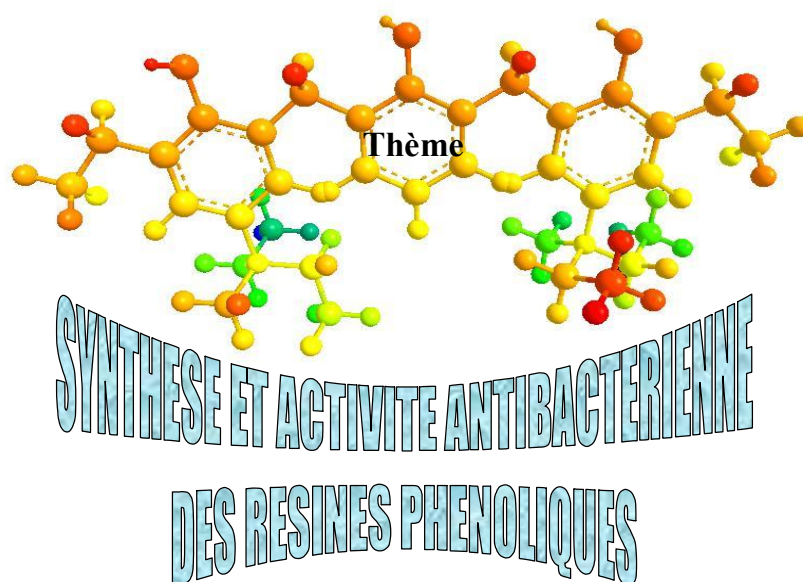


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES


MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de
MAGISTER

En Chimie des matériaux pour l'environnement

Par :
Safia MILOUDI



Sous la direction du docteur :

Messaoud CHAIB : maître de conférences université Ibn Khaldoun Tiaret

Soutenue à Tiaret, le

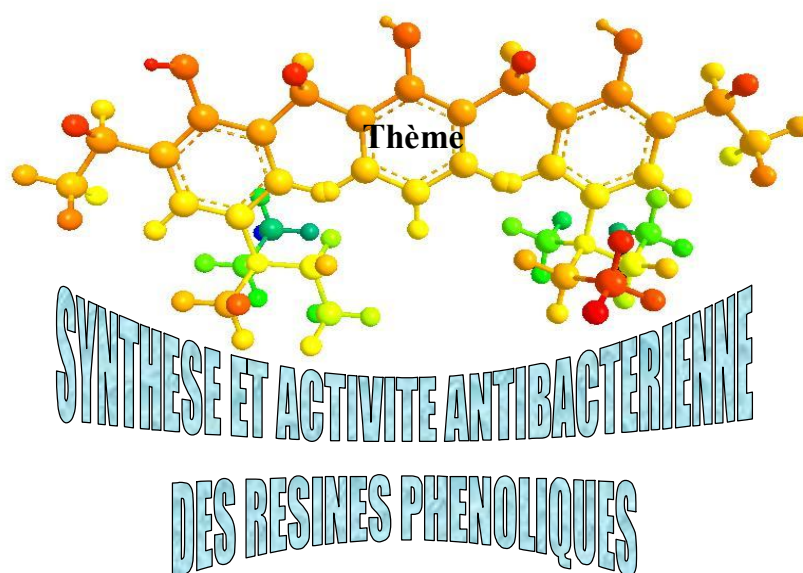
2004 devant le jury composé de :

BEKKI Abdelkader	Président	Maître de conférences Université d'Oran
MEGHABAR Rachid	Examineur	Maître de conférences Université d'Oran
NIAR Abdellatif	Examineur	Maître de conférences Université de Tiaret
HADJ SAID Aissa	Examineur	Chargé de cours Université de Tiaret
TURKI Djamel	Examineur	Chargé de cours Université de Tiaret
CHAIB Messaoud	Rapporteur	Maître de conférences Université de Tiaret

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

**MEMOIRE**
Présenté pour l'obtention du diplôme de
MAGISTER

En Chimie des matériaux pour l'environnement



Par :
Safia MILOUDI

Résumé

Ce présent travail est basé sur l'utilisation des résines phénoliques et leurs dérivées une haute activité antibactérienne entant que support solide destinée à la purification des eaux contaminées.

Ceci nous a ramené, d'une part à synthétiser les résines phénoliques par les réactions suivantes :

- Réaction phénol formol au milieu basique.
- Réaction phénol formol au milieu acide.
- Réaction du dérivé du phénol formol au milieu acide.
- Réaction de quaternisation de la résine aminée.

D'autre part, nous avons étudiés l'activité antibactérienne des résines par la méthode de filtration sur membrane.

Les caractéristiques des résines préparées ont montrés une activité antibactérienne variable, d'où la résine quaternisé semble pouvoir une activité antibactérienne relativement meilleur que les autres.

Mots clés :

Synthèse - Polymères phénoliques - activité antibactérienne- coliformes fécaux.

Abstract :

This present work is based on the use of the phenolic resins and their derivative and a high antibacterial activity, this solid support intended for the purification of contaminated water.

This brought back for us, on the first hand to synthesize the phenolic resins by the following reactions:

- Reaction phenol formol in the basic medium.
- Reaction phenol formol in the acid medium.
- Reaction of derived from the phenol formol in the acid medium.
- Reaction of quaternisation of the amino resin.

In addition, we studied the antibactérienne activity resins by the method of filtration on membrane.

The characteristics of the prepared resins showed a variable antibacterial activity, from where the resin quaternized seems to be able a antibacterial activity relatively better than the others.

Keys words:

Synthesize- phenolic resins- antibacterial activity-coliforms.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à les deux très chers que j'ai au monde (papa et maman) que je dois toute une vie pleine de joie et de tendresse ; à papa, mon guide et mon précieux conseiller, à ma mère mon ange gardienne, que même 26 lettres ne puissent me fournir les mots exactes qui exprime ma gratitude envers eux.

*A la mémoire de mes chères grands parents « ba-Hadj ; boua Aïssa et dada Taousse »
A ma grand mère : Merieme*

A mes chères frères : Yassine et Taha Hocine.

*A mes chères sœurs : Fatima Zohra et son marie Miloud, Dr.Soraya, Schahrazed
et son mari Ali, Assia, Sarah et la petite Asmaa.*

A mes petits neveux Oussama, Yassine et Zakaria.

*A toutes mes tentes et oncles : Miloud, Ahmed, Mohamed, Mokhtar , Ali, Boubakeur,
Abdelrahmane, Ismail et Malika*

A toute la famille Miloudi et Guettaf

A mes cousins et cousines, tous particulièrement Nadia

A mes amies : Zoulikha, Sabeha, Toumia et Turkia.

REMERCIEMENTS

En première lieu je tiens à rendre gloire à « Dieu » qui ma donné la foie et le courage. Ce travail à été réaliser à l'université « Ibn Khaldoun » de Tiaret au laboratoire de chimie pour l'environnement.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au personnel, tout corps confondu, pour leur aide bienveillance et leur conseils qui m'on toujours prodigués.

J'exprime ma respectueuse gratitude à mon directeur de thèse Dr M. CHAIB maître de conférences à l'université de Tiaret pour son esprit scientifique, sa compréhension, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de présentation de travail.

