



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



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière
Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique
Filière : Science de la matière
Spécialité : Chimie moléculaire

Présenté par: Nougale Amal

Thème

**ETUDE DE LA FIXATION DU (CADMIUM ,PLOMB, NICKEL ET
CHROME) SUR LA RESINE SYNTHETISE (AP,APF)**

Soutenu le,/...05/2023.....

Devant le Jury :

M. Kaas	Président	M.A.A	Univ- Tissemsilt
Mme O.Kassir	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
M. Taibi	Examinatrice	M.C.A.	Univ-Tissemsilt

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022-2023

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Allah qui m'a aidée et m'a donné la patience et le courage durant ces années d'études et m'a donné la volonté et la force pour réaliser ce travail de recherche.

Toute ma gratitude à ma encadreuse " kassir oum elkhier " qui y encadrée mon travail, pour ses judicieux conseils, l'orientation permanente et la patience qu'elle m'a sacré durant toute la période de travail. Merci pour ta disponibilité, ton soutien, ta patience et la confiance que tu m'as accordée

J'exprime également toute ma reconnaissance aux membres de jury pour d'avoir accepté d'évaluer ce mémoire. Ma gratitude va également aux ingénieurs du laboratoire de l'université

Ahmed ben Yahya el – Wancharissi_ Tissemsilt. Je veux aussi remercier tous mes enseignants qui ont constitué un apport considérable pour que j'atteigne ce jour.

Pour finir, je remercie mes chères collègues de la promotion de Master chimie moléculaire, pour leur soutien et la bonne ambiance de travail durant ces deux années de master

Dédicace

Avec l'aide d'Allah, j'ai pu réaliser ce modeste travail

Que je dédie A :

A mon père qui m'a encouragé et conseillé, tous les mots ne puissent exprimer

mon amour et mon respect Que Dieu le Tout Puissant te procure,

santé et longue vie

Ma mère pour son amour inestimable, sa confiance, son soutien,

ces sacrifices et toutes les valeurs qu'elle m'a inculqué.

A mon cher mari qui a toujours souhaité ma réussite et qui m'a permis

d'atteindre mes objectifs dans mes études et dans ma vie.

A mes très cher frère « Mohamed et Sid Ahmed » qui étaient toujours là pour
m'écouter, me reconforter et m'encourager dans les moments de doute

A mes très chères sœurs : « Nassima et Achouak »

A tous mes amis et camarades de la promo de chimie et physique

Appliquée 2022/2023.

A tous personnes que n'aurions nommées ici et tous que connue moi.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la synthèse et les caractérisations de la résine « Acide salicylique-Phénol-Formaldéhyde (AF, APF) » à l'aide des techniques Résonance Magnétique Nucléaire RMN, Infrarouge et l'étude de la fixation du (plomb, cadmium, nickel et du chrome) sur la résine « Acide salicylique-Phénol-Formaldéhyde»

ملخص

في هذا العمل كنا مهتمين بدراسة تركيب و توصيف الراتنج حمض الساليسيليك الفينول فورمالدهيد باستخدام تقنيات الرنين المغناطيسي النووي و الاشعة تحت الحمراء ودراسة تثبيت الرصاص الكاديوم والنيكل الكروم على الراتنج حمض الساليسيلك

Summary

In this work, we were interested in the study of the synthesis and the characterizations of the resin "Salicylic acid-Phenol-Formaldehyde (AF, APF)" using the techniques Nuclear Magnetic Resonance NMR, Infrared and the study fixing (lead, cadmium, nickel and chromium) on the resin "Salicylic Acid-Phenol-Formaldehyde"

Listes des figures

page

Figure I.1 : Les formes mésomères du phénol	11
Figure II.2 : Suivi thermodynamique des différentes espèces du plomb (10 ⁻⁴ M) en présence de NaNO ₃ (0,01M) en fonction du pH	33
Figure III.1 : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique	43
Figure III.2 : Structure de la résine acide salicylique-mélatamine-formaldéhyde (SMF)	43
Figure III.3 : Préparation de la résine acide salicylique formaldéhyde (AF)	45
Figure III.4 : Spectre infrarouge de la résine AF	47
Figure III.5 : Spectre RMN ¹ H de la résine acide salicylique-formaldéhyde(AF)	47
Figure III.6 : Spectre RMN ¹³ C de la résine AF	49
Figure III.7 : Préparation de la résine acide salicylique-phénol- formaldéhyde (APF)	51
Figure III.8 : Spectre IR de la résine APF	52
Figure III.9 : Spectre RMN ¹ H de la résine APF	53
Figure III.10 : Spectre RMN ¹³ C de la résine APF	54
Figure IV.11 : Structures développées des coordinations du plomb organique	57
Figure IV.12 : Mécanisme de complexations du plomb par une substance humique	58
Figure IV. 13 : Structure du complexe Bis(μ- salicylato-κ ³ O O ' : O ')bis[(imidazole-κ ¹ N 3 2 O O ') cadmium(II)]	58
Figure IV. 14 : Spectre IR de la résine APF en présence du Cd(II)	60
Figure IV.15 : Spectre IR de la résine APF en présence du Pb(II)	61
Figure IV.16 : Spectre IR de la résine associée à Ni ²⁺	62
Figure IV.17 : Spectre IR de la résine associée à Cr ³⁺	63

Liste des tableaux	page
Tableau II.1a : Classification des acides de Lewis(HSAB)	25
Tableau II.1b : Classification des bases de Lewis(HSAB)	26
Tableau II.2 : Principaux secteurs industriels susceptibles de produire des effluents chargés en métaux	26
Tableau II.3 : Evaluation de rejets de quelques métaux dans l'environnement d'après Nriagu et pacyna	26
Tableau II.4 : Comparaison des toxicités des métaux lourds et de certains éléments: normes françaises (mg/l) pour l'eau potable distribuée (concentrations maximales)	27
Tableau II.5 : Normes de rejets d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE et l'Algérie	29
Tableau II.6 : Propriétés physico-chimiques du cadmium	30
Tableau II.7 : Propriétés physico-chimiques du plomb	32
Tableau II.8 : Variation du rapport $Pb^{2+}/PbNO^{3+}$ en fonction du pH et de la concentration totale de plomb	34
Tableau II.9 : Propriétés physico-chimiques du Nickel.	36
Tableau II.10 : Propriétés physico-chimiques du Chrome	37
Tableau III.1 : Différente bandes d'absorption IR de la résine AF et leurs attributions	46
Tableau III.2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD3OD d'après la H ¹ RMN	48
Tableau III.3 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD3OD d'après la RMN ¹³ C	49
Tableau III.4 : Différentes bandes d'absorption IR de la résine APF et leurs attributions	52
Tableau III.5 : Les déplacements caractéristiques	53
Tableau III.6 : Déplacements chimiques des carbonnes de la résine d'après la RMN ¹³ C	54

Index des abréviations

C.E.E : Communauté Economique Européenne.

SMF : Salicylique acide-mélatamine-formaldéhyde

AF : Acide salicylique-formaldéhyde

APF : Acide salicylique-phénol-formaldéhyde

RMN 1H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN 13C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

IR : Infrarouge

Table de matières	page
Introduction général	02
Chapitre I : les résines	
Introduction	06
1. Types de polymères	08
2. Propriétés mécaniques	08
3. Polycondensation	08
4. Les différents procédés de polymérisation	08
I.A. Historique	09
I.B. Définition de la résine	09
I.C. Les catégories	10
I.C.1. Résines époxy	10
I.C.2. Résines polyester	10
I.C.3. Résines acryliques	10
I.C.4. Résines polyuréthane	10
I.C.5. Résines phénoliques	10
I.D. Chimie de la Réaction phénol-formol	11
I.E. phénol-formol à catalyse alcalin	14
I.E.1. Catalyseurs inorganiques	14
I.F. Résines formo-phénoliques	15
I.J. Procédé industriel de la fabrication de la résine phénolique	15
I.J.1. Fabrication de la résine	15
I.H. Application et mise en œuvre de la résine phénolique	17
I.H .a. Résine de type résol (résine à catalyse alcaline)	17
I.H .b. Résine de type novolaque (résine à catalyse acide)	17
I.I. les propriétés de résine	18
I.G. Demandes typiques (Application) de résine phénolique	18
I.K. L'utilisation des résines	19
Références bibliographiques	20
Chapitre II : Les métaux lourds	
Introduction	23
II.2. Définition des métaux lourds	24

II.3. Interets biologique et chimique des métaux lourds	25
II.4. Sources naturelles et rejets industriels des métaux	27
II.5. Toxicite des métaux lourds	28
II.5. Les normes en vigueur	28
II.6.LE CADMIUM	29
II.6.a. Propriétés physico-chimiques	29
II.6.b .Toxicité	30
II.6.c. Application	31
II.7. LE PLOMB	31
II.7.1. Propriétés physico-chimiques	32
II.7.2. Spéciation du plomb	32
II.7.3. Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb	33
II.8.Le plomb en présence de nitrate de sodium	33
II.8.1. Utilisations	34
II.8.2.Toxicite	34
II.9. LE NICKEL	35
II.9.1. Aperçu	35
II.9.2. Découverte	35
II.9.3. Propriétés physico-chimiques	35
II.9.4. Utilisation industrielle	36
II.10. LE CHROME	37
II.10.1 Propriétés physico-chimiques	37
II.10. 2. Origine et utilisation	37
<i>Références bibliographiques</i>	39
Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la résine (AP, APF)	
Introduction	43
III.1.a. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-FORMALDEHYDE (AF) (APF)	44
Produits et appareillage	44
III .1.a.1. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE- FORMALDEHYDE (AF)	44
Mode opératoire	45
Caractérisation	46

III .1.a.2. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL-FORMALDEHYDE(APF)	50
Mode opératoire	51
Caractérisation	52
Conclusion	55
Chapitre IV Étude de fixation des (cadmium, plomb, nickel et chrome) sur la résine APF	
Introduction	57
IV.1. INFRAROUGE	59
Principe	59
Théorie classique des interactions vibrationnelles	59
Les modes de vibration	59
IV.2.a. ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU PLOMB PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	60
Mode opératoire	60
IV.2.a. Etude de la fixation du cadmium	61
IV.2.b. Etude de la fixation du plomb	62
IV.2.c. Etude de la fixation du nickel	63
IV.2.d. Etude de la fixation du chrome	64
Conclusion	65
Références bibliographiques	66
conclusion générale	68



Introduction

Général

Introduction général

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie de matériaux organiques de synthèse qui ont tout le temps défini le niveau de développement de notre civilisation, le développement de la chimie des polymères a littéralement explosé avec un taux de croissance de l'ordre de 10% à 15% par an [1].

La chimie macromoléculaire est l'un des chapitres les plus passionnants de la chimie. La science des molécules géantes peut satisfaire le physicochimiste épris de mécanisme réactionnel et de structure. Elle offre au minéraliste des aperçus nouveaux sur la matière à l'état solide, à l'organicien, elle donne des possibilités de synthèse de polymères d'une diversité étonnante. Construire sur mesure pour des applications innombrables : matière plastique, fibre textiles, élastomère, colles et adhésif, vernis, isolant électrique, phonique et thermique, échangeurs d'ions, verres de sécurité...etc.

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

Nous avons synthétisé une résine phénolique qui a des caractéristiques souhaitables telles qu'une supérieure force mécanique, résistance thermique et stabilité dimensionnelle, bonne propriété électrique, basse inflammabilité, et génération de fumées. Quoiqu'il y ait beaucoup d'autres matériaux soient supérieurs à la résine phénolique dans quelques propriétés, la résine phénolique fournit une exécution globale bien équilibrée à un coût relativement bas [2].

L'utilisation des polymères et des résines pour la rétention du plomb, du cadmium, du nickel et du chrome a fait l'objet de plusieurs études. Contrairement aux solides composés de petites molécules qui se dispersent rapidement dans un solvant, les polymères subissent d'abord un gonflement correspondant à une pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires [3 4]. Si le polymère est linéaire cette étape est suivie d'une lente dispersion des macromolécules dans le solvant, si par contre, le polymère est réticulé (de type tridimensionnel), on peut observer, en milieu hétérogène, un gonflement

Introduction Général

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

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Dans Le premier chapitre : nous donne une généralité sur la réaction de polymérisation des résines phénoliques et leurs dérivés, leurs mécanismes réactionnels, caractéristiques physico-chimiques

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé les métaux lourds, notamment le plomb et le cadmium, et décrit l'étude de la fixation des cations métalliques.

Le chapitre III est consacré à la synthèse et la caractérisation de la résine acide salicylique-phénol-formaldéhyde, et le quatrième décrit l'étude de la fixation des cations métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) sur la résine « Acide salicylique-phénol-formaldéhyde »(APF).

Introduction Général

Références bibliographiques

- [1] Jean pierre Mercier Ornest Marchal chimie des matériaux 13 chimie de polymère
- [2] The polymeric materials Encyclopédia 1996 CRC PRESS.
- [3] H.S. Patel, S.D.Patel, S.R. Patel, Macromol. Sci. (Chem.) 106 (1982) 223.
- [4] H.S. Patel, S.R. Patel, j. Macromol. Sci. (Chem.) 17 (1982) 1383.



Chapitre I
Les résines

Introduction

Les polymères sont les matériaux extrêmement utiles. Notre qualité de la vie matérielle élevée dépend fortement des polymères cela ont une énorme variété de propriétés physiques et chimiques[1]. Les exemples des polymères utiles incluent les fibres aiment les nylons et les polyester à partir d'eux l'habillement, les tapis et la tapisserie d'ameublement peuvent être faits; 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 protéines. [2] La production des poly mers de synthèse entraîne pour notre monde une révolution comparable à celle introduire le siècle dernier par le développement.

