

République Algérienne Démocratique Populaire

میںلغلا قرأزو یلاعلا و ثـحیللا یـمیللا
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
ةـعـماج نـسـبا - نودـسـلخ تـراـسـت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
فیلک مویع قداـملا
Département de
مسق ءایـمـیـکـلا
Chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. KRMOUZI FATMA

M^{elle}. ZIAD IMANE

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Sujet :

**Elimination des colorants en solution aqueuse
par la résine « urée -formaldéhyde »**

Soutenu le : 01/07/2024

Devant le jury:

M^r. KADARI Ahmed

Président

Pr à UNIV -Tiaret

M^r. BADAOUI Mohamed

Examineur

MCA à UNIV -Tiaret

M^r. DAHO Bouabdellah

Promoteur

MCB à UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2023/2024

Année Universitaire : 2020/2021

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur la préparation de la résine urée-formaldéhyde UF et le nanocomposite UF/SnO₂) pour tester leurs propriétés adsorbantes et photocatalytique sur l'élimination des colorants (le violet gentiane, rouge congo). La résine UF est préparée sous forme de prépolymère soluble et sous forme de résine durcie. Les nano composites UF/SnO₂ sont préparés par polymérisation in situ par polycondensation de l'urée et le formaldéhyde en présence du SnO₂ avec différent taux de charge (3%,5%,10%). Ces matériaux synthétisés sont caractérisés par les méthodes d'analyse (UV, IR, et DRX). La DRX nous montre que la résine synthétisée présente une structure amorphe et les nanocomposites ont une structure semi-cristaline, avec l'apparition des pics caractéristiques du SnO₂. L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les deux matériaux synthétisés UF et UF/SnO₂ présentent une bonne affinité aux deux colorants, 64,57% du VG est éliminé par la résine, et 86,27% éliminé par le UF/SnO₂. Le colorant anionique rouge congo présente un taux d'élimination de 85,1% par la résine, et 86,5% par le nanocomposite UF/SnO₂. L'expérience a montré le nanocomposite UF/SnO₂ a les meilleurs taux d'élimination pour les deux colorants par rapport la résine UF.

Mots clés : Résine urée-formaldéhyde UF, oxyde d'étain, nanocomposite, violet gentiane .rouge congo,

Abstract

The objective of this work focuses on the preparation of the urea-formaldehyde resin (UF) and the nanocomposite (UF/SnO₂) to test their adsorbent and photocatalytic properties on the elimination of dyes (gentian violet, Congo red). UF resin is prepared as a soluble prepolymer and as a cured resin. The UF/SnO₂ nano composites are prepared by in situ polymerization by polycondensation of urea and formaldehyde in the presence of SnO₂ with different loading rates (3%, 5%, 10%). These synthesized materials are characterized by analysis methods (UV, IR, and XRD). XRD shows us that the synthesized resin has an amorphous structure and the nanocomposites have a semi-crystalline structure, with the appearance of peaks characteristic of SnO₂. The study of the kinetics of the elimination of the dyes shows that the two synthesized materials UF and UF/SnO₂ have a good affinity to the two dyes, 64.57% of the VG is eliminated by the resin, and 86.27% eliminated by UF/SnO₂. The Congo red anionic dye has an elimination rate of 85.1% by the resin, and 86.5% by the UF/SnO₂ nanocomposite. The experiment showed the UF/SnO₂ nanocomposite had the best removal rates for both dyes compared to the UF resin.

Keywords: UF urea-formaldehyde resin, tin oxide, nanocomposite, gentian violet, Congo red,

صخلم

زكري رمحلاً او فدهلا نم اذه لمعلا ىلع ريضحت جننار ايروپلا دياهدل امروف UF بكمراو يونانلا (UF/SnO₂) رابتخلا امهصاوخ ةزتملا ةيئوضلا ةيزيفخل او دن ع ةلازإ غابصلأا (يجسفن بلا يبايطنچلا يلوغن وكلا. مئي ريضحت جننار UF رميلوبك قيسم لباق نابونلا جننارو جلاعم. مت ريضحت تابكرملا ةيونانلا

UF/SnO₂ نع قيرط ةرمل بلا يف عقوملا نع قيرط فينكلا ددعتما ايروپلا ديهدل امروفلاو يف دوجو SnO₂ تلامدعب ليحت ةفلنخم) 31%، 5%، 3% (. زيمتو هذه داوملا ةرضح م لا قرطب ليلحتلا) UV، IR، و XRD (. حضوي انلا XRD نأ جننارلا هل بكمرا ةيزب ريغ ةرولنم نأو تابكرملا ةيونانلا اهل ةينب هبش، ةيرولب عم روهظ ممئ ةزيمم ل SnO₂. ترهظاً ةسارد ةيكرح صلختلا نم غابصلأا نأ نينداملا نيءنصملا UF و UF/SnO₂ ةلص امهل ةديج، نيئبصلاب ثيح مئي صلختلا نم 75.56% نم VG ةطساوب، جننارلا و 77.66% مئي صلختلا اهم ةطساوب UF/SnO₂. عئمت ةغبصلا ةيونيلأا ءارمحلا ي و غنوكلا جننار ب لدمب ةلازإ غلي 75.3% ةطساوب، جننارلا و 77.5% ةطساوب UF/SnO₂ nanocomposite. ترهظاً ةبرجتلا نأ بكرم ونانلا UF/SnO₂ عئمي لصف ناب ةلازإ لاكل نيءبصلا ةتراقم .UF

تاملكلا ةيحاتفملا: جننار ايروپلا ديهدل امروف UF، ديسكأ، ريءصقلا بكرم، يونان جسقبلا، يبايطنچلا رمحاً و غنوكلا.

Remerciements



Ce travail a été réalisé à l'université IBN KHALDOUN de Tiaret, au niveau de laboratoire de département des sciences de la matière.

Tout d'abord, nous remercions - **Allah** le tout puissant de nous avoir aluminer notre chemin et qui nous a armés de courage, la volonté la santé pour achever nos études et réaliser ce travail.

Nous remercions particulièrement A monsieur **DAHO.Bouabdallah** qui a accepté d'encadrer ce travail, pour sa disponibilité son attention, et quinous a fait confiance lors de sa réalisation et dont nous espérons avoir été a la hauteur.

Nous remercions sincèrement **Mr kadari ahmed**, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Nous remercions **Mr badaoui mohamed** pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Toutes les personnes qui de prêt ou de loin m'ont aidés d'un service, d'un conseil, d'une critique ou d'un encouragement pour mener à bien ce travail.

Sans oublier d'adresser nos remerciements les plus sincères à Mr Belarbi pour sa permission de travailler dans son laboratoire.

Nos remerciements s'étendent également à nos amis et collègues, membres du laboratoire pour l'atmosphère conviviale qu'elles ont créée.

Et bien sur nos remerciements s'adressent aussi à nos Parents, nos soeurs et frères, ainsi que tous les membres de nos familles, pour toutes les marques d'affections qu'ils ont su nous témoigner.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.



Dédicaces

يهل لا بيطن تاطحل لا لا كركش و كركش و لا ببطت قرخلاً لا كوفب و لا بيطن قنجل لا لا اكرترب

ملى لا نم غلب ةلاس رلا و يدأ ةتاملاً و حصن ةملاً يبن ةمحرلا و رون نيملعلا انديس دمحم و لص الله هيلع و

و يف ةظح بلا رنكل ارخف يدها يلعم اذه بلا نم لمحا همسا لكب راخنا يذلا دصح كاوشلا نع يبرد
دهمىل يل قيرط ملعلا باط كب رمعلا اي ديس لاجرلا و تبط يل ارمع. يبا؛ يلاغلا

بلا نم لعج ةنجل تحن اهمادقا و تلهس يل دنادشلا اهناعب بلا قناسلا ةميطعلا يتلا امل اطل تنمت نا
رقن اهنع يتيارل يف موي يما؛ اذھك؛ ةزيرعلا

بلا يبيح يذلا هبجا رديب اذه ملاعلا ، نطولا يذلا يمتنا هبلا و ضرلاً يتلا ينبوحت بلا مهل اغا بلع
يبلق و مهبوقاً بلا يبا؛ يناتلا

بلا نم ينتم فوق و ةميزع و تناك اهبج و اهفطع ةميرك لا نقيقرلا ةميرحلا يما؛ يتلا؛ يننبر

بلا يعض تباتلا يذلا لا ليمي بلا يذلا تقزر هب انس و يذلام لولاً و ريخلا يبا؛ يبيح

بلا يعض تباتلا و ناما يمايا بلا نم تددش يدضع مهب و ناك عياني يوترا اهنم بلا قريخ يمايا و
اهتوفص بلا قرق ينيع بلا يتوخا و يتاوخا نيلاغلا

لامك؛ ةميطف ملاحا ةديوج للاد ةميطف ءارهزلا ءامسا ناهيج قيلمك قرهز ىرشب جاتي دمح رون نيدلا دومحم

بلا يتليمز يتلا ينكراش تاطحل بعثلا و حرثلا ةليط راوشم اذه لمعلا؛ ناميا؛

بلا قافر تاوطخ لا لولاً بلا نم وناك يف تاون سلا فاجعلا اباحس ارطم ماركا؛ داعس رجاء ةميلح
سانيا انا ةنتمم مكل اعيمج؛

بل لك نم ناك هل لصفلا يف يمىلعت ذنم ةيادب يتريسم بلا قباهنلا

اهنع تبتأ اهب مكيدة اذه زاجنلاً و قرمت ي حاجن يذلا امل اطل اهتنت انا مويلا تلمكا و تمتت لوا تارمتلا لهضفب
نا دمحل الله بر نيملعلا هناحبس و يلاعت دمحلان الله يلع ام ين بهو نمف لاق انا اهل اهلان اهلاتاف و نا تبا امغر
دمحلان الله اركش و ابج و انانتما بلع عدبلا و ماتخلا و رخا مهواعد

ةمطاف

مسبب الله نامحرلا مېحرلا) عندي الله نېذلا اونما مكنم نېذلاو اونما ملعلاتاجرد و الله
(أما نولم عن رېبخ)

ابج و ارکش و انانما ىلع عدبلا و ماىخلا اه انأ موېلا جونا تاظحل قرېخلاا ىنكلاذ
قرطلا ىذلا ناك لمحې ىنقنطاب تارنعل و امغر اهنع تالظ ىمدق و طخن لكب ربص و حومط و قمېزع
و لوانت و نسح نظ لاهاب

يدهأ لكب بح ىجرخ ىلا ىسفن قمېظعلا قوولا ىنلا تلمحن لكب تارنعل مغر
ىب تابوعصلا ىلا لكلا لجرلا مېظعلا ىلا نم ناك ىل دومع ىرئنلا ىذلا ىندناس لكب بح ىنقنعض ىذلا
ىلا جرخا لمجأ ام ىنقنخلاد و ىنعجش امهاد لووصل ىلا ىناحومط ىلا نم رظننا هذه تاظحلا رخنئول
ىنودق ىدنسم عوضلا ىذلا رېنې ىناىح ىلا ىدلاو زېزعلا كمادا الله لاظ انل ىلا ىنلا زج عن لك تاملكلا نع
اهنصو ىلا ىنلا تناك رونلا ىنقنمئع ىلا ىنلا تناك اهؤاعد رس ىحاجن ىلا قېحضملا نم ىلجأ
و ىنقنئار ىنل لك ىناقوا ىلا ىنلا تبعن نودب لباقم و اماىلا ىسېسم قېساردلا و ىندېس قمېظعلا ىما تببجلا
اهعنم الله قحصلاب و قېناعاتا

ىلا ىناوخأ قناز قېروح ماركا نېرسن داهج ىلا ىخا دمحم مكمادا الله اعرض انبائ ىلا ىدنس و فنكلا ىذلا
دننسا هىلع

ىلا ىنلامز ماركا داعس ماېه مرشې رجاه قمېلح نېذلا اونك ادنس ىل
ىلا ىنقنهدص و ىنقنمطاف ىنلا ىنقنكراش ىنقنماىنا اذھ لمعل قوطخ قوطخ ارکش كل
ىلا لك نم تقو هېلع ىنقنم له رېخلا ىلا لك نم ىندناس ىنقن زاجن اذھ لمعل

ناميا

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	2
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1.INTRODUCTION	5
I.2.Définition de la matière plastique	5
I.3.L'industrie des matières plastiques	5
I.3.1. Les additifs.....	6
I.3.2. Les Adjuvants	6
I.4. Les polymères	7
I.4.1. Définition d'un polymère :.....	7
I.4.2. Polymères organiques :	7
I.4.3.Synthèse des polymères	9
I.4.4.Structure des polymères :[9]	13
I.4.5. Propriétés mécaniques des polymères [9]	14
I.5. Les résines thermodurcissables	15
I.5.1. Les AMINOPLASTES	15
I.5.1.1. Les principales applications [14]	16
I.6. Les composites.....	17
I.6.1. Les nanomatériaux et les nanoparticules.....	17
I.7. La photocatalyse :	22
I.7.1. Photocatalyseur (Dioxyde d'étain SnO ₂) :	24
I.7.1.1.Structure cristalline	24
I.7.1.2. Propriétés physico - chimiques de SnO ₂	24
I.7.1.3. Propriétés optiques	25
I.7.1.4. Applications du dioxyde d'étain SnO ₂ : [36].....	25
I.8. Les colorants	26
I.8.1 Classification des colorants :.....	26
I.8.1.1. Classification selon l'origine :	26
I.8.1.2. Classification chimique :.....	27
I.8.1.3. Utilisations des colorants :	30
I.8.1.4. Toxicité des colorants :	30
I.8.1.5. Violet de Gentiane[45].....	30

I.8.1.6. Rouge Congo [46].....	32
--------------------------------	----

Chapitre II Synthèse et caractérisation

II.1 Introduction.....	38
II.2. Synthèse de la résine urée-formaldéhyde	38
II.2.1.Produits et matériels	38
II.2.1.1.Matériels utilisés et verrerie.....	38
II.2.1.2.Produits chimiques.....	38
II.2.2. Mode opératoire	40
II.2.3.Le rendement de la réaction :	42
II.3.Caractérisation de la résine urée-formaldéhyde.....	43
II.3.1. Méthode de caractérisation	43
II.3.1.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	43
II.3.1.2. Spectroscopie UV-Visible	45
II.3.1.3. Spectroscopie InfraRouge.....	46
II.3.2. Caractérisation du pré-polymère par spectrophotométrie UV-Visible :	47
II.3.3. Caractérisation de la résine durcie par spectroscopie IR :	48
II.4.Synthèse et caractérisation du nanocomposite PMAP/SnO ₂	49
II.4.1. Préparation de l'oxyde d'étain.....	49
II.4.1.1 Mode opératoire.....	49
II.4.1.2. Caractérisation du SnO ₂ par DRX.....	50
II.4.2. Synthèse des nanocomposite UF/SnO ₂	51
II.4.3. Caractérisation des nanocomposites UF/SnO ₂ par IR.....	51
II.4.4. Caractérisation des nanocomposites UF/SnO ₂ par DRX	52
II.5. Conclusion	53

Chapitre III : Etude de la cinétique de l'élimination des colorants

III. 1 Introduction	57
III.2. Etude de l'élimination de violet gentiane	58
III.2.1. Matériels utilisés.....	58
III.2.2.. Etalonnage des solutions :	58
III.2.3.Cinétique d'élimination de VG	60
III.2.3.1. Cinétique d'élimination de VG par la résine UF.....	60
III.2.3.2. Cinétique de fixation de VG par le nanocomposite UF/SnO ₂	62
III.3 Etude de l'élimination de rouge congo.....	63
III.3.1. Etalonnage des solutions :	63
III.3.2. Cinétique d'élimination de RC	65

III.3.2.1. Cinétique d'élimination de RC par la résine UF	65
III.3.2.2. Cinétique d'élimination de RC par le UF/SnO ₂	66
III.4. Conclusion.....	68

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Macromolécule linéaire (a), ramifiée (b), et réticulée (c).	07
Figure I.2 : Quelques polymères et leurs utilisations	09
Figure I.3 : Structure des polymères	13
Figure I.4 : Pièce en Polyméthacrylate de méthyle ABS amorphe	13
Figure I.5 : Pièce en polyamide PA semi cristallin	14
Figure I.6 : Réaction de synthèse de la résineurée-formaldéhyde	16
Figure I.7 : Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques	18
Figure I.8 . Structure d'un nano composite.	19
Figure I.9 : Illustration de la structure de charges : a) particules dispersées, b) particules agrégées, c) réseau de charge.	20
Figure I.10 : Domaines d'applications des nanocomposites	21
Figure I.11 : Structure de nano composites par polymérisation in-situ	22
Figure I.12 : Mécanisme de photodégradation d'un colorant par le SnO ₂	23
Figure I.13 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain	24
Figure I.14 : Exemple de colorant naturel.	27
Figure I.15 : Exemple de colorant Azoïque.	27
Figure I.16 : Structure d'anthraquinoniques	28
Figure I.17 : Structure de colorant indigoïdes.	28
Figure I.18 : Structure de colorante xanthine.	28
Figure I.19 : Structure de colorant phtalocyanines.	29
Figure I.20 : Structure d'un colorant triphénylméthane.	29
Figure I.21 : Structure de la phtalocyanine	29
Figure I.22 : Structure du colorant violet de gentiane	31

Figure I.23 : Structure du colorant Rouge Congo	32
--	----

Chapitre II :Synthèse et caractérisation

Figure II.1 : Structure du formaldéhyde	38
--	----

Figure II.2 : Réaction de condensation de l'urée et le formaldéhyde	39
--	----

Figure II.3. Réactions de synthèse de la résine UF - étape d'addition	40
--	----

Figure II.4 : Montage de synthèse de la résine prépolymère condensation	40
--	----

Figure II.5. Réactions de synthèse de la résine UF - étape de condensation	41
---	----

Figure II.6 : Montage de synthèse de la résine thermodurcissable	42
---	----

Figure II.7 : Schéma illustrant la loi de Bragg	43
--	----

Figure II.8 : Appareil de DRX	44
--------------------------------------	----

Figure II.9: Schéma d'une absorption	44
---	----

Figure II.10 : Spectromètre UV visible	45
---	----

Figure II.11: Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge	46
---	----

Figure II.12 : Spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU,	46
--	----

Figure II.13: Spectre UV de l'urée et la résine UF.	47
--	----

Figure II.14 : Spectromètre Infrarouge FTIR.	47
---	----

Figure II.15: Diffractogramme de la résine urée-formaldéhyde	48
---	----

Figure III.16 : (a) SnO ₂ avant calcination, (b) le four utilisé, (c)SnO ₂ après calcination	50
---	----

Figure II.17 : Le diffractogramme de SnO ₂ préparé	50
--	----

Figure II.18 : Spectre IR de la résine UF et les nanocomposites UF/SnO ₂ .	51
--	----

Figure II.19 : Diffractogrammes de SnO ₂ , des nanocomposites UF/SnO ₂ et la résine UF.	52
--	----

Chapitre III : Etude de la cinétique de l'élimination des colorants

Figure III.1 : Mécanisme de photodégradation d'un colorant par SnO ₂	57
--	----

Figure III.2 : Spectre UV-Visible de VG	58
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de VG	59
Figure III.4. Cinétique d'élimination de VG par la résine UF	60
Figure III.5. Cinétique de fixation de VG par l'UF/SnO ₂	62
Figure III.6 : Spectre UV-Visible de Rouge Congo	63
Figure III.7 : Courbe de calibration de RC dans l'eau	63
Figure III.8 : Cinétique de fixation du RC par la résine UF	65
Figure III.9 : Cinétique de fixation du RC par UF/SnO ₂	66

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques polymères et leurs applications.	08
Tableau I.2: Propriétés du dioxyde d'étain	25
Tableau I.3 : Chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissant	26
Tableau I.4. Propriétés du Violet de Gentiane	31
Tableau I.5. Propriétés du Rouge Congo.	32
Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques	39
Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la résine UF.	60
Tableau III.2 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le UF/SnO ₂	61
Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par la résine UF.	64
Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par UF/SnO ₂ .	66

Liste des abréviations

PE : polyéthylène

Pp : polypropylène

PVC : polychlorure de vinyle

PS : polystyrène

PMMA : poly méthacrylate de méthyle

M : monomère

UF : urée formaldéhyde

CAB : acétobutyrate de cellulose

SAN : styrène acrylonitrile

ABS : Absorbance

PA : Polyamide

Tg : la température vitreuse

UV : ultraviolet

PF : Phénol-formol

MF : mélamine-formol

FUR : mélamine- phénol, Furaniques

UP : Polyester-insaturées

VES :Vinylester

EP :Epoxydes

SC : semi- conducteur

BV : la bande de valence

BC : la bande de conduction.

h : holes

Ox : oxydant

Red : réducteur

ADN : acide désoxyribonucléique

ARN :acide ribonucléique

VG : violet de gentiane

RC : rouge Congo

Cv : Crystal violet

DRX : diffraction des rayons x

IR : infra rouge

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants organiques sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles tels que les teintures du cuir, du papier, du textile, du bois, de la soie, des plastiques, ainsi que dans les industries cosmétiques, alimentaires et pharmaceutiques. [1] rapportent que les colorants organiques sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire [2].

