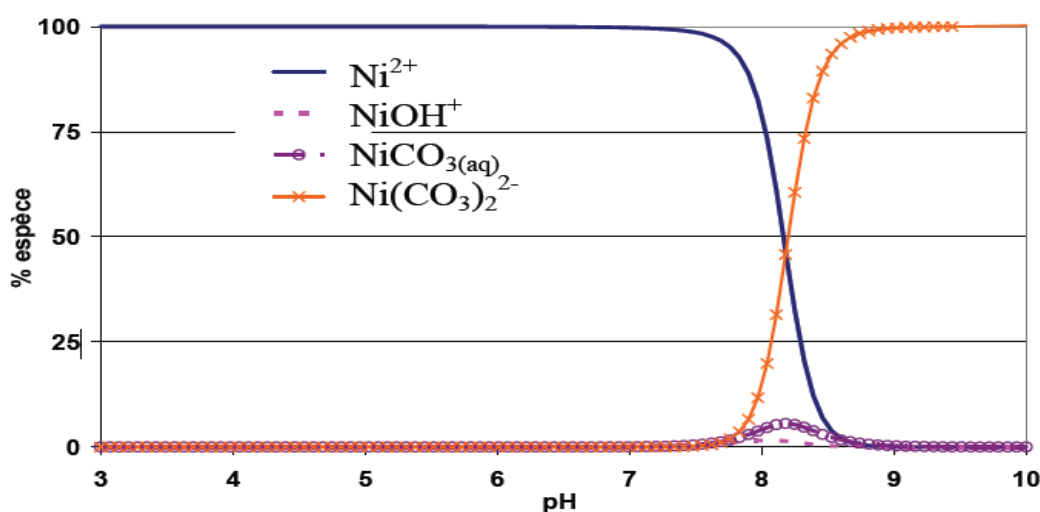


Figure I-13 : Spéciation du nickel en fonction du pH, à 25°C, dans une solution aqueuse 0,025M (NaClO_4) et à l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique⁷⁹.

Dans le cas où l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique est atteint, l'espèce majoritaire est l'ion Ni^{2+} pour des pH inférieurs à 8 et l'espèce $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ pour des pH compris entre 8 et 10.

⁷⁸ J. Kristiansen, J.M. Christensen, T. Henriksen, N.H. Nielsen, T. Menne, Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum), *Anal. Chim. Acta* 403 (2000)

⁷⁹ J.Echeverria, J.Indurain, E .Churio et J.Garrido, Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 00, 1-13 (2003).

Dans ces conditions, la proportion de l'espèce carbonatée $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ est toujours nettement supérieure à celle des espèces hydrolysées. En revanche, dans le cas d'une absence totale de carbonates dans le système, l'espèce majoritaire entre pH 8 et 10 est l'espèce NiOH^+ (résultats non présentés ici).

Les calculs de spéciation du nickel effectués entre 25 et 150°C montrent, qu'à un pH donné, la contribution des espèces hydrolysées (NiOH^+ principalement) augmente clairement lorsque la température augmente. D'un autre côté, la contribution des espèces carbonatées diminue lors d'une élévation de température étant donnée la plus faible solubilité du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à chaud qu'à froid.

I-6- PROCÉDES DE DEPOLLUTION DES EAUX METALLIFÈRES

Introduction:

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

Sous l'action de processus réactionnels d'adsorption/désorption, de précipitation et de dissolution, les particules solides finement divisées deviennent de véritables pièges pour les métaux en solution⁸⁰⁻⁸¹. En effet, de nombreux solides naturels⁸² (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 industriels⁸³.

Les oxydes de fer, en milieu aqueux, possèdent des surfaces hydratées dont les groupes OH de surface sont fortement réactifs⁸⁴⁻⁸⁵. De même, pour les minéraux

⁸⁰ M.B. McBride. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: Stewart B.A., editor. Advances in soil science (1989)

⁸¹ W.H. Van Reimsdijk, De J.C.M. Wit, L.K. Koopal, G.H. Bolt. Metal ion adsorption on heterogenous surfaces; Adsorption models. Journal of colloid interface science. (1987)

⁸² L.G.J. Fokkink, De A. Kaizer, L.J. yklima, Specific ion adsorption on oxides. Journal of colloid interface science (1987)

⁸³ B.N. Noller, R.A. Watters P.H. Woods, The role of bio geochemical processes in minimising Uranium dispersion from amine sites urnal of geochemical exploration (1997)

⁸⁴ D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, Surface complexation modeling, Hydrous ferric oxide. John-Wiley and Sons. New york (1990)

⁸⁵ P. Venema., T. Hienstra, .M. Van Reimsdijk KW., Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency and cation-proton. Exchange. Journal of colloid interface science (1996).

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)⁸⁶⁻⁸⁷. 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)⁸⁸. Ainsi une biomasse en majorité composée de protéines, lipides et polysaccharides possèdent des groupes hydroxyles, carboxyliques, amines et phosphates peut constituer un matériel accumulateur efficace⁸⁹⁻⁹⁰.

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 optimum⁹¹.

I-6-1- Les méthodes physico-chimiques classiques

a- La précipitation :

C'est la technique d'épuration la plus utilisée. Elle représente, en effet 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds⁹². 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 : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Pour les cations qui précipitent sous forme de sulfates : Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . La formation des hydroxydes concerne essentiellement : Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ⁹³

⁸⁶ J.A. Kittrick., Forces involved in ion fixation by Vermiculite. Soil Science Society American Proceedings (1966)

⁸⁷ A.Manceau, L.Charlet, M.C.Boisset, B.Didier, L.Spadini., Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides from microscopic to macroscopic. Proceedings of symposium B. On Clays (1992)

⁸⁸ M.Vandijk., Cation binding in humic acids. Geoderma (1971)

⁸⁹ J.M.Brady., Binding of hard and soft metals ions to Rhizopus arrhizus biomass. Enzymology and microbiology technology (1995)

⁹⁰ I.S.Ross, C.C.Townsley., The uptake of heavy metals by filamentous fungi. In immobilization of ions by biosorption. Eccles M., Hint S., editors. Ellis Horwood. Chichester "United Kingdom, (1986)

⁹¹ M. Bouziani ; L'eau de la pénurie aux maladies ; Ed. Ibn Khaldoun, Septembre (2000)

⁹² N. Boudien, Mémoire de Magistère ENP Alger, Algérie.(1997)

⁹³ B. Yaron, R. Calvet, R. Prost., soil pollution. Processes and dynamic. New York : Springer (1996)

La précipitation sous forme d'hydroxyde se fait par ajout de NaOH, CaCO₃, Ca(OH)₂ et NaHCO₃, 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/l⁹⁴

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 : Cu²⁺>Fe²⁺>Pb²⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Mn²⁺>Zn²⁺⁹⁵⁻⁹⁶.

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 solide⁹⁷.

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

application to regulatory polices. Environ. Res, (1985).

⁹⁵ V. Colandini, Thèse de Doctorat Pau. Université de Pau et de pays de l'Adour. (1997)

⁹⁶ B. J. Singh, B. Boucherau, Alloway. The use of adsorptive minerals, to minimise the Uptake of cadmium by food crops on contaminated land. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août (1998)

⁹⁷ E. Bowers, ion-exchange softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York (1971)

d'échange très lente et se détérioraient en libérant la fraction silicatée par dissolution dans l'eau⁹⁸.

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 lourds⁹¹⁻⁹⁴.