1. Types de polymères

- produits de synthèse (macromolécules)
- classe de polymères
- thermoplastiques
- thermodurcissables
- élastomères. [3]

2. Propriétés mécaniques

- courbes de traction
- rigidité : faible
- ductilité : lorsqu'elle existe, elle n'est pas causée par le déplacement des dislocations
- transition ductile/fragile sur de faibles écarts de tempéra
- fluage et relaxation aux températures normales d'utilisation
- autres propriétés :
- isolants thermiques et électriques
- non miscibles à l'état solide[4]

3. Polycondensation

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

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

Une autre distinction entre les réactions de polycondensation et les réactions de polymérisation réside dans la composition centésimale du polymère. Pour les réactions de polymérisation, si l'on ne tient pas compte des groupements terminaux des macromolécules, dont l'influence est négligeable lorsque le degré de polymérisation est suffisamment grand, la composition centésimale du polymère est la même que celle du monomère. Par contre, les réactions de polycondensation s'effectuant avec élimination d'un composé chimique, la composition centésimale du polymère diffère de celles des monomères[5].

4. Les différents procédés de polymérisation

La polymérisation demande dans la plupart des cas qu'on mette en présence le (ou les) monomère(s) et le catalyseur, qu'on évacue les calories car la réaction est souvent très exothermique et peut s'emballer, et qu'enfin on sépare le polymère du milieu réactionnel[6].

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

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

Les polycondensations et polyadditions de thermodurcissables sont souvent commencées

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

b) polymérisation en phase gazeuse

La polymérisation en phase gazeuse peut s'effectuer dans un simple tube, long de plusieurs centaines de mètres, quand le monomère et le catalyseur sont eux-mêmes gazeux dans les conditions de la réaction (par exemple, le polyéthylène basse densité avec des traces d'oxygène comme initiateur). Si le catalyseur est solide, on procède en lit fluidisé, c'est-à-dire que ce catalyseur, supporté par une plaque poreuse, est soulevé par le passage du monomère gazeux (par exemple, le polyéthylène basse densité linéaire [PEBDL] initié par un catalyseur Ziegler à base de chrome). La séparation du polymère ne pose pas de difficulté [7].

c) polymérisation en solution

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

d) polymérisation en suspension

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

e) polymérisation en émulsion

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

PVC pour enduction. On ne sépare pas l'émulsion quand celle-ci peut être utilisée telle quelle (peinture, colle, apprêt).

f) polymérisation interfaciale

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

I.A.Historique

Le caractère général du phénol formaldéhyde était probablement en premier identifié par Baeyer en 1872[8]. 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 berg[9], à la suggestion d'Emil Fischer, a étudié sa réaction à des divers phénols et a édité le résultat dans 1891, en 1892 Hosaeus[10] 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 produit commercial, cependant, jusqu'à ce qu'on ait accordé le brevet à Baekeland en 1909.[11] Baekeland découvre une technique pour mouler ces résines ce travail, ainsi que celle de Redman et d'autres investigateurs, mené au développement 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[12]

I.B. Définition de la résine

La résine est un matériau synthétique polymère fabriqué à partir de monomères organiques qui sont liés ensemble par une réaction chimique pour former des polymères. Elle peut être sous forme solide ou liquide et possède une grande variété de propriétés physiques et chimiques telles que la résistance à la chaleur, à l'usure, la dureté, la transparence, la résistance chimique et la flexibilité. La résine est utilisée dans de nombreux domaines

industriels, artisanaux et domestiques pour la production de composites, de peintures, d'adhésifs, de revêtements, de moules, de joints d'étanchéité et d'autres produits. [13]

I.C. les catégories

Il existe plusieurs catégories de résines, chacune ayant des propriétés et des utilisations spécifiques. [14] Voici quelques-unes des catégories de résines les plus courantes

I.C.1. Résines époxy

Les résines époxy sont largement utilisées dans la production de composites pour leur résistance à l'usure, leur rigidité et leur adhérence. Elles sont également utilisées pour les revêtements de sol, les adhésifs et les moules.

I.C.2. Résines polyester

Les résines polyester sont utilisées dans la production de composites, les revêtements de sol, les moules et les adhésifs. Elles sont également couramment utilisées dans l'industrie de la construction pour la production de panneaux de plafond, de murs et de portes.

I.C.3. Résines acryliques

Les résines acryliques sont utilisées dans la production de peintures, de vernis, de revêtements et d'adhésifs. Elles sont connues pour leur résistance aux intempéries et à la décoloration.

I.C.4. Résines polyuréthane

Les résines polyuréthane sont utilisées dans la production de mousses, de revêtements, de peintures, d'adhésifs et de moules. Elles sont appréciées pour leur résistance à l'abrasion, à la chaleur et aux produits chimiques.

I.C.5. Résines phénoliques

Les résines phénoliques sont utilisées dans la production de composites, de moules, de revêtements et d'adhésifs. Elles sont connues pour leur résistance aux hautes températures et leur résistance à la corrosion.

Ces catégories ne sont pas exhaustives, il existe d'autres types de résines qui peuvent avoir des propriétés et des utilisations spécifiques.

Les résines phénoliques sont un des polymères de condensation les plus populaires. Elles sont extensivement utilisées dans l'industrie en raison de leur résistance d'armature et de produit chimique, électrique isolation, et capacités dimensionnelles. Quoique beaucoup d'autre matériaux soient supérieurs à la résine phénolique sont prés toujours à être

renforcées avec des fibres ou des remplisseurs tel que la farine en bois ..., qui améliore les propriétés est réduit le coût.[15 16 17]

I.D. Chimie de la Réaction 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 favorisée par les solvants polaire et les conditions acide alors que l'attaque sur la position ortho est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu alcalin[18].

Les résines phénoliques sont habituellement faites à partir de la polymérisation de condensation du phénol et du formaldéhyde[19]

1. Catalyseurs inorganiques

NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH, Sont utilisés comme catalyseur en milieu alcalin, la réaction de l'hydroxyméthylation dans la solution de formaldéhyde est présentée sous la forme de méthylène glycol, le phénol réagit rapidement

Avec le milieu alcalin en formant l'ion phénoxyde qui est stabilisé par résonance (fig1)[20]

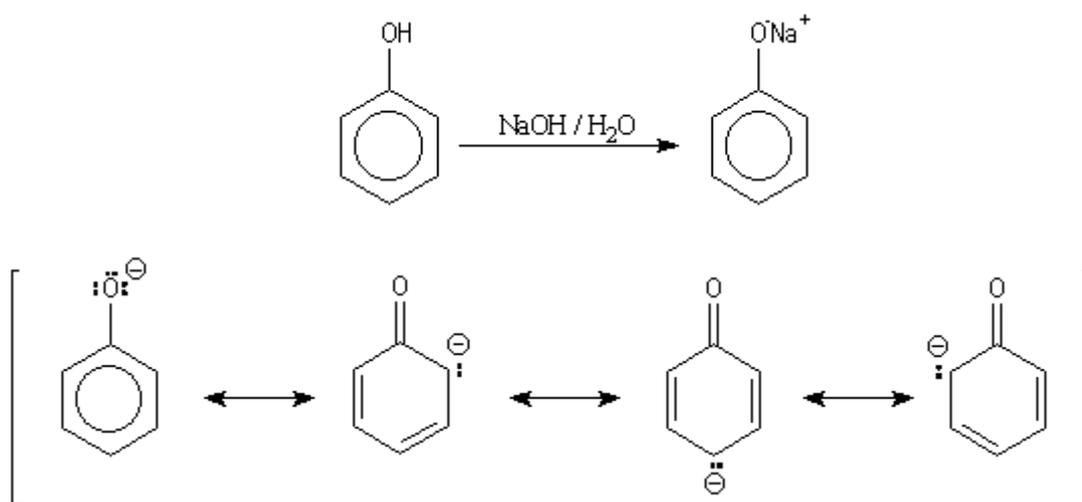


Figure I.1 : Les formes mésomères du phénol

I.E. Aperçu sur les résines phénoliques et leurs dérivées (les phénoplastes)

Les phénoplastes

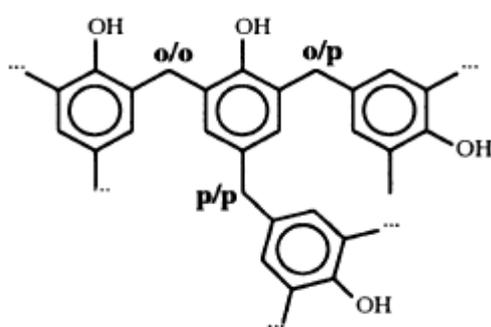
On désigne sous le nom général de phénoplastes les produits de polycondensation des phénols et des aldéhydes dont les plus courantes sont des polymères obtenus à partir du

formaldehyde et du phénol ordinaire (résines formophénoliques) qui ont été préparés industriellement, dès 1909, par Baekeland sous le nom de Bakélites.

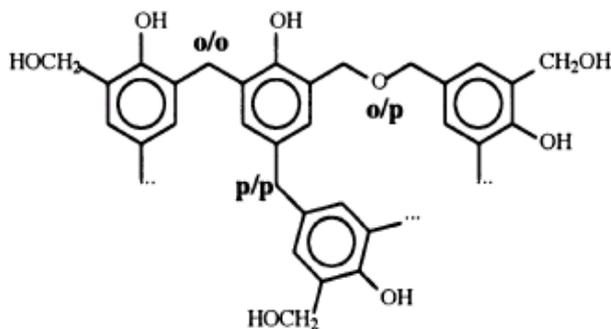
a-Résines formophénoliques

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

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



Novolaque



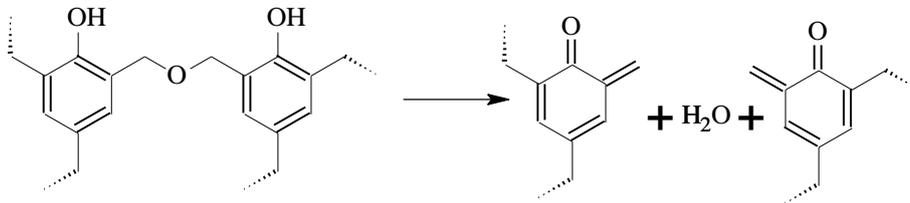
Résol

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

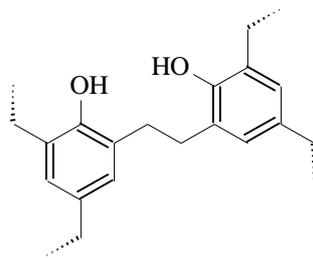
La polycondensation conduit finalement à un réseau macromoléculaire tridimensionnel infusible et insoluble (stade résite).

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

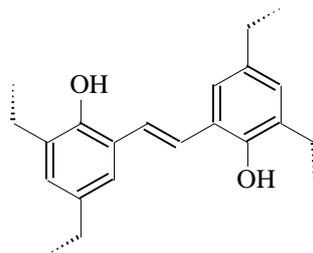
existe certains ponts oxyméthyléniques instables à la chaleur, redonnant avec dégagement de formaldéhyde des ponts méthyléniques, et, avec départ d'eau, des formes méthylène-quinones susceptibles de fournir de nombreuses réactions accessoires :



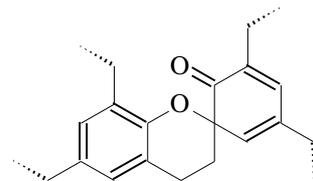
et la formation de ponts diméthyléniques



Ou de ponts stilbéniques



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



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

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

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

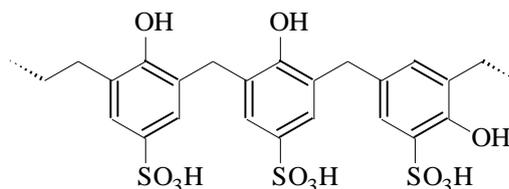
Les catalyseurs acides sont nombreux (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , SO_2 , H_2S , acide borique, acides organiques, acides sulfoniques etc.).

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

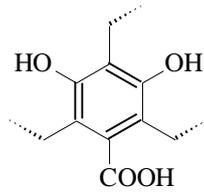
La condensation du phénol et du formaldéhyde peut être réalisée par voie sèche ou aqueuse, . Dans le procédé à sec, le formol est introduit sous forme d'hexaméthylène tétramine, Le trioxyméthylène peut être aussi employé. Dans les procédés humides, on peut mélanger en une seule phase du formol à 35-40 % de formaldéhyde, et du phénol en proportions convenable [21].

b- Phénoplastes échangeurs d'ions

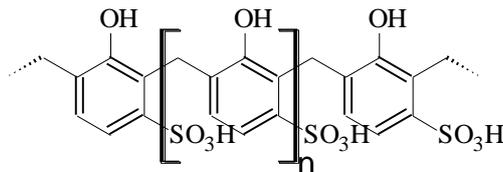
Ces produits ont pris un grand développement technique au cours de ces dernières années (Wofatites, Dowex, Amberlites). Les résines échangeuses de cations sont des phénoplastes comportant des groupements acides carboxyliques ou sulfoniques sur certains de leurs noyaux aromatiques. On peut les préparer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



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



Dans les années 1930, on découvrit l'aptitude des produits organiques sulfonés à se comporter comme des échangeurs cationiques [22] les résines phénoliques sulfonées furent alors obtenus par condensation de l'acide m-phenol sulfonique (hydroxy-3-bène sulfonique) avec du formol.