Madhura et al. (2014) [3] indiquent que les eaux usées issues des procédés utilisant les colorants organiques présentent une DBO et DCO élevées, des matières solides élevées. Près de 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore.

Les colorants organiques sont des polluants persistants. Leur élimination appelle des méthodes appropriées [4] Plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux usées sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physiques. [4] Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption s'avère être le plus efficace.

L'utilisation de polymères type résines échangeuses d'ions dans le traitement des eaux usées présentent de nombreux avantages, ils permettent d'éliminer les polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques. [5]

La popularité des résines échangeuses d'ions est restée constante au fil du temps, car elles peuvent être appliquées dans les méthodologies de dépollution de l'environnement (eau, air, sol et déchets), la biotechnologie, l'agriculture et la pharmacie, ainsi que dans l'industrie des colorants. [6]

De manière générale, les polymères synthétiques sont constitués d'un enchaînement de molécules carbonées (monomères), liées entre elles de manière covalente lors du processus chimique de polymérisation. La résultante de cette réaction induit la formation d'une longue chaîne moléculaire. Dans l'industrie pétrochimique ces polymères représentent la moitié des molécules produites. On les retrouve sous la forme de polymères thermoplastiques, thermodurcissables, d'élastomères. Les thermoplastiques et thermodurcissables sont plus communément dénommés matières plastiques.

Ces polymères se différencient par leurs compositions chimiques, induisant ainsi des propriétés différentes à ces matériaux. Les propriétés et les structures cristallines du matériau solide sont

issues de l'agencement des chaînes moléculaires dans l'espace, des interactions qui les lient, et de la nature chimique qui les constitue. [7]

Il est connu qu'en mélangeant des matériaux organiques et inorganiques, ils restent toujours séparés de part à la faible solubilité des matrices organiques thermodurcissables. D'où la nécessité de la formation d'une forte interaction physique ou chimique qui s'établit par la polymérisation in-situ du polymère organique en présence des particules inorganiques. Ceci entraîne la formation des composites ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux précurseurs.

L'objet de ce travail est d'étudier l'efficacité de processus d'élimination de deux colorants, (cationique et anionique) : le violet gentiane et le rouge congo, par la résine préparée urée-formaldehyde UF et la résine UF modifiée par l'oxyde d'étain (UF / SnO₂) avec différents taux de charge de SnO₂ (3%, 5%, 10 %).

Ce mémoire comporte trois chapitres distincts : Le premier chapitre ; dédié à l'étude bibliographique. Ce chapitre commence par une présentation générale sur les matières plastiques en particulier les résines thermodurcissables, leurs domaines d'application ; et en s'attachant plus particulièrement à la résine UF. Le second point renferme un aperçu sur les composites, le photocatalyseur et le dioxyde d'étain. Le dernier point est consacré à l'étude des colorants en particulier le violet gentiane et le rouge congo

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de la résine UF et les composites UF-SnO₂. Le troisième chapitre concerne l'étude de la cinétique d'élimination des colorants par les matériaux synthétisés. Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Vanessa P, Andrin A, Le Behec M, Lacombe S, Frayret J, Pigot T. 2017. Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30(1): 35–39. DOI: <http://www.doi.10.7202/1040061ar>.
- [2] Madhura C, Priyanka S, Charmi N, Sunil K, Sonali D. 2014. Removal of dye by adsorption on various adsorbents: A review. *Inter. J. Sci. Eng. And Technol. Res.*, 3(4):835-840.
- [3] Zidane F, Ohazzar A, Blais JF, Ayoubi K, Bensaid J, Basri SE, Kaba N, Fakhreddine Q, Lekheif B. 2011. Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base du fer et d'aluminium. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 9(1): 1727-1745. DOI: <http://www.doi.10.4314/ijbcs.v5i4.35>.
- [4] Hameed BH, Ahmad AL, Latiff KNA. 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75(1): 143-149. DOI: <http://www.doi.10.1016/j.dyepig.2006.05.039>
- [5] Nicoleta Mirela Marin and Ioana Stanculescu Application of Amberlite IRA 402 Resin Adsorption and Laccase Treatment for Acid Blue 113 Removal from Aqueous Media *Polymers* 2021, 13, 399.
- [6] Acikara, Ö.B. Ion exchange chromatography and its applications. *Column Chromatogr.* 2013, 10, 55744
- [7] Feldman, D. *Polymer History. Designed Monomers and Polymers* 2008, II (1), 1- 15.
<https://doi.org/10.1163/156855508X29238>

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1.INTRODUCTION

A nos jours les pièces en matières plastiques peuplent notre vie quotidienne dans tous les domaines d'utilisation. La matière plastique remplace les autres matériaux à savoir, le métal, le carton, le bois, les verres, la céramique et autres matériaux. Qu'il s'agisse des châssis des fenêtres dans le bâtiment, des éléments de carrosserie et autres composants dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique et navale aussi les meubles, les appareils électroménagers, le matériel électrique, le matériel médical et les moyens de transport.

Partout l'utilisation des matériaux plastiques apportent des solutions de fabrications simples, de réalisations fiables et esthétiques suite à la diversité des procédés de mise en forme avec un prix de revient compétitifs, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois.[1]

I.2.Définition de la matière plastique

Les matières plastiques sont des matériaux organiques de synthèse fondés sur l'emploi des macromolécules (polymères), qui ont la propriété de se mettre en forme facilement par moulage, extrusion, coulage après un chauffage modéré. Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle. Il existe également des plastiques naturels : poix, latex, bitume, brai, résines, laques, ambre, écaille, corne, et des plastiques d'origine animale généralement extraite du lait et utilisé dans la fabrication des produits médicaux. [2]

I.3.L'industrie des matières plastiques

Les premières matières plastiques sont apparues à la fin du XIXème siècle et existaient plutôt à l'échelle artisanale qu'industrielle. Parmi ces matériaux, on peut citer ceux d'origine naturelle comme le Celluloïd® (toute première matière plastique, 1870) ou le nitrate de cellulose (coton-poudre ou fulmicoton, produit inflammable utilisé dans les canons).

La Galalith®, littéralement « pierre de lait », obtenue à partir de la caséine du lait, et utilisée en remplacement de la corne et de l'écaille dans la fabrication de peignes, de boutons.... Le véritable essor de la chimie des matières plastique se fait à partir de 1920 par l'exploitation des résines formol-phénoliques (1909, Baekeland). C'est la naissance de la Bakélite®. Il s'agit du premier polymère thermodurcissable entièrement synthétique et ouvre la voie aux résines à base de phénol. De 1920 à 1940 se développent les résines « phénol/formol » ; l'acétate de cellulose

remplace le celluloïd trop inflammable dans des applications type films photo ou cinématographique. [3]

La matière plastique utilisée par les industrielles sous plusieurs nuances et noms elle est constituée principalement d'une résine de base (polymère), un adjuvant et un additif. Ces différents composés sont introduits dans le polymère de base pour améliorer les propriétés mécanique, physiques, chimiques et thermique (résistance aux chocs, résistance au courant électrique, résistance au vieillissement, résistance aux hydrocarbures).[4]

I.3.1. Les additifs

Les additifs entrent pour plus de 10 % dans la composition du produit fini.

- **Plastifiants** : les plastifiants sont des solvants lourds, qui incorporés au polymère de base, modifient sa structure. Le polymère modifié peut donner un matériau souple et flexible au lieu d'un matériau rigide.
- **Charges et renforts** : les charges et renforts sont utilisés en grande quantité dans le polymère pour diminuer son coût et augmenter la résistance mécanique du produit fini. Exemple : fibre de verre.
- **Agents gonflants** : les agents gonflants sont utilisés pour conférer une structure cellulaire - allégée au matériau après sa mise en forme. La transformation est réalisée sous l'action de la chaleur ou par réaction chimique

I.3.2. Les Adjuvants

Les adjuvants entrent pour moins de 10 % dans la composition du produit fini, parfois moins de 1 %.

- **Les Colorants et les pigments** : les colorants solubles sont introduits dans le polymère, les colorants insolubles sont mis sous forme de dispersion au moment de la transformation de la matière plastique.
- **Les Lubrifiants** : les lubrifiants sont destinés à faciliter la mise en œuvre de la matière en particulier au cours de l'injection, ils réduisent le frottement entre la matière et l'acier de l'outillage. Ils sont utilisés entre 1 à 2 % de la matière d'œuvre.
- **Les Stabilisants** : les stabilisants sont destinés à ralentir ou retarder une transformation de la matière. Exemple : coloration aux ultraviolets.

▪ **Les fongicides** : les fongicides sont destinés à empêcher l'attaque des polymères par des organismes vivants. Ils sont utilisés pour les résines cellulosiques et vinyliques plastifiées et l'acétate de vinyle. ,[5]

I.4. Les polymères

I.4.1. Définition d'un polymère :

Un polymère est une *macromolécule*, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.[6]

Dans la macromolécule suivante $\dots A-A-A-A-A-A-A\dots = [-A-]_n$ l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm. Les réaction chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule $[-A-]_n$ s'appellent polymérisation. La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1 000 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'oeil nu (matériaux réticulés par exemple). Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères [7] : bipolymères, terpolymères sont les plus communs. les chaines du polymère peuvent être linéaires, ramifiées, ou se forme un réseau tridimensionnel (réticulées) figure I.1.

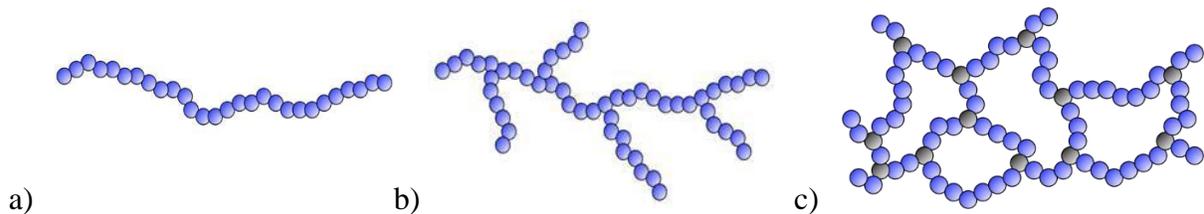


Figure I.1 : Macromolécule linéaire (a), ramifiée (b), et réticulée (c).

I.4.2. Polymères organiques :

Les polymères organiques, sont réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre, le phosphore...Il existe d'autre polymères ou l'atome de carbone est remplacé par Si (silicones). Le tableau I.1, et la figure I.2 présentent quelques polymères et leurs applications.[6]

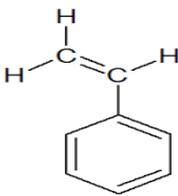
Formule développée Motife monomère	Appellation courante Abriation normalisé	Noms commereciaux applications
-CH ₂ -CH ₂ -	Polyéthylène (PE)	Lacténe, Hostalen, Dowlex Sacs plastique (PEHD/PEBD) réservoirs de voiture, bouteilles, flacons, bidon, films d'emballage ,minidoses
-CH ₂ -CH- CH ₃	Polypropylène (PP)	Appryl, novolen , films d emballage alimentaire , bouteilles rigides , intérieur de lave-vaisselle , corddes etficelles
-CH ₂ -CH- Cl	Polychlorure de vinyle (PVC)	Lacovyl ; vinidur , vinnolit , tuyauterie , pots de margaeine , blisters , bouteille d'eau miénérale Barrières extérieures , films d'emballage alimentaire
	Polystyrène (PS)	Lacqrène , novodur , styrol PS : emballage, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosse à dents, PS expansé : emballage, boites à œufs, isolants
CH ₃ CH ₂ -C-COOCH ₃		Plexiglas, altuglas, lucryl... Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
-CF ₂ .CF ₂ -		Téflon, gostaflon , tuyaux , joints et raccords , robinet et vannes pour matériel de laboratoire , revêtements anti-adhérents

Tableau I.1 : Quelques polymères et leurs applications..



Figure I.2 : Quelques polymères et leurs utilisations

I.4.3.Synthèse des polymères

Il a 2 types de réactions de polymérisation :

La polymérisation en chaîne : un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne ne peut croître que par réaction d'un monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance.[8]

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si on appelle M^*_n une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation eut être schématisée par : $M^*_n + M \longrightarrow M^*_{n+1}$

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

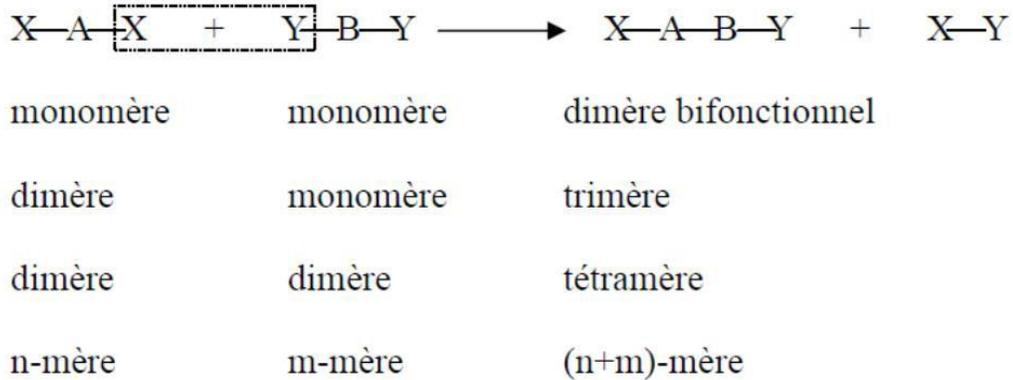
- l'initiation (ou amorçage)
- la propagation (ou croissance)
- la terminaison

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives, on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- la polymérisation **radicalaire**
- la polymérisation **ionique**

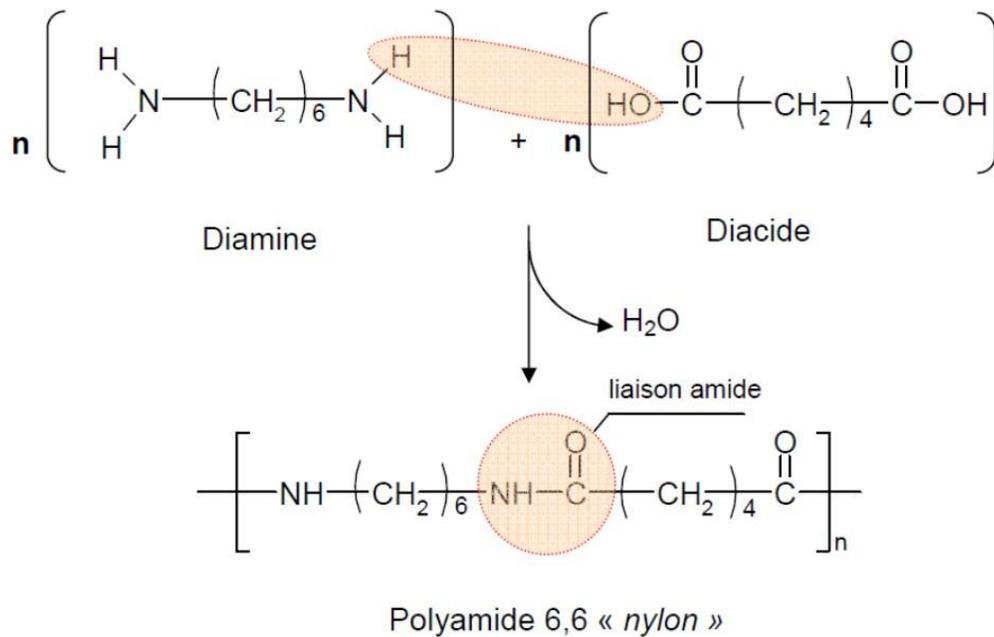
Exemple d'une polymérisation radicalaire : monomère vinylique $CH_2=CHX$

a) **initiation**

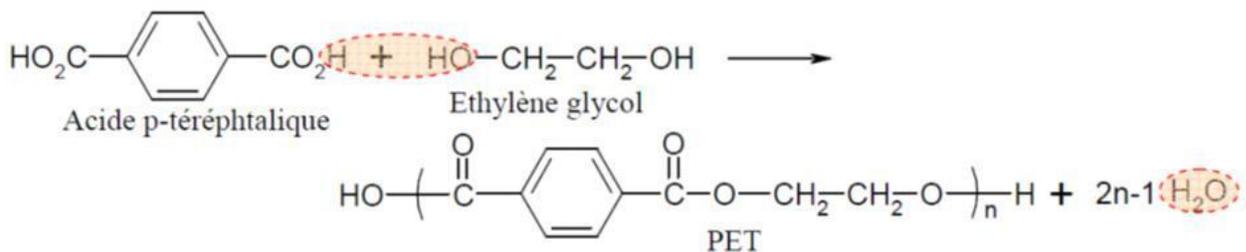


Exemple 1 : Synthèse du nylon par polycondensation (élimination d'une molécule d'eau).

L'un des monomères possède 2 fonctions amine (-NH₂), l'autre monomère contient 2 fonctions acide carboxylique (-CO₂H).

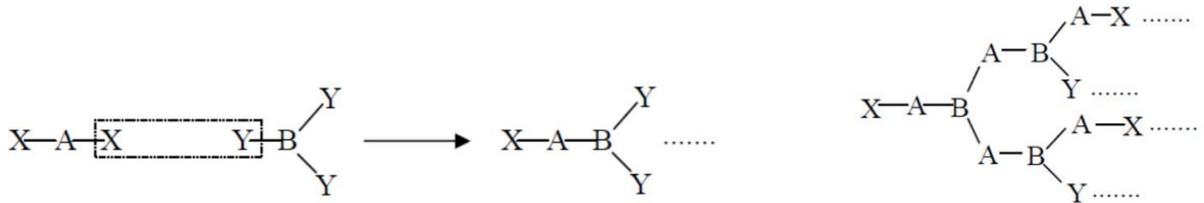


Exemple 2 : Synthèse du polyester (Tergal®)

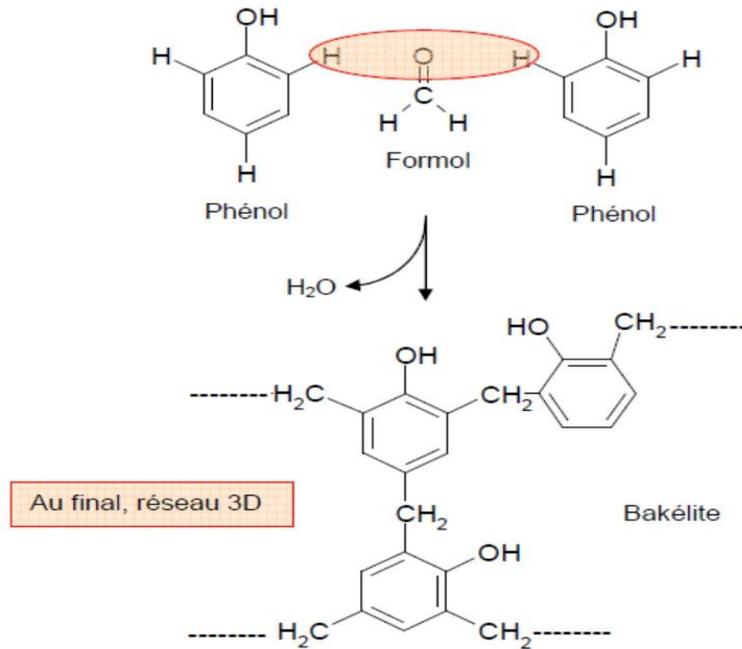


b) Synthèse de molécules tridimensionnelle par polymérisation par étapes de molécules ayant plus de deux fonctions (Thermodurcissables).