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 électrodes⁹⁰.

e)-L'adsorption

L'adsorption consiste à fixer les cations métalliques sur une surface solide par divers mécanismes incluant les interactions électrostatiques. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif (ramos et col, 1994)⁹⁹. Cependant, sa moindre capacité de fixation comparée à celle des résines limite son utilisation. De nouveaux matériaux, parfois hybrides (organique-inorganique), ont été étudiés. On peut ainsi noter l'utilisation expérimentale de zéolithe (aluminosilicate) comme adsorbant de thorium et d'uranium (Misaelides et col, 1995)¹⁰⁰, de montmorillonite sur laquelle sont greffées des fonctions thiol afin d'adsorber cadmium et zinc (Mercier et Detellier, 1995)¹⁰¹ alors que des sources naturelles originales de carbone, telles que des coquilles d'œufs (Suyama et col, 1994)¹⁰², sont également recherchées.

⁹⁸ B. Trémillon « les séparations par les résines échangeuses d'ions ». Paris

⁹⁹ R.L. Ramos, A.J. Martinez et R.M.G. Coronado, Solubilization of sugar- beet pupl cell wall polysaccharides by extrusion-cooking. Lebens- Wiss. U. Technol, (1994)

¹⁰⁰ P. Misaelides, A. Goldelistas, A. Filippidis, D. Charisto et I. Anousis, Thorium and uranium uptake by naturel zeolitic material. Sci. Total environ, , (1995)

¹⁰¹ L. Merciere et C. Detellier. Preparation, Caractérisation, and application as heavy metal sorbent of covalently grafted thiol functionalites on the interlamellar surface of montmorillonite. Environ. Sci. Technol., , (1995).

¹⁰² K. Suyama, Y. Fukazawa et Y. Umetsu, A new biomaterial Len egg shell membrane, to eliminate heavy metal ions from their dilute waste solution. App. Biochem. Biotechnol, , (1994)

I-6-2- Procédés de transfert membranaire :**a) Osmose inverse :**

C'est un procédé de séparation en phase liquide. 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 osmotique¹⁰³ à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène¹⁰⁴. Les pressions appliquées peuvent atteindre 150 bars. Les concentrations résiduelles sont de l'ordre de 0.01ppm. Cependant, le colmatage des membranes relativement rapide par des matières en suspension et leur coût limite l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement.

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 dialyse¹⁰⁵. L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du Cuivre, Nickel et l'Argent dans des bains de traitement de surface⁹¹.

c)-Les membranes liquides :

Il s'agit d'un procédé de concentration et de recyclage issu des techniques d'extraction par solvant qui font, elles-mêmes, l'objet de développement (Shah et col, 1995)¹⁰⁶. Une phase organique non soluble dans l'eau sépare deux phases aqueuses, dont l'une constitue l'effluent dont on veut extraire les métaux, et l'autre la phase vers laquelle le transfert va s'opérer et présentant donc une plus grande affinité pour les cations métalliques (présence d'échangeurs d'ions, par exemple). Les concentrations résiduelles peuvent atteindre quelques ppm alors que les concentrations de la phase enrichie peuvent atteindre plusieurs dizaines de grammes par litre.

¹⁰³ S. Azzoug, Thèse de magistère U.S.T.H.B Alger, (1995)

¹⁰⁴ Ben Guella Bellkacem. Mémoire de Magistère, Catalyse et environnement, Université de Abou Baker Bel Kaïd. Tlemcen(1999).

¹⁰⁵ Degremont ; Jérôme Monod ; Mémento technique de l'eau ; Ed. du cinquantenaire T1 ; (1989)

¹⁰⁶ D.B. Shah, A. V. Phadke et W.M. Kocher, Lead removed from foundry waste by solvant extraction. J. Air and waste Manage.Assoc,(1995)

I-6-3- 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 organométalliques⁹².

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 linéaire¹⁰⁴⁻¹⁰⁷⁻¹⁰⁸⁻¹⁰⁹.

¹⁰⁷ C. Herbrard-Labit, Thèse de Doctorat. Villeurbanne. INSA de Lyon, 1998,

¹⁰⁸ J.F Fiset. J. F Blais., R. Ben Cheikh, R. Dayal Tyagi, 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)

¹⁰⁹ J.M. Randall., E.Hautala., Ac.Waiss., Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural by products, Proceedings of the 4th Mineral Waste Utilisation Symposium. Chicago, Illinois, (1974)

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE- FORMALDEHYDE

INTRODUCTION

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

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

II-1-SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-FORMALDEHYDE (AF)

II-1-1-appareillages de caractérisation

Infrarouge

Les spectres de la résine et du complexe résine-cations métalliques sont effectués à partir d'échantillons solides réduits en poudre, mélangés au KBr (2mg de produit pour 150mg de KBr) puis compactés sous forme de pastille ($\Phi=8\text{mm}$, épaisseur=0,5mm) sur un appareil de marque IR-FT JASCO 4200 à l'université d'ORAN.

Viscosimétrie

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

II-1-2-Synthèse de la résine AF

Les résines AF sont obtenus par réaction de polycondensation de 1 équivalent d'acide salicylique et de 1.5 équivalent de formaldéhyde en présence de 2 équivalents de NH_4OH à 34% , portés au reflux pendant 3h.

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

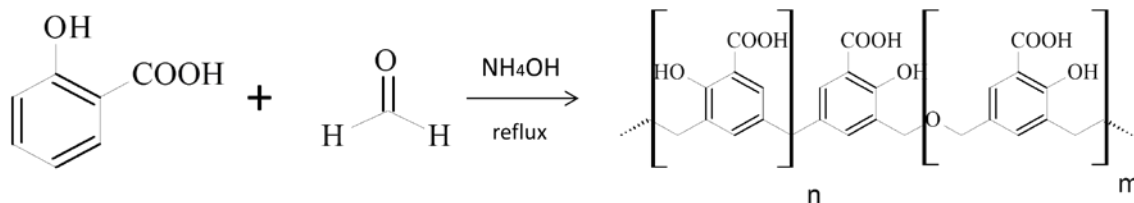


Figure II-1 : voie de synthèse de la résine AF

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).

II-1-3-Caractérisation

II-1-3-1- Par spectroscopie IR

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

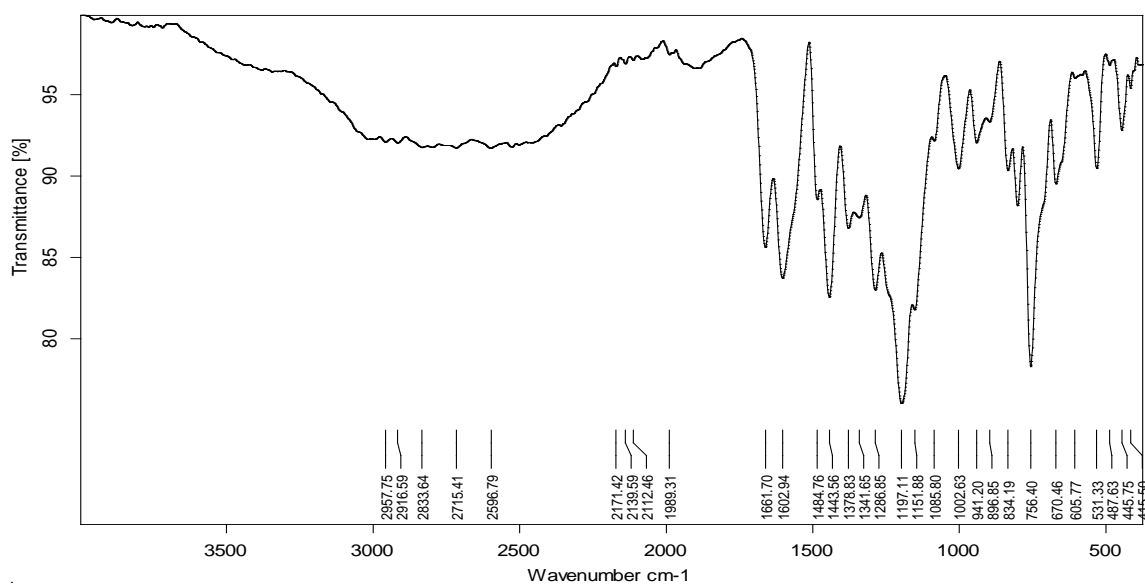
Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3262	bande large OH
1678	ν C=O
1610.28	ν C=C du cycle aromatique
1445.39 et 778.62	δ C-H aromatique
1382.71	δ OH phénolique
1280.6	δ C-O

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

La position de la bande d'absorption vers 1678cm^{-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 3262cm^{-1} qui correspond à la fonction OH, elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

La vibration de déformation de la liaison C-H indique la présence du groupement $-\text{CH}_2-$ (pont méthylène).