Je tiens à remercier vivement Mr Dr BEKKI Abdelkader Maître de conférences à l'Université d'Oran pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Mr MEGHABAR Rachid ; Mr NIAR Abdellatif; Mr HADJ SAID Aissa; Mr TURKI Djamel, maîtres de conférences pour avoir accepter de faire partie de ce jury.

Je fais un agréable devoir de remercier toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail, cité de leurs suggestions, de leurs avis et de leurs aides, j'espère qu'ils retraceront, dans ce mémoire les effets de leurs conseils notamment :

Je tiens à remercier tout ceux que de prêt ou de loin m'ont témoigné aide, disponibilité et d'encouragement.

Je suis redevable devant l'unité EPET qui ma beaucoup aidé à réaliser mes analyses microbiologiques et particulièrement Mr TAYEB et B.Souade. Ainsi que tout le personnel de la bibliothèque qui nous ont aidés des wilaya de Tiaret (bibliothèque centrale et l'ITMA) et Oran (bibliothèque de recherche) je remercie et rendre hommage à l'ensemble des enseignants : Mr Ait Hammou ; Mme Kasmi ; Mme Mekakia ; Melle Houria ; Safer et Kadraoui.

Sans oublier le membre de notre labo et du tronc commun et particulièrement l'informaticienne G.Mokhtaria et M.Mimouna.

Introduction Générale

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie de matériaux organiques de synthèse qui ont tout le temps défini le niveau de développement de notre civilisation. leurs propriétés particulières de modifications de surface rendent ces produits indispensables dans de nombreuses applications, telles que la santé, l'hygiène, la chirurgie(implants) , la peinture, le bâtiment, l'agriculture et la protection de l'environnement contre la pollution face à la multiplication des pollutions qui dégradent leur qualité, les eaux potables et résiduaires sont traitées chimiquement afin de les débarrasser des microorganismes pathogènes (coliformes , coliformes fécaux : E coli , S. aureus ...) et de leur donner une qualité physico-chimique acceptable . L'utilisation des polymères et des résines phénoliques pour le traitement des effluent industriels en général et qui ont une activité antibactérienne en particulier font l'objet d'un bon nombre de recherches¹. Ciampa et ces collègues ont intensivement étudiées l'activité biologique de beaucoup de résines en incorporant l'acide salicylique autant que leurs composants².

On a synthétisé une résine phénolique qui a des caractéristiques souhaitables telles qu'une supérieure force mécanique, résistance thermique et stabilité dimensionnelle, bonne propriété électrique, basse inflammabilité et génération de fumées. Quoique beaucoup d'autres matériaux soient supérieurs à la résine phénolique dans quelques propriétés, la résine phénolique fournit une exécution globale bien équilibrée à un coût relativement bas³.

Des taux de réticulation élevés sont recherchés pour conférer une grande rigidité et une bonne stabilité dimensionnelle (dans des conditions de température élevée et de contrainte) à des polymères tels que les résines phénol-formaldehyde la réticulation est caractérisée par la formation d'un gel durant la polymérisation à l'instant où cela se produit .on observe la formation nette d'une fraction insoluble de polymère appelée gel.

¹ P.L Nayaka and S.Lanka Laboratory of polymer and fiber departement of chemistry Ravenshaw College.

² Saxeno, C.P ; Mishra, S. h ; Khadikar, p.v.curr.sci.1978 48, 20.

³ The polymeric materials Encyclopédia 1996 CRC PRESS.

L'intérêt de la présente étude est de retenir certaines bactéries pathogènes par la préparation d'une résine phénolique qui est neutre puis notre objectif principale est d'élaborer une résine cationique par ajout (greffage) d'ammonium quaternaire⁴ en outre certaines bactéries pathogènes possèdent un potentiel zeta négatif. Cette étude conjuguée aux résultats d'autres études permettant d'épurer les eaux. Ce mémoire se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre : vu que notre but principale c'est l'épuration de l'eau on a consacré ce chapitre à l'eau et l'environnement, qualité de l'eau et enfin épuration de cette eau.

Le deuxième chapitre : nous donne une généralité sur la réaction de polymérisation des résines phénoliques, leurs mécanismes réactionnels, caractéristiques physico-chimiques et les techniques d'analyses spectrales (IR, RMN ¹H , RMN ¹³C viscosimétrie ainsi que la chromatographie,...).

Le troisième chapitre : étude biologique des bactéries pathogènes tels (E coli ; S.aureus ; Selmonella...) ainsi que la structure chimique de la parois de ces bactéries pathogènes et enfin leurs milieu de culture.

Le quatrième chapitre : décrit le phénomène de la rétention chimique entre polymère-bactéries (microorganismes), on parle en particulier de l'adhésion polymère parois de la bactérie.

Le cinquième chapitre : les techniques expérimentales pour la réalisation pratique de ce travail qui consiste en premier temps de synthétiser des polymères de qualité, dans un second temps on a opté pour la modification des polymères en questions et cela dans le but de créer des nouveaux sites réactionnels, tout en long de chaînes polymériques et enfin la capacité biocide (antibactérienne) vis-à-vis les bactéries pathogènes trouvant dans l'eau.

⁴ Young-Sik Lee and young seop Byoun Environmental chemical Engineering Hwan University Gunson 573-718 Korea 19, (2002).

Historique :

I.1. Aperçus sur l'eau.....	1
I.1.1. L'eau dans l'organisme humain :.....	2
I.1.2. Bilan	
hydrique.....	2
I. 2. L'eau et la terre :.....	2
I.2.1.Le patrimoine	2
I.2.2. Le cycle	
hydrologique.....	3
II. le milieux hydriques	3
II.1. Aperçu sur les ressources en eau :.....	3
II. 2.Caractéristiques naturelles.....	4
II.3. Qualités de l'eau.....	5
II.3. 1 Qualité de l'eau / santé humaine.....	5
II.3.1.1 Maladies d'origine hydrique.....	6
II.3.2. Protection de la flore et de faune.....	6
II.3.3. Equilibre du milieu naturel :.....	7
II.3.4. Paramètres étudier pour mesurer la qualité :.....	7
III. La pollution hydrique.....	8
III.1. La pollution de l'eau et ses impacts :.....	8
III.1. 1. La pollution chimique	9
III. 2. La pollution par négligence :.....	9
III. 3. Les pollutions accidentelles	9
III. 4. La pollution agricole	9
III. 5. La pollution domestiques	10
III. 6. La pollution microbiologiques :.....	10
IV. La lutte contre la pollution des eaux.....	11
IV.1.	
Prétraitement	11
IV.2 .Traitement primaire	12
IV.3 .Traitement secondaire.....	12
IV.4. Traitement tertiaire.....	13

Aperçu sur l'eau :

Elle constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à 1370 million de kilomètres cube, on évalue de 500000 à 1 million de kilomètre cube volume d'eau douce réparti entre les fleuves, les lacs et les eaux souterraines ; les glaces des calottes polaires représentent un volume de 25 millions de kilomètres cubes. Enfin, il y a 50000 kilomètres cube dans l'atmosphère sous forme de vapeur et de nuages, l'évaporation actuelle est estimée à 500000 kilomètre cubes et les précipitation des continents à 120000 kilomètre cube par an. Mais l'eau est surtout synonyme de vie biologique. C'est le constituant majeur de la matière vivante, il entre en moyenne pour 80% dans sa composition chez les animaux supérieurs, le pourcentage d'eau est compris entre 60 à 70%. Des valeurs extrêmes de 98% se rencontrent chez les organismes marins tels que la méduse ou certains algues ; par contre les bactéries sporulés forme de résistance et de vie ralentie voient leur teneur en eau réduite à 50 %⁵.