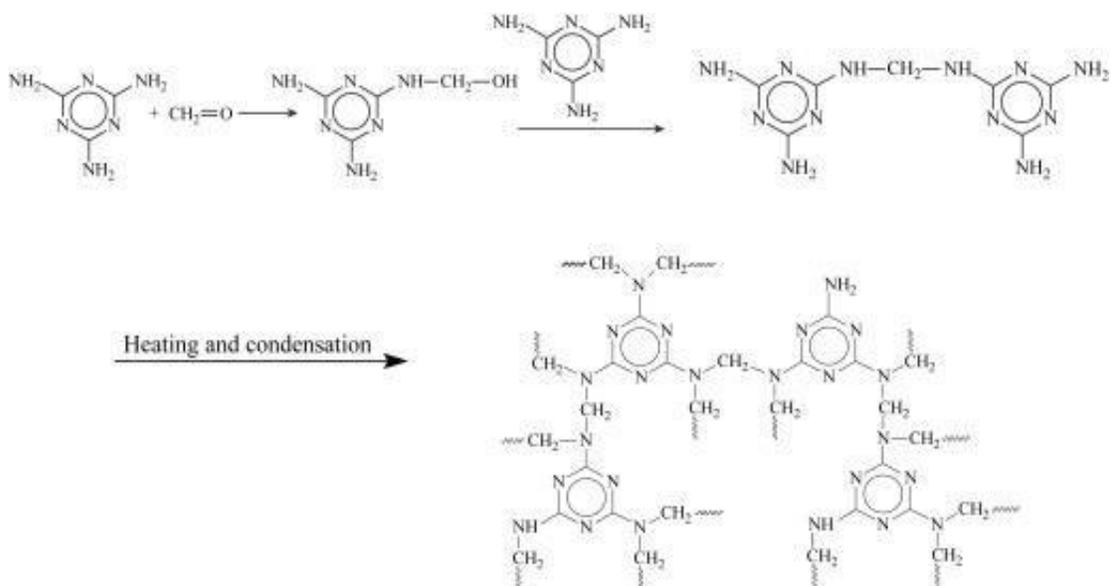
En règle générale, il faut au moins un monomère bifonctionnel et un monomère trifonctionnel.



Exemple 1 : Synthèse de la Bakélite : polycondensation à partir du phénol et du formol. Famille des phénoplastes.



Exemple 2 : Le formica : polycondensation mélamine-formol (famille des aminoplastes)



I.4.4. Structure des polymères :[9]

Les macromolécules sont organisées de façon spatiale : compacité et ordre de « l’empaquetage » des chaînes, orientation, enchevêtrements...

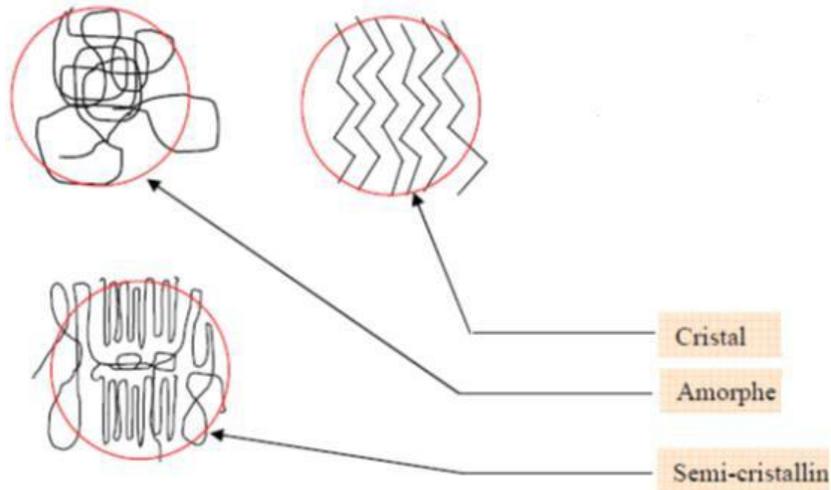


Figure I.3 : Structure des polymères

- **La structure amorphe**

La structure amorphe où les chaînes, sans aucune organisation particulière

Exemple : Acétobutyrate de Cellulose (CAB), Polystyrène (PS), Styrène Acrylonitrile (SAN), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (figure I.6), Polychlorure de Vinyle (PVC).

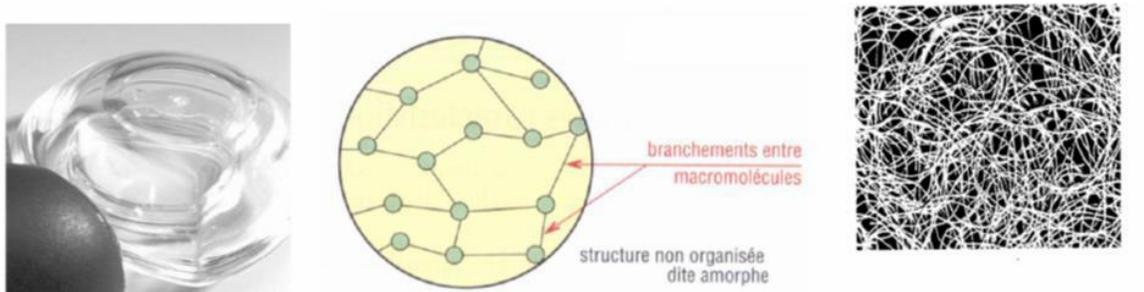


Figure I.4 : Pièce en Polyméthacrylate de méthyle ABS amorphe

- **La structure semi cristalline**

La structure semi cristalline où une proportion variable des chaînes moléculaires, selon la nature du polymère, va s’organiser sous forme de cristallites. Le reste de la structure est à l’état amorphe. Un polymère semi- cristallin comporte donc deux phases (une Phase Amorphe et une Phase Cristalline).

Exemple : Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP)), Polyamide 6,6, 11,12 (PA) (**figure I.5**)

Polyéthylène Téréphtalate (PETP), Polyphénylène sulfure (PPS).

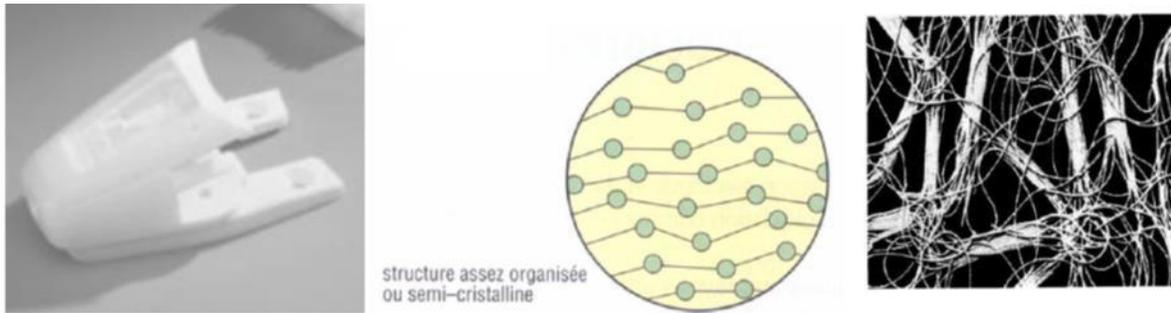


Figure I.5 : Pièce en polyamide PA semi cristallin

La structure cristalline intervient lorsque les molécules d'un polymère s'organisent sous la forme d'un cristal.

I.4.5. Propriétés mécaniques des polymères [9]

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

Thermoplastique : se ramollit lorsqu'on la chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP....

Ils représentent près de 90 % des applications des matières plastiques. Ils sont moins fragiles, plus faciles à fabriquer et permettent des formes plus complexes que les thermodurcissables. Ils existent sous forme rigide ou souple, compacte ou en faible épaisseur, sous forme de feuille très mince (film...), de revêtement, expansé ou allégé...

Thermodurcissable : commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, aminoplastes, galalith...

Elastomères : ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au-delà de leur Tg, les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000%. [10]

I.5. Les résines thermodurcissables

Les thermodurcissables (ou polymères thermodurcissables) font partie de la famille des plastiques. Ils sont caractérisés par un état initial liquide (résine prépolymère), qui conduit par polymérisation et réticulation à la formation d'un matériau insoluble, infusible et rigide. La composition des résines thermodurcissables varie selon les applications ainsi que selon les propriétés du matériau recherché.[11] Cependant, elles ont toutes en commun d'être composé d'une mixture de co-monomères pouvant réagir entre eux quand une contrainte physico-chimique est appliquée (chaleur, irradiations UV, catalyseur ...). Bien que les polymères thermodurcissables ne représentent aujourd'hui que 20 % de la production des plastiques, ils deviennent de plus en plus populaires dans l'industrie du fait de leurs propriétés physiques (résistance, densité, flexibilité d'utilisation, etc.) [12]

Une grande variété de polymères thermodurcissables est utilisée dans l'industrie, les plus connus étant les résines :

Phénol-formol (PF), Aminoplastes (urée-formol UF, mélamine-formol MF, mélamine-phénol), Furaniques (FUR), Silicones (SI), Polyester-insaturées (UP), Vinylester (VES), Epoxydes (EP), Polyuréthanes

I.5.1. Les AMINOPLASTES

- **Résine urée-formol**

Les résines urée-formaldéhyde sont des résines thermodurcissables. Elles résultent de la polycondensation de l'urée avec le formaldéhyde. La première résine à base d'urée ou thiourée a été brevetée par l'autrichien Fritz Dr Pollak, en 1927 [13]. La condensation de l'urée et du formol donne des masses vitreuses comme du verre, fragiles, très claires, à la différence des résines formophénoliques.

L'urée (associée éventuellement avec la thiourée, ou d'autres dérivés uréiques) se condense avec le formol en donnant le méthylène urée, en milieu acide, et le méthylolurée (mono ou di méthylolurée) en milieu basique. La condensation est effectuée dans des réacteurs agités, en acier inoxydable, la réaction étant soigneusement contrôlée par des mesures de pH, de viscosité et de solubilité. Les condensats se présentent sous la forme de solutions aqueuses incolores qui sont concentrées sous vide.

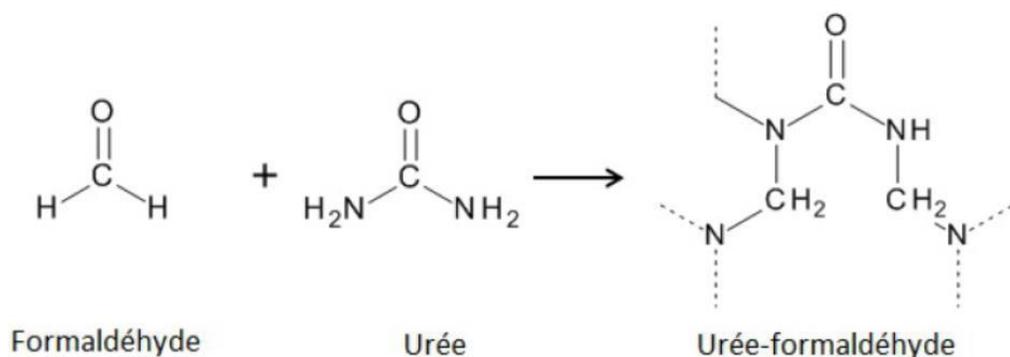


Figure I.6 : Réaction de synthèse de la résineurée-formaldéhyde

I.5.1.1. Les principales applications [14]

-Les colles. Sous l'action d'un acide ou de sels d'acide fort, le condensat se polymérise. On opère en présence d'un "durcisseur" (sel de zinc) qui catalyse la réaction (elle peut être effectuée à chaud ou à froid) et permet de la contrôler. Le système urée-formol est utilisé pour la fabrication de contreplaqué par assemblage de feuilles de bois découpé. La poudre issue de la condensation est dissoute dans l'eau avec des épaississants et un catalyseur de durcissement. Les feuilles encollées sont pressées à 100°C, sous 10 à 20 bars, durant 5 minutes environ.

Le collage est remarquable ; une éventuelle rupture se produit dans le bois et non pas au niveau du joint. Cette colle résiste à l'eau chaude et froide, aux huiles et graisses.

Les poudres à mouler. En général, le mélange réactionnel est composé de trois molécules de formol pour deux d'urée. Après condensation, addition de charge sous forme de pâte de cellulose, séchage, puis incorporation d'un durcisseur, la poudre est introduite dans un moule en acier chromé et comprimée sous 200 à 700 kg à 140°C. Le type de charge peut être varié "à l'infini". Dans la pratique on fait appel à la cellulose, la farine de bois, le verre, au taux de 30 à 40%.

- Les produits stratifiés. Des feuilles de papier sont imprégnées de résines puis empilées, avec éventuellement un décor en surface, et soumise à une forte pression.

-Les résines coulées. Le sirop urée-formol, après addition de charges transparentes, est coulé dans des moules en plomb ou entre des glaces de verre, puis polymérisé très lentement à l'étuve. Les pièces obtenues présentent la pureté du verre.

-Les vernis à partir des solutions aqueuses ou organiques, en présence d'un catalyseur. Ces résines sont associées aux résines glycérophtaliques siccatives. Généralement elles sont séchées

au four et donnent des couches dures. Elles peuvent également être couplées avec des résines phénol-formol.

I.6. Les composites

Un matériau composite se définit par l'association d'au moins deux composants non miscibles (avec une forte adhésion), possédant des propriétés physico-chimiques différentes et complémentaires. En les combinant par un processus, qu'il soit de nature chimique, thermique, ou mécanique ; on obtient alors un matériau présentant des propriétés mécaniques supérieures. L'ère moderne des composites a commencé peu après l'apparition des polymères plastique. Les composites à matrice organique thermdurcissable sont utilisés dans l'industrie sous de nombreuses formes. Leur facilité de conception, leurs propriétés mécaniques avantageuses, et leur résistance à la corrosion en font des matériaux de plus en plus prisés par des secteurs aussi divers et variés Ils ont également le potentiel de s'ouvrir à de nouveaux domaines d'application. [15,16].

Baekeland avait découvert l'intérêt d'incorporer aux résines phénoliques des charges comme la sciure de bois ou certains produits minéraux, à des taux élevés, pour améliorer les propriétés mécaniques de la résine polymérisée. Ces poudres à mouler constituent un matériau nouveau. L'intérêt de ces résines chargées se retrouve avec les résines aminoplastes.[3]

Il existe de nombreuses résines qui sont utilisées pour la fabrication des matériaux composites. Elles sont souvent appelées matrices. Les composites fibre-résine thermdurcissables sont nombreux, on peut citer : Verre-polyester ou vinylester ; Cellulose-phénolique ou aminoplastes ; Verre-époxydes ; Verre-phénoliques ; Carbone-époxydes ; et Aramide-époxydes.

Pour la résine Urée-formaldéhyde les charges incorporées sont nombreuses on peut citer : Farine de bois, Silice, Graphites, Noir de carbone, Poudres métalliques, et Oxydes métalliques.

I.6.1. Les nanomatériaux et les nanoparticules

Les nanomatériaux constituent une classe très large regroupant des composés de nature organique, inorganique ou composite, dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique (10^{-9} m)[17]. Les nanoparticules constituent une classe particulière parmi les nanomatériaux. Ce sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes et ayant une taille entre 1 et 100 nm. La forme n'a aucune importance dans cette définition, seul le paramètre de taille doit être respecté [18]. Elles se situent dans la gamme de taille des protéines par comparaison avec les structures chimiques et biologiques (figure 1)

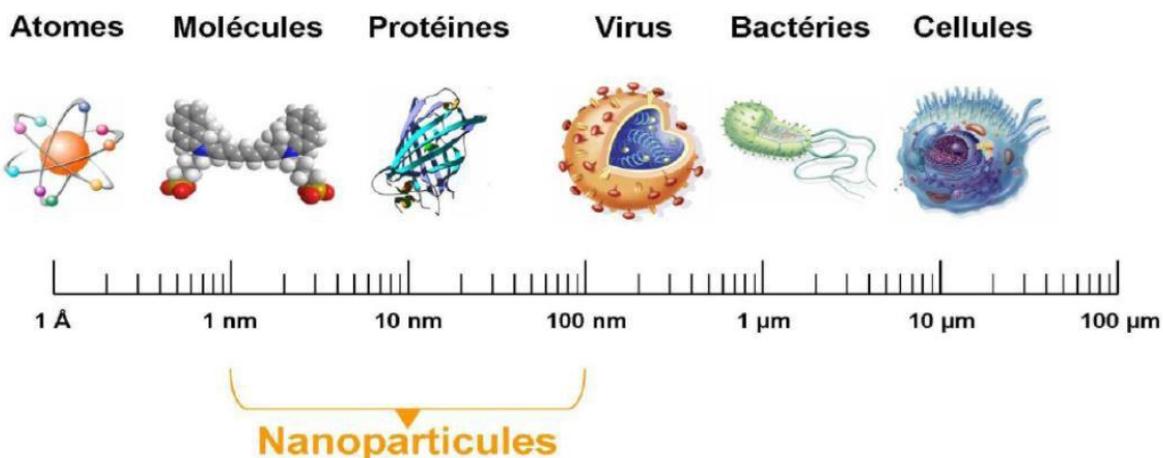


Figure I.7 : Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [19].

I.6.1.1. Les nano-composites :

Les nano composites sont également composés d'une matrice et des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une des charges a une dimension inférieure à 100 nm (on l'appelle la nano charge). Cette nano charge peut-être monodimensionnelle (les nanotubes et les fibres de carbone), bidimensionnelle (argiles en feuillets et les nano feuillets de Graphene) ou encore tridimensionnelle (nano sphères). Les nanoparticules hybrides sont définies comme des nanoparticules possédant une enveloppe organique (polymère, détergent, tensioactif, autres molécules organiques) et un noyau inorganique (oxyde métallique ou métal). Vollath a décrit ce type de particules constituées d'une coque organique polymérisable et d'un oxyde métallique. [20]

Les nano composites présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Le premier intérêt réside dans la surface interraciale entre les nano charges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nano composites ont donc de meilleures propriétés en comparaison avec les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice. Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice améliore quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les nano composites présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusqu'à 20 fois inférieures, limitant ainsi la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques. [21]

Nano composite polymère = Matrice polymère + charge nanométrique (< 100 nm)

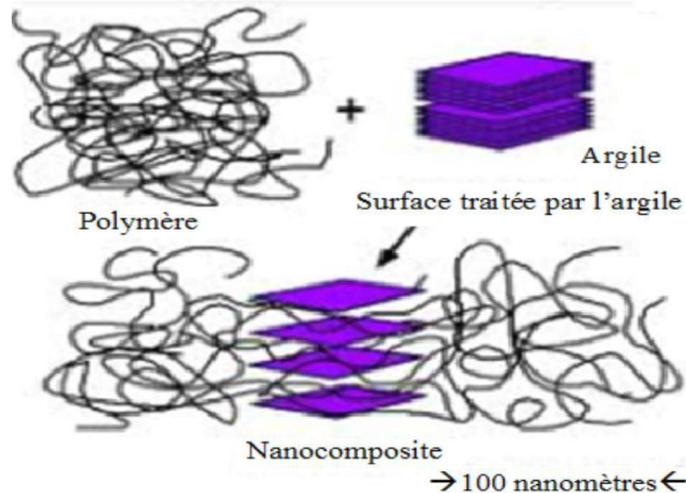


Figure I.8. Structure d'un nano composite.

I.6.1.2. La Classification des nano-composites :

I.6.1.2.1. Suivant les différents types de renforts ou charge :

La classification des nanomatériaux est basée sur la dimension qui se situe dans la gamme nanométrique (≤ 100 nm)

- Les nanomatériaux 0D ont toutes les dimensions à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire qu'aucune dimension n'est plus grande que 100 nm. L'exemple le plus courant de nanomatériaux de dimension 0D est la nanoparticule. Ces nanoparticules peuvent être cristallines ou amorphes, métalliques, céramiques ou polymères.
- Les nanomatériaux 1D ont au moins une dimension dans la plage nanométrique. Cela conduit à une aiguille comme matériaux façonnés ayant une dimension à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux 1D comprennent nano plaquettes, nano tiges, nano argiles et nano feuilles.
- Les nanomatériaux 2D ont deux dimensions dans la gamme nanométrique. Les nanomatériaux 2D comprennent nano fibres, nanotubes, nano rodes et moustaches. Les nanotubes de carbone sont un bon exemple de 2D nanomatériaux.
- Les nanomatériaux 3D ont les trois dimensions dans la gamme nano. Les nanomatériaux 3D comprennent nano granules, nano argiles et nanoparticules qu'axes. [22]

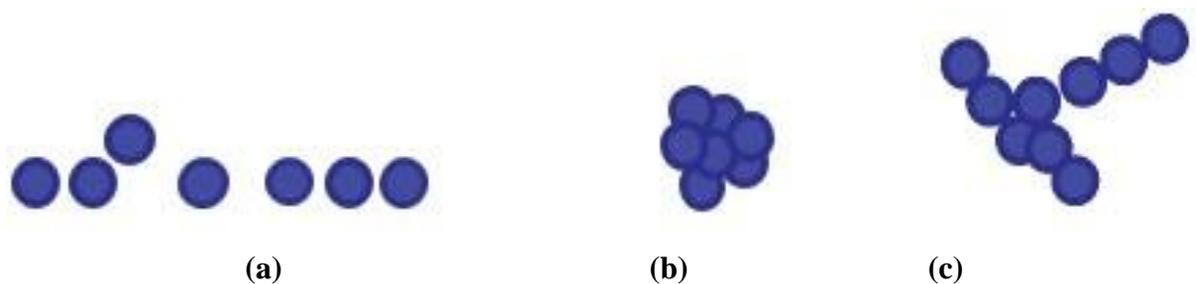


Figure I.9 : Illustration de la structure de charges : a) particules dispersées, b) particules agrégées, c) réseau de charge.