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\CHAKER Resine.0	CHAKER Resine	Instrument type and / or accessory	19/06/2012
---	---------------	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

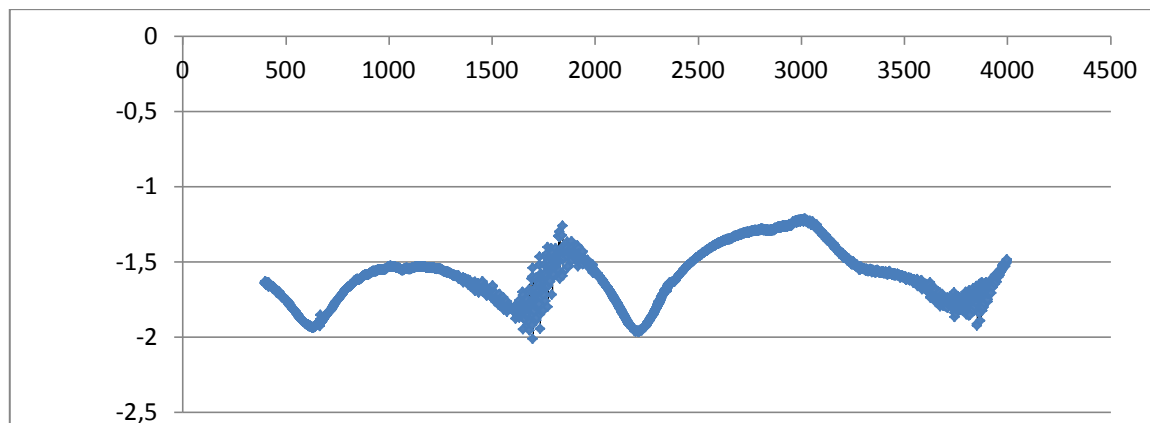


Figure II-2 : Spectre infrarouge de la résine AF

II-1-3-2- Viscosité de la résine AF

Mode opératoire

Les solutions et le solvant servant à effectuer les mesures sont préalablement filtrés.

Les mesures sont effectuées à $(25 \pm 0,1)$ °C dans l'ordre qui suit :

Introduire dans le viscosimètre 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 dans le cas précédent, puis on procède aux différentes dilutions.

➤ **Préparation des solutions :** Les mesures avec des solutions très diluées sont très importantes, pour cela on a choisi comme solution mère (0.050) g de résine dissoute dans 20ml de DMSO et à partir de cette solution on fait les dilutions souhaitées.

➤ **Détermination de la viscosité :** On note η_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 $\frac{\eta_{spécifique}}{C}$

Les résultats sont assemblés dans le tableau suivant :

$C_{\text{polymère}} \text{ (g/ml)}$	$\eta_{\text{spécifique}}$	$\eta_{\text{red}} \text{ (ml/g)}$
0.01	0.1092	10.92
0.008	0.0955	12.02
0.005	0.0686	27.97

Le tracé de la viscosité réduite en fonction des concentrations du polymère est représenté sur la figure II-3.

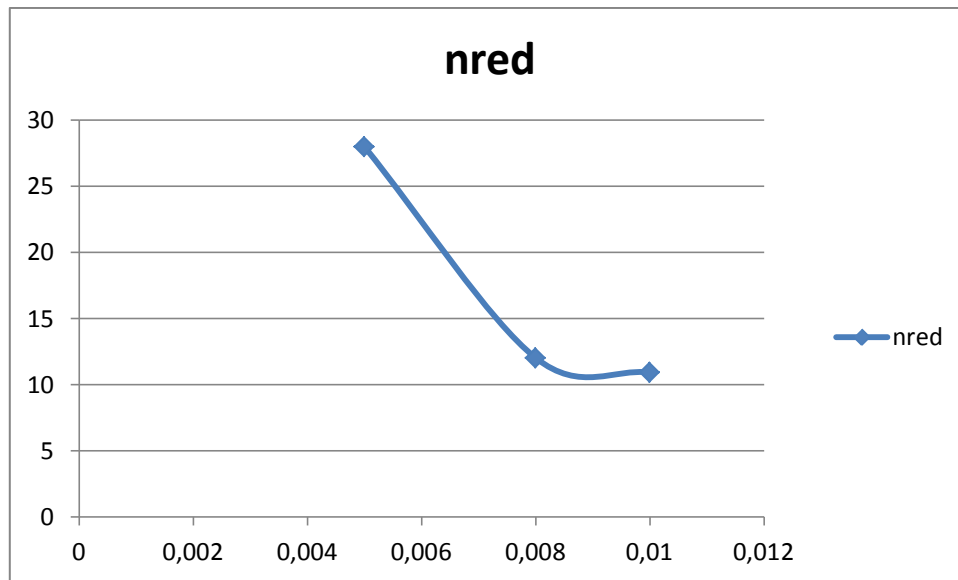


Figure II-3 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

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

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

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

$C^{1/2}$	0.1	0.089	0.070
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.091	0.083	0.073

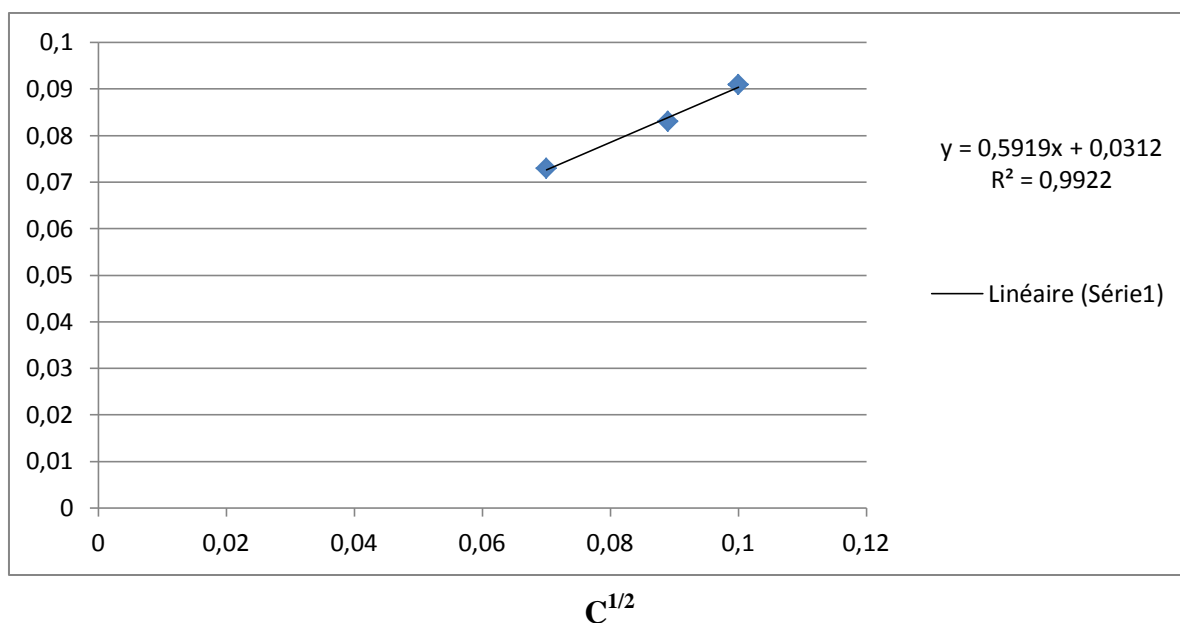


Figure II-4: Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$

De la courbe de la figure II-6, on peut tirer par extrapolation à concentration nulle la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine AF $\eta_{intr} = 32,25$ (ml/g).