Élément majeur en monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. A l'heure actuelle l'utilisation globale de l'eau, en additionnant les usage domestique, industrielle et agricole représente le chiffre impressionnant de 250 mètre cube par an et par habitant. Et encore les disparités sont énormes de 100 m³ pour les pays en voie de développement à 1500 m³ pour les états unis. Il est donc certain que le besoin en eau de l'humanité ne cessera de croître. Ceci implique la nécessité imprécieuse de protéger l'eau, Il faut la traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages spécifiques industriels ou pour limiter les rejets de pollution dans le milieu naturel⁶. La protection de l'environnement en général et particulièrement l'eau est devenue un enjeu politique majeur comme en témoigne le sommet des chefs d'état tenu en juillet 1989 à Paris, pour la première fois les problèmes de l'environnement sont évoqués à un niveau aussi élevé et avec une telle solennité.

Depuis longtemps des scientifiques, des ingénieurs et des responsables oeuvrent pour limiter les agressions de l'homme contre la nature. Aujourd'hui les

⁵M. Defranceschi ; L'eau dans tous ces états ; Ed Ellipses ; (1996).

⁶Jérôme Monod ; Memento technique de l'eau ; Ed de la cinquantaine T1 ;(1989).

politiciens décident d'agir ensemble pour éloigner les menaces qui présente dans notre planète, la sauvegarde des ressources en eau est en premier rang des priorités. Tous les pays sont concernés (les pauvres qui manquent d'eau, les pays développés qui la polluent). L'eau va devenir un formidable enjeu du siècle à venir.

I.1. L'eau et l'homme

1.1. L'eau dans l'organisme humain : représente 50% chez l'obèse, 75 % chez le nourrisson et de 60% chez un adulte de corpulence moyenne du poids du corps. Toute cette eau n'est pas répartie au hasard dans l'organisme, on la trouve à 2/3 à l'intérieurs des cellules qui constituent l'ensemble de nos tissus et de nos organes (l'eau intracellulaire) le reste représente l'eau extracellulaire, une partie de cette dernière circule dans nos vaisseaux sanguins (l'eau plasmique qui égal à 4% du poids du corps)⁷.

1.2. Bilan hydrique : comme de tout bilan, il faut distinguer entrées et sorties, au sujets sain ayant une alimentation normal, chaque jour :

Entrées= 1300 à 1500ml= boisson réglable

Sorties= 700 à 900 ml +urine réglable

I.2. L'eau et la terre :

2.1. Le patrimoine : dans la terre le stock hydrique est immuable, l'eau sous ses trois formes (vapeur, liquide et glace) tourne en circuit fermé à l'intérieur du système constitué par la terre et l'atmosphère qui l'entoure aucune molécule d'eau ne peu s'en échapper (voir tableau 1)⁸.

	Volume (Km ³)	%
Océans	1348000000	97.39
Icebergs, glaciers	2782000	2.01
Nappes, humidité du sol	8062000	0.58

⁷ S.s zumdahl, D.C ;chemistry Health and company ; (1993).

⁸ Docteur A Ket tab ; Livre des eaux, les eaux potable ; p 08 12 (1992).

Lacs et rivière	225000	0.02
Atmosphère	13000	0.001
Total	1384120000	100.00
Eau douce	36020000	2.60

Tableau 1 : la distribution de l'eau

2.2. Le cycle hydrologique : Au total ce cycle met annuellement à la disposition des besoins de l'humanité environ 20000Km³ soit sous forme d'eau de ruissellement soit par le biais de la restauration des nappes aquifères souterraines, nous nous pouvons pas épuiser ce stock, mais en le polluant inconsidérément nous le détruirons qualitativement et nous rendons son libre accès plus problématique. Nous nous mettant pour survivre dans l'obligation de réparer ce que nous avons détruits à un coût toujours plus élevé et pour un résultat de plus en plus incertain⁹.

II. le milieu hydriques

II.1. Aperçu sur les ressources en eau : **Les ressources en eau disponibles en Algérie sont évaluées à 19300 10⁶ m³ par an, dont 124 10⁸ m³ constituent l'eau de surface et 69 10⁸ m³ d'eau souterraine. Avec une population de 29 millions environ, les ressources renouvelables en eau sont actuellement de l'ordre de 665m³/an / habitant ce chiffre peut être comparer à la moyenne des pays du moyen orient et de l'Afrique du nord de 1.250m³ et à la moyenne mondiale de 7.500m³ selon les norme mondiale (le seuil de la rareté de l'eau se situant à 1000m³/an/h). L'Algérie est un pays qui souffre de la rareté de l'eau, l'irrigation agricole et le principal secteur consommateur d'eau suivi par le secteur municipale puis industriel, l'étude menée sur l'état de l'environnement qui fût compléter en février 1999, révèle que l'eau a louée a l'irrigation est passée de 80 % en 1960 à environ 60 % durant les dernières années, la raison principale de cette baisse est due à la croissance de la demande en eau potable¹⁰.**

⁹ Pierre schuraller ; L'or bleu un patrimoine à protéger ; Article la Gruyère 11 juin (2002).

¹⁰ Loi relative à la création du ministère des ressources en eau (octobre 2000).

II. 2. Caractéristiques naturelles : **Dans la nature, l'eau est un milieu vivant qui renferme bien d'autres éléments que les deux atomes d'hydrogènes pour un atome d'oxygène¹¹. L'eau se charge des éléments présents dans le milieu quelles traverses sels minéraux pris au contact des roches, matières organiques, microorganismes de l'écosystème.**

- **Des matières dissoute provenant des terrains traversés (Cu, Mg, K, sulfate.)**
- **Des particules d'argile en suspension qui forment une « éponge » absorbante qu'a une possibilité d'attirer des bactéries et des molécules**
- **Des bactéries qui prolifèrent dans le milieu aquatique**
- **Des matière organiques provenant du cycle de la composition végétaux et d'animaux. Ainsi une eau souterraine peut contenir des particules filamenteuses, elle peut aussi présenter une odeur ou un goût désagréable dans l'eau superficielle sous l'effet de soleil, de l'oxygène ou de chaleur une prolifération bactérienne peut se développer.**

L'eau peu subir une modification sur ses caractéristiques par :

- **Les eaux acides très peu minéralisées qui entraînent la corrosion des installations de distribution d'eau et par voie de conséquences détruisent la qualité de l'eau.**
- **Le calcaire qui entartre les circuits d'eau chaude.**
- **Les rejets industriels, urbains ou agricoles.**

Pour toutes ces raisons, les captages destinés à l'eau potable sont étroitement surveillés et la qualité de l'eau distribuée très régulièrement contrôlée.

II.3 Qualités de l'eau : est étroitement liée à la consommation d'eau et au développement économique une exigence consécuteur l'état de pureté et de solubilité de l'eau, absence matières toxiques ou indésirables, microorganismes et autres paramètres¹².

¹¹ANGENAULT, (1991)

¹² Norme antipolluant manuelle sur l'environnement ; Ed vieweg ;(1996).