I.6.1.2.2. Les nano-composites : polymères/ oxyde métalliques :

Les nano-composites polymères constitués de nanoparticules inorganiques et de polymères organiques représentent une nouvelle classe de matériaux qui ont des propriétés plus performances comparées à celles de leurs homologues de microparticules. Les particules inorganiques assurent une stabilité mécanique et thermique et de nouvelles fonctionnalités qui dépendent de la nature chimique, de la structure, de la taille et de la cristallinité des nanoparticules inorganiques (silice, oxydes de métaux de transition, nano cellules, phosphates métalliques, halogénures métalliques et nano métalliques). Les particules inorganiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques, électroniques et optiques. [23]

I.6.1.2.3 Les applications des nanocomposites

Les nanocomposites utilisés dans diverses applications telles que les applications pharmacologiques, médicales, biologiques, physiques et électroniques [24]. Les applications des nanocomposites sont présentées ci-dessous:

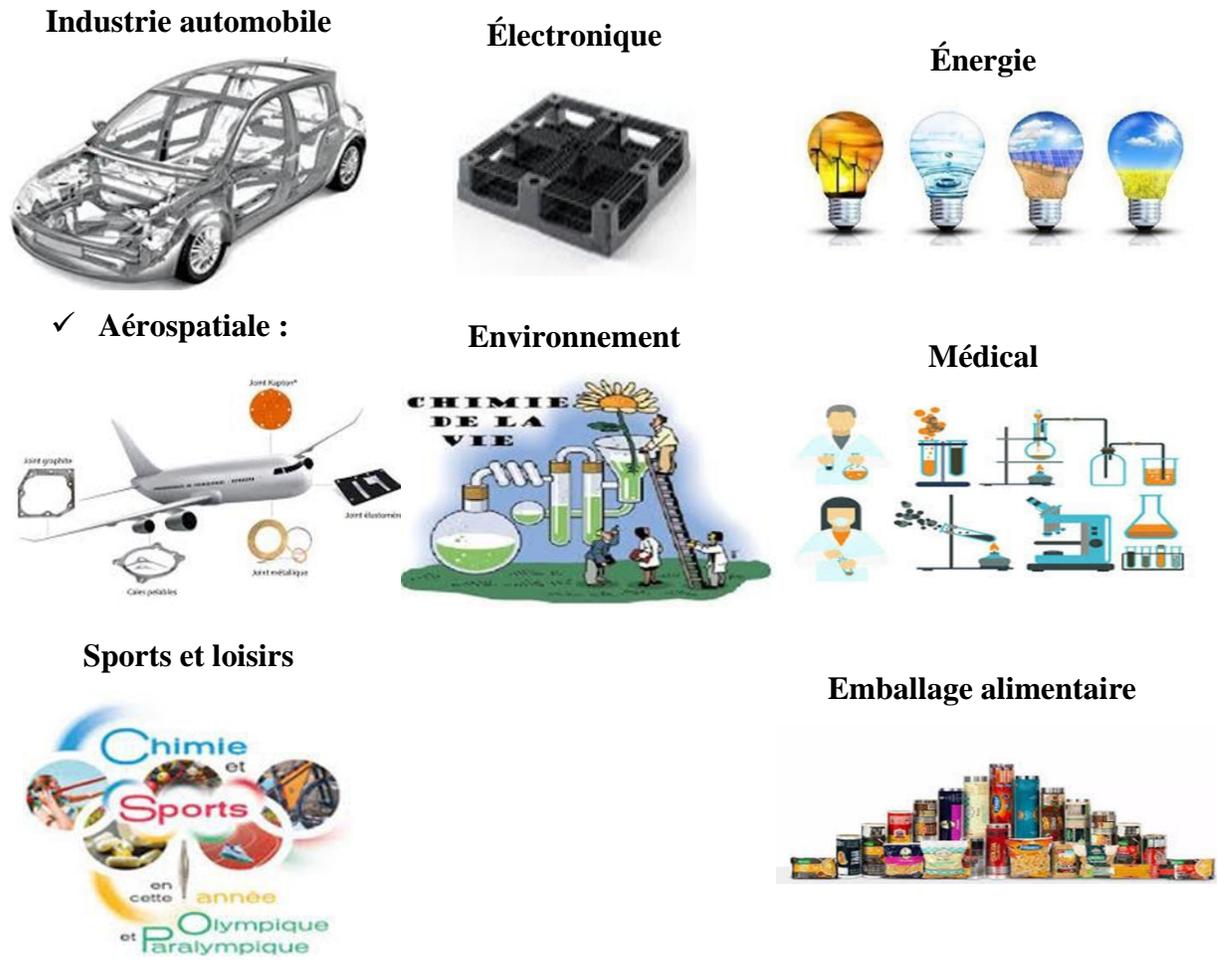


Figure I.10 : Domaines d'applications des nanocomposites

I.6.1.2.4. Méthodes d'élaboration de nano composites :

- **Mélange direct** : consiste à mélanger directement la matrice polymère à l'état fondu et le renfort
- **Mélange en solution** : le mélangeage en solution ("solution blending") qui consiste à mélanger la matrice polymère dissoute dans un solvant approprié et le renfort et à extraire le solvant par évaporation
- **Polymérisation in-situ**

Il s'agit d'une technique réalisée principalement par polymérisation du monomère en présence de la charge. Au moment de la polymérisation, la charge sera bien dispersée dans la matrice du polymère **figure I.11**. Par conséquent, l'homogénéité du produit matériaux est assez élevée. [25]

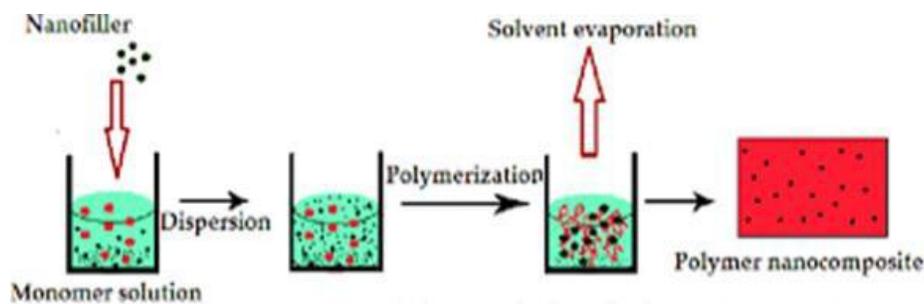


Figure I.11 : Structure de nano composites par polymérisation in-situ

I.7. La photocatalyse :

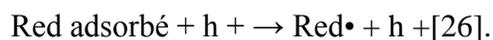
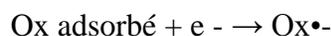
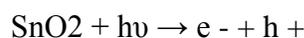
La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

1. Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée
4. Désorption des produits de réaction
5. Transfert de produits de la réaction de la couche limite vers la solution.

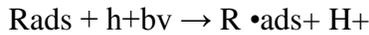
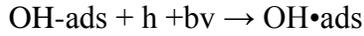
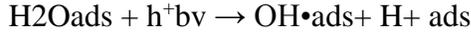
Les réactions photocatalytiques se produisent lors de l'étape 3 quand un catalyseur semi-conducteur (SC) comme SnO₂, TiO₂, ou ZnO, est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite.

Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h⁺) et un site de réduction d'électron (e⁻) sont ainsi générées dans la bande de valence.

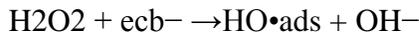
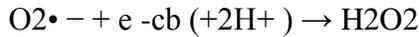
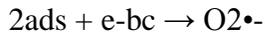
Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du photocatalyseur. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



L'adsorption des espèces réactives se fait sur des sites d'adsorption à la surface du catalyseur. Les réactions de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. Les lacunes h⁺, présentes à l'intérieur de la structure cristallines, peuvent migrer vers sa surface et réagir avec des donneurs d'électrons tel que l'eau, les ions OH⁻ et les molécules organiques R suivant les mécanismes :



Les électrons e⁻ réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène :



Les radicaux superoxydes peuvent réagir ensuite pour donner des radicaux OH[•]

Les radicaux hydroxyles OH[•] formés vont attaquer les liaisons carbone des molécules organiques adsorbées Rads ce qui aboutira en phase ultime à la formation du dioxyde de Carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé.[27]

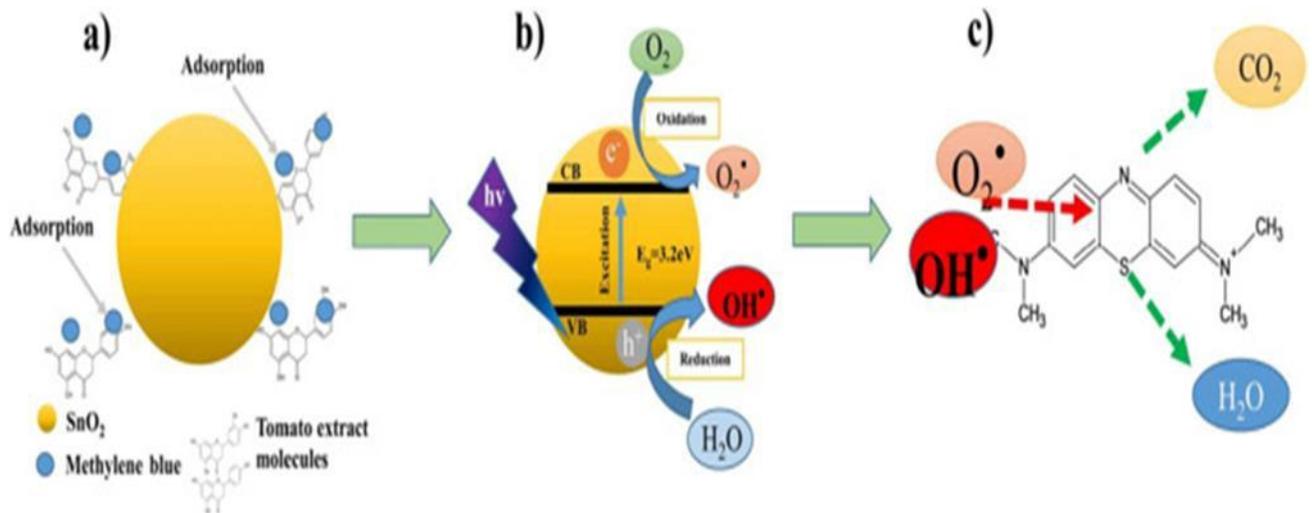


Figure I.12 : Mécanisme de photodégradation d'un colorant par le SnO2

I.7.1. Photocatalyseur (Dioxyde d'étain SnO₂) :

Dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide de clivage imparfait, elle est dure et lourde réfractaire et fond à 1620 °C.

I.7.1.1. Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [28] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4₂/mm. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn⁴⁺, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O²⁻, tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure 10.

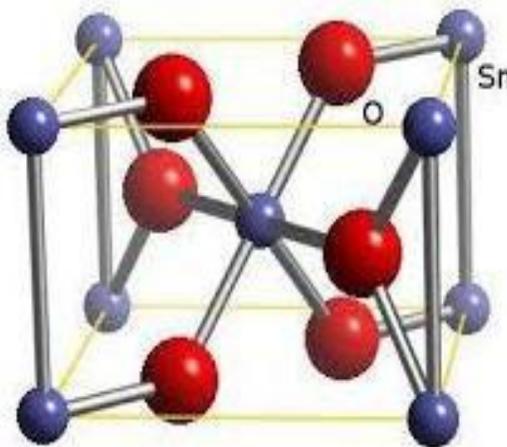


Figure I.13 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain [29].

La figure I.13 montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.³⁷

I.7.1.2. Propriétés physico - chimiques de SnO₂

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie

interdite de 3,7 G 4,0 eV [30],de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [32]. Selon Jarsebski[33] SnO₂ est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est à dire avec des orbitales plus stables. Le SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [34]. Le tableau suivant représente quelques propriétés du dioxyde d'étain :

Tableau I.2: Propriétés du dioxyde d'étain.

Propriétés :	Valeurs :
Synonymes :	<ul style="list-style-type: none"> • Cassitérite, Oxyde d'étain (VI) • Dioxyde d'étain,Oxyde stannique
Formule :	SnO ₂
Structure :	Tétragonal
Poids moléculaire :	150.69 g/mol
Aspect :	Solide cristallin
Couleur :	Blanc ou gris
Point de fusion :	1500-1630 °C
Point de d ébullition :	1800-1900 °C
Densité :	6.9 g /cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

I.7.1.3. Propriétés optiques

Selon la taille des nanoparticules de SnO₂, son énergie de gap variée entre 3.5 eV et 4.1eV selon les auteurs [35]. Sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

I.7.1.4. Applications du dioxyde d'étain SnO₂ : [36].

Utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince, on peut citer quelques applications ci-dessous :

- 1-Revêtement transparent et conducteur électrique sur les verres.
- 2- Un détecteur de gaz car il réagit à une large gamme de gaz.

3-Vitrage à isolation thermique.

4-Piles au lithium.

5-Électrodes pour différentes structures optoélectroniques.

6- Applications photovoltaïques

7-utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des polluants organiques comme les colorants.

I.8. Les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière dans le spectre visible (380 à 750 nm). La couleur est intimement liée à la composition et la structure des molécules du colorant. les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « **chromophores** » présentant des instaurations et des systèmes conjugués. Ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « **auxochromes** » [37]. Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le **Tableau 1.3** ci-dessous.

Groupes chromophores	Groupes chromophores (Groupes donneurs d'électrons)
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	/

Tableau I.3 : Chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissant [38]

I.8.1 Classification des colorants : I.8.1.1.

Classification selon l'origine

- **Origine naturelle :**

Les colorants naturels sont les premiers utilisés depuis l'antiquité, ils sont souvent extraits de végétaux comme, d'animaux, de minéraux ou de fruits tels que les murs. Parmi les premiers colorants à être utilisés l'indigo issu d'une plante nommée (l'indigo des indes). [39] .Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse. Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance. Le jaune est obtenu à partir du safran.



Figure I.14 : Exemple de colorant naturel.

- **Les colorants synthétiques :**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). [40]

I.8.1.2. Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. [41].

- **Les colorants azoïques :**

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes.



Figure I.15 : Exemple de colorant Azoïque.

- **Les colorants anthraquinoniques :**

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques.



Figure I.16 : Structure d'anthraquinoniques

- **Les colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. [39]

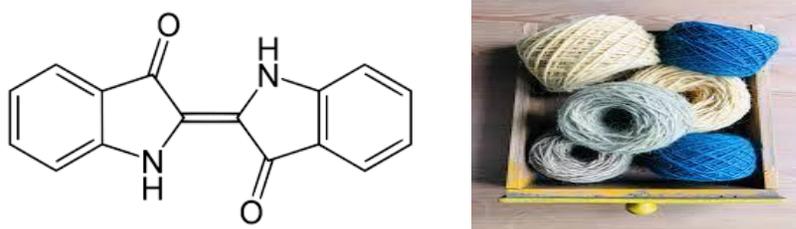


Figure I.17 : Structure de colorant indigoïdes.

- **Les colorants xanthines :**

Les colorants xanthines, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence

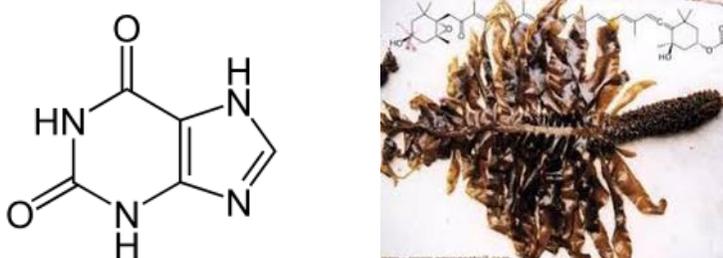


Figure I.18 : Structure de colorante xanthine.

- **Les phtalocyanines :**

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. . [39]



Figure I.19 : Structure de colorant phtalocyanines.

- **Les colorants triphénylméthanés :**

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



Figure I.20 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

- **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés caractérisés par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [42]

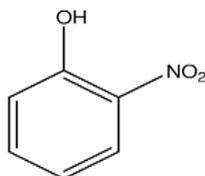


Figure I.21 : Structure de la phtalocyanine

I.8.1.3. Utilisations des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [43]

I.8.1.4. Toxicité des colorants :

Des études effectuées sur l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires ont montré que l'effet toxique des colorants est en fait dû à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sels de baryum et de plomb. Ces substances attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides.

Par ailleurs, il a été prouvé, chez les humains que certains colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques. Aussi, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. [44]

I.8.1.5. Violet de Gentiane [45]

Le cristal violet ou violet de gentiane (VG), également connu sous les noms de : violet de méthyle 10B, le chlorure de pararosaniline hexaméthyl ou pyocyanin, est un colorant

triphénylméthane du groupe des rosanilines (Figure III.13).. Le nom fait référence à sa couleur, étant semblable à celle des pétales d'une fleur de gentiane, il n'est pas fait de gentiane ou de violette.

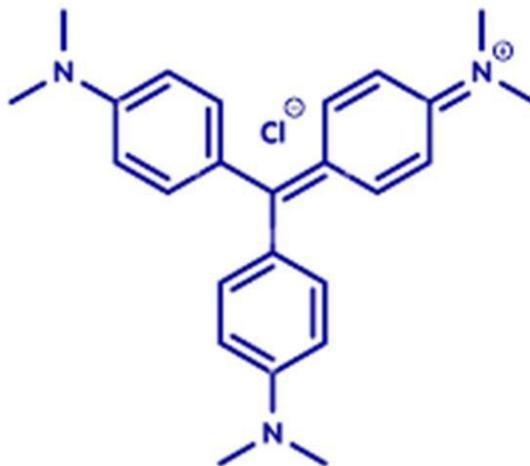


Figure I.22 : Structure du colorant violet de gentiane

Dans la communauté médicale, il est utilisé comme colorant histologique dans le procédé de classification des bactéries de Gram.).

Tableau I.4. Propriétés du Violet de Gentiane

Dénomination	Crystal violet
symbole	Cv
Appellation chimique	Chlorure de méthylrosaniline- Basic violet3
Famille	Basique
Couleur	Braillant violet
Masse moléculaire	407g/mol
λ Max	581nm
Solubilité	4 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C)
pK_a	0,8
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃

I.8.1.6. Rouge Congo [46]

Le Rouge Congo (RC) est utilisé pour la coloration des textiles, papier, plastique, en impression, Ce colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque (Figure III.2). C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu.

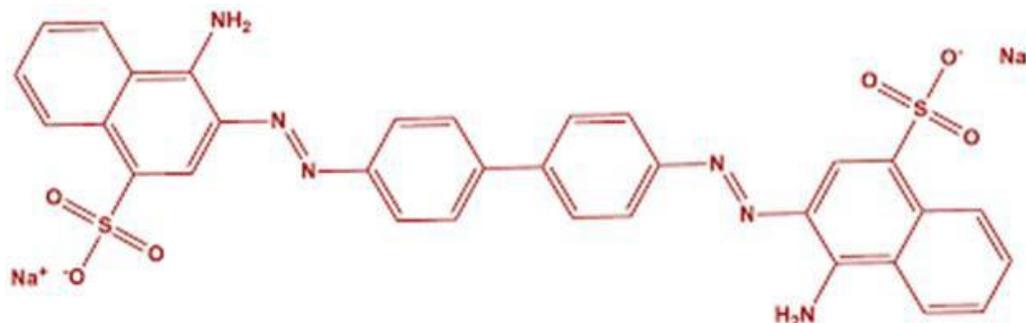


Figure I.23 : Structure du colorant Rouge Congo

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau I.5

Tableau I.5. Propriétés du Rouge Congo.