I.F. Procédé industriel de la fabrication de la résine phénolique

I.F.1. Fabrication de la résine: (voir l'annexe)

La résine est un matériau synthétique polymère qui peut être sous forme solide ou liquide, utilisé dans une grande variété d'applications industrielles, artisanales et domestiques. Les résines sont fabriquées à partir de composés organiques appelés monomères, qui sont liés

]

ensemble par une réaction chimique pour former des polymères [23]

I.J .Application et mise en œuvre de la résine phénolique[24]

I.J .a. Résine de type résol (résine à catalyse alcaline):

Vernis : Les résines en solution alcoolique sont utilisées pour fabriquer de stratifiées (utilisés dans les fusilles spatiales) qui possèdent des propriétés essentielles suivantes :

- Stabilité dimensionnelle entre 60°C et 200°C.
- Résistance élevée à la contrainte mécanique et aux efforts alternés.
- Absence de fluage sous charge.
- Bonne tenue à l'eau, à la vapeur de l'eau, aux solvants, aux agents chimiques, aux moisissures et aux termites.
- Bonne isolation électrique.
- Usinage facile.
- Colocation foncée, limitant l'emploi aux usages industriels.

Laques et peintures : Les résols novolaques servent à l'élaboration de laques pour l'isolation électrique et à la fabrication de peinture. Dans ce cas, elles sont généralement combinées avec la colophane ou les huiles de bois de chine et de lin pour donner un liant possédant des caractéristiques de séchage et de résistance aux intempéries remarquables (vernis pour bateau, ébénisterie, revêtements anticorrosion)

Résols liquides : servent à l'imprégnation à cœur de supports divers, dans certains cas, lorsque la pénétration est mal aisée de faite de la texture des supports d'imprégnation peut être effectuées au moins de vernis alcoolique ; on imprègne ainsi : des matelas de fibres de verre ou de laine minérale pour l'isolation thermique ou phoniques- des lames de bois pour la fabrication des contres plaqués particulièrement résistants sous climats tropicaux ; du bois pour la fabrication charpente en bois lamellé ; des fentres textiles ; des cartons (application en automobile ; des bobinages des matériaux poreux ; des tissus d'amiantes).

Un débouché important et l'agglomération sous pression de copeaux de bois ; déchets, sciure de bois, aussi l'agglomération de sable de fonderies, qu'il s'agit de noyau durcis au gaz de dioxyde de carbone ou par le procédé de la boîte chaude. On peut également agglomérer des charges abrasives (fabrication de meule, de bandes et de papier abrasif[25]).

I.J .b. Résine de type novolaque (résine à catalyse acide):

Généralités : La production des masses phénoliques à mouler prévoit la préparation à la première phase, d'une résine phénolique de type novolaque (vitrosil) par la réaction en autoclave de phénol et de formaldéhyde dans des proportions voulues, ici les réactions sont des réactions d'addition catalysées par l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$, H_2O) en position ortho et para.

La novolaque est une résine fusible est soluble dans des solvants organiques. Ce produit a des caractéristiques d'une résine thermoplastique pour unir les chaînes linéaires qui se sont formées, on alimente des groupes réactifs sous forme de formaldéhyde ou un produit qui émet

du formaldéhyde. Dans ce cas, on emploie l'examéthylénetétramine (HMTA) ou l'examine composant fondamental dans la formulation des poudres à mouler. La production des résines phénoliques à mouler se base sur la réaction de condensation du phénol et de formaldéhyde dans des rapports moléculaires de 1 à 0.83 en présence d'acide oxalique comme catalyseur et à température d'ébullition de 100°C environ, à cause de l'eau présente en cours de réaction le produit est obtenu par décantation, environ 20 % d'eau reste dans la résine en émulsion aqueuse et ou la maintient à une température de 90°C par la suite de distillation continue se fait à 140°C-150°C pour faire disparaître l'eau émulsionnée ; la résine est ensuite laminée et refroidie puis elle passe à l'état solide. Le produit passe par un intervalle de ramollissement de 60°C -64°C. A la fin de refroidissement le produit est broyé.

I.H. les propriétés de résine

Les propriétés de la résine varient selon le type de résine, mais en général, la résine peut avoir les propriétés suivantes :

Résistance à l'usure : Les résines peuvent être très résistantes à l'usure, ce qui les rend utiles pour les applications nécessitant une grande durabilité.

Rigidité : Certaines résines sont très rigides, ce qui les rend utiles pour la production de pièces nécessitant une grande stabilité.

Adhérence : Les résines peuvent adhérer à une grande variété de, ce qui les rend utiles pour les applications d'assemblage et de collage.

Transparence : Certaines résines peuvent être très transparentes, ce qui les rend utiles pour les applications nécessitant de la clarté optique.

Résistance chimique : Les résines peuvent être résistantes aux produits chimiques, ce qui les rend utiles pour les applications où elles sont exposées à des produits chimiques.

Flexibilité : Certaines résines peuvent être très flexibles, ce qui les rend utiles pour les applications nécessitant une grande flexibilité ou une résistance à la rupture.

Résistance à la chaleur : Les résines peuvent être très résistantes à la chaleur, ce qui les rend utiles pour les applications où elles sont exposées à des températures élevées.

Facilité d'utilisation : Certaines résines peuvent être faciles à manipuler et à appliquer, ce qui les rend utiles pour les applications d'artisanat et de bricolage.

Les résines peuvent avoir une grande variété de propriétés physiques et chimiques, telles que la résistance à la chaleur, la résistance à l'usure, la dureté, la transparence, la résistance chimique et la flexibilité. En raison de leur polyvalence, les résines sont utilisées dans de

nombreuses industries, notamment l'automobile, la construction, la marine, l'aérospatiale, l'emballage, l'électronique et la fabrication de bijoux.¹⁴

Ces propriétés peuvent varier selon le type de résine et les additifs utilisés pour la formuler^[26]

I.I. Demandes typiques (Application) de résine phénolique ^[27]

- 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
- Composants des véhicules à moteur
- Matériaux ablatifs
- Panneaux publics intérieurs et extérieurs pour le transport
- Composants collants pour des doublures de frein, des blocs de frein, et des revêtements d'embrayage
- Agents de liaison pour des matériaux de bâti.
- Traitement des eaux.

I.G. L'utilisation des résines

Les méthodes physico-chimiques comme la précipitation, les échanges ioniques ou le traitement électrochimique sont éprouvées pour traiter les eaux et les sols pollués, cependant, si les concentrations métalliques dans les eaux polluées sont inférieures à 10mg/l ces procédés ne sont plus économiquement rentables. Les matériaux accumulateurs (organiques ou inorganiques) sont alors une alternative potentielle pour la fixation des métaux dans les eaux polluées^[28].

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

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

Lorsque les molécules de polymères sont reliées entre elles en des ponts autres extrémités, les polymères sont dits réticulés. La réticulation peut être provoquée pendant le processus de polymérisation par l'utilisation de monomères appropriés. Elle peut également être provoquée après l'achèvement de la polymérisation par l'emploi de diverses réactions chimiques. Les longueurs des chaînes comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie et les conditions expérimentales utilisées. On peut également faire varier le nombre de points de jonction afin d'obtenir des polymères plus ou moins réticulés. Quand le nombre de jonction est suffisamment élevé, un réseau tridimensionnel (réseau occupant l'espace) est formé dans lequel toutes les molécules présentes sont désormais reliées entre elles pour former une molécule géante.

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

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

Les résines sont également largement utilisées dans l'industrie des composites, où elles sont combinées avec des fibres de renforcement pour créer des matériaux légers et résistants utilisés dans la fabrication de pièces pour l'aérospatiale, les sports et les loisirs, les équipements médicaux et autres applications. Les résines sont également utilisées dans la production de peintures, d'adhésifs, de revêtements, de moules, de joints d'étanchéité et de nombreux autres produits. [29]

Références bibliographiques

- [1] Chimie et physico-chimie des polymères Michel Fontanille Yves Gnanou Paris (2000)
- [2] D'Y. Bédard et de B. Riedl, journal de l'éducation chimique 67 977-978 (1990).
- [3] R.E. MAIZELI, J. Wiley Ed.
- [4] Polymère de synthèse macromoléculaire, T1 édition OPU (1988).
- [5] Guide to Plastics, by Plastics Encyclopedia, New York, 1970. the Editors of Modern McGraw Hill, Inc., New York, 1970. Publié à l'origine en septembre (1975).
- [6] Klee burg, W. ann.263, 283(1891)
- [7] Champetier. Introduction à la chimie macromoléculaire.1969.
- [8] Hosaeus, H. Ber.,25,3213-4(1892)
- [9] Abel, J., Ber., 25,3477 (1892).
- L. H. Baekeland, Ind Eng. Chem., 1 149 De J. (1843).
- [10] Plastique moderne 21(1), janv.(1991) p.58.
- [11] K. Sandler, " volume II de synthèse de polymère ", édition académique, New York, (1994), pp.49- 80
- [12] Knop, Pilato, L.A phenolic resins, chemistry application and and exécution,future direction springer, Verlag, Berlin ,(1968)
- [3] Kengen,W.A,resines phenolique 2ème ED, John Willy et fils ; New york, (1968)
- [4] A Chairat - 2015 - oatao.univ-toulouse.fr
- [5] H Stambouli, A El Bouri, T Bouayoun - Toxicologie Analytique et Clinique, 2016 – Elsevier
- [6] J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 (1994)
- [7] Journal of applied polymer science, Vol.89, 2589-2596(2003)
- [18] R. Brückner - Mécanismes réactionnels en chimie organique, De Boeck Université (1999).
- [19] G Champetier et L Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire"., Masson, Paris, 1969.
- [20] Le cour de C42Reactivité de la fraction organique (2000).

- [21] Fenouils résines chemistry applications and performances-Andre-Knop, Louis pilato publication (1993).
- [22] Stumm W., Morgan J J., 1981. Aquatic chemistry. 2nd ed. John Wiley and Sons. Inc. New York
- [23] A Saidi, I Sadoudi, S Benimam - 2020 - dspace.univ-medea.dz
- [24] Matière plastique, chimie d'application par Jean Bost (1980), p 22-25.
- [25] C Barrere, F Dal Maso - Revue de l'institut français du ..., 1997 - ogst.ifpenergiesnouvelles.fr
- [26] R ATROUS, R NACER - 2013 - archives.univ-biskra.dz
- [27] E. BOWERS, ion-exchang softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971
- [28] webmaster@psu.edu ; 2004
- [29] R ATROUS, R NACER - 2013 - archives.univ-biskra.dz.



Chapitre II

Les métaux lourds

Introduction :

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

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

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

II.1. Définition des métaux lourds

De point de vu physique le terme « métaux lourds » se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm³. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f du tableau périodique), à l'exception du scandium, titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain[4].

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

II.2. Interets biologique et chimique des métaux lourds

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

La liaison métal-ligand formée dépend des propriétés physico-chimiques du métal et du ligand, énoncées dans la théorie HSAB (Hard and Soft Acide Base) (Pearson 1963) [10] tableaux IIIa, IIIb. 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	Intermédiaire	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 II.1a : Classification des acides de Lewis(HSAB)

Dure	intermédiaire	Molle
H ₂ O, OH, F, CH ₃ CO ₂ , PO ₄ , 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 II.1b : Classification des bases de Lewis(HSAB)

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

Par exemple le caractère intermédiaire du plomb ne présente pas de préférence marquée pour l'une ou l'autre catégorie des atomes donneurs puisqu'il s'accommode aussi bien à un environnement oxygéné, azoté ou soufré avec une grande adaptabilité de la géométrie de coordination. Ainsi, l'ion Pb²⁺ peut former entre deux et dix liaisons avec les atomes qui l'entourent. L'interaction des ions Pb²⁺ avec les résidus phosphate [12] et thionate présents dans de nombreuses enzymes, les acides nucléiques, en particulier avec les ARN de transfert, est à l'origine de nombreux troubles physiologiques car ils perturbent ainsi la biosynthèse des protéines[13]

II.3. Sources naturelles et rejets industriels des métaux

Les sols dérivés de l'érosion de roches volcaniques acides (rhyolites, granite) contiennent généralement moins d'éléments essentiels (Zn, Cu, Cd) que ceux issus de roches intermédiaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments a lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage de volcanisme ou, aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation [4]. L'ère industrielle a entraîné une augmentation des besoins en matières premières composés de métaux (Nriagu, 1996) [3]. Cette augmentation s'est malheureusement accompagnée d'une croissance des rejets

industriels et domestiques dans l'environnement (voir tableau II 2) ainsi, on estime à 1-5% de leur production globale les rejets dans l'environnement de Mn, Mo, Ni, Sb, V ; à 5-10% les rejets de Cu, Pb, Cr, et Zn ; à 10-15% les rejets de Hg et Se alors que 80 à 90% de As produits chaque année sont appliqués sur les sols comme pesticides organiques agricoles (Nriagu et pacyna , 1988) [14].

Le tableau II 2, qui regroupe les secteurs incriminés, est évidemment loin d'être exhaustif tant que les secteurs industriels sont divers. Ces rejets dont l'estimation quantitative est difficile, se font dans l'atmosphère, le sol et la faune aquatique avec des proportions relatives en fonction du cation métallique (voir tableau II 2).