3. 1 Qualité de l'eau / santé humaine : **le traitement de l'eau potable vise deux objectifs, qui sont d'une part la protection de la santé humaine même en consommation régulière toute la vie durant et d'autre part la prise en compte de certains aspects sensoriels, comme par exemple le goût et l'odeur les critères d'une eau « propre à la consommation » portent sur :**

- **La qualité microbiologique : l'eau ne doit contenir ni parasites ni virus, ni bactéries pathogènes**
- **La qualité chimique : les substances chimiques autres que les sels minéraux font l'objet de normes très sévères, ces substances toxiques sont recherchées à l'état de traces (millionième de gramme par litre)**
- **La qualité physique et gustative (les paramètres organoleptiques) l'eau doit être limpide, claire, aérée et ne présente ni saveur ni odeur indésirable. Précisant, cependant qu'une eau qui ne satisfait pleinement à ces critères ne présente pas forcément de risque pour la santé.**
- **Les substances « indésirables » : leur présence est tolérée tant qu'elle reste inférieure à un certain seuil (le fluor et les nitrates par exemple)**
- **Les substances aux effets toxiques : le plomb et le chrome en font partie, les teneurs tolérées sont extrêmement faibles, parfois de l'ordre de millionième de gramme par litre.**
- **Les eaux adoucies ou déminéralisées : les eaux traitées par un adoucisseur doivent contenir une teneur minimale en calcium ou en magnésium (dureté), de même qu'en carbonate ou en bicarbonate (alcalinité)¹³.**

1.1 Maladies d'origine hydrique:

Comme toutes les maladies contagieuses la transmission des maladies d'origines hydrique dépend de trois facteurs l'agent, l'environnement et l'individu.

Ces maladies peuvent être d'origine bactérienne comme certaines maladies diarrhéiques, entériques (choléra) ,la fièvre paratyphoïde , la dysenterie bacillaire soit

¹³CEE directive du conseil, du 15 juillet 1980, relative la qualité des eaux destinée à la consommation humaine une nouvelle version (1991).

d'origine parasitaire telle que ,la fièvre jaune ,le paludisme ...etc., soit d'origine virale telle que la poliomyélite ,l'hépatite A ,l'hépatite B , l'hépatite C.¹⁴

D'autres maladies sont dues à la qualité chimique de l'eau à l'excès où a l'insuffisance de certains produits chimiques.

- la carie dentaire (insuffisance du fluor) ;
- la fluorose (excès du fluor) ;
- le saturnisme (excès du plomb) ;
- le goitre (manque d'iode)

(OMS 1976)

3.2. Protection de la flore et de faune : l'altération de la qualité naturelle des eaux a une incidence sur les organismes des système aquatiques tel que les bactéries, algues, plantes aquatiques. La pollution des eaux peut modifier les conditions de vie naturelles de diverse manière sont notamment les suivant :

- Modification de la teneur en oxygène.
- Modification de la température de l'eau
- Modification de la teneur en éléments nutritifs
- Effet toxique direct

Les effets se manifestent au niveau du comportement de la reproduction et de la physiologie des organismes¹⁵.

3.3. Equilibre du milieu naturel : une exploitation soutenue des ressources en eau entraîne nécessairement une modification des caractéristiques de l'eau, l'eau considéré comme facteur de reproduction ou comme ressource exploitable par l'homme doit donc être protégé afin d'être disponible en permanence. Certaines exigences de qualité doivent être satisfaites pour son usage dans l'agriculture à des fins d'irrigation ainsi que dans différents secteurs de l'industrie.

Ces exigences ne sont cependant pas de normes antipollution au sens propre de terme, car l'évaluation porte avant tout sur l'exploitabilité technique de l'eau en tant

¹⁴ [BONTOUX (1993)]

¹⁵ Louis David ; L'homme et l'eau ; Ed le Leopord d'or (paris) et MHN (Lyon) ; (1980).

que matière première. Malgré tout, ces directives fournissent un certain nombre d'éléments d'appréciation concernant l'impact de certaines substances ou de paramètres déterminés¹⁶.

3.4. Paramètres étudiés pour mesurer la qualité :

- **Matière en suspension (solides en suspension) :** il s'agit de matière organiques et inorganique qui sont en suspension et qui se dépose dans l'eau. Les solides en suspensions constituent la source de pollution de l'eau la plus nuisible de point de vue du volume d'eau pure. La sédimentation accentuée par les solides en suspension causera un remplissage des réservoirs et des chenaux naturel ou artificiel, il confère à l'eau un aspect trouble ; au fur et à mesure que les sédiments se disposent au fond, le phytoplancton, les poissons et les invertébrés ont du mal à se nourrir et à se reproduire^{17,18}
- **Substances organiques :** les hydrocarbures sont des substances composés exclusivement de carbone et d'hydrogène la production mondiale d'hydrocarbure liquide a dépassé trois milliards de tonnes en 1990¹⁹, les hydrocarbures donnent un mauvais goût à l'eau à partir de 1 mg /l, certains hydrocarbures bien que moins toxiques que d'autres peuvent par contre exacerber la toxicité d'autres polluants tels que les métaux lourds qui sont peut-être solubles dans l'eau puisqu'ils sont souvent non polaires (la solubilité des hydrocarbures croît avec leur polarité, la capacité d'évaporation des hydrocarbures est fonction de leur pression de vapeur donc inversement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone qui les composent et à leur poids moléculaire²⁰, le composé est d'autant plus mobile²¹, sa biodisponibilité et à travers elle, sa toxicité est associée à la mobilité du composé

22

¹⁶ Les directives OMS correspondants en particulier sur le thème « environmental engineering », OMS ; (1990) Paris.

¹⁷ N.J ; Environmental protection ; Boston, MA Bunce.,(1991).

¹⁸ Hall-Aarber ; water pollution and water quality ; (1992).

¹⁹ [Ramade, 1991]

²⁰ [Yaron et al. 1996]

²¹ [Gaillard 1993]

²² [Van Genachten, 1998].

- **substances inorganiques** : cette catégorie de polluants regroupe les composés métalliques, les nitrates, les phosphates et les sels. La forme chimique d'une substance et notamment d'un métal détermine son comportement dans un milieu aqueux ainsi que sa toxicité pour les organismes vivants, à l'état ionisé ils peuvent être absorbés par les plantes ou être retenus par le sol par échange d'ions sous formes d'oxyde et selon un PH et un taux d'oxygène favorable, ils peuvent être adsorbés par les particules d'argile, la présence d'oxygène permet d'obtenir des conditions d'oxydoréduction favorable à la rétention des métaux. En effet les métaux sous forme d'oxydes sont plus facilement adsorbés²³.

III. La pollution hydrique

III.1. La pollution de l'eau et ses impacts : la pollution de l'eau est l'altération qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique, elle peut concerner les eaux superficielles (rivière, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines²⁴.

Elle a pour origines principales :

- l'activité humaine,
- les industries,
- l'agriculture,
- les décharges de déchets domestiques et industriels

1. 1. La pollution chimique

Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Elle a des origines diverses dues à :

- l'insuffisance de certaines stations d'épuration
- l'absence de réseaux d'assainissement dans certaines zones
- le lessivage des sols, mais aussi des chaussées et des toits par les pluies
- le rejet d'effluent par l'industrie

²³ [Le Roch, 1991]

²⁴ Menace sur l'eau, numéro spécial science et vie n° 211 Juin (2000).