Nom IUPAC	Acide benzdinediazo-bis-naphtylamine-4-sulfonique
N° CAS	573-58-0
Synonyme	Direct Red 28
Masse molaire	696.66 g/mol
λ max	498 nm
Famille	Colorant direct
Apparence	Poudre rouge foncé
formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$

Références bibliographiques

- [1]«Les matières plastiques», J. DELORME et R. BLUMA, Librairie des Sciences Pratiques Desforges, Paris (1945).
- [2]Matières plastiques», J. BOST, Technique et Documentation, Paris vol. 1, (1985).
- [3]L.H.Baekeland. Journal of Ind.Eng.Chem.149 mars 1909; Perkin Medal Award Journal of Ind. Eng. Chem. 177 février 1916
- [4] Précis de matières plastiques», J.P. TROTIGNON, M. PIPERAUD, J. VERDU et A. DOBRACZYNSKI, AFNOR et Nathan, Paris-la-Défense (1988).
- [5] Starr, T. F. Thermoset resins for composites. Data Book of Thermos et Resinsfor Composites; Elsevier, 1993, 5-6. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-196-0.50003-9>.
- [6] Frank. A. Bovey and Field. H. Winslow, Macromolecules, an introduction to polymer science, Academic Press Inc. 1979.
- [7] Feldman, D. Polymer History. Designed Monomers and Polymers 2008, II (1), 1- 15. <https://doi.org/10.1163/156855508X29238>
- [8]«Introduction to polymers», R.J. YOUNG, Chapman and Hall Ed., Londres (1981).
- [9] Macromolecular physics», B. WUNDERLICH, Academic Press, New York, vol. 1 (1973), vol. 2 (197).
- [10] Viscoelastic properties of polymers», J.D. FERRY, John Wiley Inc., New York (1970).
- [11] Guyot, A; Landfester, K.; Joseph Schork, F.; Wang, C. Hybrid Polymer Latexes. Progress in Polymer Science 2007,32 (12), 1461 <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.003>.
- [12] Bobade, S. K.; Paluvai, N. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation: A Review. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2016, 55 (17), 1863-1896. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.118562>
- [13] Kurt Dr Ripper et Fritz Dr Pollak, Process for the further treatment of condensation products from urea, thiourea or their derivatives on the one hand and aldehydes on the other, 10 septembre 1927
- [14] Nuryawan¹, I Risnasari¹, T Sucipto¹, A Heri Iswanto¹, R Rosmala Dewi² Urea-formaldehyde resins: production, application, and testing Innovation in Polymer Science and Technology 2016

- [15] Boogh, L.; Mezzenga, R. Processing Principles for Thermoset Composites. In Comprehensive Composite Materials; Elsevier, 2000, 671- 699. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00221-7>.
- [16] Mounir El achaby-université mohammed V-AGDAL.thèse de doctorat-nano composite graphène-polymèrethermoplastique : fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques rhéologique et mécanique.octobre2012 p30
- [17] “Khan I., Saeed K., Khan I.; 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arab. J. Chem., (12) 7: 908-931.
- [18] B. D.E., “2012. Élaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂. Thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine, Algérie. 94p.
- [19] “Mission pour la Science et la Technologie, Etats–unis sciences physiques, Les nanocomposites aux Etats-Unis , p 11(2004).”.
- [20] “Polymer Nanocomposites, Industrial Materials Institute National Research Council Canada, www.imi.nrc.ca (2002).
- [21] Saliha Chaoui, “Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale,” Thesis, pp. 25–27, 2006.
- [22] : S. L. Maranhão , R. M. Torresi,(1999) : Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions. Electrochim. Acta.vol. 44 .p. 1879-1885.
- [23] O. Boubekka, (2011) : Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique » .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. P129.
- [24] BEN KAHLA Oumaima. GUERMIT Oum El kheir. MANANE Nerdjes. SALHI Khalida .ZIDI Safa MEMOIRE DE FIN D’ETUDE. MASTER ACADIMIQUE- Etude bibliographique des nanocomposites et de leurs applications- 05/06/2023.p33.34.35.36
- [25] Zeng, Changchun; Lee, L. James (June 2001). "Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization". Macromolecules. 34 (12): 4098–4103.
- [26] BENCHERAI Hassina BOUMENDJEL Ghani« Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolithe » 2012
- [27] Mr. HAFIR Fawzi Mr. LATBI Lyes« DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR VOIE PHOTOCATALITIQUE EN MILIEU AQU EUX (2013).

- [28] S. R. Shief, High« pressure phases in SnO₂ »to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006
- [29] Wael Hamd« Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂» thèse de doctorat, université de Limoges ,2009.
- [30] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, «Mat.chem. andPhys» 59.247,1999.
- [31] M.A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad,, S. Reguieg , M. Bousmaha B. Kharroubi , B. Bouhafs «Thermodynamic, structural and electronic, properties of SnO₂: By GGA and GGA+trans-blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) calculation »2015.
- [32] M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela«ThinSolid Films» 405,228,220.
- [33] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C, 1976.
- [34] M.K.Paria and H.S.Maiti, J.Mater.Sci.18, 2101, 1983.
- [35] Kohnke .E.E« Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids» 23, 1557. 1962.
- [36] Reimann .K, and Steube. M« Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂» Solid State Commun. 105, 649. 1998.
- [37] P. F. Gordon et al: «Organic Chemistry in Colour Classification and Synthesis of Dyes» Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987).
- (38) : S. Chetioui,(2010) : Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Thèse de Magister. Université Mentouri.constantine. P180.
- [39] Hadi ben mansour . oualid boughzala . dorra dridi daniel barillier . leila chekir-ghedira and ridha morrati . journal . of water science –les colorants textiles sourcees des contamination de l eau (2011) p211.
- [40] Mr lamri naidja. Elimination des colorants orange II en solution aqueuse .par voie photochimique et par adsorption . magister en chimie. université mentouri de constantine (2010)
- [41] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev ,Spectrophotometric investigation of the hétéro-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution , Spectrochimica Acta Part A64 , 693–697. (2006).
- [42] berkene nabila – université mouloud mammeri tizi-ouzou – devloppementet caractirisation des polluants organiques en solution aqueuse 09décembre2019 p6.7

[43] ARAR SOUMIA, ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 015/2016, page 24.

[44] Hassen trabelsi-université de monantir.thèse de doctorat.etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants car azonation et photocatalyse-02/06/2014 p11

[45] Mittal A., Mittal J., Malviya A., D.V.K. (2010). Adsorption of hazardous crystal violet from wastewater by waste materials. Journal of Colloid and Interface Science, 343,463–473.

[46] Purkait M.K., Maiti A., Das Gupta S., De S. (2007). Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. Journal of Hazardous Materials, 145, 287–295.

Chapitre II :

Synthèse et caractérisation

II.1 Introduction

Les thermodurcissables (ou polymères thermodurcissables) font partie de la famille des plastiques. Ils sont caractérisés par un état initial liquide (résine prépolymère), qui conduit par polymérisation et réticulation à la formation d'un matériau insoluble, infusible et rigide. La composition des résines thermodurcissables varie selon les applications ainsi que selon les propriétés du matériau recherché. Cependant, elles ont toutes en commun d'être composées d'une mixture de co-monomères pouvant réagir entre eux quand une contrainte physico-chimique est appliquée (chaleur, irradiations UV, catalyseur...).[1]

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la préparation et la caractérisation de la résine urée-formaldéhyde et les composites urée-formaldéhyde / SnO₂ avec différents taux de charge.

II.2. Synthèse de la résine urée-formaldéhyde

Les produits de base qui servent à la fabrication des résines UF sont l'urée et le formaldéhyde. La réaction de synthèse est réalisée en deux étapes : addition et condensation.

II.2.1. Produits et matériels

II.2.1.1. Matériels utilisés et verrerie

Ballon – ampoule à décanter – thermomètre – Becher – agitateur magnétique-cristalliseur

II.2.1.2. Produits chimiques

Le formaldéhyde : est un gaz incolore, inflammable, d'une odeur piquante et suffocante. Il est soluble dans l'eau, l'acétone, le benzène, l'éther diéthylique, le chloroforme et l'éthanol. Il est aussi très réactif et se condense avec de nombreux composés pour former des dérivés de méthylol et de méthylène. Le coefficient de partage octanol-eau du formaldéhyde est de 0,35 et sa constante de la loi d'Henry est de $3,27 \times 10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3 / \text{mole}$ [2]. Le formaldéhyde est également photodégradable. Le formaldéhyde est utilisé pour la fabrication des matières plastiques et des résines. [3]

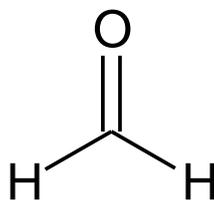


Figure II.1 : Structure du formaldéhyde

L'urée : est un solide incolore et inodore, hautement soluble dans l'eau, et pratiquement non toxique. Dissoute dans l'eau, elle n'est ni acide ni basique. Dans le corps humain, elle intervient dans de nombreux processus métaboliques, notamment pour l'excrétion d'azote. L'urée naturelle est synthétisée dans le foie par la combinaison de deux molécules d'ammoniac (NH₃) avec une

molécule de CO₂ dans le cycle de l'urée. L'urée est largement utilisée en agriculture comme engrais azoté. C'est également une importante matière première pour l'industrie chimique. L'urée naturelle est éliminée par l'urine.[4]

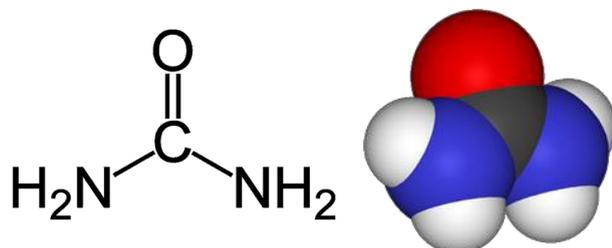


Figure II.2 : Structure de l'urée

Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physicochimiques [5] de l'urée sont présentées dans le tableau II.1

Poids moléculaire	60,055 3 ± 0,001 8 g/mol
Synonymes	carbamide, carbonyl diamide, isourée
Solubilité	670 g·l ⁻¹ (eau, 0 °C), 1 080 g·l ⁻¹ (eau, 20 °C),
Point de fusion	132,7 à 135 °C
Point d'ébullition	décomposition
Masse volumique	1,335 g·cm ⁻³
Apparence	cristaux blancs, d'odeur caractéristique

Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques

Réaction de polycondensation de la résine Urée-formaldéhyde :

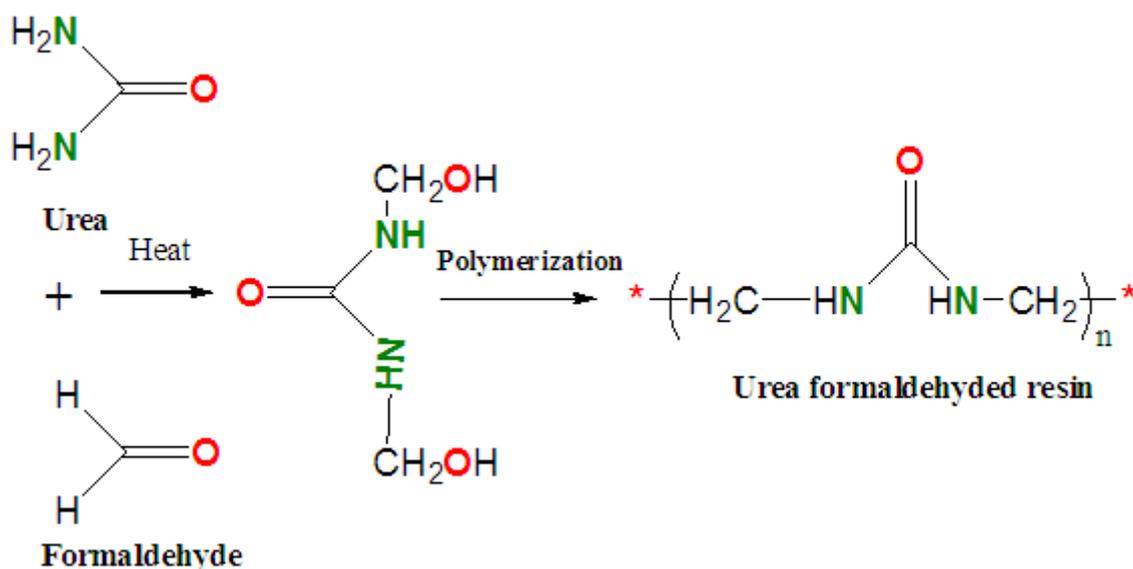


Figure II.2 : Réaction de condensation de l'urée et le formaldéhyde

- **Etape d'addition**

La réaction d'addition (Figure II.3) se déroule en milieu neutre ou légèrement alcalin. Avec un rapport molaire formaldéhyde/urée (FIU) compris entre 1,3 à 3, on obtient un mélange de mono, di, voire même tri et tétra méthylolurée. Sur l'urée, l'addition d'un groupe méthylol ralentit l'addition de l'autre groupe.

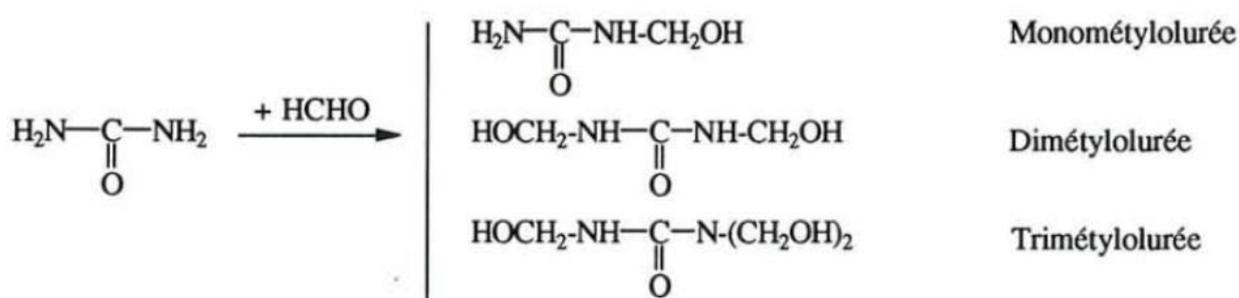


Figure II.3. Réactions de synthèse de la résine UF - étape d'addition

II.2.2. Mode opératoire

La résine UF a été préparée par condensation de l'urée et de formaldéhyde. Une solution aqueuse de formaldéhyde (40 % en poids) a été utilisée. Avant la réaction, le pH de la solution de formaldéhyde a été maintenu entre 8, 5 et 9 en utilisant une solution de NaOH 1 N. Un rapport molaire de 1:3 urée/formaldéhyde a été utilisé pour la réaction. 3,84 g (0,064 mole) de l'urée et 15 ml de THF ont été introduits dans un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique. Le bain réactionnel a été maintenu à 65°C. 15ml (0,19 mol) de formaldéhyde ont été ajoutés au mélange ci-dessus et agités jusqu'à ce que l'urée soit complètement dissoute, ce qui est reconnu par un changement de couleur d'une suspension blanche à une solution claire.

Ensuite, la réaction a été poursuivie pendant 15 minutes supplémentaires. La solution claire est refroidie, après évaporation du solvant on obtient un solide blanc. Figure II.4

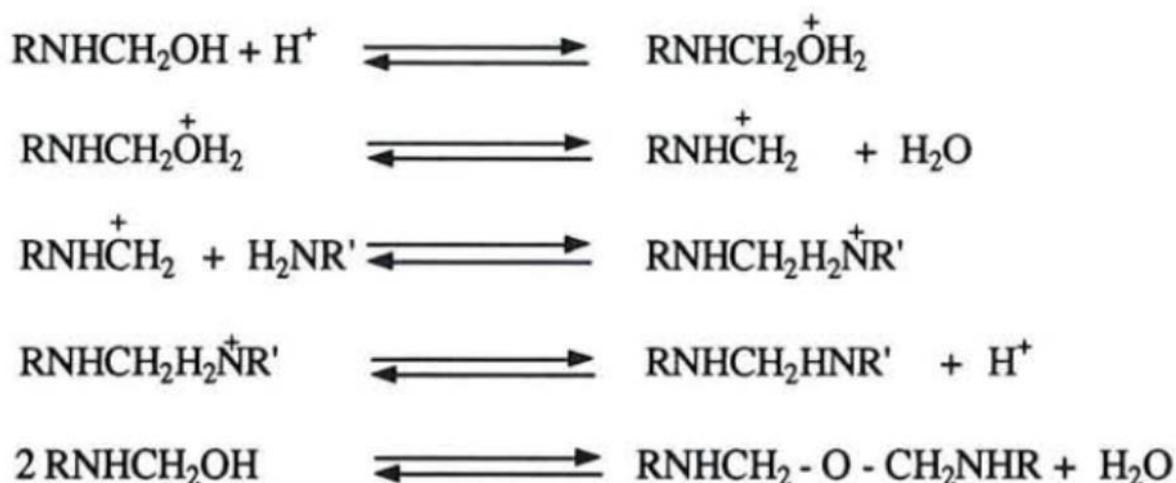


Figure II.4 : Montage de synthèse de la résine prépolymère

- **Etape de condensation**

Dans une seconde étape, le système est acidifié pour que la condensation des méthylolurées entre eux et avec l'urée ait lieu. La croissance des macromolécules se fait par formation de ponts méthylène $-CH_2-$ ou di-méthylène éther $-CH_2-O-CH_2-$ (Figure II.5).

Du fait que le pont di-méthylène éther est moins stable que le pont méthylène, il peut se réarranger pour former un pont méthylène en libérant une molécule de formaldéhyde [6]



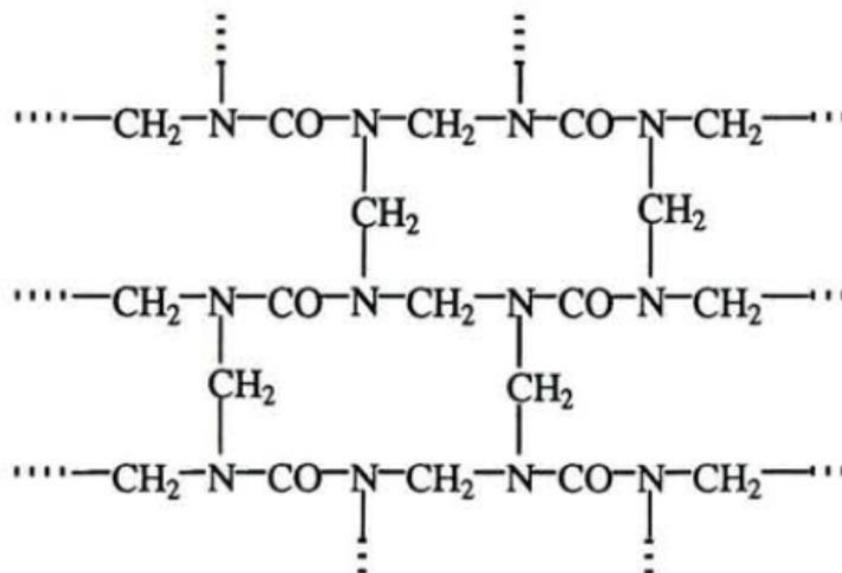


Figure II.5. Réactions de synthèse de la résine UF - étape de condensation [6]

Dans un bécher de 100ml on introduit 5 g d'urée et 6 ml de formol (40%), le mélange est agité jusqu'à ce que l'urée soit dissoute. Ensuite on ajoute goutte à goutte au mélange réactionnel, une solution de H₂SO₄ 0,5N jusqu'à ce que le pH de la solution soit 4. On observe formation d'un précipité blanc insoluble (**figure II.6**).



Figure II.6 : Montage de synthèse de la résine thermosable

II.2.3. Le rendement de la réaction :

R= (Masse expérimentale / Masse théorique)*100% :

$$R = (2,97 / 6,2) * 100\% = 48\%$$

II.3. Caractérisation de la résine urée-formaldéhyde

II.3.1. Méthode de caractérisation

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour caractériser la structure des matériaux et identifier la nature des produits cristallisés, ainsi pour que puisse d'identifier les matériaux inconnus. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les natures cristallines (monocristallines, polycristallines, amorphes) lorsqu'elle est appliquée à des milieux cristallins avec des arrangements périodiques ordonnés. La phase cristalline présente peut-être facilement identifiée par comparaison avec une base de données de plus de 69 500 composés répertoriés JCPDS. Il peut également déterminer plusieurs paramètres structuraux, tels que les paramètres de maille, les positions cristallines des atomes, la taille et l'orientation des cristallites qui composent le matériau, les défauts [7]

a) Le principe de DRX

Le principe de cette méthode de caractérisation est basé sur le rayonnement d'un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) et parallèle bombarde l'échantillon à analyser, par suite un faisceau diffracté va détecter par un détecteur ; lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. Les pics de diffraction ce sont les directions où les interactions constructives, peuvent être montrées par la loi de Bragg suivantes :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où:

λ : est la longueur d'onde utilisée.