	Al	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Zn
Production de papier					+	+		+		+	+	+
Production de produits chimiques organiques	+		+	+	+		+	+		+		+
Production de produits chimiques inorganiques	+		+	+	+		+	+		+		+
Engrais	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Raffinage de pétrole	+		+	+	+	+	+			+	+	+
Métallurgie			+	+	+	+	+	+		+	+	+
Métaux non ferreux	+	+	+	+	+	+		+		+		+
Traitement de surface	+	+		+	+	+		+			+	
Textile					+							
Tannerie					+							
Production d'énergie					+							+

Tableau II.2 : Principaux secteurs industriels susceptibles de produire des effluents chargés en métaux [15]

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

Tableau II.3 : Evaluation de rejets de quelques métaux dans l'environnement d'après Nriagu et pacyna [14]

II.4. Toxicité des métaux lourds

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

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

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

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

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

le non dégradabilité au cours du temps.

leur toxicité à faibles concentrations.

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

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

Certains métaux comme le cuivre, le zinc, le nickel, le fer, le manganèse...sont considérés comme des éléments essentiels pour les organismes vivants, lorsqu'ils sont présents en quantités minimales. En revanche, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité, comme ceux engendrés par éléments fortement polluants (plomb et mercure). Ainsi la toxicité dépend de l'élément considéré et de sa concentration. Par exemple, si l'on considère les concentrations maximales admissibles dans une eau potable (voir tableau II4), il apparaît que le mercure et le cadmium sont mille fois plus toxiques que le cuivre ou le zinc.

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

Tableau II.4 : Comparaison des toxicités des métaux lourds et de certains éléments normes françaises (mg/l) pour l'eau potable distribuée (concentrations maximales) [18]

Tous les éléments du tableau II 4 ne sont pas des métaux lourds du point de vue de la masse, de la densité ou du nombre atomique et ils n'ont même pas entièrement le caractère métallique (arsenic), mais ils ont un impact environnemental important malgré leur faible abondance naturelle sur terre (Bourrelier et Berthelin, 1998)[19].

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

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

II.5. Les normes en vigueur

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

En 1985, la CEE adopte un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des

industries rejetant des métaux lourds. Cependant, une importante variabilité existe encore entre les pays européens (voir tableau II 5).

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

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

II.6.LE CADMIUM

Le cadmium a été découvert en 1817 par STROMEYER au cours d’une inspection de pharmacie de HANOVRE. Il constata que certains échantillons d’oxyde de zinc dissous dans un acide donnaient un précipité jaune avec l’oxygène sulfuré, il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium[30]. Le cadmium est un métal relativement rare; sa répartition uniformément dans les différents minéraux de la croûte terrestre a une concentration moyenne comprise entre 0.15 et 0.2 mg/g. Son minerai naturel est la Greenockite dans lequel le cadmium est à l’état de sulfure[31]. Les principales sources de cadmium dans l’environnement résultent d’activités telles que l’extraction des métaux non-ferreux : Essentiellement le zinc, le cuivre, et le plomb auquel le cadmium est très souvent associé sous forme de sulfure [32]. Le cadmium est stable au contact de l’air, car il se recouvre d’une couche d’oxyde.

II.6.a. Propriétés physico-chimiques

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

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

Tableau II.6 : Propriétés physico-chimiques du cadmium

II.6.b .Toxicité

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

Végétaux: Le cadmium freine les activités de photosynthèse et de transpiration, et augmente le taux de respiration. De faibles concentrations de Cd dans le sol suffisent pour provoquer

des lésions sérieuses, et en particulier un rabougrissement des tiges ainsi que d'intensives stries jaunâtres sur les feuilles les plus âgées. L'absorption s'opère par les racines, mais aussi par la tige et les feuilles. En dehors des pertes de récolte, les risques sont surtout liés à la contamination (par accumulation) de plantes comestibles, par lesquelles le Cd parvient dans la chaîne alimentaire.

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

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

II.6.c. Application

Le cadmium métallique est utilisé comme anticorrosif pour le fer et comme alliage dans l'industrie automobile. Ses dérivés sont utilisés comme pigments (surtout sulfure de Cd), comme stabilisants pour les plastiques, dans la fabrication de batteries alcalines, de fongicides, d'accumulateurs Ni-Cd et de photopiles pour réacteurs nucléaires. [1]

II.7. LE PLOMB

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

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

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

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

II.7.1. Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le tableau II.7.

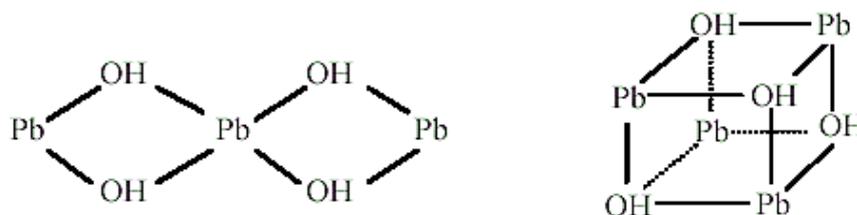
Nombre atomique	82
Masse atomique	207,21
Densité (g/cm ³)	11,34
Conductivité électrique, 106/Ω cm	0,0481
Point de fusion (°C)	327,4
Point d'ébullition (°C)	1 740
Les énergies d'ionisation (kJ/mol)	
Pb \longrightarrow Pb ⁺ + e ⁻	715.5
Pb \longrightarrow Pb ²⁺ + 2e ⁻	2165.9
rayon ionique (Å°) Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺	0.84
rayon atomique (Å°)	1.8
Electronégativité (Pauling)	2,33
Isotopes stables	204Pb (1.4%);: 206Pb(24.1%) ; 207Pb(22.1%) et 208Pb(52.4%)

Tableau II.7: Propriétés physico-chimiques du plomb

Solubilité: Dans l'eau: à l'exception de $Pb(NO_3)_2$ et $Pb(CH_3-COO)_2$; les composés inorganiques du plomb sont quasi insolubles dans l'eau.

II.7.2. Spéciation du plomb

Le plomb a une stéréochimie plus variée. Dans le cas des hydroxy-complexes polynucléaires, il forme plutôt des formes bi, tri ou tétra dentées



II.7.3. Hydroxy-complexes polynucléaires du plomb

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

II.8. Le plomb en présence de nitrate de sodium

Les résultats, présentés pour une concentration initiale en plomb de $10^{-4}M$ (figure 2) montre que le plomb précipite en majorité sous la forme de $Pb(OH)_2(c)$ (composé intervenant dans le calcul des constantes thermodynamiques) à partir d'un $pH=6,5$. d'autres espèces peuvent apparaître en solution mais en très faible quantité : $PbOH^+$, $Pb(OH)_2(aq)$, $PbOH^{3+}$, $Pb(OH)^{3-}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$. Les espèces les plus représentatives sont: Pb^{2+} , $PbNO_3^+$, $Pb(OH)_4^{2-}$ et $Pb(OH)_2c$

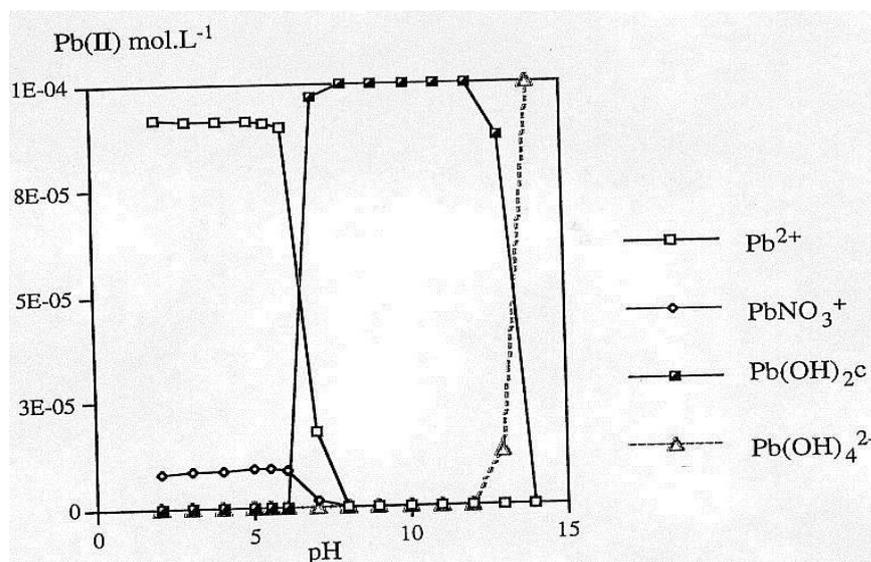


Figure II .2 : Suivi thermodynamique des différentes espèces du plomb ($10^{-4}M$) en présence de $NaNO_3$ ($0,01M$) en fonction du pH

Le rapport $Pb^{2+}/PbNO_3^+$ varie peu en fonction du pH, ce rapport sera considéré constant. C'est une remarque importante, si la concentration de plomb en solution est déterminée par une méthode électrochimique utilisant une électrode à ion sélective. [36]

PH	3	4	5	6	7	8	9	10
$Pb^{2+}/PbNO_3^+$ (10-7M)	10,3	10,27	10,27	10,3	10,25	10,23	10,23	10,23
$Pb^{2+}/PbNO_3^+$ (10-4M)	10,3	10,3	10,3	10,29	10,23	10,23	10,23	10,35

Tableau II.8 : Variation du rapport $Pb^{2+}/PbNO_3^+$ en fonction du pH et de la concentration totale de plomb.

II.8.1. Utilisations

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

II.8.2. Toxicité

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

Le plomb inhibe les différentes enzymes du métabolisme de l'hémoglobine, ce qui a pour effet de réduire le bilan d'oxygène et le volume respiratoire. Le plomb réduit l'activité de la déshydrogénase de l'acide amino-lévulique dans les érythrocytes. Des lésions se produisent en cas d'absorption prolongée de moins de 1 mg/jour. Les symptômes de l'intoxication

chronique sont des dépôts de plomb sur la gencive au niveau de la racine des dents ("liséré de Burton"), des coliques et convulsions. Des signes d'apathie, d'irritabilité, d'insomnie et, dans certains cas, des troubles du comportement chez l'enfant indiquent une lésion du système nerveux. Le plomb traverse la barrière placentaire et s'accumule dans le fœtus.

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

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

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

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

II.9. LE NICKEL

II.9. 1. Aperçu

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

II.9. 2. Découverte

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

II.9. 3. Propriétés physico-chimiques

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

Masse atomique	58 ,6934 uma
Rayon atomique	1,62A0
Isotopes naturels	58(68,08), 60(26,22), 61(1,14), 62(3,63).
Point de fusion	14550C
Nombre d'oxydation	2+,3+
Electronégativité	1,8
Potentiel(s) d'ionisation	7,64 ; 18,17 ; 35,19eV
Masse volumique	8,90g/cm ³
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

Tableau II.9 : Propriétés physico-chimiques du Nickel.

II.9. 4. Utilisation industrielle

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

II.10. LE CHROME**II.10. 1 Propriétés physico-chimiques**

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

Masse atomique	51.9961 uma
Rayon atomique	1.4Å°
Rayon covalent	1.27Å°
Rayon de Vander Waals	ND
Configuration électronique	[Ar] 3d44s2
Etat d'oxydation	6,3,2
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Température de fusion	2130 K
Pression de vapeur	990Pa à 2130 K
Electronégativité	1.665 (Echelle de Pauling)
Conductivité électrique	7.74106
Conductivité thermique	93.7w
1er potentiel d'ionisation	652.9Kj/mol
Isotopes naturels	50Cr, 51Cr, 52Cr (83.789%) 53Cr (9.501%)
Température de vaporisation	2945k

Tableau II.10 : Propriétés physico-chimiques du Chrome

II.10. 2. Origine et utilisation**a) Utilisation**

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

b) Origine/fabrication

Le chrome existe principalement dans la nature sous la forme de dérivés. Le principal minerai est le chrome de fer ou chromite. Le chrome pur est obtenu par réaction d'aluminium et d'oxydes (III) de chrome (aluminothermie), par électrolyse ou à partir d'iodure de chrome [37].

c) Pathologie**c-1) Homme/mammifères**

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

c-2) Végétaux

Des lésions du système racinaire sont surtout provoquées par les chromates. D'une espèce végétale à l'autre aussi bien que dans les différentes parties des plantes, il existe

d'importants écarts concernant l'absorption du chrome et les lésions pouvant en résulter. Les effets toxiques du chrome sur les végétaux ont été essentiellement décrits sur la base d'expériences en pots. En ce qui concerne l'avoine, on a pu observer que les racines et les feuilles demeurent de petite taille, et qu'elles présentent une coloration brun-rouge ainsi que de petites taches nécrotiques.

Remarque : le chrome trivalent est un oligo-élément important pour l'homme et l'animal au niveau de l'action métabolique de l'insuline[38].