II-1-3-3-Caractéristiques spectroscopiques par UV-Visible:

Dans cette partie, une solution est étudiée: *résine AF-DMSO* (0.5g/L). Ensuite les échantillons sont caractérisés par UV-Visible pour obtenir la densité optique en fonction de la concentration.

Les analyses sont effectuées sur un appareil spectrophotométrie dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 5 nm dans l'UV-Visible.

L'étude est désignée par la suite pour vérifier la loi de Beer-Lambert à des faibles concentrations, l'identification et le calcul des coefficients d'absorption molaire et massique qui correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ de la forme benzoïde dans DMSO comme solvant.

$$[\text{Résine AF-DMSO}] = [C_1] = 0.5\text{g/L}$$

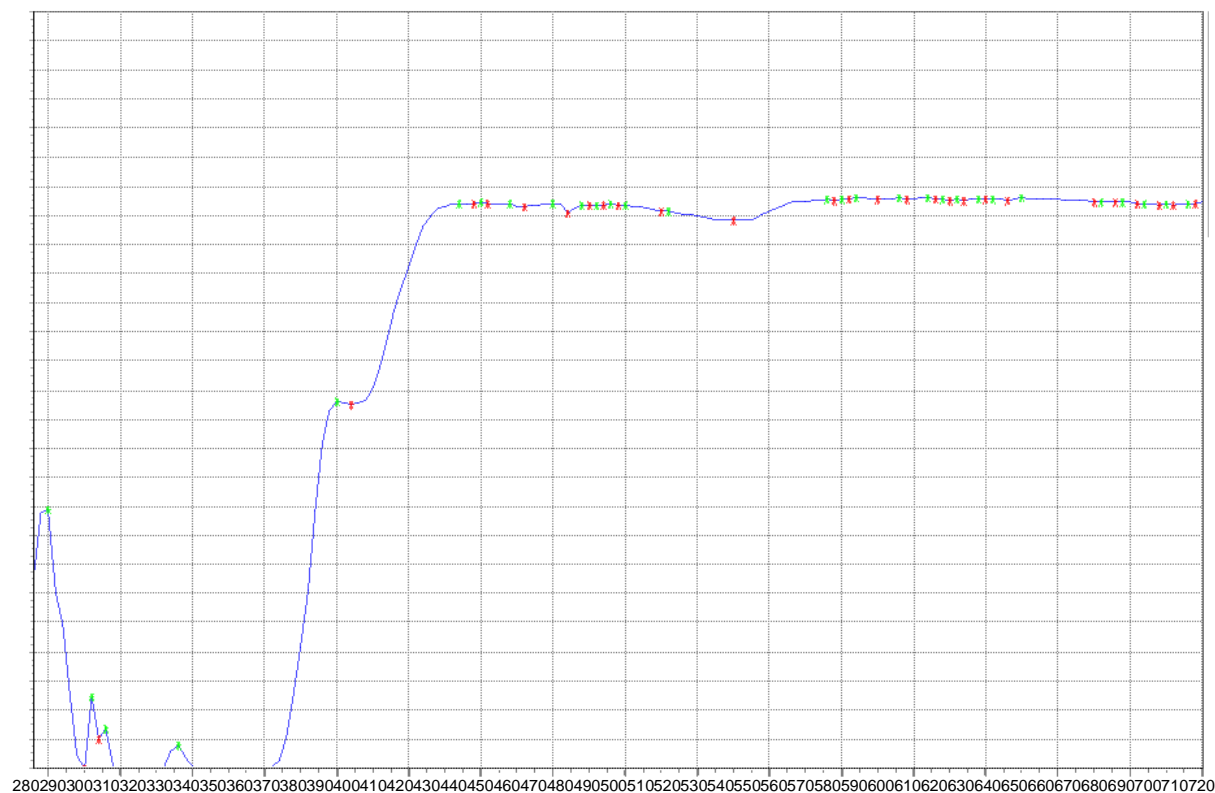


Figure II-5 : spectre UV-visible de résine AF - DMSO

II-2-CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la préparation de la résine « acide salicylique -formaldéhyde » AF. Pour leur caractérisation y compris la détermination de leurs structures nous avons utilisé les méthodes spectroscopiques IR ainsi que la viscosimétrie.

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

CHAPITRE III

ETUDE DE FIXATION DU NICKEL (Ni^{2+}) SUR LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE- FORMALDEHYDE

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique et par spectroscopie UV de la complexation des ions métalliques Ni^{2+} par la résine synthétisée.

INTRODUCTION

Les polyélectrolytes sont divisés en polyacides, polybases et polyampholytes. Selon la densité de charge les polyélectrolytes sont divisés en faible et fort.

L'interaction des polyélectrolytes avec les cations et les anions est très importante, car elle est à l'origine des phénomènes de précipitation et de gélification¹¹⁰ ce phénomène dépend du degré d'ionisation des groupes acides ou basiques. Le phénomène de précipitation des polyélectrolyte en solution aqueuse par addition de sels, (effet « salting out ») est un phénomène complexe, qui n'est pas uniquement lié aux interactions électrostatiques mais aussi à des fixations sur sites spécifiques mettant en jeu des équilibres de réarrangement de molécules de solvant et de formation de paires d'ions « complexes » ou de rupture de liaison hydrogène.

Divers copolymères acide hydroxybenzoïque-formaldéhyde ont été décrits actuellement comme étant échangeurs d'ions¹¹¹⁻¹¹²

BLasius et Kynast¹¹³ ont préparé une résine chélatante à des propriétés d'échange ioniques par condensation de l'acide o-hydroxyphenoxyacétique et le m-dihydroxy-benzène (catéchol) avec le formaldéhyde.

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

¹¹⁰ A.IKEGAMI, N. IMAI ; J. Polym. Sci., 56, 133, (1962)

¹¹¹ L.D Pennington, M.B., Williams, Ind. Eng. Chem 51 (1959) 759

¹¹² R.C. Degeiso, Donaruma, E.A. Tomic, anal. Chem 34 (1962) 845

¹¹³ BLASIUS G.H. Kynast, z. Anal. Chem. 203 (1964) 321.

- les conditions expérimentales : concentrations, temps de contact, pH, température, géométrie du réacteur.

III-1- ETUDE DE FIXATION DES CATIONS METALLIQUES PAR LA RESINE AF

III-1-1- Analyse granulométrique

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution avec les solides tests, la résine doit être finement divisée afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide. Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités.

L'analyse granulométrique est effectuée sur un échantillon de la résine AF en poudre broyé, et tamisé de diamètres 0.2mm

III-1-1-1-Domaine des concentrations

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est du type SP-3000 plus piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel optiview 3.2, permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique.

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

III-1-1-2- Etalonnage de solution

Pour le Nickel, nous avons utilisé méthode qui consiste à préparer d'abord 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.