θ : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg).

n : est l'ordre de la diffraction.

d : la distance inter réticulaire.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire $d(hkl)$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ [8]

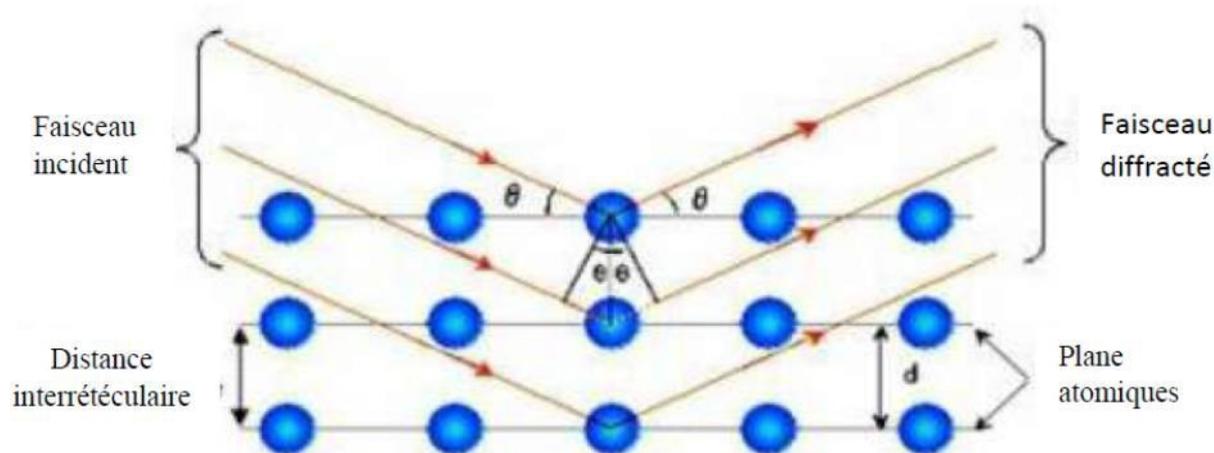


Figure II.7 : Schéma illustrant la loi de Bragg

b) Appareillage

Les analyses de DRX pour les matériaux synthétisés ont été effectuées sur un diffractomètre de type Rigaku (figure II.6) disponible au laboratoire de synthèse et catalyse université IBN KHALDOUN TIARET. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, avec une longueur d'onde moyenne de $1,5406 \text{ \AA}$, une tension de 40 kV et un ampérage de 40 mA, en balayage de 3° à 80° (2θ) avec un pas de mesure de 0,02 (2θ). L'enregistrement du spectre de diffraction nous permet de déterminer la morphologie de nos matériaux synthétisés.



Figure II.8 : Appareil de DRX

II.3.1.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive, qui donne des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé, comme la transmission et l'absorption de la lumière, et l'estimation du gap optique.

a) Principe

Le principe de cette méthode est basé sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental vers un l'état excite, tout ça, se fait en raison de l'excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV- visible et proche IR). On parle des transitions électroniques dans une molécule, dans la région de l'ultraviolet et du visible.

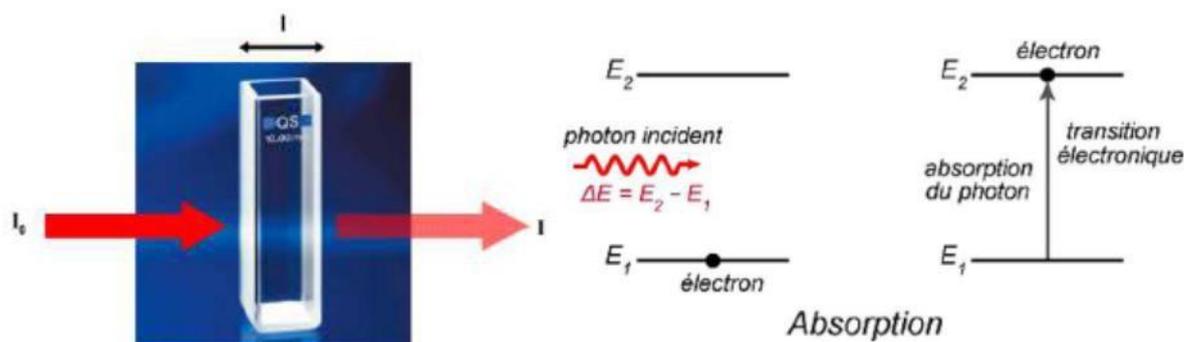


Figure II.9: Schéma d'une absorption [9]

b) Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle, d'une part, à sa concentration, et d'autre part, à la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution.

$$A = \epsilon l C \quad (\text{III})$$

A : L'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ .

C : La concentration de la solution (en mol/l).

ϵ : coefficient d'extinction molaire de la solution. C'est la capacité de cette solution à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : La longueur du trajet optique (en cm).

c) Appareillage

L'analyse UV-Visible effectuée au laboratoire de physique Sciences et technologies de l'université IBN KHALDOUN (Tiaret) sur la résine prépolymère dissoutes dans le l'éthanol dans un spectromètre de model Optevview (figure II.10). Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes est situé entre 200nm et 1000nm.



Figure II.10 : Spectromètre UV visible

II.3.1.3. Spectroscopie InfraRouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

a) Principe

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR [$2,5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$], les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

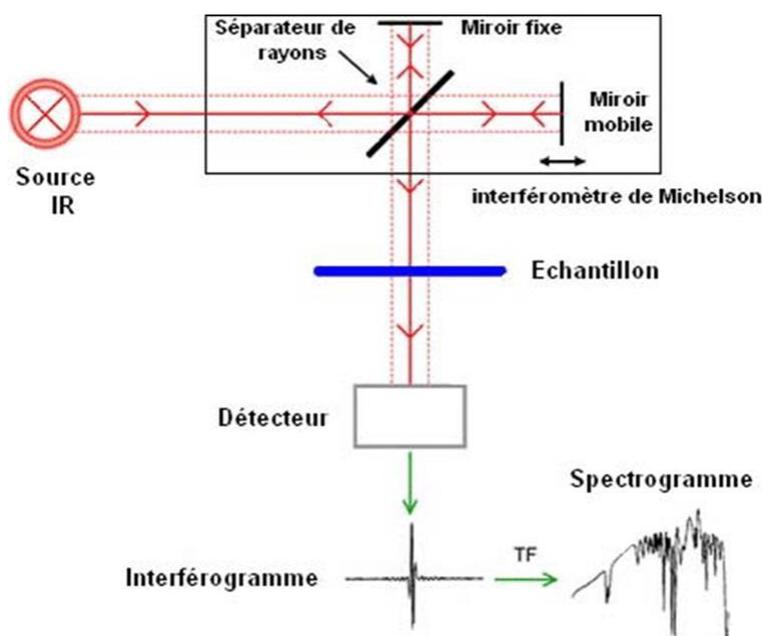


Figure II.11: Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge[10]

b) Appareillage

Les spectres des produits ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, (**figure II.12**) au laboratoire génie physique université de TIARET. Les échantillons sont réduits en poudre, mélangés avec le KBr (0.002 g de l'échantillon pour 0.2 g de KBr), et compressés sous forme de pastille. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .



Figure II.12 : Spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU,

II.3.2. Caractérisation du pré-polymère par spectrophotométrie UV-Visible :

Les spectres de l'urée et le pré-polymère de la résine synthétisée sont présentés dans la figure

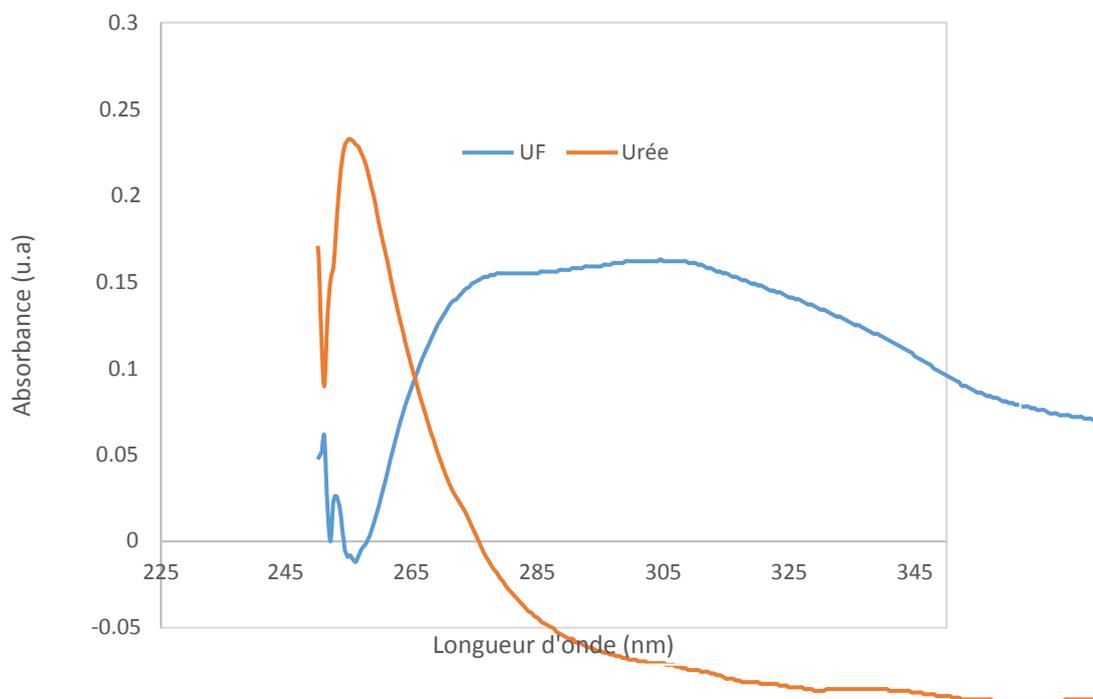


Figure II.13 : Spectre UV de l'urée et la résine UF.

Les deux spectres de l'urée et de la résine UF présentés dans la figure montrent une bande d'absorption à 230nm pour l'urée et l'autre bande large apparaisse à 270nm pour le pré-polymère qui correspondent à la transition $\pi-\pi^*$ du groupe carbonyle, ce qui indique que l'urée peut réagir complètement pendant la préparation de la résine.

II.3.3. Caractérisation de la résine durcie par spectroscopie IR :

Le spectre IR de la résine urée-formaldéhyde durcie est présenté dans la figure

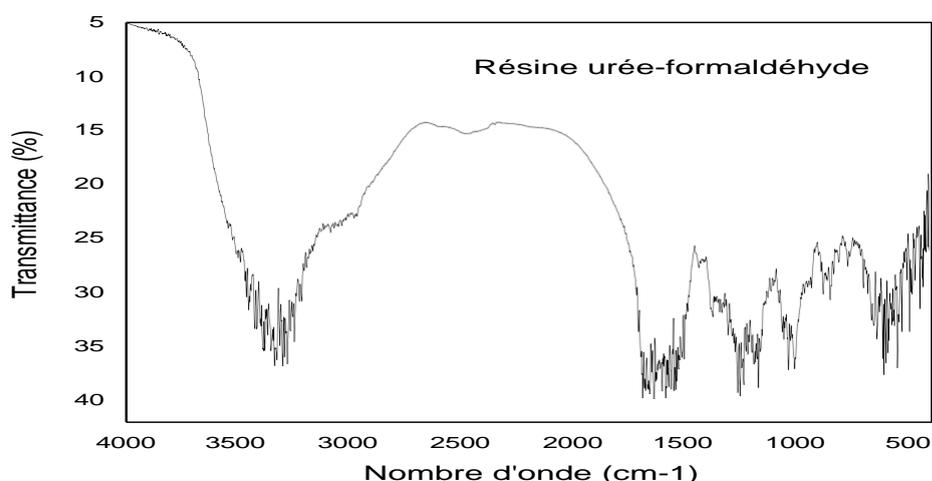


Figure II.14 : Spectromètre Infrarouge FTIR.

Le spectre IR de résine UF présenté sur la figure montre une bande large à 3000–3500 cm⁻¹ qui est attribuée à l'étirement N – H des amides secondaires. Les pics à 1602 cm⁻¹ et 1550 cm⁻¹ ont été attribués à l'étirement du groupe carbonyle (C=O) et à l'étirement C–N des amines secondaires, respectivement. Le pic à 1378 cm⁻¹ a été attribué à –CH₂OH, ce qui illustre la réaction typique entre l'urée et le formaldéhyde. Les autres pics observés de 1311 cm⁻¹ et 1035 cm⁻¹ ont été attribués respectivement à l'éther aliphatique C-O et au pont méthylène (–NCH₂N–). Le pic à 1238 cm⁻¹ a été attribué à l'étirement du C–N. Les résultats obtenus étaient similaires à ceux des autres spectres FTIR de résines UF durcies issus de la littérature [11-13]

II.A.2.1. Caractérisation de la résine UF durcie par DRX :

Le diffractogramme de la résine Urée-Formaldéhyde durcie est présenté dans la figure II.15

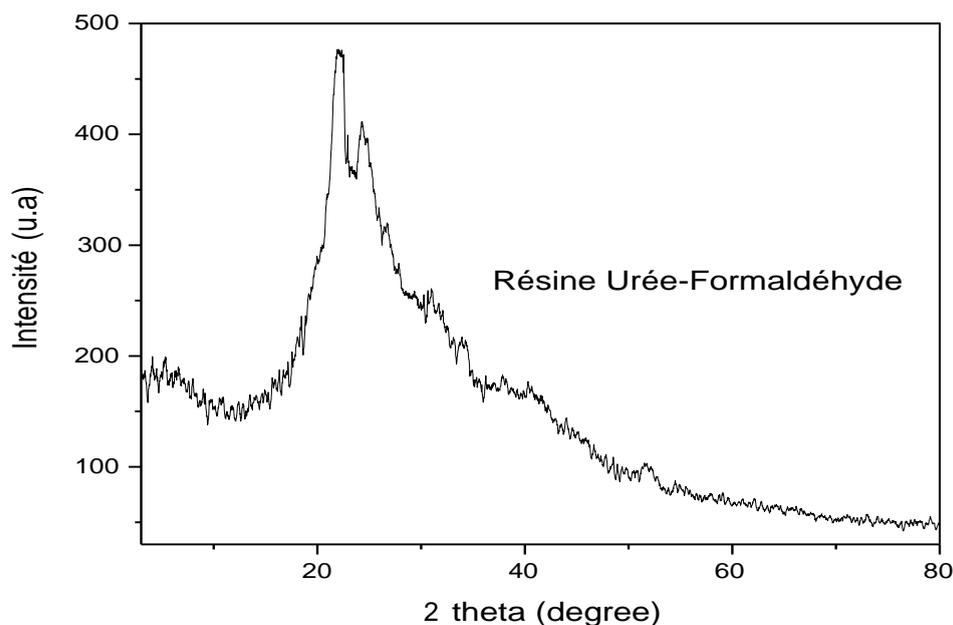


Figure II.15: Diffractogramme de la résine urée-formaldéhyde

Le diffractogramme de la résine UF (**Figure II.15**) est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées, ce qui montre que notre matériau a une structure amorphe.

II.4.Synthèse et caractérisation du nanocomposite UF/SnO₂

II.4.1. Préparation de l'oxyde d'étain

II.4.1.1 Mode opératoire

On synthétise le SnO₂ par la méthode sol-gel

- Dans un ballon de 100 ml on introduit une solution de 8.35 g de dichlorure d'étain hydraté (SnCl₂, 2H₂O) avec 100 ml de l'éthanol (C₂H₅OH).



- Puis on le met sous [agitation + chauffage sous vase clos (Hermétiquement fermé) à 80°C] pendant 2h.

Agitation + chauffage, 80°C (2h)

- Après le temps donné on obtient une solution (1) transparente vers le jaune.

Solution (1)

- On la met dans un bicher pour l'évaporées dans l'étuve à 60°C.

- Puis on aura une poudre blanche avec des traces jaune on l'ajoute 50 ml de l'éthanol (C_2H_5OH).

Poudre blanche +50ml (éthanol)

- On mit cette solution sous la même condition écrite ci-dessus.

Agitation + chauffage, 80°C (2h)

- Et après 2 heures on obtient une solution jaune claire.

Solution (2)

- On la mit dans l'étuve jusqu'à avoir une poudre jaune.

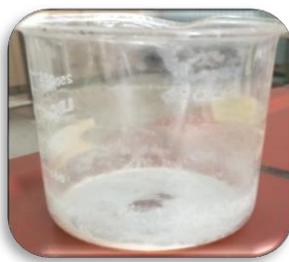
Poudre jaune

- Comme une dernière étape on laisse notre poudre sécher 48 h après on le calcine dans un four à 650°C, enfin obtient une poudre blanche

Poudre blanche de SnO_2



a)



b)



c)



d)

Figure III.16 : (a) SnO_2 avant calcination, (b) le four utilisé, (c) SnO_2 après calcination

II.4.1.2. Caractérisation du SnO_2 par DRX

L'identification des phases cristallines de la poudre de dioxyde d'étain calcinée à 650°C a été réalisée sur une plage de balayage de 3° jusqu'à 80°. Le diffractogramme de SnO_2 préparé est présenté dans la **figure II.17**

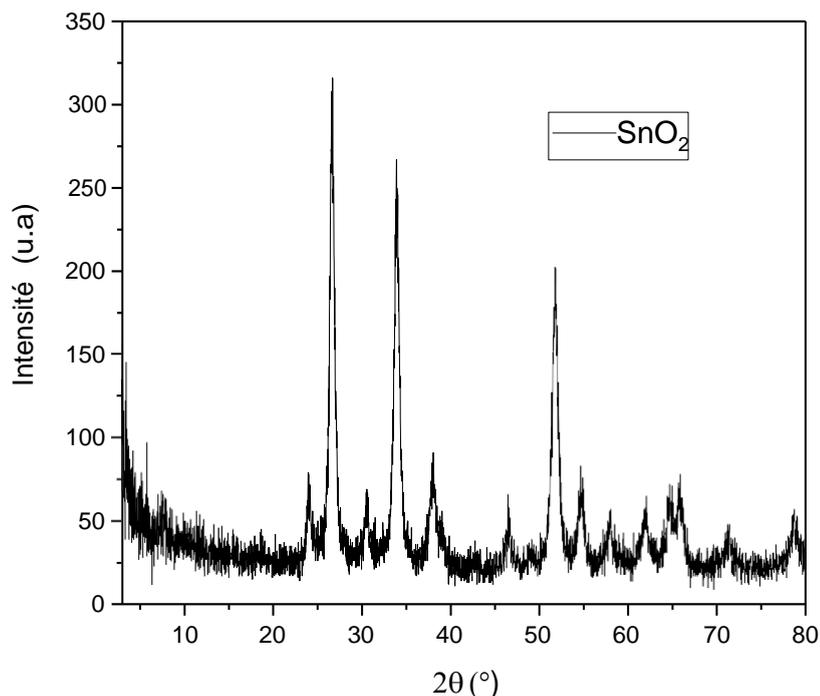


Figure II.17 : Le diffractogramme de SnO₂ préparé

les raies observées sur le diffractogramme présentés dans la (Figure III.10) qui correspondent aux plans (110) (101) (200) (211) (220) (310) (301) peuvent être attribuées au dioxyde d'étain tétragonal [JCPDS Powder Diffraction File Card 5-0467] avec une orientation préférentielle selon le plan .

II.4.2. Synthèse des nanocomposite UF/SnO₂

Les nanocomposites UF/SnO₂ sont préparés par polymérisation in-situ par condensation de l'urée et le formaldéhyde en présence des nanoparticules de SnO₂ avec différent taux de charge 3%, 5%, et 10%. après agitation du mélange réactionnel, on ajoute quelques gouttes de l'acide sulfurique concentré, le mélange se solidifier et on obtient un solide blanc qui ressemble à la résine UF.

II.4.3. Caractérisation des nanocomposites UF/SnO₂ par IR

Les spectres IR des nanocomposites UF/SnO₂ et de la résine UF sont présentés dans la figure suivant .