III. 2. La pollution par négligence : les décharges sauvages (huiles de vidange, batteries, ...) et tout ce que l'on jette dans la nature sans vraiment y prêter attention, représentent une source de pollution sournoise qui fait parfois beaucoup de dégâts et pourtant la nature n'est pas une poubelle ou une déchetterie...

III. 3. Les pollutions accidentelles :²⁵ ses origines sont multiples

- déversement des produits polluants lors d'accident de la circulation
- dispersion dans la nature de gaz ou liquide toxiques par l'usine
- panne dans le fonctionnement de stations d'épuration des eaux
- mauvais entreposage de produits chimiques solubles
- incendies

III. 4. La pollution agricole : est due à

- la concentration des élevages qui donne un excédent de déjection animales celle-ci s'évacuent dans les cours d'eau et les nappes souterraines, elles constituent une source de pollution bactériologiques.
- les engrais chimiques (nitrates et phosphates entre 50 et 100 mg du nitrate par litre, l'eau ne doit être interdit à la consommation) les deux tiers des apports d'azote aux eaux superficielles incombent à l'agriculture, le tiers restant et donc supposé d'origine urbaine²⁶.
- herbicides, insecticides et autres produits phytosanitaires s'accumulent dans les sols et nappes phréatiques.

III. 5. La pollution domestiques : A la maison, l'eau de toilette comme l'eau de lavage est une source de pollution (organiques (graisse) ; chimiques (poudre à laver, détergents)) si le niveau de pollution n'atteint pas un seuil critique, l'eau est capable de s'auto épurer, c'est-à-dire d'éliminer progressivement les agents polluants.²⁷

²⁵ Circulaire interministérielle du 4 juillet (1972).

²⁶ [Dubois de la sablonnière, (1998)],

²⁷ A.Dupont ; hydraulique urbaine ; Ed EyROLLES ; (1981).

III. 6. La pollution microbiologiques : De nombreux microorganismes virus, bactéries et protozoaires, voire des champignons et des algues sont présents dans l'eau. Les conditions anaérobies généralement rencontrées dans les eaux souterraines en limitent cependant la diversité. Les bactéries, virus et autres agents pathogènes rencontrés dans les eaux souterraines proviennent de fosse septiques, les décharges , des épandages d'eaux usées, de l'élevage , de matière fermentées, de cimetières , du rejet d'eau superficielles . Ces pollutions peuvent être aussi dues à des fuites de canalisation et d'égouts ou à l'infiltration d'eaux superficielles. La grande majorité de ces microorganismes nocifs, susceptibles d'engendrer des infections humaines redoutables, diffuse dans l'environnement hydrique par l'intermédiaire de souillures fécales humaines ou animales. Les pollution microbiologiques se rencontrent surtout dans les aquifères à perméabilité de fissure (craie, massifs calcaires), dans lesquels la fonction épuratrice du sous sol ne peut s'exercer et dans lesquels la matière organique est dégradée partiellement. Les émergences de type karstique avec des circulations souterraines rapides sont par conséquent très vulnérables à cette pollution²⁸. Une contamination bactérienne en milieu granulaire, où ces conditions (absence de filtration, milieu oxygéné, mauvaise dégradation de la matière organique) ne sont pas vérifiées, implique une source proche de pollution (puisard, défaut d'étanchéité du captage, rejet de station d'épuration, décharges,) En surveillance de la qualité microbiologique des eaux distribuées sont concernés les paramètres coliformes thermotolérants (*Escherichia coli*, *salmonella*, ...), streptocoques fécaux (genres *enterococcus* et *streptococcus*) et bactéries aérobies revivifiables à 22°C (germes saprophytes) et à 37°C (germes pathogènes ou plutôt hébergés par l'homme et par les animaux à sang chaud)²⁹

Une eau d'alimentation ne doit renfermer aucun germe pathogène c'est par la recherche de la présence éventuelle de certains germes -test à identifier- que l'on peut avoir une idée de la valeur bactériologique d'une eau.

²⁸ [DUPONT (1980)]

²⁹ Desbordes A ; pollution des eaux souterraines en Picarde ; Mém. Maitrise BG, fac. Sciences, Amiens, 50 p + annexe adopté par : jacques.beauchamp@sc.u-picardie.fr

La mise en évidence de ces germes est alors l'indice d'une contamination d'origine fécale et doit déclencher les mesures de protection et de stérilisation nécessaire. [(Voir tableau 2) et (annexe1 : normes bactériologiques de l'eau)]

IV. La lutte contre la pollution des eaux³⁰ :

Selon son origine, la pollution des eaux superficielles et souterraines peut être réduite de façon préventive ou curative et selon des procédés divers³¹ .

L'épuration des eaux usées urbaines est généralement soumise dans les stations d'épuration à un :

IV.1. Prétraitement :

1.1. Dégrillage et le tamissage : sont des opérations mécaniques qui consistent à arrêter et à extraire les corps solides en suspension dans l'effluent.

1.2. Dessablage : consiste à extraire les eaux par sédimentation des graviers, sable et les particules minérales afin d'éviter les dépôts dans les ouvrages et les conduites.

1.3. Déshuilage : consiste à éliminer les huiles libres et les émulsionnées présentes dans l'effluent.

IV.2 .Traitement primaire

2.1. Décantation : est l'élimination sous l'action de gravité des particules susceptibles de se déposer qui sont contenues dans l'eau

IV.3 .Traitement secondaire

3.1. Biologique : épuration des eaux usées chargées en matières organiques biodégradables

3.1.1 Boues activées : consiste à éliminer les matières organiques biodégradables (solides, colloïdal ou dissoutes) contenues dans les eaux usées par l'action de microorganismes essentiellement les bactéries, en présence d'oxygène dissous, de plus il peut transformer l'azote organique et ammoniacal en nitrate (nitrification). L'ion

³⁰ Principes Généraux de l'épuration des eaux usées urbaines [station d'épuration d'effluents domestiques page6 (1996).

³¹ (Source : [SEDIF](#) (Syndicat des Eaux D'Ile de France))

nitrate (NO_3) est particulièrement soluble et mobile. Le seul frein à sa migration est son assimilation par la flore ou par les micro-organismes ou sa transformation (en milieu réducteur)³².

3.1.2 Lits bactériens : ce traitement a pour le but d'éliminer des matières organiques biodégradables et la nitrification de l'azote contenu dans une eau usée. Le procédé consiste à alimenter en eau préalablement décantée un ouvrage contenant une masse de matériau servant de support aux micro-organismes épurateurs qui y forment un film biologique.

3.1.3 Lagunage : c'est un procédé d'épuration par voie biologique. Les bassins de stabilisation et les procédés par Lagunage sont les méthodes de traitement les plus communes lorsqu'on dispose de grande surface de terrain, les lagunes de stockage, nécessite des surfaces importante de terrain sont généralement utilisées pour le traitement des eaux usées industrielles à débit journalier très faible et dans les régions où les pertes par évaporation sont élevées. Ce type de traitement des eaux est également bien adapté pour les traitements des rejets saisonniers (conserveries, sucreries et distilleries) et dans les situations où il est nécessaire de régulariser la salinité des eaux avant rejet dans le milieu naturel.³³

3.2. Décantation : est d' une clarification qui utilise le même principe que la décantation primaire on sépare ici la boue de l'eau nettoyée, les boues récupérées sont soit envoyées dans un bassin biologique (les bactéries peuvent être servir)³⁴ou enlevées des circuits (on a fabriqué trop de bactérie).