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

C	0	0.055	0.022	0.011	0.0055	0.00275
Abs	0	0.2247	0.0901	0.0411	0.0185	0.0101

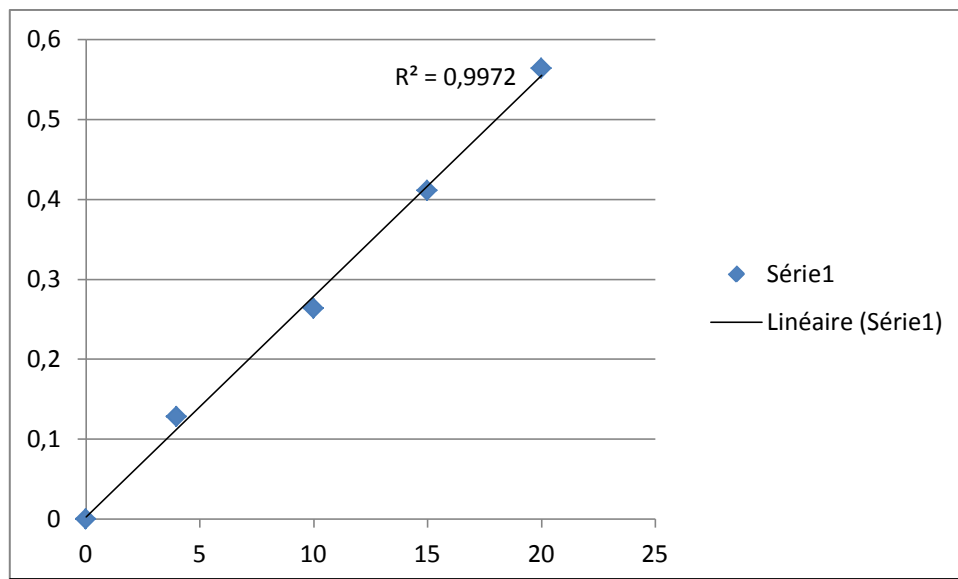


Figure III.1: courbe d'étalonnage du nickel dans l'eau

III-1-1-3-Courbe UV-visible de Ni (NO₃)₂

Pour une meilleure sensibilité, la longueur d'onde de travail correspond au maximum d'absorption.

On désire connaître la concentration C d'une solution de nitrate de nickel $Ni^{2+}aq + 2NO_3^{2-}aq$.

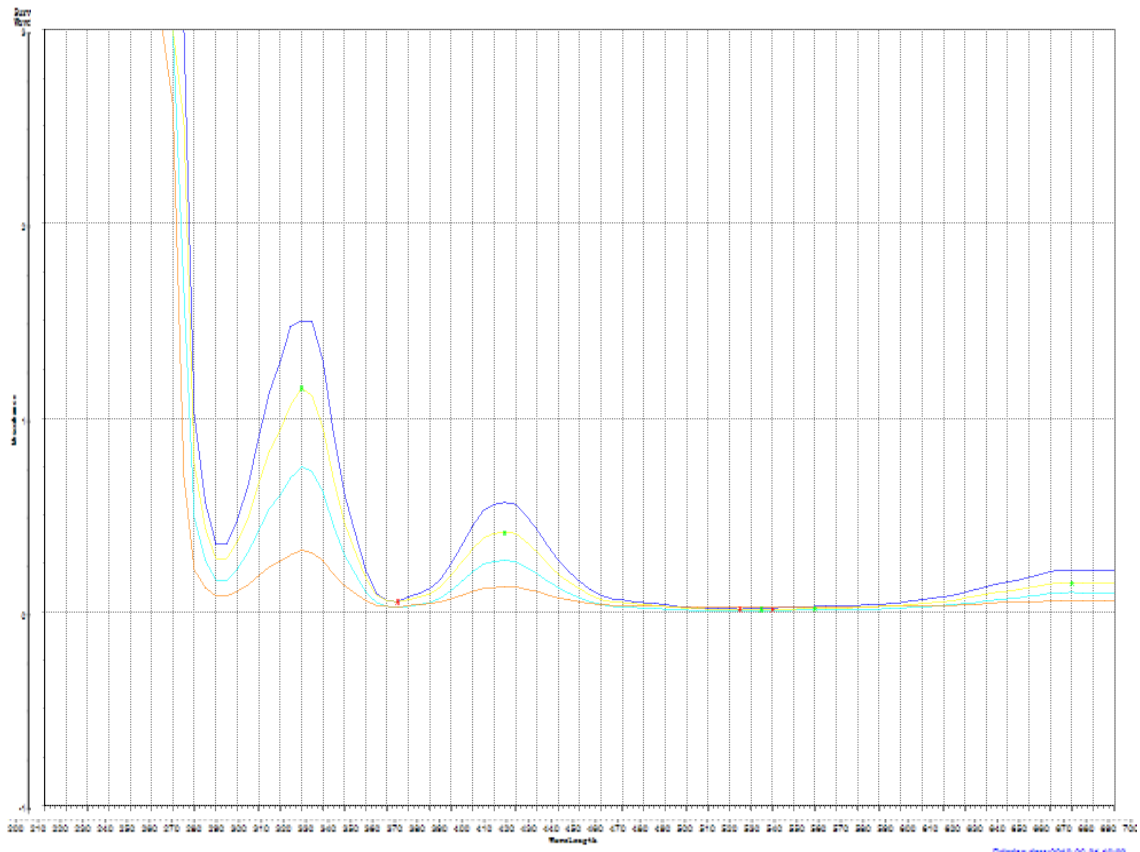


Figure III-2 : La courbe de Ni

III-2- Cinétique de la réaction

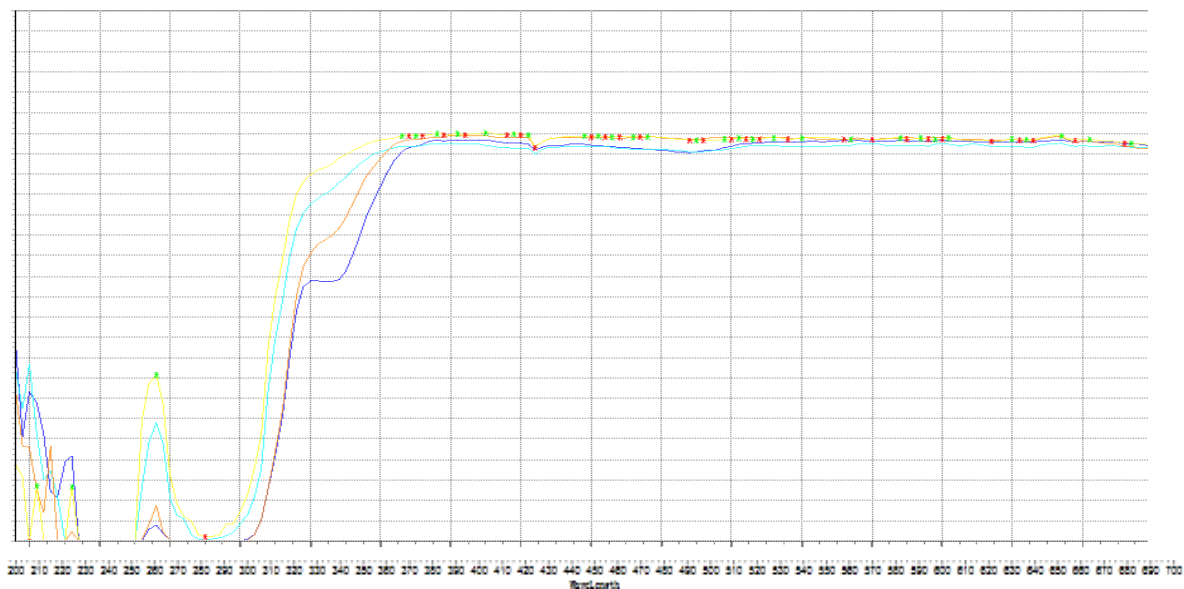
La cinétique globale peut être décomposée en 6 composantes :

- 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.

III-2-1- Cinétique de fixation du nickel sur la résine AF

2-1-a) étude qualitative

Cette étude va nous permettre de vérifier s'il y a absorption du Nickel par la résine ou pas ; pour cela nous avons dissout notre résine dans du DMSO, et enregistré son spectre UV-visible sans Nickel, avec en présence de 01 ml de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de concentration 0.05M et 1M. Figure ci-dessous



A partir de cette figure on peut voir clairement la disparition de la bande à 395nm avec l'augmentation de la quantité de nickel ce qui laisse penser le changement de structure de la résine (ou de une de ses fonctions) en présence du Nickel. D'où la conclusion qu'il y a bien une complexation du Nickel.