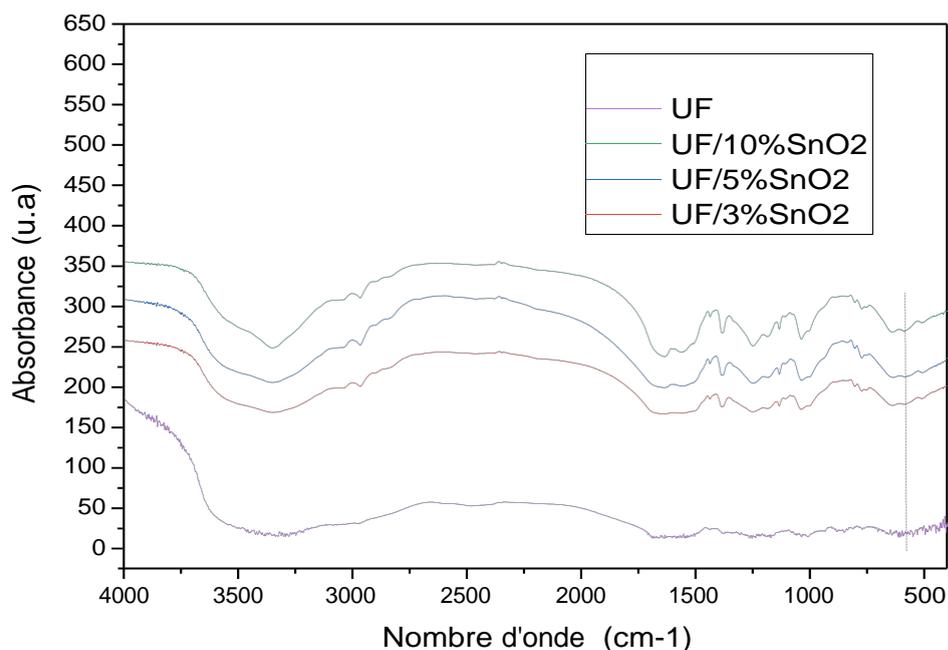


Figure II.18 : Spectre IR de la résine UF et les nanocomposites UF/SnO₂.

En comparant les spectres IR des nanocomposites et de la résine UF présentés dans la figure II.18, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption autour de 597 cm⁻¹ qui indique la présence du groupe fonctionnel pont d'oxyde de mode d'étirement symétrique O-Sn-O.[14] le pic à 1 137 cm⁻¹ étant dû au δ- (Sn-OH) vibrations d'étirement [15].

II.4.4. Caractérisation des nanocomposites UF/SnO₂ par DRX

Les diffractogrammes des nanocomposites UF/SnO₂ et de la résine UF sont présentés dans la figure suivant.

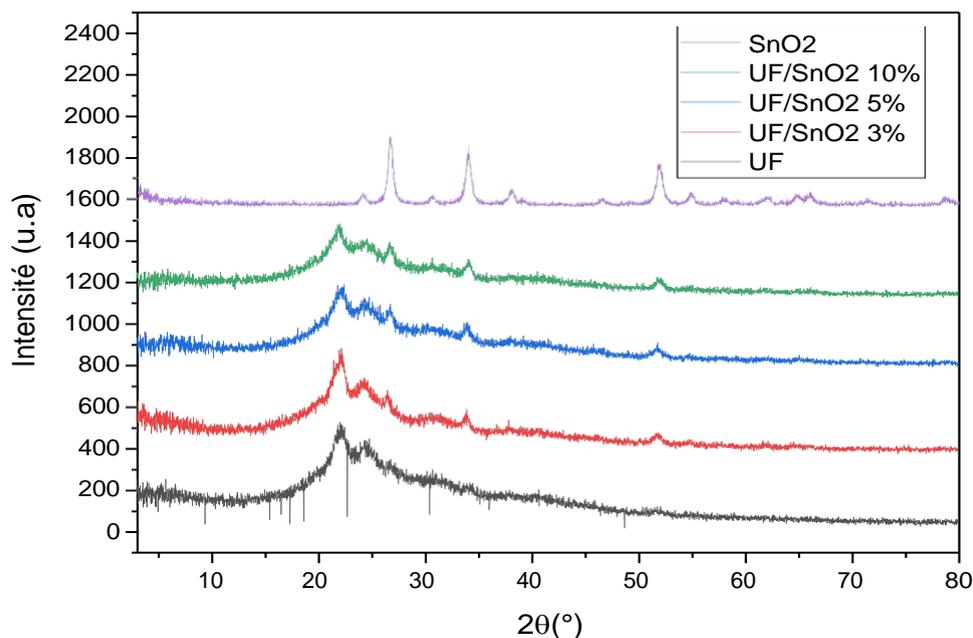


Figure II.19 : Diffractogrammes de SnO₂, des nanocomposites UF/SnO₂ et la résine UF

En comparant les diffractogrammes DRX des nanocomposites avec le diffractogramme de la résine UF on remarque l'apparition des pics caractéristiques de l'oxyde d'étain à 26,86°, 34,07° et 51,61°. Ce qui confirme l'incorporation de SnO₂ dans la matrice de la résine.

II.5. Conclusion

La résine UF et, les nano-composites UF/SnO₂ ont été synthétisés par polycondensation en présence d'acide sulfurique concentré avec un rendement égale à 48%. Les méthodes d'analyses (IR ; UV-Visible DRX) utilisées dans la caractérisation de ces matériaux nous a donné des résultats sur la structure du polymère synthétisé en accord avec celles obtenus dans la littérature. La caractérisation par la spectroscopie IR nous montre l'apparition des bandes caractéristiques de l'oxyde SnO₂ dans la structure des nanocomposites. La caractérisation par DRX nous a permis d'identifier la structure semi-cristalline des nanocomposites UF/SnO₂ auxquelles apparaissent clairement les pics caractéristiques de SnO₂ ce qui confirme l'incorporation de l'oxyde d'étain dans la matrice du polymère.

Références bibliographiques

- [1] Bobade, S. K.; Paluvai, N. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2016, 55 (17), 1863-1896. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1185624>.
- [2] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, CRC Press/Taylor & Francis, 17 juin 2008, 89^e éd., 2736 p. (ISBN 9781420066791, [présentation en ligne \[archive\]](#)), p. 9-50.
- [3] Scheuplein, R.J. Formaldehyde: the Food and Drug Administration's perspective. Dans : *Formaldehyde: analytical chemistry and toxicology*. V. Turoski (éd.). Adv. Chem. Ser., 210: 237-245. American Chemical Society, Washington, DC (1985).
- [4] Jozef Meessen, « Urea synthesis », *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, n° 12, décembre 2014, p. 2180–2189 (ISSN 0009-286X et 1522-2640, DOI 10.1002/cite.201400064, [lire en ligne \[archive\]](#), consulté le 25 janvier 2024).
- [5] William M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, CRC Press/Taylor & Francis, 14 juin 2012, 93^e éd., 2670 p. (ISBN 9781439880494), p. 5-68.
- [6] Fuller W.H. and Clark K.G. 1947. Microbiological studies on urea-formaldehyde preparations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 12:198–202.

- [7] J. Jacques Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, (2000).
- [8] Martijn Fransen, *Faster X-ray powder diffraction measurements*, (2002) P : 42-49.
- [9] Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173.
- [10] Bacsik, Z., Mink, J., & Keresztury, G. (2004). Spectroscopie FTIR de l' atmosphère. I. Principes et méthodes. *Revue de spectroscopie appliquée* , 39 (3), 295-363.
- [11] Bellamy, L.J., 1975: *The infra-red spectra of complex molecules*. Springer 3rd edition Pp 233-238.
- [12] Myers, G.E., 1981: Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared. *Journal of Applied Polymer Science* 26(3): 747-767.
- [13] Zorba, T., Papadopoulou, E., Hatjiissaak, A., Paraskevopoulos, K.M., Chrissafis, K., 2008: Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92(1): 29-33.
- [14] S. Ansari, H. Fouad, H.-S. Shin, Z. Ansari, Electrochemical enzyme-less urea sensor based on nano-tin oxide synthesized by hydrothermal technique, *Chem.-Biol. Interact.* 242 (2015) 45.
- [15] Pusawale, S.N.; Deshmukh, P.R.; Lokhande, C.D. Chemical synthesis and characterization of hydrous tin oxide (SnO₂: H₂O) thin films. *Bull. Mater. Sci.* 2011, 34, 1179–1183.

Chapitre III :

Etude de la cinétique de l'élimination des colorants

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'élimination de deux colorants, un cationique le violet gentiane (VG) et l'autre anionique le rouge congo (R.C)) à partir des solutions aqueuses par la résines UF et le nanocomposite UF/SnO₂.

III. 1 Introduction

Des chercheurs ont démontré qu'un polymère synthétique peut éliminer certains colorants de l'eau, et que ce polymère peut être récupéré et réutilisé. Ces résultats offrent une nouvelle méthode potentielle pour nettoyer les eaux usées après leur utilisation par les textiles, les cosmétiques ou d'autres industries. [1]

Le chitosane un biopolymère dont sa structure des groupes (OH) et (NH₂) font l'objet de nombreuses études [2], en raison de leurs grandes capacités à complexer et à fixer des colorants synthétiques largement utilisés dans les industries textiles.

D'autres recherches récents ont été effectuées sur l'application des polymères tels que la polyaniline, et le polypyrrole, pour l'élimination des colorants en particulier le rouge congo. [3]

Medjahed et coll [4] ont utilisé des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par le bromodécane pour la rétention du colorant textile.

La résine UF possède dans sa structure des hétéroatomes (N, O) capable de fixer les polluants organiques. Dans notre travail on tester la capacité de la résine UF dans l'élimination des colorants, et la comparer avec la capacité de la résine modifiée avec un photocatalyseur le SnO₂.

Les réactions photocatalytiques se produisent sur la surface d'un catalyseur semi-conducteur, quand ce dernier, est illuminé par un rayonnement lumineux d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique une transition électronique de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h⁺) et un site de réduction d'électron (e⁻) sont ainsi générées dans la bande de valence.

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) [5]. Le mécanisme de dégradation des polluants organiques est présenté dans la **figure III.1**.



Figure III.1 : Mécanisme de photodégradation d'un colorant par SnO₂

III.2. Etude de l'élimination de violet gentiane

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution du colorant avec le matériau test, ce dernier est finement divisé afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide [6]. Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités 250tr/min.

III.2.1. Matériels utilisés

- Spectrophotomètre UV/Vis du type (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux
- Agitateur magnétique
- Centrifugeuse

III.2.2.. Etalonnage des solutions :

Le spectre d'absorption UV-Visible du VG présente un maximum pour une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 580\text{nm}$ (**Figure IV.2**). La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde. Puis la mesure de l'absorbance, à λ_{max} , d'un échantillon à l'équilibre, permet de déterminer les concentrations de VG dans la solution.

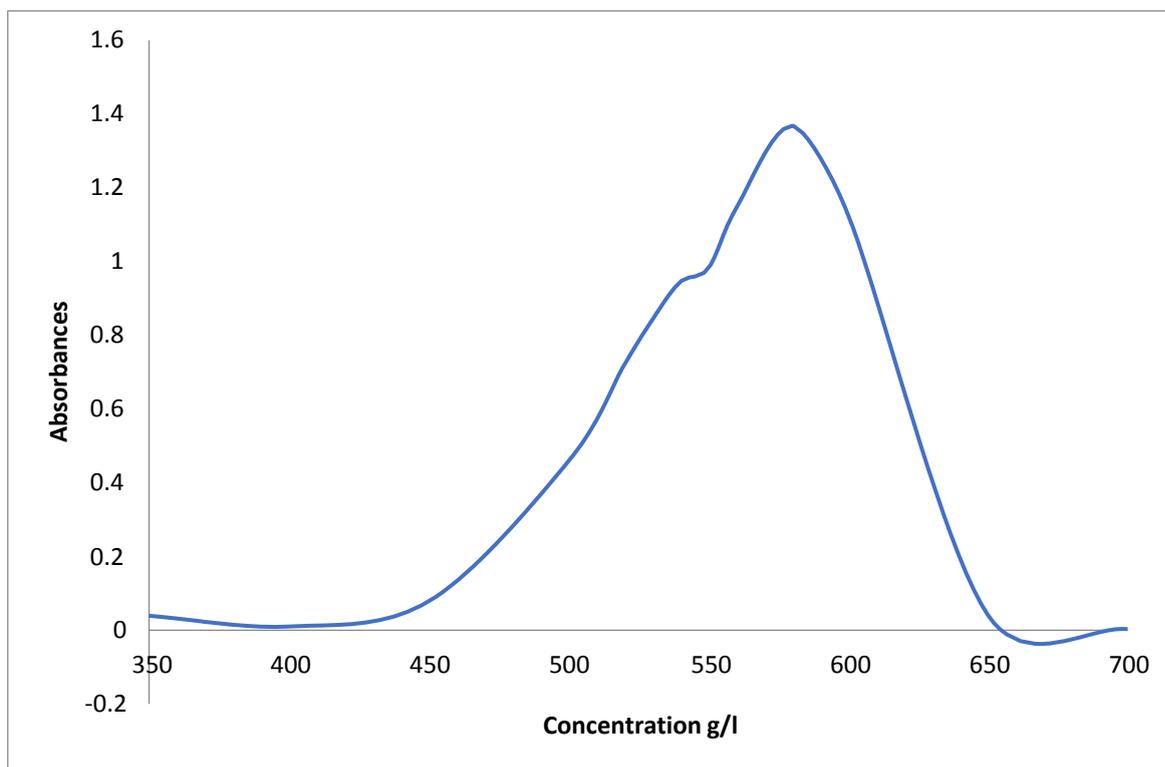


Figure III.2 : Spectre UV-Visible de VG

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon l C$$

Pour tracer la courbe d'étalonnage de VG, on a préparé une solution mère de concentration 1g/L, puis on a fait les dilutions suivantes : 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8mg/L. la courbe d'étalonnage de VG est représenté dans la (**Figure III.3**).

Concentration (g/l)	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008
Absorbance	0,193	0,352	0,738	1,084	1,367

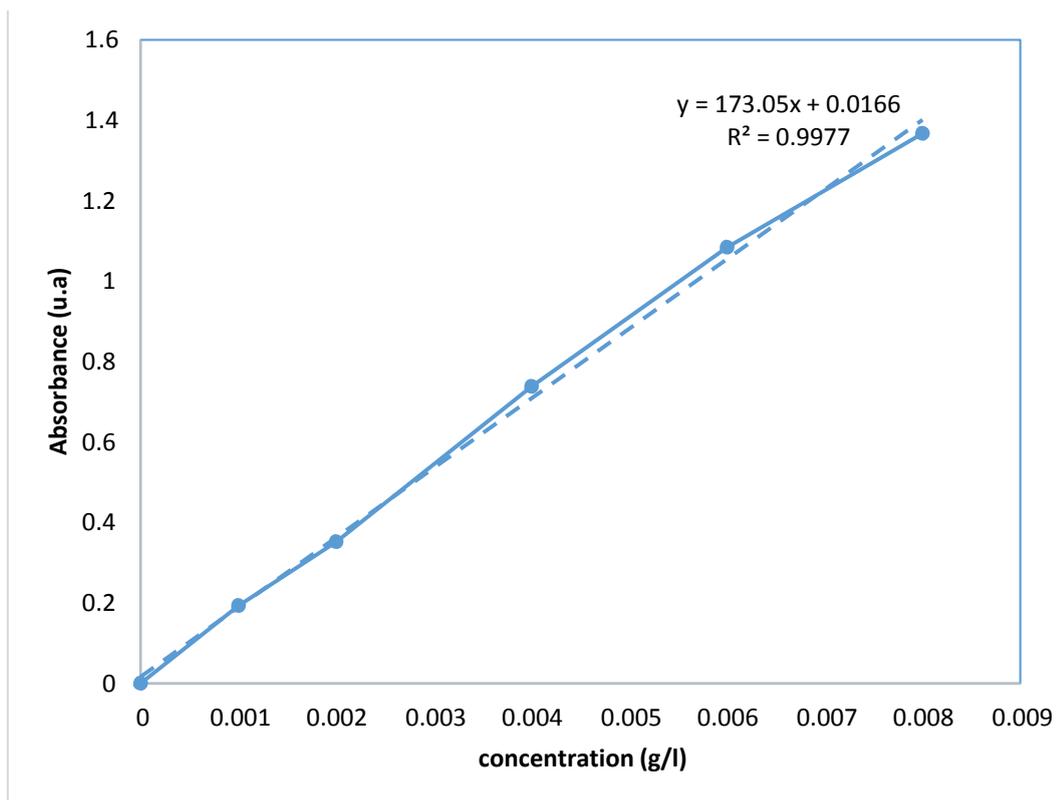


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de VG

Les concentrations inconnues des solutions de VG après fixation sont déterminées à partir de la relation suivante tirée du graphe de la **figure III.3** :

$$A=0,173C \quad : C \text{ (mg/l)}$$

III.2.3. Cinétique d'élimination de VG

III.2.3.1. Cinétique d'élimination de VG par la résine UF

Le taux d'adsorption du VG est déterminé par addition d'une quantité de 0,1g de la résine UF dans un erlen contenant 100ml d'une solution de VG 4mg /l sous agitation (250tr/min), à pH 5,5, et à la température du laboratoire.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre du type (SHIMADZU 1650 PC. Les temps de contact varient de 5 à 120 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.1 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure III.6

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la résine UF.

C: VG(mg/l)	4								
Masse d'adsorbant (g)	0,1								
Volume de la solution (ml)	100								
Temps de contact (mn)	-60	0	5	1	20	30	40	60	80
A		0.47	0.3	0.	0.	0.	0.24	0.26	0.24
		1	72	312	299	278	9	8	4
C éq	4	2.72	2.1	1.	1.	1.	1.43	1.54	1.41
			5	80	72	66			
X/m(mg/g)	0	12.	18.	2	22	23	25.7	24.	25.9
		8	5	2	.8	.4		6	
% d'éliminations	0	32	46.	5	57	59	64.2	61.	64.7
			25	5		.5	5	5	5

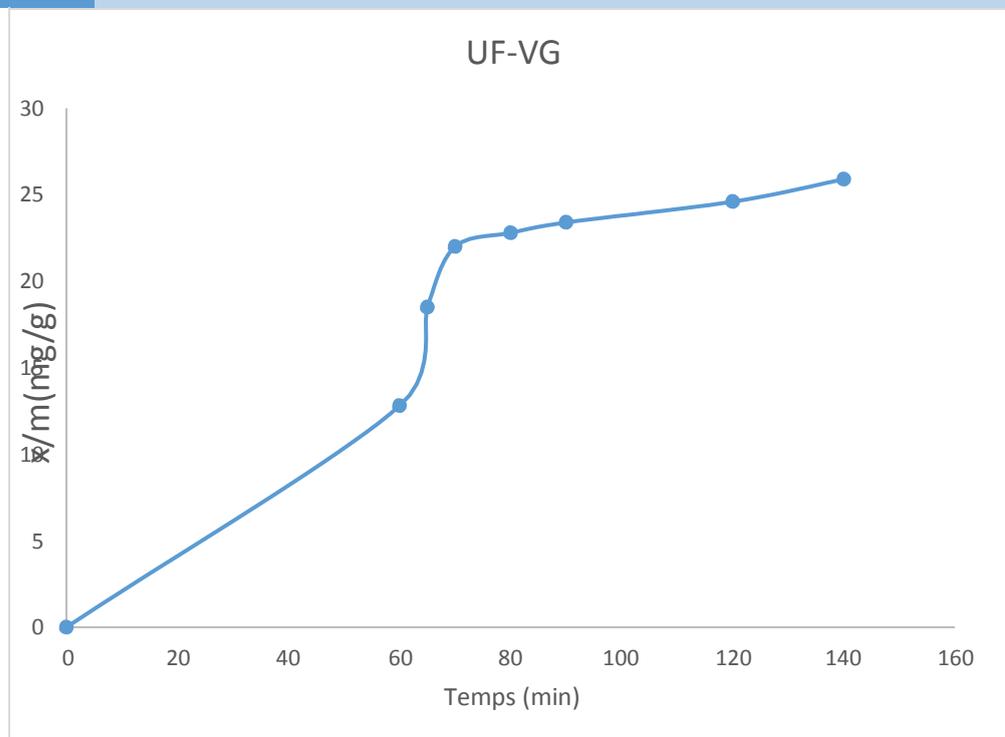


Figure III.4. Cinétique d'élimination de VG par la résine UF

La courbe cinétique de la fixation du VG par la résine UF, montre une augmentation rapide dans les 60 premières minutes, puis s'atténue. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 90 minutes, avec un taux de fixation de 64%.

III.2.3.2. Cinétique de fixation de VG par le nanocomposite UF/SnO₂

L'élimination de VG avec la PTPMB a été effectuée à une température ambiante et un pH de 5.5, avec une masse de 10mg de polymère. La solution (colorant + matériau test) est mis dans l'obscurité pendant une heure puis exposé à une lumière visible (lampe LED 12W), afin d'évaluer la capacité photocatalytique du SnO₂.