Références bibliographiques

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

- [18] Meybeck M., De Marsily G., Fustec E., 1998 . la seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, paris.
- [19] Bourelhier P. H., Berthelin J., 1998. contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences, rapport n° 42.
- [20] Buffle J., 1988. complexation in aquatic systems : an analytical approach. Horwood, Chichester, United Kingdom.
- [21] Christensen T. H., Kjeldsen P., Alberchsen H. J., Heron G., Nielson P H., Bjerg P and Holm P. E., 1994. 1996. attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Review Environmental Science and Technology* 24, 119-202.
- [22] Schnitzer M., Khan S., U., 1972. Humic substances in the environnement. Marcel Dekker, Inc.
- [23] Stevenson F. J., ,1982. Humus chemistry of soils. Oxford University Press, New york
- [24] Bloom P. R., McBride M. B., 1979. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. *Australian journal of soil Resources* 14, 197-216.
- [25] Fourest E., Canal C., Roux J. C., 1994. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (rhizopus arrhizus, mucor miehei and penicillium chrysogenum): pH control and cationic activation. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 325-332.
- [26] Gerritse R. G., Van Driel W., 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *Journal of environmental quality* 13, 197-204.
- [27] Schulthess C. P., Sparks D. L 1988. A critical assessment of surface adsorption models. *Soil Science Society of America Journal* 52, 92-97.
- [28] Volesky b., , 1989. biosorption of heavy metals. CRC press, Canada.
- [29] Decret executif N° 93 – 160 du 10 juillet 1993 reglementant les rejets effluents liquides industriels.
- [30] B. Benguella. « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine » thèse magister université de Tlemcen(1999)
- [31] Haguenoer J. M And Furon D. Toxicologie et Hygiène industrielles. Technique et documentation, 1981.
- [32] Lenon. G. Biosorption du cadmium par la biomasse Rhizopus arrhizus. Rapport de stage de l'université Joseph Fourier-Grenoble1, France, 1988.

- [33] Bellam G. et Pérès J.M. Lapollution des mers. Press univercitaires de France, 1974.
- [34] Manuel sur L'environnement "documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement » Volume III , Catalogue des Normes Antipollution-1996
- [35] Stumm W., Morgan J J., 1981. Aquatic chemistry. 2nd ed. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- [36] Ghinwa. NAJA. « Réactivité des associations organo-minérales dans une lagune d'eaux de mine ; Fixation du plomb par des matières biologiques ». thèse doctorat université Henri Poincaré, Nancy1 France (2001).
- [37] Catalogue des normes anti polluants volume III
- [38] Catalogue des normes anti polluants volume III.



Chapitre III

Synthèse et caractérisation de la résine

(AF, APF)

Introduction

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

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

Les résines chélatantes sont principalement préparé par deux méthodes :

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

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

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

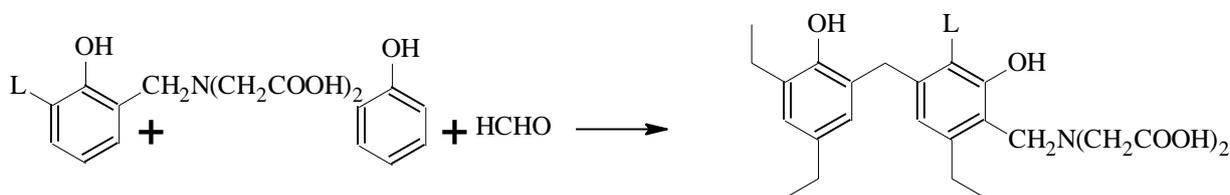


Figure III.1: Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique

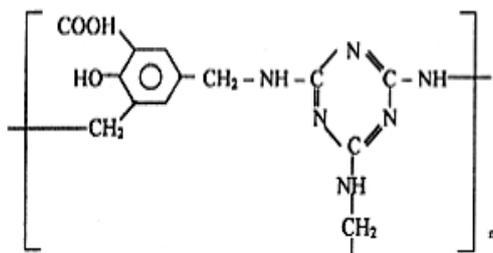
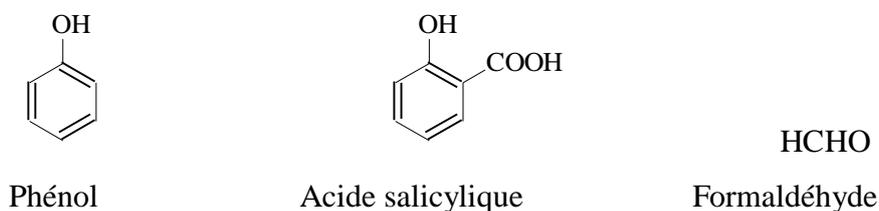


Figure III.2 : Structure de la résine acide salicylique-mélatamine-formaldéhyde (SMF)



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

III .1.A. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-FORMALDEHYDE (AF) (APF)

1- Produits et appareillage

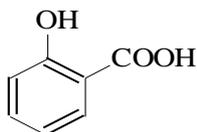
- Le phénol dans sa forme pure est constitué de cristaux blancs qui fondent à environ 41°C pour la fabrication des résines synthétiques le phénol est normalement employé sous forme d'un mélange de 90% de phénol et de 10% d'ortho-crésol. Le phénol utilisé dans cette synthèse sans aucune purification préalable.
- Le formaldéhyde est un gaz qui, lorsqu'on le réfrigère se condense pour devenir un liquide bouillant a -19°C. Les vapeurs d'eau et le formaldéhyde se condensent pour donner du formol, pour la fabrication de résines, on emploie normalement des solutions contenant entre 35 et 40 % en poids de formaldéhyde. Les impures dans le formol comprennent l'acide formique et le méthanol.
- L'acide salicylique est une poudre blanche de point de fusion 158-161°C, utilisé dans la synthèse de l'aspirine.

2-Appareillage

- RMN
- IR

III.1.a.1. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE- FORMALDEHYDE (AF)

Les monomères utilisés dans cette synthèse sont :



Acide salicylique



Formaldéhyde

1-Mode opératoire

Dans un ballon triols, équipé d'un réfrigérant à reflux et un thermocouple on introduit 6,9g (0,05moles) d'acide salicylique (prolabo) , 6,25g (0,075moles) de formaldéhyde 36% (prolabo) et 10ml d'eau distillée ; La température est réglée a 85°C, on laisse le mélange a reflux avec agitation pendant 15 min et, avec une ampoule on ajoute 3,5g de NH₄OH 34% ,ensuite on laisse le mélange agité pendant 3heures.

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

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

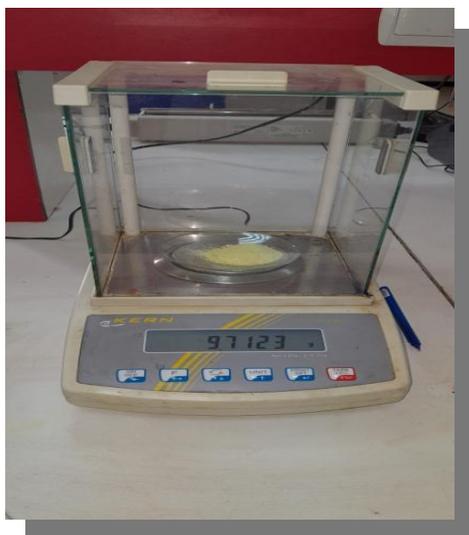


Figure III.3 : Préparation de la résine acide salicylique formaldéhyde (AF)

2-Characterisation

2. a .Par spectroscopie IR

Le spectre IR dans la figure III 4 montre des bandes d'absorptions caractéristiques de la résine AF, et leurs attributions sont représentées dans le tableau III 1

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

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

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

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

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

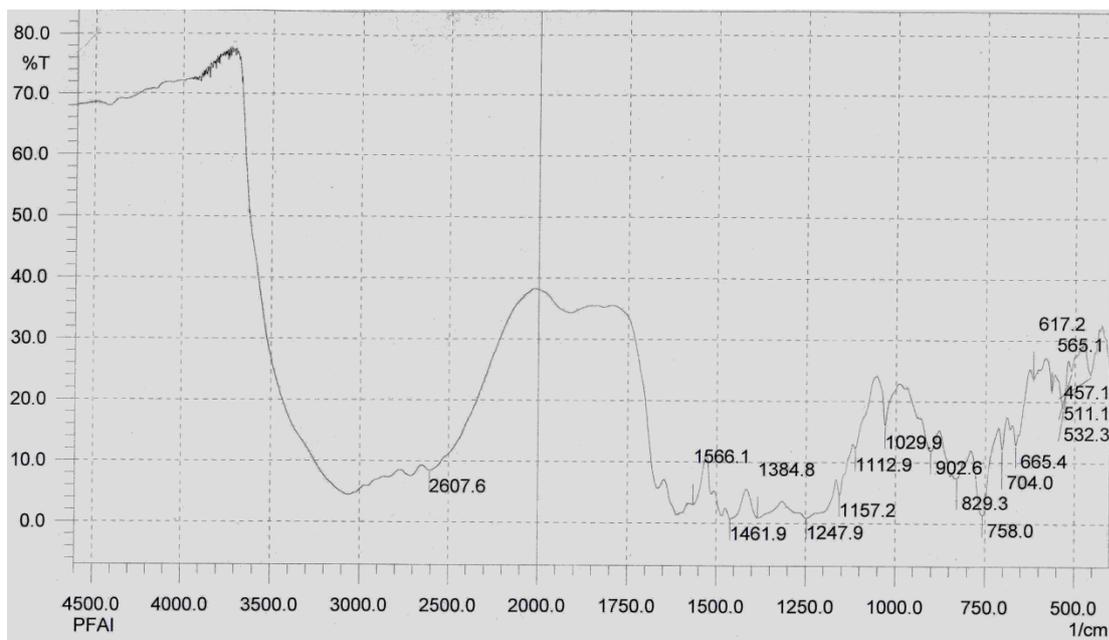


Figure III.4 : Spectre infrarouge de la résine AF

2-b .Par spectroscopie RMN ^1H

Le spectre RMN de L'échantillon du polymère AF (figure III 5) confirme l'existence du pont méthylène ($-\text{CH}_2-$). $\delta = 2,75\text{ppm}$, et un pont méthoxy à $4,3\text{ppm}$.

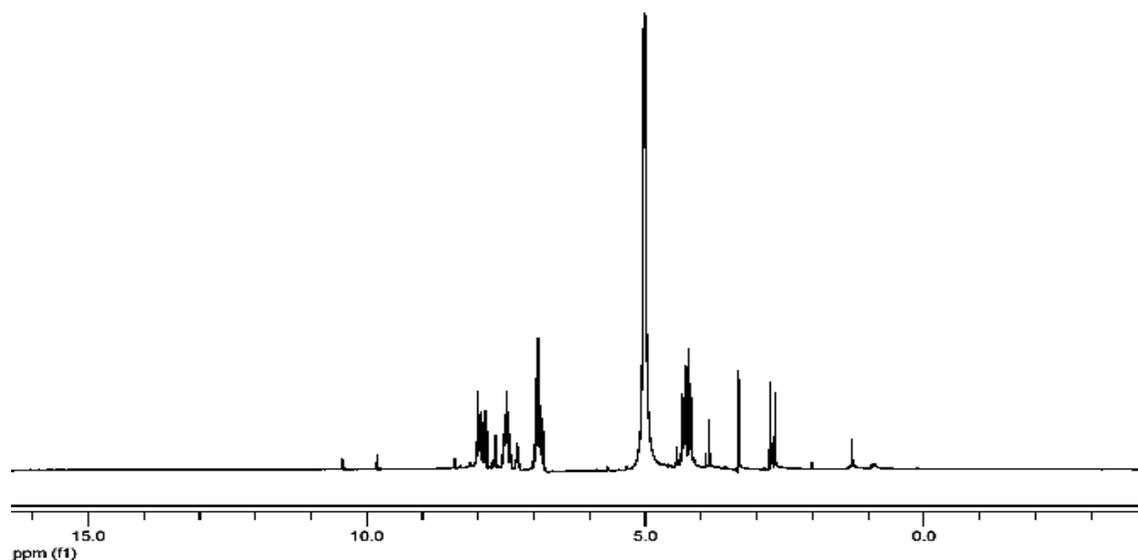


Figure III.5 : Spectre RMN ^1H de la résine acide salicylique-formaldéhyde(AF)

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

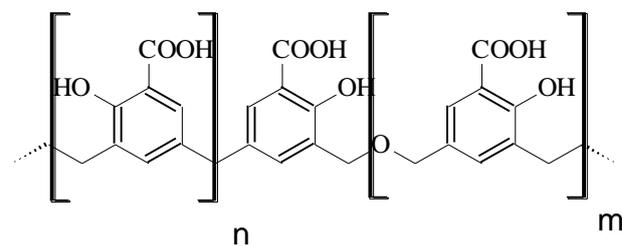
Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
	<p>2,75</p> <p>4,3</p> <p>3.35</p> <p>5</p> <p>7-8</p>	<p>Protons du Pont méthylène (-CH₂-)</p> <p>Pont methoxy (-CH₂-O-)</p> <p>Solvant (Protons du -OH phénolique + solvant CH₃OH)</p> <p>protons aromatique</p>

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

La multiplicité des deux pics à 2,75, et 4,3 qui correspondre aux protons des ponts méthylènes et méthoxy dû aux différentes positions de substitutions (para/para), (para/ortho), (ortho/ortho)

3-Par spectroscopie RMN¹³C

L'analyse par RMN du ¹³C d'un échantillon de polymère AF obtenu (figure III 6) indique la présence en plus du pic correspondant au groupement phényle situé de 120 à 140ppm, un signal correspond au méthylène (-CH₂-) situé à 48ppm.