2-1-b) étude quantitative

Le taux d'adsorption du nickel est déterminé par addition de 100 mg de La résine à la solution mère de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de concentration 0.1M sous agitation à des intervalles de temps variant de 5 à 60 mn à la température du laboratoire. On prélève le filtrat et on mesure la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre (UV-Vis).

Résultats et interprétation

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III-1, et la courbe de l'étude cinétique correspondante représentant la quantité absorbée Q_{abs} en fonction du temps exprimé en (mn), est tracée sur la figure III-4.

$C_0 Ni^{2+}$ (g/l)	0,551		
Masse de la résine AF (mg)	500		
Volume de la solution (ml)	25		
Temps de contact (mn)	20	30	45
C_{eq} (g/l)	0,311	0,285	0,252
$(C_0 - C_{eq}) Q_{abs}$ (g)	0.240	0.266	0.299

Tableau III. 1: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du nickel sur la résine AF

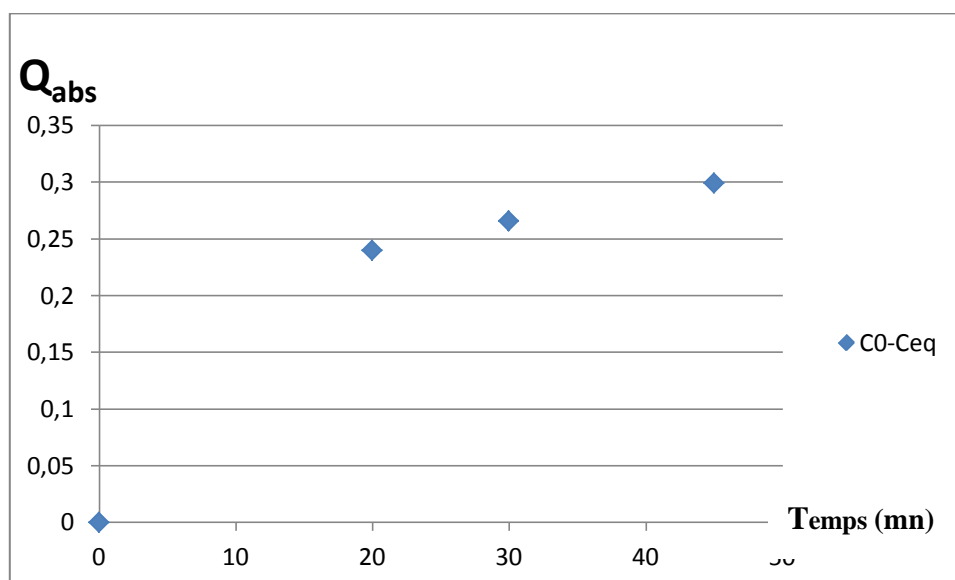


Figure III-4 : Cinétique d'adsorption du Ni^{2+} par la résine AF.

D'après le tableau et la courbe on remarque que la rétention de l'ion Ni^{2+} atteint son maximum après 45 minute de contact à température ambiante, avec un taux de fixation de 54%.

a-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.

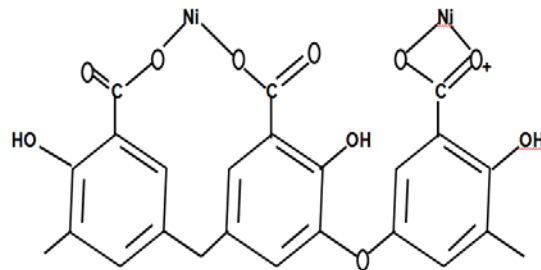
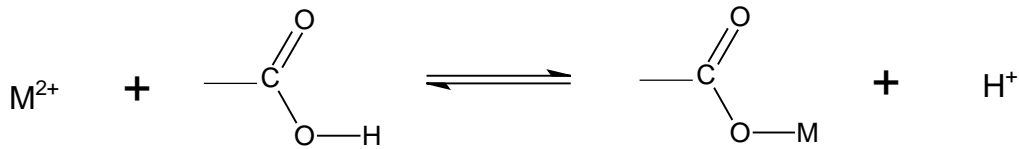


Figure III-5 : Schéma de la complexation

b- Les mécanismes de fixation :

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

On peut envisager l'adsorption suivant deux étapes consécutives:

-la fixation du cation en formant une liaison avec un ou plusieurs atomes d'oxygène (phase rapide).

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

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

III-3-CONCLUSION

Les spectres UV effectués sur les polymères résine AF et résine AF-Ni²⁺ montrent des différences remarquable, variations des intensités, déplacement des bandes d'absorption au voisinage de 395 nm.

Nous constatons que la résine AF présente des propriétés d'échange ionique et d'adsorption pour le cation métallique étudié (Ni²⁺), avec un taux d'adsorption de 54%.

En observant la cinétique d'adsorption du nickel, la courbe expérimentale montre que la quantité de métal fixé augmente en général rapidement durant les 45 premières minutes. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 60mn.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons réalisé la synthèse d'une résine à base d'acide salicylique et le formaldéhyde AF, cette dernière a fait objet de caractérisation, par IR, en comparant son spectre avec ceux de la littérature ainsi que son point de fusion nous avons pu vérifier sa structure. Malheureusement le manque et l'inexistence d'autres moyens d'analyses nous ont empêchés de raffiner notre caractérisation et confirmer d'une manière irrévocable sa structure. Cela dit, malgré ces difficultés nous réussis à appliquer notre résine dans le domaine de l'adsorption des métaux lourds plus particulièrement, le Nickel pour tous ses risques sur l'environnement avec un taux de complexation de 54% au bout de 45 minutes on peut être optimiste quant à l'application de cette résine dans le domaine de la dépollution.

Ainsi, l'étude aussi bien qualitative que quantitative montre bien le pouvoir complexant de notre résine même à des temps de contact relativement faibles. Nous avons par ailleurs, entamé d'autres études sur les différents facteurs pouvant influencés la capacité de notre résine à complexer le Nickel, tels le PH, la température, etc.. mais une fois encore faute de moyens d'analyses nous n'avons pas pu obtenir les résultats à temps.

Enfin, ce travail nous a surtout permis de découvrir et de nous initialiser avec le monde de la recherche scientifique, que nous espérons aborder avec plus de motivation et de rigueur dans années à venir.