Le tableau III.2 résume les différents résultats obtenus, et la courbe cinétique représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur la figure III.5

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le UF/SnO₂

C: VG (mg/l)	4									
Masse d'adsorbant (g)	0,1									
Volume de la solution (ml)	100									
Temps de contact (mn)	-60	0	5	10	20	30	40	60	80	90
A		0.158	0.141	0.139	0.129	0.120	0.119	0.109	0.099	0.095
Céq	4	0.913	0.815	0.803	0.74	0.693	0.687	0.630	0.572	0.549
X/m(mg/g)	0	30.8	31.85	31.97	32.6	33.07	33.13	33.7	34.28	34.51
% d'éliminations	0	77	79.62	79.92	81.5	82.6	82.8	84.25	85.7	86.27

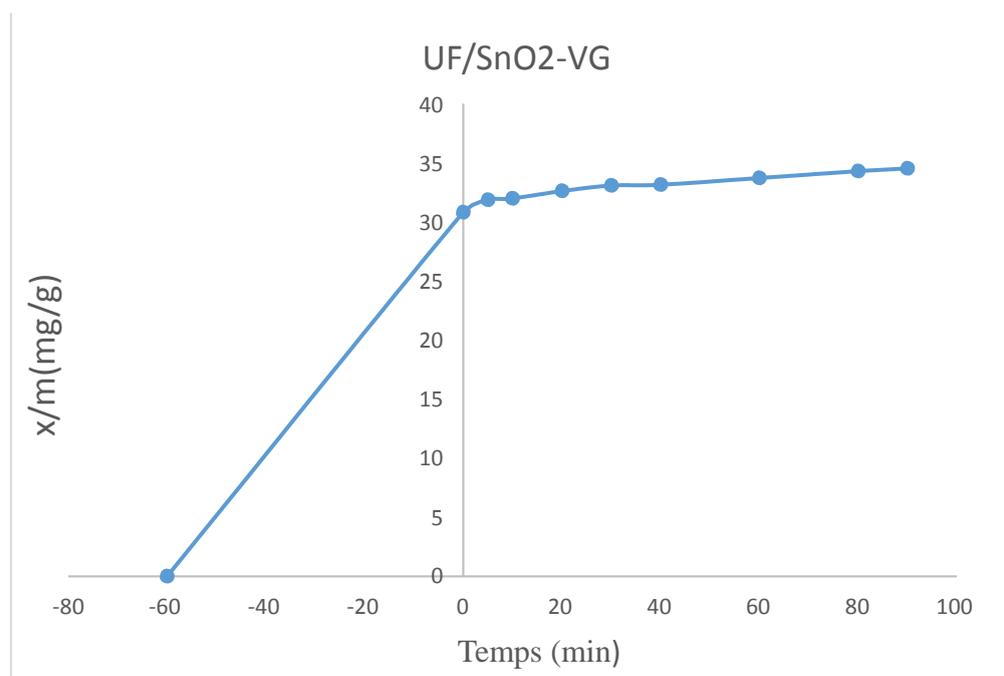


Figure III.5. Cinétique de fixation de VG par l'UF/SnO₂

La courbe cinétique de la fixation du VG par le nanocomposite UF/SnO₂ montre une augmentation rapide dans les 60 premières minutes avec un taux d'élimination de 77%, puis s'atténue avant d'atteindre un plateau. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 90 minutes, avec un taux d'élimination de 86,26%.

77% du colorant est éliminé dans l'obscurité, et seulement 9% est éliminé dans la lumière visible, on peut dire que la nanocomposite UF/SnO₂ joue le rôle d'un adsorbant plus qu'un catalyseur.

III.3 Etude de l'élimination de rouge congo

III.3.1. Etalonnage des solutions :

Le spectre d'absorption UV-Visible du (RC) présente un maximum pour une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 497\text{nm}$ (Figure III.6). Pour tracer la courbe d'étalonnage de RC, nous avons préparé une solution mère de concentration 2mg/L, puis on a fait des dilutions suivantes :

Concentration (g/l)	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008
Absorbance	0.165	0.220	0.380	0.506	0.635

La courbe d'étalonnage de RC est représentée dans la (Figure III.6).

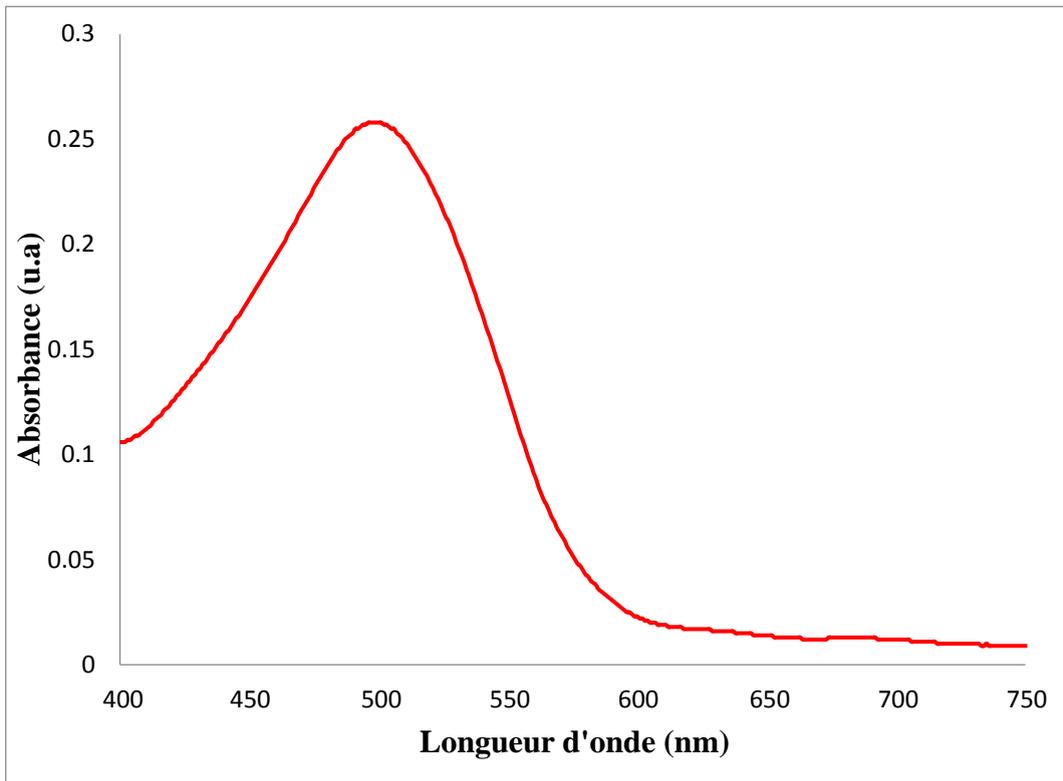


Figure III.6 : Spectre UV-Visible de Rouge Congo

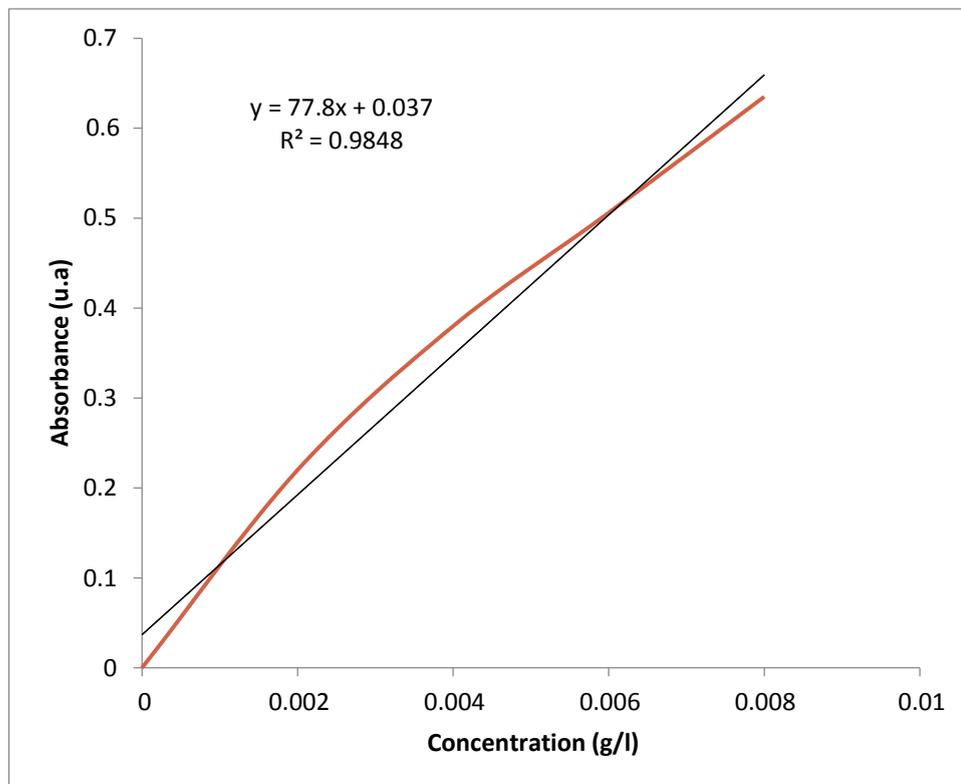


Figure III.7 : Courbe de calibration de RC dans l'eau

Les concentrations inconnues des solutions de RC après fixation sont déterminées à partir de la relation suivante tirée du graphe de la **figure IV.3** :

$$A=0,077C$$

III.3.2. Cinétique d'élimination de RC

III.3.2.1. Cinétique d'élimination de RC par la résine UF

L'élimination de RC par la résine a été effectuée à partir d'une solution de concentration 10 mg/l, à pH 6,5 et, température ambiante sous agitation (250tr/min). La masse du polymère est fixée à 100mg.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre.

Les temps de contact varient de 5 à 90 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.3 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure IV.8

Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par la résine UF.

C: RC (mg/l)	10										
Masse d'adsorbant (g)	0,1										
Volume de la solution (ml)	100										
Temps de contact (mn)	-60	0	5	10	15	20	30	40	60	80	90
A		0.281	0.170	0.154	0.149	0.143	0.132	0.126	0.126	0.119	0.115
Ceq	10.	3.64	2.20	2	1.93	1.85	1.714	1.63	1.63	1.54	1.49
X/m(mg/g)	0	63.6	78	80	80.7	81.5	82.86	83.7	83.7	84.6	85.1
% d'éliminations	0	63.6	78	80	80.7	81.5	82.8	83.7	83.7	84.6	85.1

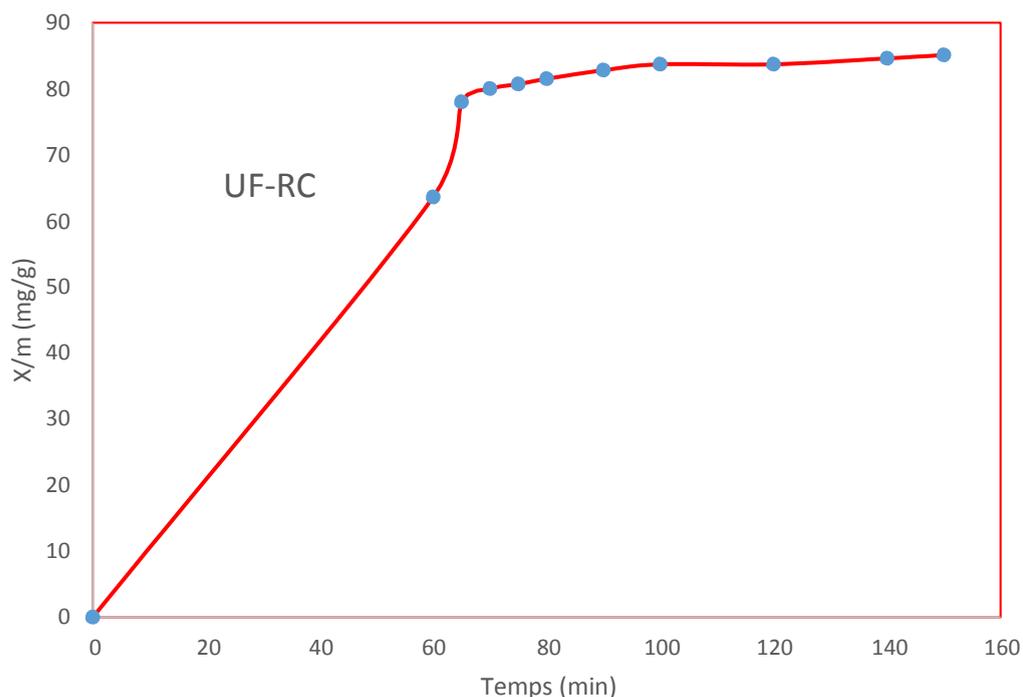


Figure III.8 : Cinétique de fixation du RC par la résine UF

La courbe cinétique présentée sur la figure III.8 montre une augmentation durant les 65 minutes avec un taux d'adsorption de 63% et une capacité maximale de fixation de 83%.

III.3.2.2. Cinétique d'élimination de RC par l'UF/SnO₂

Le taux d'adsorption de RC par UF/SnO₂ est déterminé comme précédemment : 10mg de UF/SnO₂ est dispersé dans 50ml d'une solution de RC 10mg/l sous agitation (250tr/min) à pH 6,5 à la température du laboratoire. La solution (colorant + UF/SnO₂) est agitée dans l'obscurité pendant une heure puis exposé à une lumière visible (lampe LED 12W).

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration à l'équilibre est mesurée à des absorbances UV-Visible. Les temps de contact varient de 5 à 90 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.4 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure III.9

Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par UF/SnO₂.

C: RC (mg/l)	10									
Masse d'adsorbant (g)	0,1									
Volume de la solution (ml)	100									
Temps de contact (mn)	-60	0	5	10	15	30	40	60	80	90
A		0.234	0.131	0.127	0.125	0.123	0.119	0.117	0.108	0.104
Céq	10	3.03	1.70	1.64	1.62	1.59	1.54	1.51	1.40	1.35
X/m(mg/g)	0	69.6	83	83.6	83.8	84.1	84.6	84.9	86	86.5
% d'éliminations	0	69.6	83	83.6	83.8	84.1	84.6	84.9	86	86.5

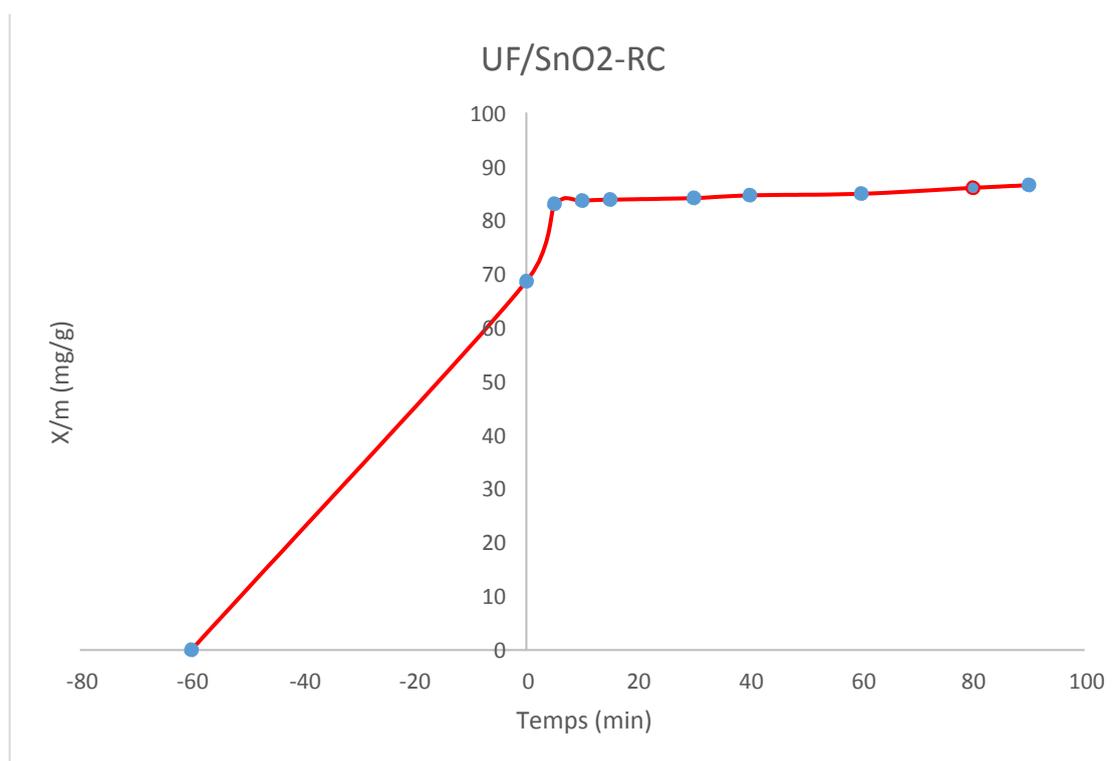


Figure III.9 : Cinétique de fixation du RC par UF/SnO₂

A partir de la courbe cinétique de d'élimination du RC par UF/SnO₂, on peut dire que 69,6% du colorant a été éliminé par adsorption dans l'obscurité et seulement 17% est éliminé dans la lumière, le nanocomposite joue un rôle plus d'un adsorbant, que d'un catalyseur.

III.4. Conclusion

L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les deux matériaux synthétisés UF et UF/SnO₂ présentent une bonne affinité aux deux colorants, 64,57% du VG est éliminé par la résine, et 86,27% éliminé par le UF/SnO₂.

le colorant anionique rouge congo présente un taux d'élimination de 85,1% par la résine, et 86,5% par le nanocomposite UF/SnO₂

L'expérience a montré le nanocomposite UF/SnO₂ a les meilleurs taux d'élimination pour les deux colorants par rapport la résine UF.

Nous constatons qu'une grande quantité des deux colorants a été éliminé par l'absorption.. Nous remarquons aussi, que dans cette expérience, le nanocomposite UF/SnO₂ joue un rôle beaucoup plus d'un absorbant que d'un catalyseur dans cette réaction d'élimination. Mais dans l'ensemble, le rendement d'élimination des deux colorants par la résine UF et le nanocomposite UF/SnO₂ est très satisfaisant.

Références bibliographiques

- [1] Meghan Davis Lord, Graham Neve, Mike Keating, and Januka Budhathoki-Uprety Polycarbodiimide for Textile Dye Removal from Contaminated Water *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 6192–6201.
- [2] H. Chafai, M. Laabd, S. Elbariji, M. Bazzaoui & A. Albourine Study of Congo Red Adsorption on the Polyaniline and Polypyrrole *Journal of Dispersion Science and Technology*
- [3] Rocher V, Siaugue J.M, Cabuil V, Bee A. *Water Research.*42, 1290-1298, 2008.
- [4] Medjahed.K, Tennouga L. Mansri A., Chetouani A., B. Hammouti &J. Desbrières Interaction between poly(4-vinylpyridinegraft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study.(2012).
- [5] Mr. HAFIR Fawzi Mr. LATBI Lyes« DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR VOIE PHOTOCATALITIQUE EN MILIEU AQU EUX (2013).
- [6] R. ANSARI * and F. RAOFIE Removal of Lead Ion from Aqueous Solutions UsingSawdust Coated by Polyaniline *E-Journal of Chemistry* Vol. 3, No.10, pp 49-59, January 2006.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de tester les propriétés adsorbantes de la résine urée-formaldéhyde (UF) et la résine modifiée par SnO₂ (nanocomposite (UF/SnO₂)) pour l'élimination des colorants en particulier le violet gentiane et le rouge congo à partir des solutions aqueuse.

La résine UF est synthétisée sous forme de prépolymère soluble en milieu basique et, sous forme durcie en milieu acide. Les nano composites UF/SnO₂ sont préparés par polymérisation in situ par polycondensation de l'urée et le formaldéhyde en présence du SnO₂ avec différent taux de charge (13%,5%,10%).

Les méthodes d'analyse (UV, IR, et DRX) utilisés dans la caractérisation de la résine UF nous à donner des résultats en accord avec les structures proposées dans la littérature.

La DRX nous montre que la résine synthétisée présente une structure amorphe et les nanocomposites ont une structure semi-cristaline, avec l'apparition des pics caractéristiques du SnO₂.

L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les deux matériaux synthétisés UF et UF/SnO₂ présentent une bonne affinité aux deux colorants, 64,57% du VG est éliminé par la résine, et 86,27% éliminé par le UF/SnO₂. Le colorant anionique rouge congo présente un taux d'élimination de 85,1% par la résine, et 86,5% par le nanocomposite UF/SnO₂. L'expérience a montré le nanocomposite UF/SnO₂ a les meilleurs taux d'élimination pour les deux colorants par rapport la résine UF.