IV.4. Traitement tertiaire : représentent l'étape la plus poussée de l'épuration des eaux résiduaires. Ils font appel à des méthodes physico-chimiques telles que :

4.1. La floculation / coagulation:le but de ces techniques complémentaires est de faciliter l'élimination de matières non dissoute (suspension, colloïdes). L'élimination

³² Le Roch,(1991).

³³W. J. Masshelem ; Unit processes in drinking water treatment p 509;Ed CEBEDOC sprl Liège;(1996).

³⁴Xavier Honore ; L'eau en entreprise.

de ces particules se fera au cours d'une étape ultérieure (filtration, décantation, flottation,...).

La coagulation est une opération qui annule les charges électriques des particules en suspension par ajout de réactifs minéraux ou de polyélectrolytes. En effet, une décantation naturelle des suspensions colloïdales étant « impossible » (cela demanderait des durées de décantation qui varient de 2 à 200 ans) ; le rôle de la coagulation est de faciliter cette décantation en déstabilisant la suspension par addition des coagulants (les sels d'Aluminium III, de Fer III et II ou des composés organiques de synthèse)³⁵. La floculation provoque la formation de floc³⁶ i.e l'agglomération des particules déchargées par coagulation en floc³⁷. Elle peut être améliorée par l'addition d'un flocculant sont des macromolécules ioniques ou neutres (copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique, polyacrylamide,...), les adjuvants de floculation tel que la silice, l'argile, l'amidon favorisent également le grossissement des floc.

4.2. La décantation : consiste à faire traverser un bassin préalablement conditionné avec les réactifs par l'effluent à faible vitesse de façon à ce que les matières en suspension et les floccs puissent sédimenter. Le profil de ce bassin permet le rassemblement et la reprise de la suspension obtenue et les boues déposées sont récupérées. Le processus de décantation réside dans l'utilisation des forces de gravité pour séparer une particule de densité supérieure à celle du liquide jusqu'à une zone de stockage^{38 21}.

4.3. La filtration : est le passage d'un mélange liquide –solide à travers un milieu poreux (filtré) qui retient les solides (gâteau de filtration) et laisse passer les liquides (filtrat). Les filtres utilisés peuvent être de nature différentes :

- Une toile maintenue par un cadre ou de disque
- Une couche poreuse (charbon, cellulose, ...) déposée sur un support rigide perméable (grille métallique, céramiques, ...)

³⁵ E. Edelavitch et A. M, waschs, p 655.International ;(1981).

³⁶ F. Friessinger Identification of Aluminium, New york; (1982).

³⁷ Species and relation; between the composition of the solution and their efficiency as a coagulant. Prg water technol, 12, 601-612. (1980).

³⁸ R.L.Culp ; New concepts in water purification ; Yan Nostand –Reinhold. New York, (1974). p 31.

- Un lit granulaire (gravier, sable empilés dans un réservoir) si la matière en suspension est retenue à la surface du filtre la filtration est dite en surface si elle est retenues dans l'épaisseur du filtre, elle est dite en volume, en profondeur ou sur lit filtrant.³⁹

4. 4. Adsorption sur charbon actif : les différents adsorbents utilisés sont :

- Le charbon actif, pour l'affinage des eaux potables et le traitement des eaux industrielles .
- Les adsorbents minéraux (alumine, oxyde métallique) pour l'élimination du fluor, des phosphates ou des nitrates.
- Les adsorbents organiques (résines macromoléculaire)

Le charbon actif peut être utilisé sous forme de poudre (traitement discontinu) ou de grain traitement continu, de plus le charbon actif peut être régénère (vapeur, régénération thermique à 800°C sous atmosphère contrôlée, régénération chimique à 100°C à pH élevé⁴⁰).

4.5. Échangeurs d'ions : l'échange ionique se définit par la permutation réversible entre ions naturels d'un matériaux, appelé échangeur ionique et ion en solution.

4.5.1 Résines échangeuses synthétiques :⁴¹ les échangeurs ioniques commerciaux courants sont aujourd'hui des résines synthétiques au sein des quelles des groupes chimiques fonctionnels jouent le rôle d'échangeurs. Un échangeur ionique efficace doit :

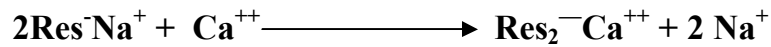
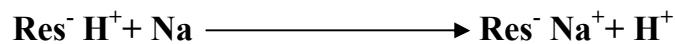
- contenir des ions dans sa structure propre.
- être insoluble dans l'eau dans la condition de mise en service (température, acidité, basicité,...).

³⁹ Manuel sur l'environnement ; p.174

⁴⁰ A.Montiel, proc; IWSA specialised symposium on the use of actived carbon in water treatment , brussel pergamon press; Ed Elmsford ; NewYORK , (1979) , p119.

⁴¹ La lutte contre la pollution engendrée par les ateliers de traitement de surface (1996), p.11.

4.5.2 Processus d'échange : le mécanisme d'échange peut être figuré comme suit :



La capacité d'échange d'un échangeur ionique est exprimée en m_{eq} par gramme ou par litre d'échangeur, la capacité totale d'échange n'est en pratique jamais atteinte d'autant moins qu'une résine sursaturée peut perdre une part de sa réversibilité d'échange. Une évaluation préliminaire de la capacité d'échange des variations saisonnières entre les capacités minimale et maximale d'échange peuvent atteindre 10% de la capacité nominale de l'échangeur⁴². La régénération est suivie d'un lavage à l'eau claire. Une part de cette eau de lavage peut être gardée (eau dite « composée ») pour un emploi préliminaire à la transition d'une saumure lors d'une régénération ultérieure⁴³. Un échange cationique suivi d'un échangeur à base forte est l'option la plus simple pour une filière de déminéralisation complète. La séquence précise de différents échangeurs doit être établie en fonction de l'eau à traiter, la séquence classique est échange sur résine cationique forte – décarbonisation – dégazage – échange sur résine anionique forte, la séquence modèle peut devenir échange sur résine cationique forte, échange sur résine anionique faible- échange sur résine anionique forte, par ailleurs « une couche de surface » constituée d'une résine échangeuse d'acide faible permet d'éliminer les ions calcium et magnésium. Une « couche de fond » constituée d'un échangeur d'acide fort permet d'éliminer les alcalino-terreux restants et les sels neutres (Na^+ , K^+).

4.6. Les membranes : en faisant passer l'effluent à travers une membrane, les particules sont retenues et seules les fluides peuvent circuler.

il existe trois types de mécanismes :

la filtration qui permet de passer d'un soluté à fort encombrement stérique à un soluté à faible encombrement stérique.

- la perméation (eau + soluté membrane vapeur) ;

⁴² H.chevolet ; Processus unitaire de traitement de l'eau potable p481-485-486 ; (1996).

⁴³ Anonyme water , service550. 141 (1975)

- la dialyse : (eau + ion B membrane ion A) pour des particules allant de :
1 à 2 nanomètre (ion), il s'agit de nano filtration d'osmose inverse
2 à 20 nm (polymères, protéines, virus), il s'agit de l'ultrafiltration
0.02 à 2 micromètre (bactéries, levures, algue) il s'agit de microfiltration.