ANNEXES

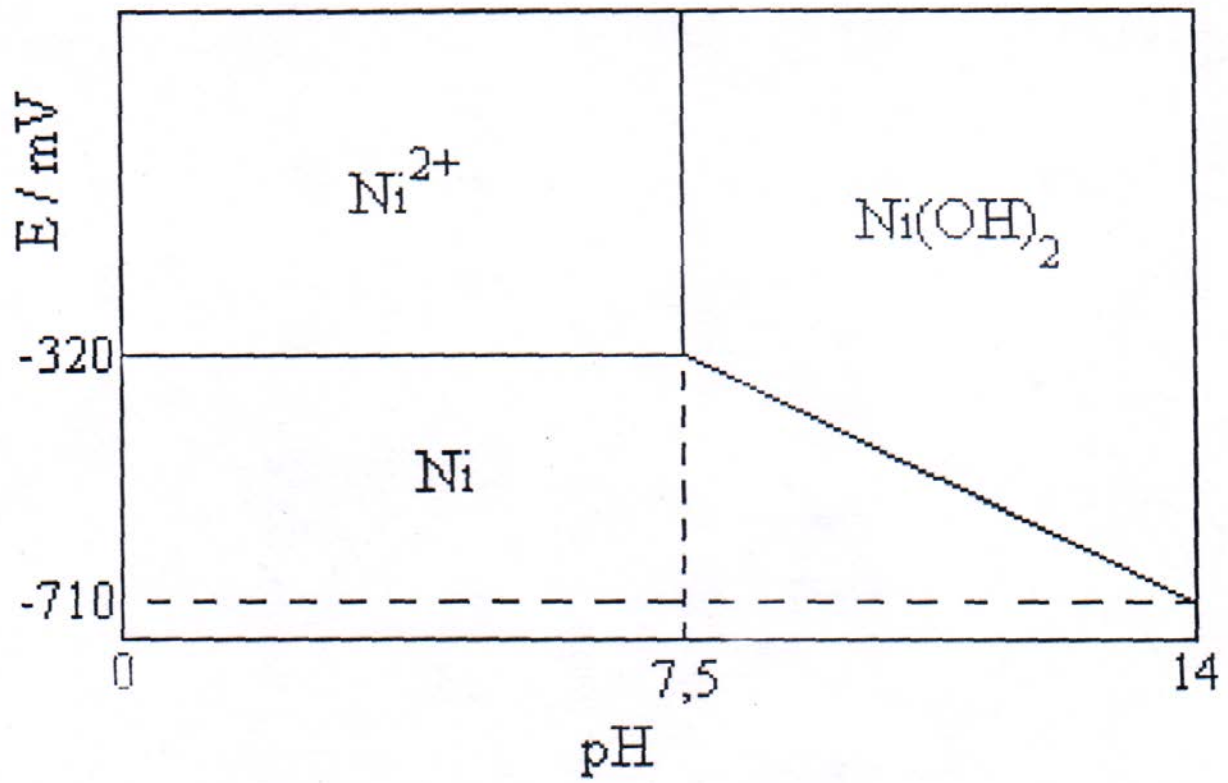
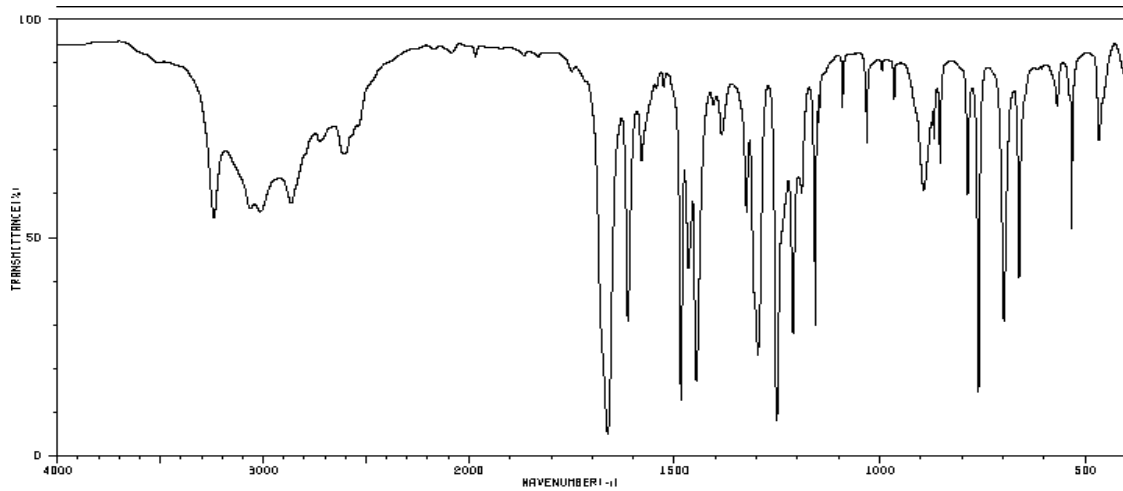
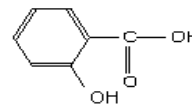


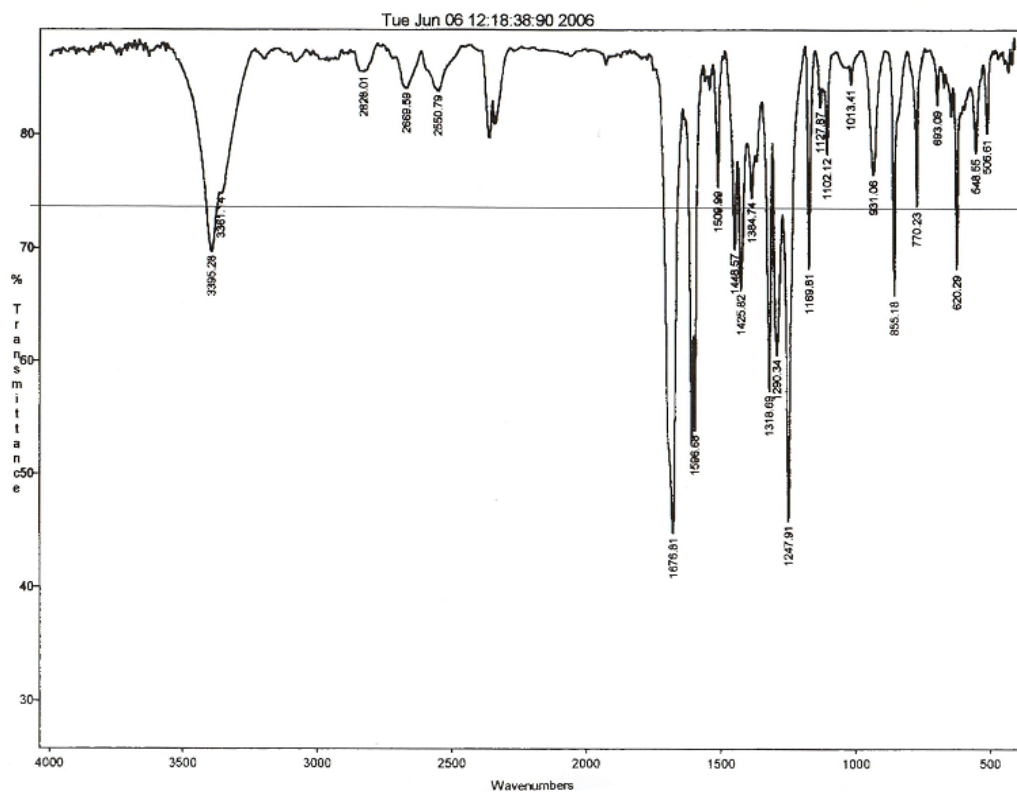
Diagramme potentiel -pH du nickel



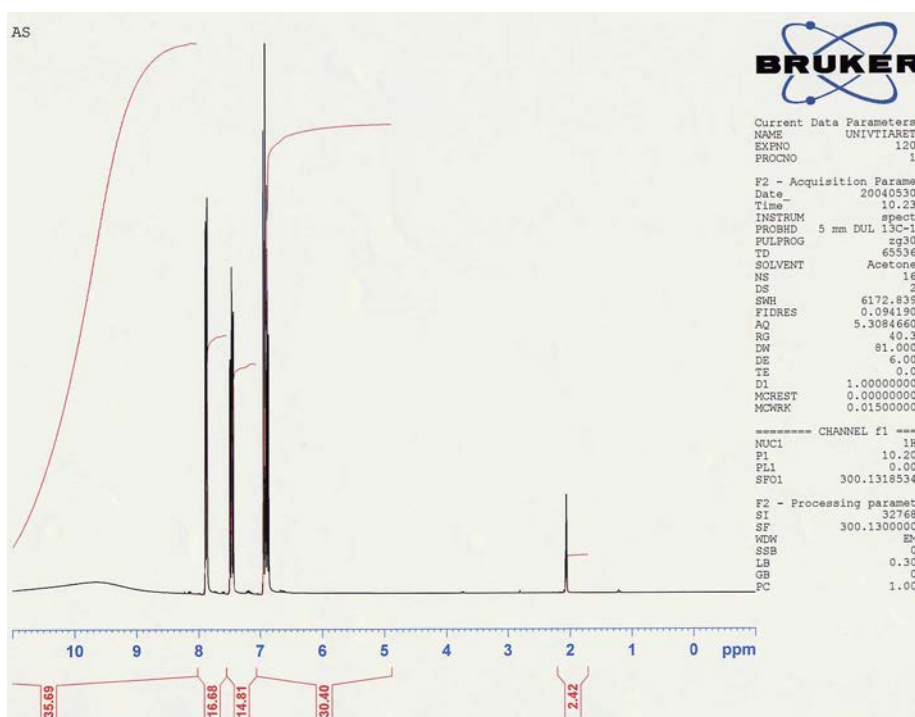
3240	62	1680	64	1326	53	1161	72	786	67
3013	53	1527	81	1297	21	1091	77	760	13
2864	55	1484	12	1251	7	1032	68	699	29
2724	70	1467	41	1239	49	966	79	661	38
2605	66	1447	16	1212	26	893	58	589	77
1862	4	1405	77	1190	58	868	70	533	50
1613	29	1386	70	1167	28	853	64	467	70