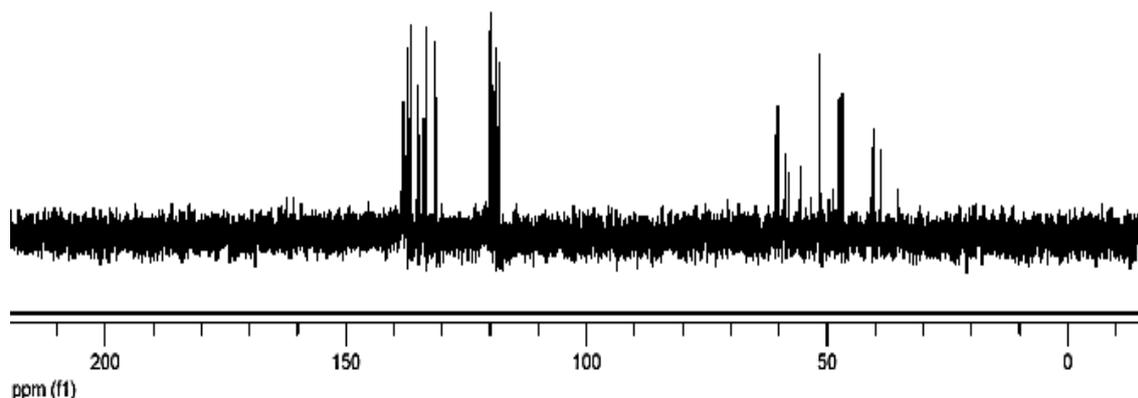


Figure III.6 : Spectre RMN ¹³C de la résine AF

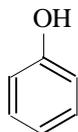
Tous les résultats sont regroupés dans le tableau III 3

Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
	48	Carbone du pont méthylène(para/para)
	51	Solvant (CD3OD)
	62	Carbone du pont methoxy(-CH ₂ -O-)
	118-120	Carbones para non substitués
	131-132	Carbones meta et ortho substitués
	132-139	Carbones para substitué

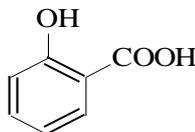
Tableau III.3 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans la résine AF en solution dans le CD3OD d'après la RMN ¹³C

III .1.a.2. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA RESINE ACIDE SALICYLIQUE-PHENOL-FORMALDEHYDE(APF)

Les monomères utilisés dans cette synthèse sont :



Phénol



Acide salicylique



Formaldéhyde

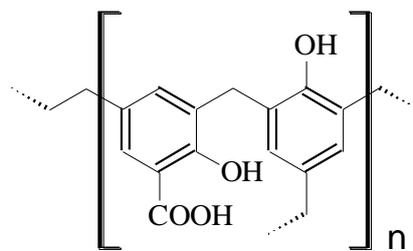
1-Mode opératoire

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

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

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

La structure linéaire proposée du polymère APF est la suivante:



Structure linéaire du polymère APF

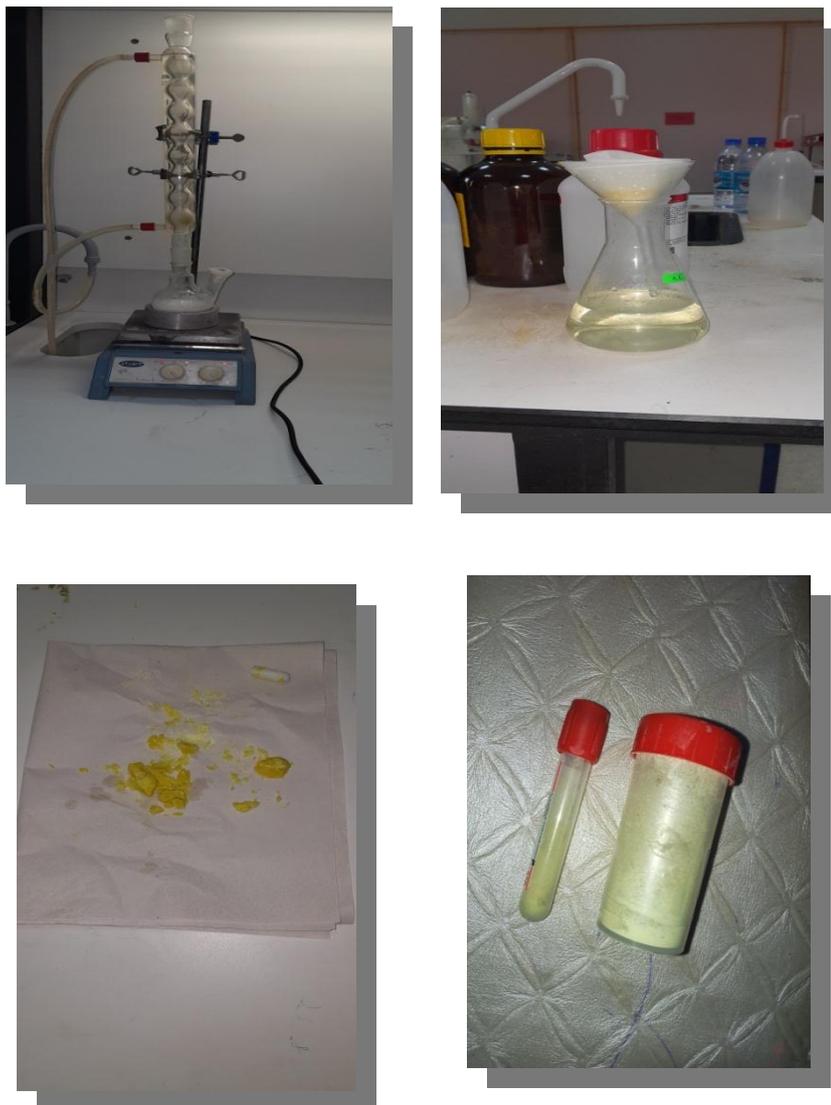


Figure III.7 : Préparation de la résine acide salicylique-phénol- formaldéhyde (APF)

2-Characterisation

2-a-Par spectroscopie IR

Le spectre IR représenté dans la figure III 8 montre des bandes caractéristiques de la résine APF ; leurs attributions sont données sur le tableau III 4

Bande d'absorption (cm^{-1})	Attributions
---	--------------

1670	vibration d'élongation du groupement C=O.
3401	la fonction OH
2850	ν C-H aliphatique
3053	ν C-H aromatique.
1614	Vibration de la liaison (-C=C-) aromatique

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

Les deux bandes d'absorptions situées à 1670, et 3400 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation du groupement C=O conjugué et la fonction OH indiquent la présence d'acide carboxylique.

La liaison C-H aliphatique est attribuable au groupement $-\text{CH}_2-$ (pont méthylène)

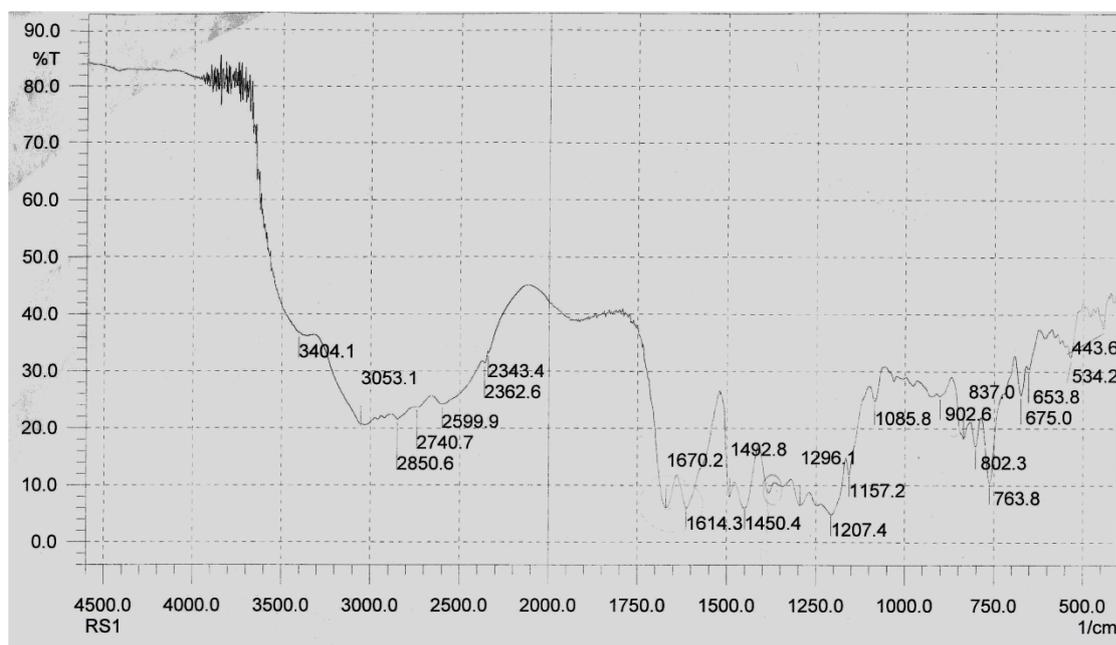


Figure III.8 : Spectre IR de la résine APF

2-b-Par spectroscopie RMN ^1H

Le polymère est dissous dans le DMSO deutéré. Les déplacements caractéristiques sont donnés sur le tableau III 5 suivant :

Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
-----------	--------------------------	--------------

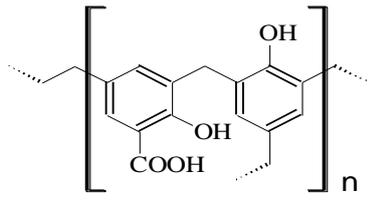
	<p>2,5 3,6 4,5 6.7-7.7</p>	<p>solvent(DMSO deutéré) Protons du Pont méthylène (-CH₂-) -OH phénoliques -CH aromatique</p>
---	---	---

Tableau III.5 : Les déplacements caractéristiques

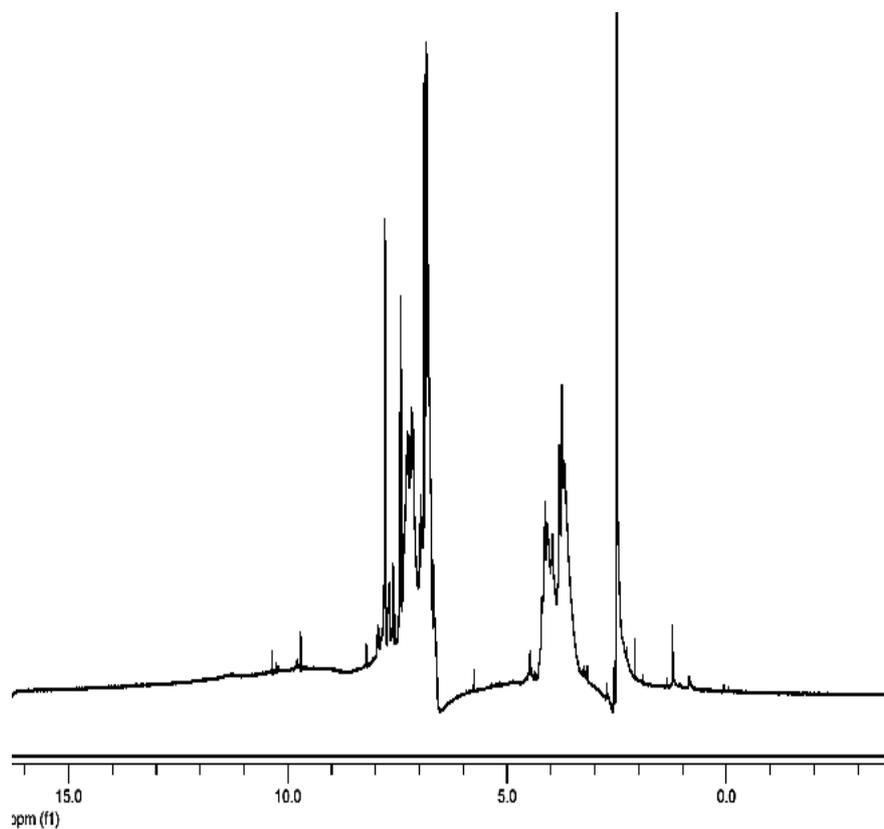


Figure III.9: Spectre RMN ¹H de la résine APF

2-c-Par spectroscopie RMN ¹³C

Le tableau III 6 montre le différent déplacement chimique de la résine APF et leurs attributions.

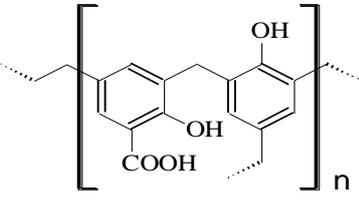
Structure	δ (ppm) intensité	Attributions
	<p>49</p> <p>119-121</p> <p>132-133</p> <p>135-137</p>	<p>-Carbone du pont méthylène</p> <p>-Carbones para non substitués</p> <p>-Carbones meta et ortho substitués</p> <p>-Carbones para substitués</p>

Tableau III.6 : Déplacements chimiques des carbones de la résine d'après la RMN ^{13}C

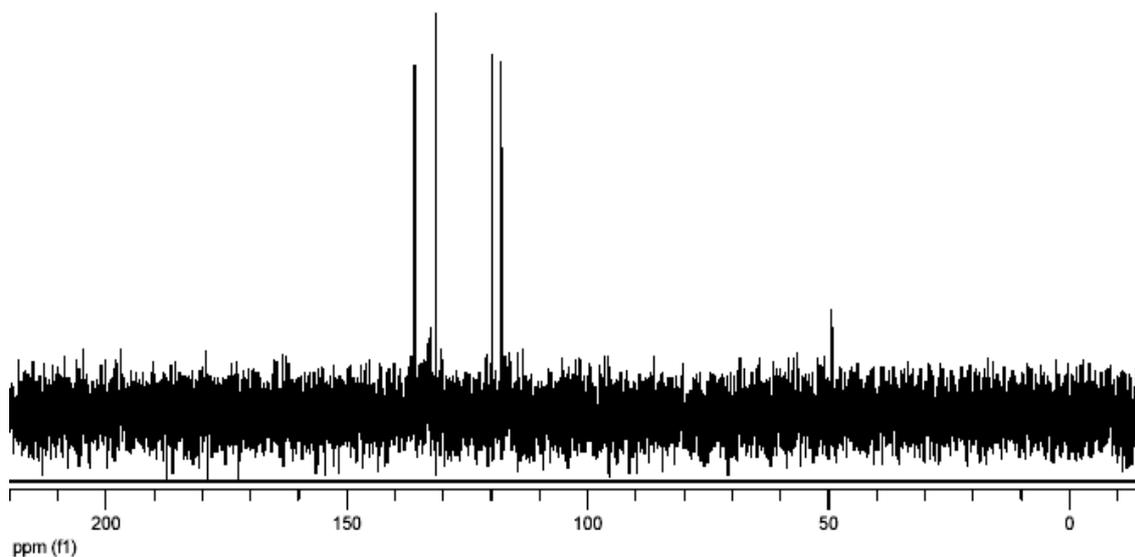


Figure III.10 : Spectre RMN ^{13}C de la résine APF

Conclusion

Dans ce parties nous nous sommes intéressés à la préparation de la résine « acide salicylique-phénol-formaldéhyde » APF, afin de préparer la résine « acide salicylique-

formaldéhyde »(AF). Pour leur caractérisation y compris la détermination de leurs structures nous avons utilisé les méthodes spectroscopiques RMN, IR ainsi que l'analyse.