4.7. Ultrafiltration : est une technique de filtration par membranes permettant d'arrêter des particules de quelques millimètre de micron sans altérer la qualité minérale des eaux, l'ultrafiltration permet ainsi de séparer de l'eau :

- les matières en suspensions de toutes nature (minérale, organique, vivantes bactéries, virus, champignon).
- les colloïdes et émulsions.
- les macromolécules.

Cette technique présente une eau de très bonne qualité, ce qui autorise son recyclage ou sa réutilisation⁴⁴

⁴⁴Die Deutsche Bibliothek ; Manuel sur l'environnement p.177 ; Ed vieweg ;(1996).

Introduction : les résines phénoliques sont obtenues par condensation d'un phénol et d'un aldéhyde en milieu alcalin et acide. Après réaction, un réseau tridimensionnel s'est formé, constitué par des ponts méthylène le motif d'une résine phénol-formol est donné dans la (figure.16)

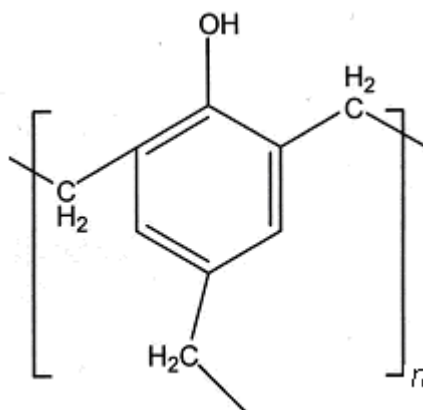


Figure .16 : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique

Le taux d'aromaticité pour cent gramme de cette résine est 70.5⁴⁵. En raison de cette forte valeur, les phénoliques montrent une très bonne tenue en température de déflexion située aux alentours de 180°C. Elles ne se décomposent que vers 300°C. Par contre elles ne résistent pas aux acides oxydants, tels que l'acide nitrique⁴⁶. Leur comportement sous irradiation a été étudié par WILSKI dans le cadre d'une étude à long terme.⁴⁷ (Figure.17). Jackson et Conley ont étudié à haute température (supérieur à 200°C) la dégradation oxydante des composés phénoliques en utilisant la spectroscopie infrarouge, Chromatographie en phase vapeur, l'analyse thermogravimétrie et le rayon X. La majorité des produits volatils de l'oxydation prolongée de la résine étaient le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.

⁴⁵ Thomas Devanne ; vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde ; Thèse de doctorat ; (2003).
Void-Free Flame Retardant Phenolic Networks: Properties and Processability ; Christy Sensenich Tyberg, March 22,(2000)

⁴⁶ M.Chevalier « Monographie Techniques de l'ingénieur-les phénoplastes » Vol3,A 3435,p10.

⁴⁷ H.P GILFRSH S.ROSINGER H.WILSKI ; radiation physics chemistry, vol 38 , n°5, p431 ; (1991)

Cependant, l'eau, le paraformaldéhyde, le méthane, et les produits aromatiques ont été également produits.

L'eau et le para formaldéhyde étaient les produits principaux jusqu'à une températures 400°C, qui suggère une réaction de durcissement à hautes températures. Ces produits ont pu être le résultat de la perte de groupes de méthylol comme est représenté sur (figure.18).

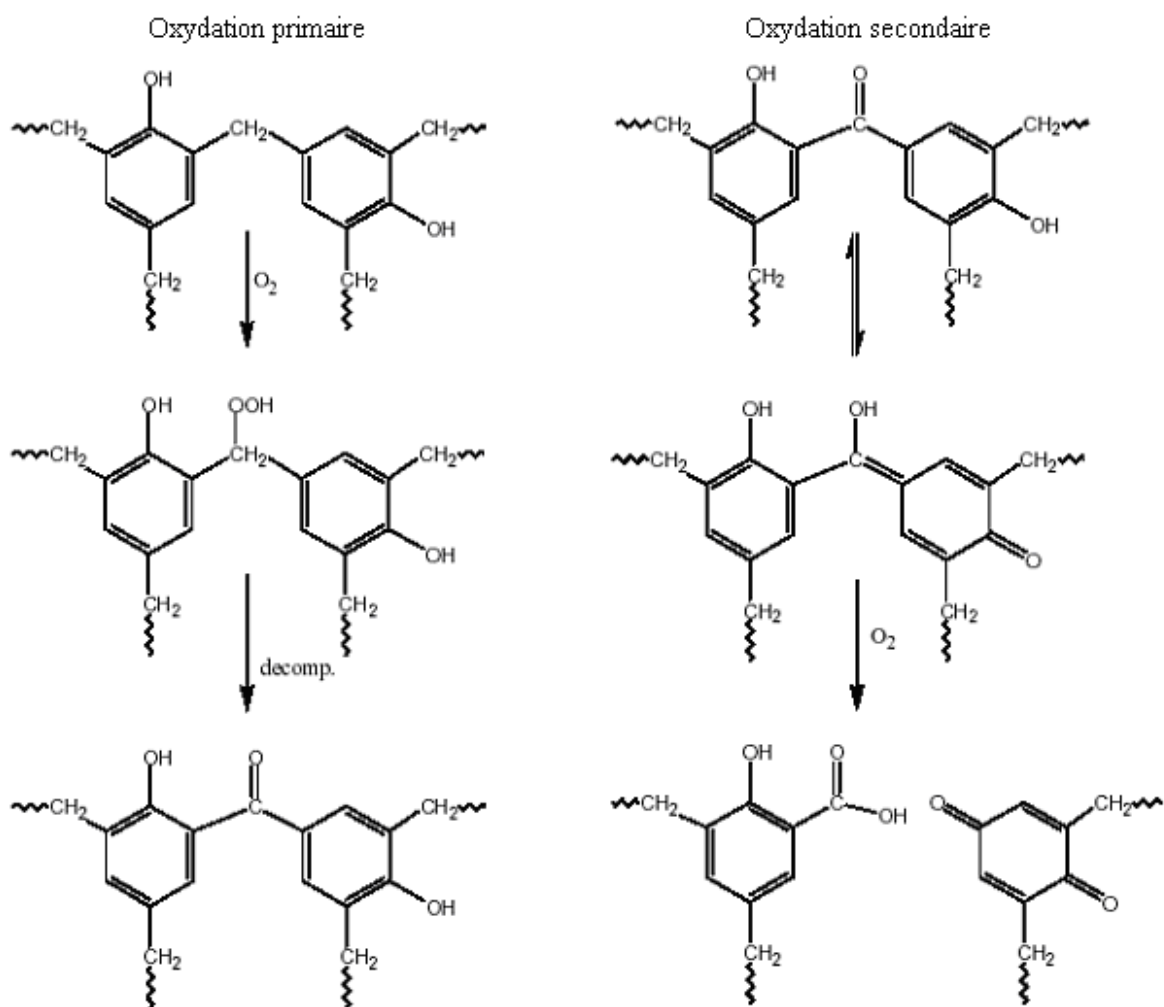


Figure.17 : Dégradation oxydante à basse température des composés phénoliques.⁴⁸

⁴⁸ R. T. Conley and J. F. Bieron, "A Study of the Oxidative Degredation of Phenol-Formaldehyde Polycondensates Using Infrared Spectroscopy" *Journal of Applied Polymer Science*, 7, 103-117, (1963).