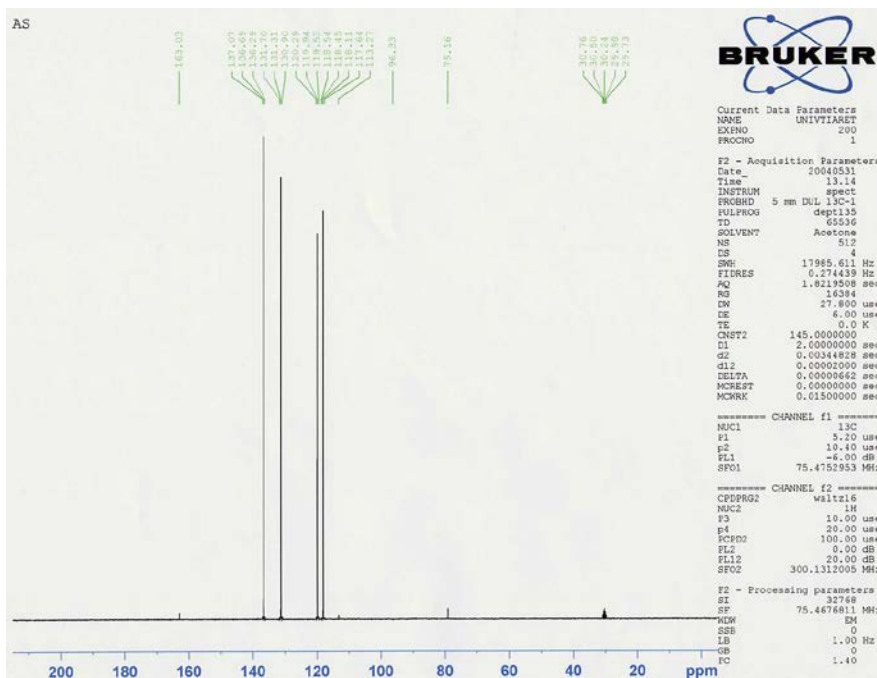
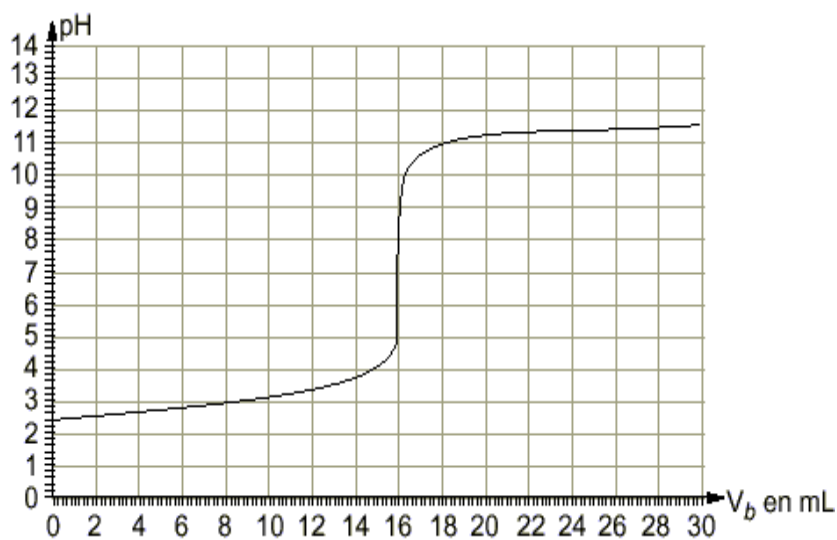


Spectre IR de l'acide salicylique (monomère)

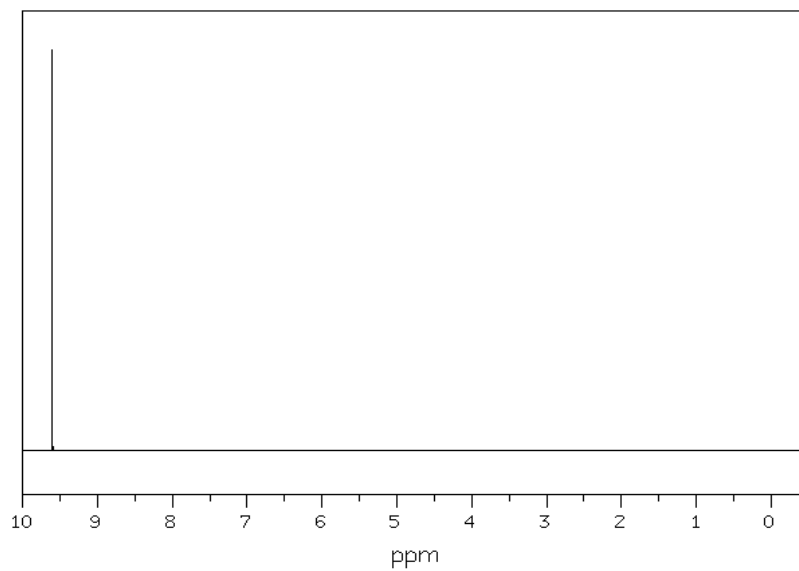


Spectre IR de l'acide salicylique (extrait de la solution aqueuse)

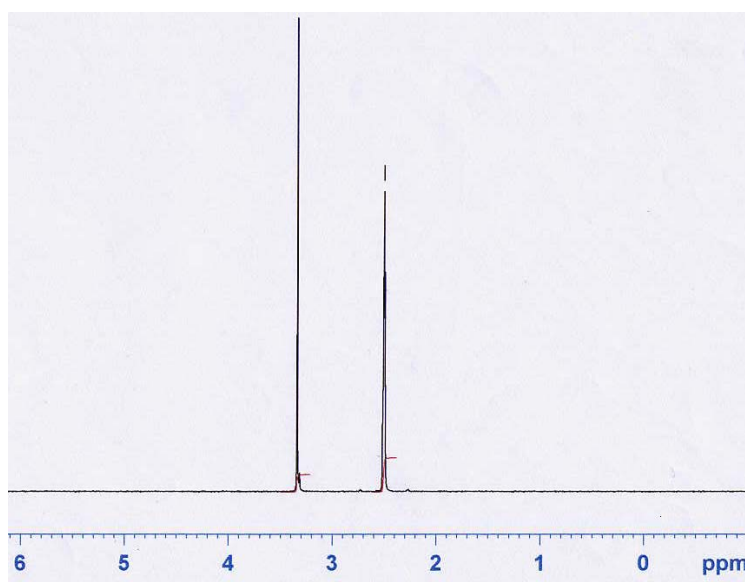
Spectre RMN ^1H de l'acide salicylique

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

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



Spectre RMN ^1H du formaldéhyde



Spectre RMN ^1H du solvant DMSO deutéré