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

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



Chapitre IV

*Étude de fixation des (cadmium, plomb,
nickel et chrome) sur la résine APF*

INTRODUCTION

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 gélification [1] 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 repture de liaison hydrogène.

Divers copolymères acide hydrox benzoïque-formaldéhyde ont été décrits actuellement comme étant échangeurs d'ions [2 3].

BLasius et Kynast 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 [4]

La résine acide salicylique-mélatamine-formaldéhyde (SMF) (figure III 2) à montre une capacité de fixation pour le plomb et le cadmium

A. Manceau et al 1996 [5] ont étudié les interactions entre le plomb et l'acide salicylique et d'autres molécules possédant des groupements carboxyliques ; il a proposé des structures pour les complexes formés (Figure IV 11,12)

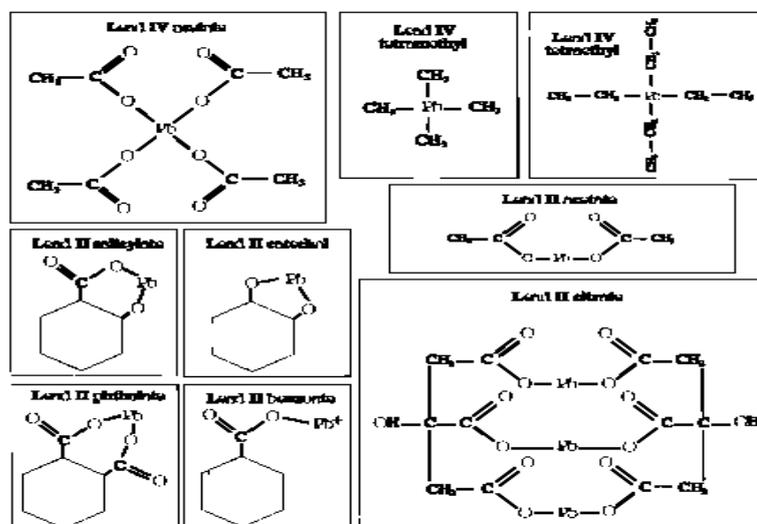


Figure IV.11 : Structures développées des coordinations du plomb organique

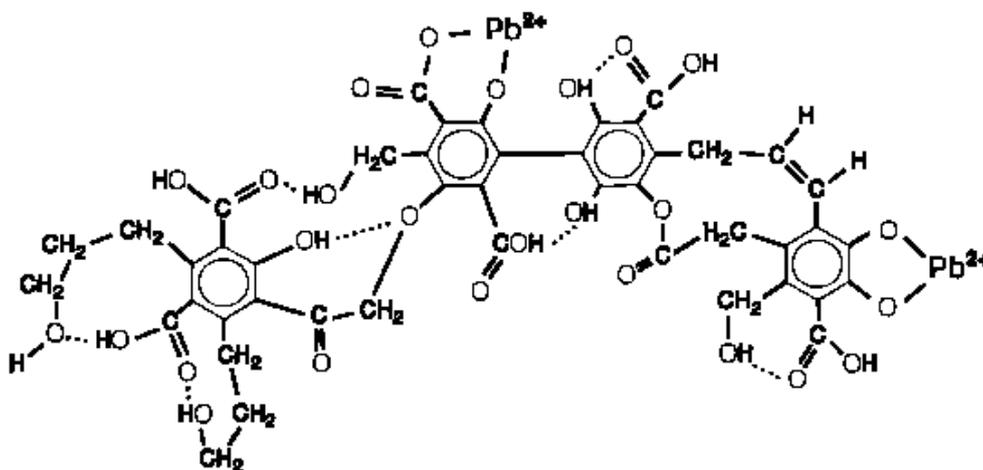


Figure IV.12 : Mécanisme de complexation du plomb par une substance humique

L.-H. Huo et autre [6] ont étudié la complexation du cadmium par l'acide salicylique en présence de l'imidazole. Il a constaté que l'acide salicylique fonctionne comme ligand monodenté ou comme ligand multidenté, avec des modes de coordination obligatoirement souples. Comme il est montré dans la figure IV 13, la structure de $\text{Cd}(\text{Hsal})_2(\text{il})_2$ peut être décrite comme un complexe contenant les dimères asymétriquement traversiers.

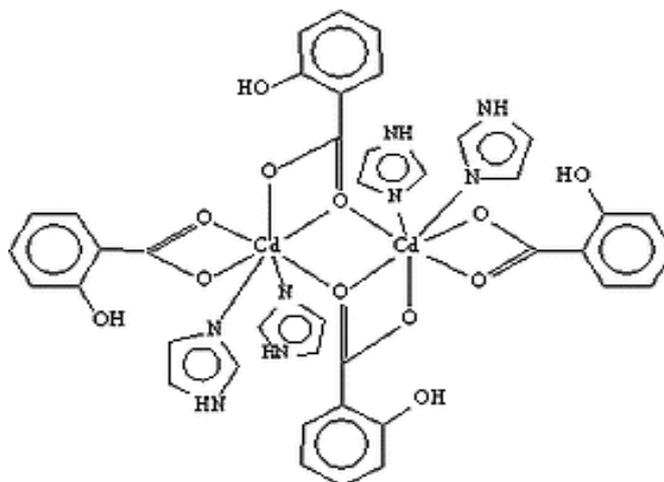


Figure IV.13 : Structure du complexe Bis(μ - salicylato- κ^3 O O' : O')bis[(imidazole- κ N 3 κ^2 O O') cadmium(II)]

IV.1. INFRAROUGE

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

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires [7]

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

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

μ : étant la masse réduite

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

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

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

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

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

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

c) Les modes de vibration

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

IV.2. ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU PLOMB PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Mode opératoire

L'adsorption du Cd^{+2} est déterminée par addition d'une quantité de la résine sodique on ajoute 50 ml d'une solution 0.1 mol du sel du $\text{pb}(\text{NO}_3)_2$ en suite le mélange est agité avec une vitesse pendant 24 h

La même méthodologie et suivie avec les autres

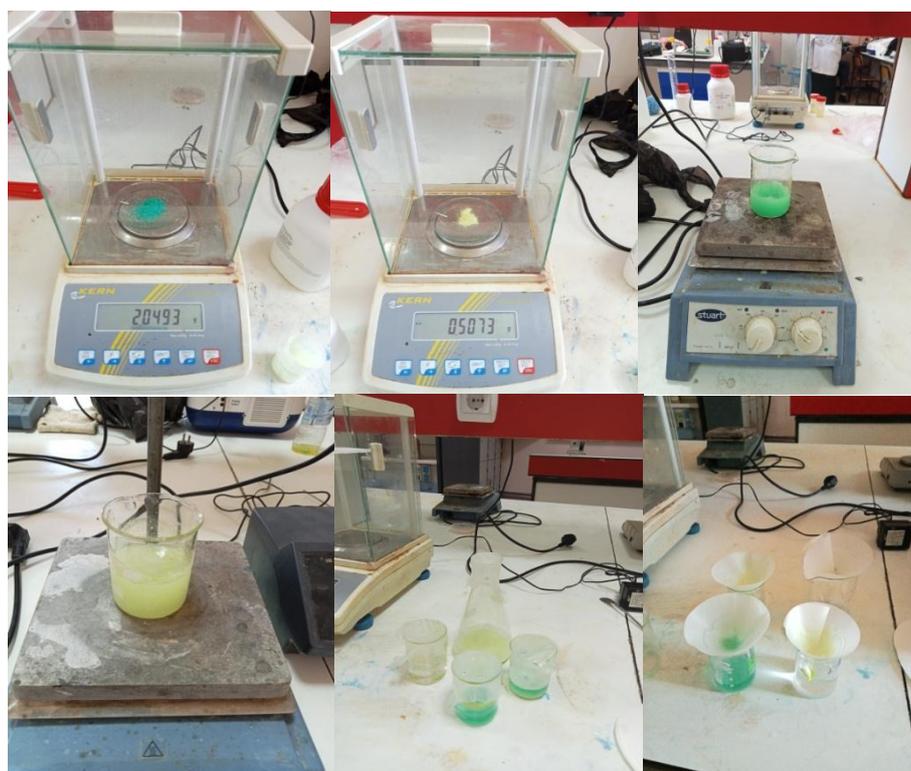


Figure IV. 14 : Etude de la fixation

IV.2. a. Etude de la fixation du cadmium

Nous avons effectué toutes les études infrarouge à partir d'échantillon solides réduit en poudre mélanges au KBr puis compacte sous formes des pastille. Nous avons effectué les mesures avec un appareil de marque shimadzu . Les spectres IR effectués sur les résines APF et APF-Cd²⁺ (figure IV 15) montrent des différences remarquable, diminution del'intensité des pics au voisinage de 1600 et 3200 cm⁻¹ qui correspond aux différents longueurs d'ondes de vibrations et d'élongation des groupements (C=O) et (-OH) et déplacement vers les basses fréquences.

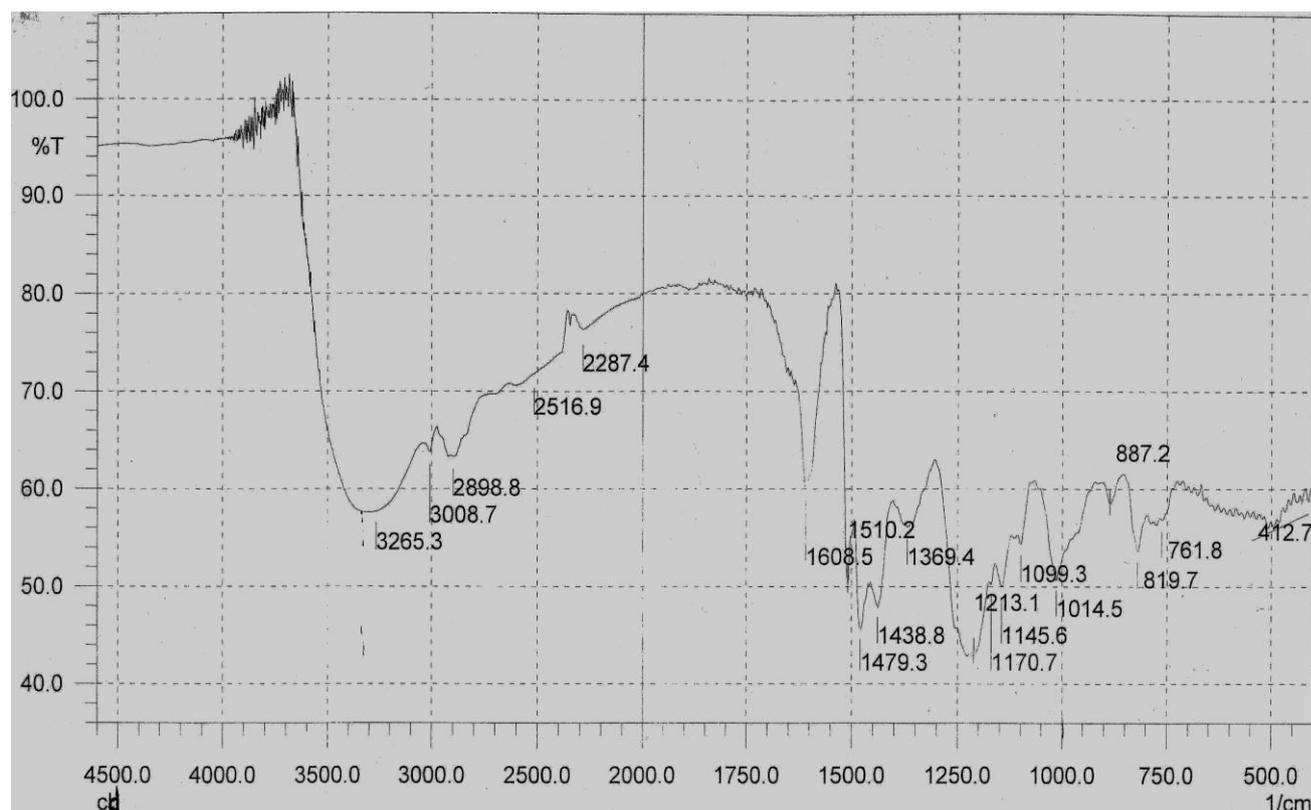


Figure IV. 15 : Spectre IR de la résine APF en présence du Cd(II)

IV.2. b. Etude de la fixation du plomb

La figure IV 16 représente les bandes d'absorption IR de la résine APF en présence du plomb

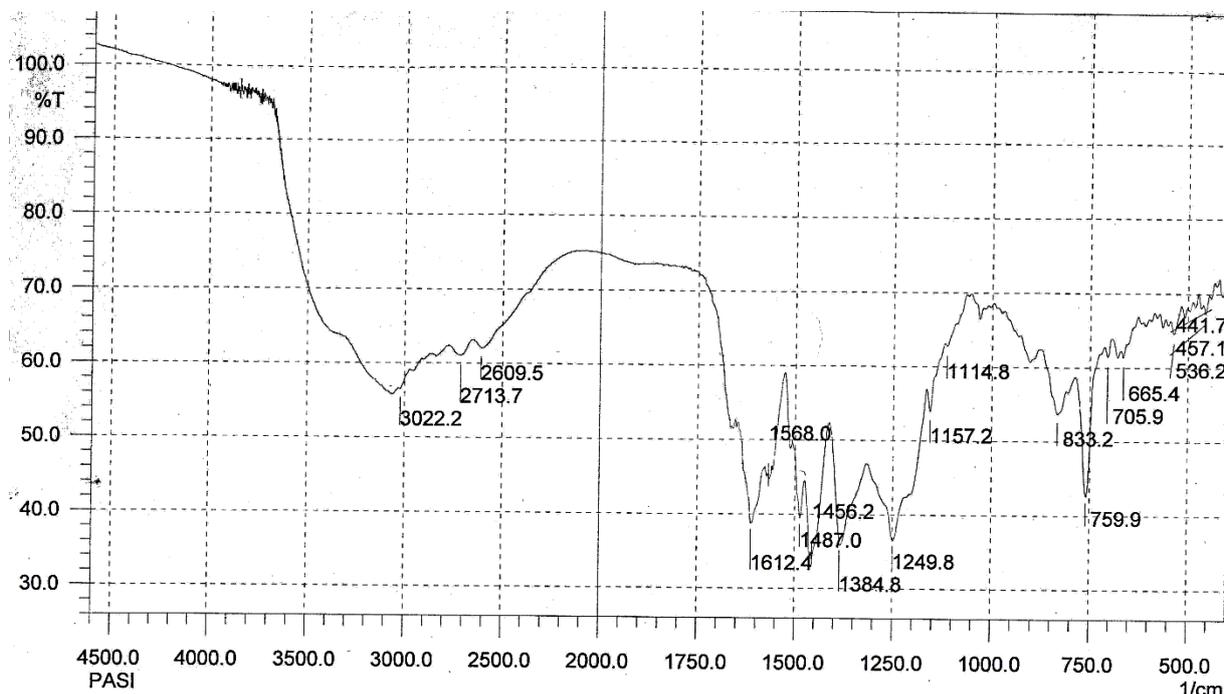


Figure IV.16 : Spectre IR de la résine APF en présence du Pb(II)

Le spectre IR de la résine APF en présence de l'ion Pb(II) présente des différences remarquable :

Diminution du pic à 1670cm^{-1} , les groupements carboxyliques interviennent fortement dans l'absorption du plomb (diminution de l'intensité de la bande (C=O)) malgré la saturation de la capacité de fixation, il reste toujours des groupements libres non ionisés (pic à 1670cm^{-1})

Disparition de pic à 1450cm^{-1}

Apparition de deux pics vers 1510cm^{-1} et 1384cm^{-1} .

Le pic vers 1450cm^{-1} relatif à la vibration asymétrique des groupements carboxylique (COO-)

La bande d'absorption à 1384cm^{-1} caractéristiques de l'association (-COO-Pb).

On analyse le spectre de la résine en présence de Pb, on remarque :

La formation d'une liaison métal groupement carboxylate COO- dont la fréquence de vibration dépend du métal fixé (1510 et 1384cm^{-1}).

Les vibrations OH caractéristique sont décalées vers les plus basses fréquences indiquant la présence de nouvelle liaison qui influé sur le groupement vibratoire OH.

IV.2. c. Etude de la fixation du nickel

La figure IV 17 représente les bandes d'absorption IR de la résine APF en présence du nickel

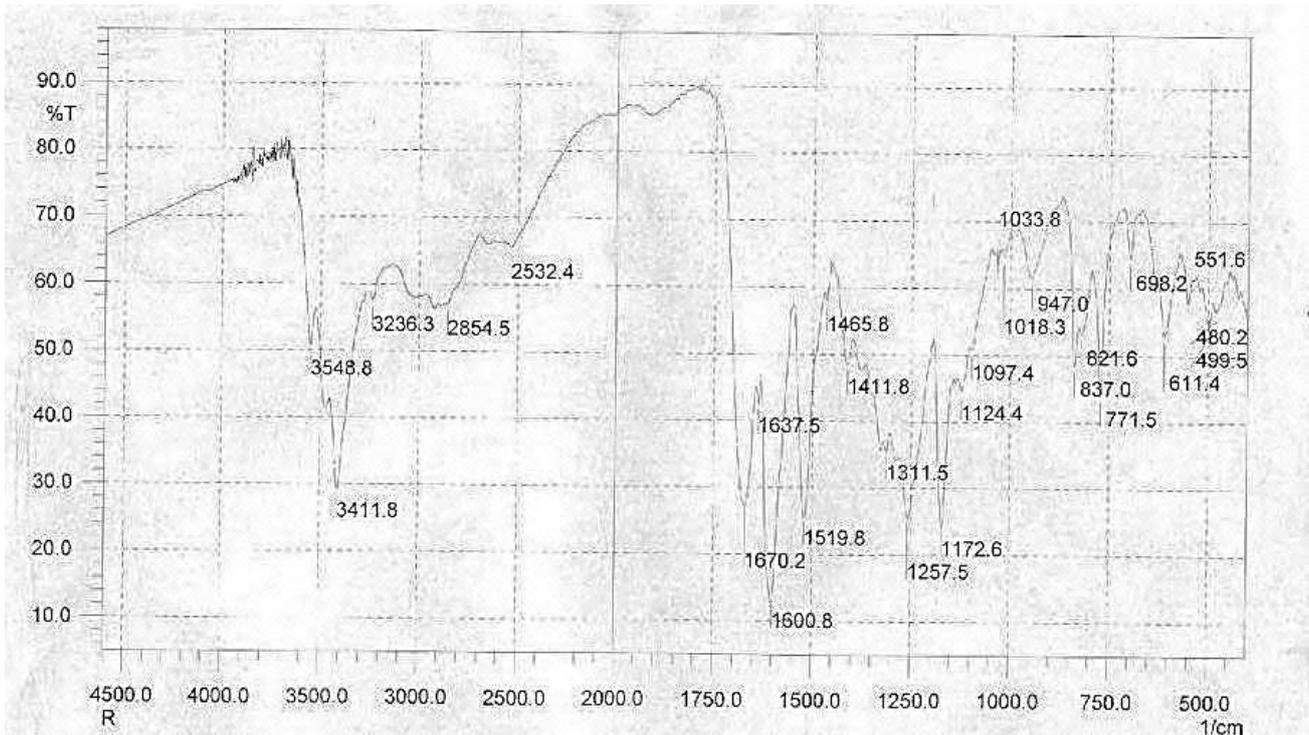


Figure IV.17 : Spectre IR de la résine associée à Ni^{2+}

Par comparaison des deux spectres on tire les remarques suivantes

- Dans le spectre IR de la résine seule on remarque la présence d'une bande large qui caractérise le groupement OH de l'acide carboxylique, par contre absence totale de cette bande dans le spectre qui représente la résine associée au nickel.
- Apparition de deux bandes à 3411.8-3548.8 qui représente N-H élongation.
- Legé déplacement de la bande carbonyle (1670.2) du à la complexassions.
- Apparition d'une nouvelle bande fine à 163 7.5propablement due à la présence du nickel.
- Déplacement de la bande caractérisant le pont CH_2 , de 2922 à 2854.5.

IV.2. d. Etude de la fixation du chrome

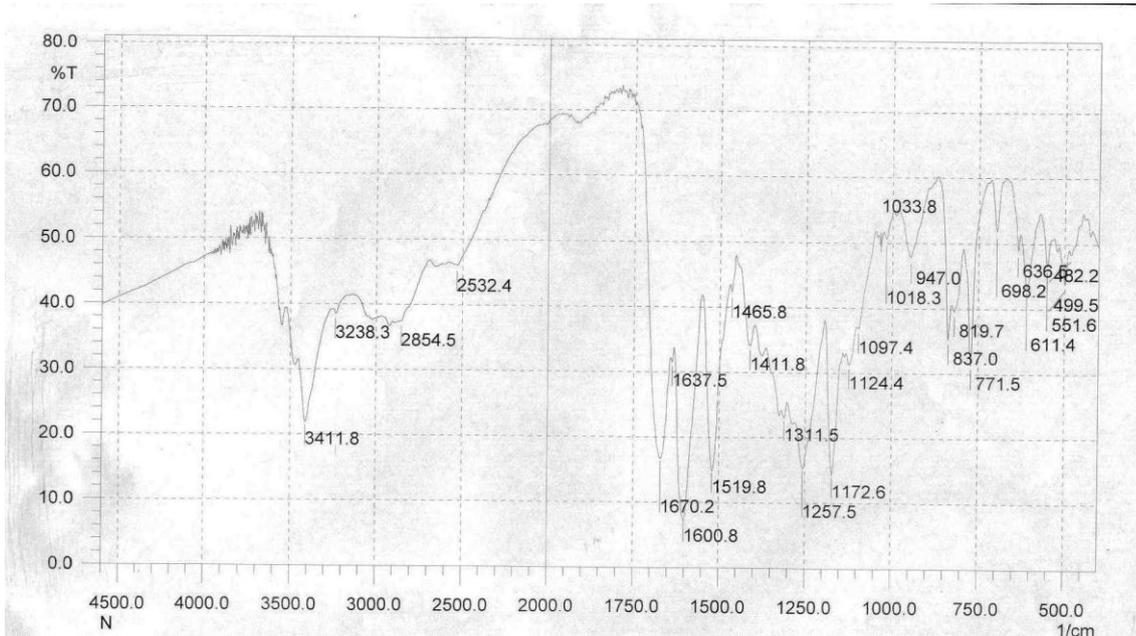


Figure IV.18: Spectre IR de la résine associée à Cr³⁺

Résultats et interprétation

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

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

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

CONCLUSION

Nous ne constatons que la résine APF présentes des propriétés d'échange ionique et d'adsorption pour les cations métallique étudiés (Pb^{2+} , Cd^{2+}), avec un taux d'adsorption de 66.18% pour le plomb et de 91.18% pour le cadmium.

La formation d'une liaison entre le métal et les sites actifs de la résine APF (groupement carboxylates $-\text{COOH}$) est facilement mis en évidence par spectroscopie IR, on remarque une modification de l'amplitude des vibrations du groupement $-\text{COO}-$.

On remarque que le taux d'adsorption pour le cadmium est meilleur par rapport a celui du plomb et le taux d'adsorption pour le chrome est meilleur par rapport a celui du nickel.

References bibliographies

- [1] Takamasan.,adsorptive resins .the polymeric materials encyclopedia.1996.
- [2] A.IKEGAMI, N IMAI ; J.Polym.Sci., 56,133,(1962)
- [3] R.C., Degeiso, Donaruma,E.A.,Tomic, J. Org, Chem 27 (1962) 1424
- [4] R.C.Degeiso, Donaruma,E.A.Tomic, anal.Chem 34 (1962) 845.
- [5] BLASIUS G.H.Kynast,z.Anal..Chem.203 (1964) 321.



Conclusion
Général

Conclusion général

Ce travail principalement axé sur la chimie et la synthèse des résines phénoliques et leurs dérivés, les résines phénoliques ont de large application, beaucoup de recherche des conditions de leurs préparations et leurs propriétés sont réalisés récemment. En fait, la variation du rapport molaire du phénol- formaldéhyde et du catalyseur utilisé dans la préparation est des facteurs principaux qui affectent les propriétés de ces résines et de leurs dérivés.

Nous avons préparé la résine Acide salicylique-Phénol-Formaldéhyde(APF) à partir de l'acide salicylique, le phénol, et le formaldéhyde, afin de synthétiser la résine Acide salicylique-Formaldéhyde (AF).

Les analyses spectroscopiques IR, RMN ¹H, RMN ¹³C utilisées dans cette synthèse mettre en accord la structure de la résine « acide salicylique-phénol-formaldéhyde »(APF) proposée et confirme l'existence d'un pont méthylène (-CH₂-) (les pics 3,6ppm (RMN¹H), 49ppm (RMN¹³C)), ainsi que les fonctions qui existent dans la résine APF sont montrés par la spectroscopie infrarouge.

Dans le but d'élaboré un nouveau matériau possédant des propriétés de fixation pour les métaux lourds, tel que le cadmium et le plomb, Les spectres infrarouges de la résine APF et le complexe APF-cations métalliques indiquent que la résine APF a des propriétés chélatantes pour les cations métalliques étudiés Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ et Cr³⁺, et les différents changements dans les groupements caractéristiques observés sont:

- la variation de l'intensité des groupements carboxylate démontre qu'il existe une interaction entre -COOH et les cations métalliques (Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, CR³⁺).
- les vibrations -OH de la résine APF décalées de plus basses fréquences indiquant la présence de nouvelles substitutions.

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