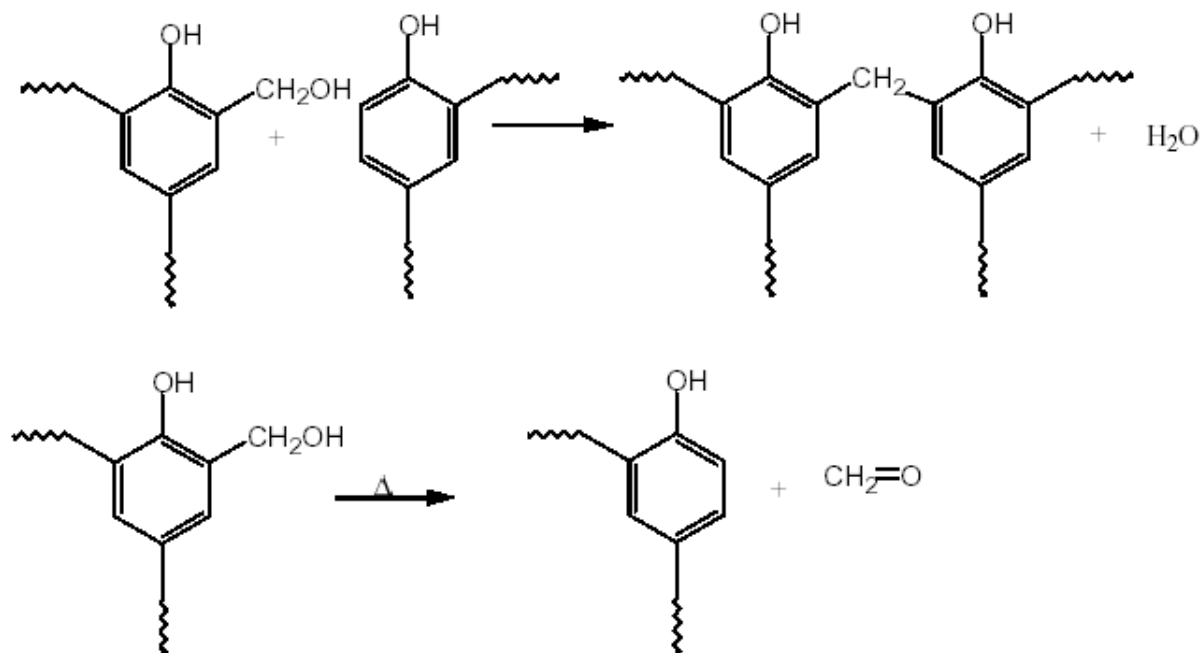


Figure.18 : Perte possible de groupes de methylol pendant la haute température Dégradation⁴⁹.

I.1. Propriétés chimiques des résines synthétisées :

1.1. Résines phénoliques :

Puisque les résines phénoliques ont des larges applications, beaucoup de recherche des conditions de la préparation sur les propriétés de la résine. En fait, la variation du rapport molaire du phénol-formaldéhyde et du catalyseur utilisé dans la préparation sont des facteurs principales qui affectent les propriétés de la résine.

Il y a deux types principales des résines phénoliques, qui sont classifiées par leur structures et propriétés de traiter: resol et novolaque⁵⁰ bien que ces deux types sont produites à partir du phénol et du formaldéhyde, les résines résultantes, par conséquent, ont des différentes structures qui affectent leurs propriétés.

Le premier type de résine phénolique (resol) est synthétisé à partir du phénol et du formaldéhyde en utilisant un catalyseur alcalin. Les catalyseurs alcalins sont

⁴⁹ W. M. Jackson and R. T. Conley, "High Temperature Oxidative Degradation of Phenol-Formaldehyde Polycondensates," *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 2163-2193, (1964).

⁵⁰ R. W. Martin, "The Chemistry of Phenolic Resins", New York, John Wiley & Sons, 1956

habituellement NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Ba(OH)₂, NH₃ et RNH₂. La voie de synthèse du résol est représenté sur (figure.19).

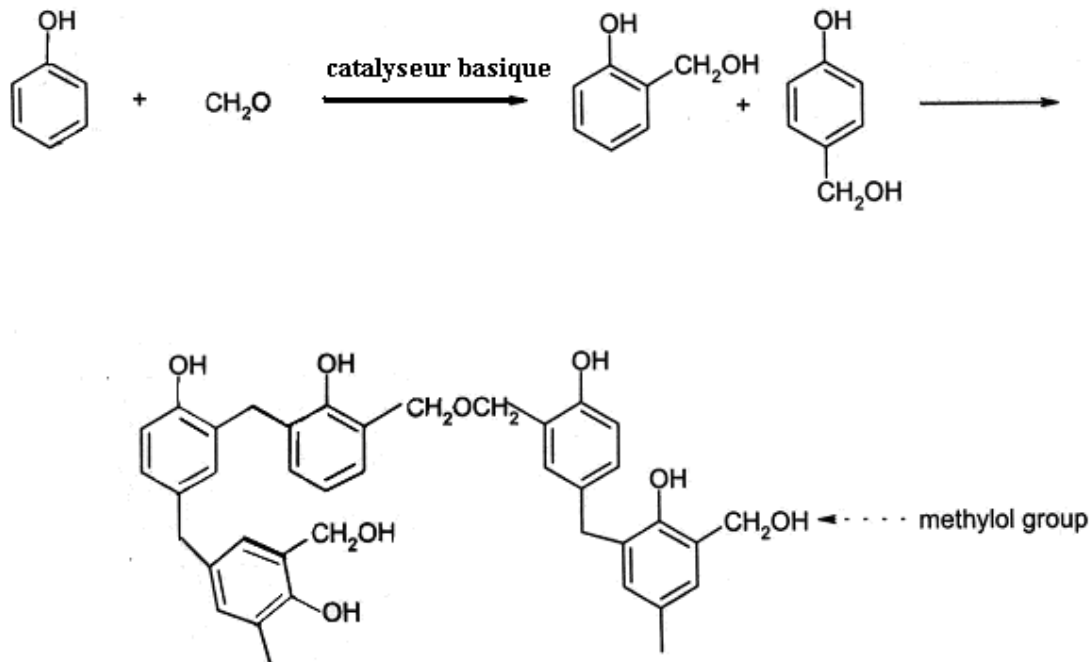


Figure.19 : voie de synthèse de résol.

Cette résine contient quelques groupes réactifs de méthylol en leurs molécules, Par chauffage, elles se condensent ensemble pour former une large molécule (figure.20)

La molécule condensée résultante est une structure insoluble connue sous le nom de réseau " réticulé ". Voir (figure.21)

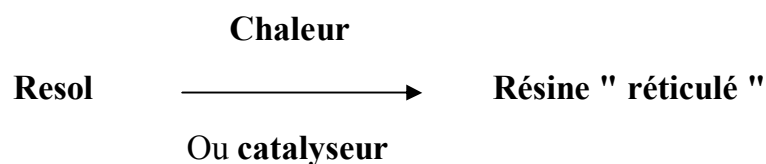


Figure.20 : Processus de réticulation du résol.

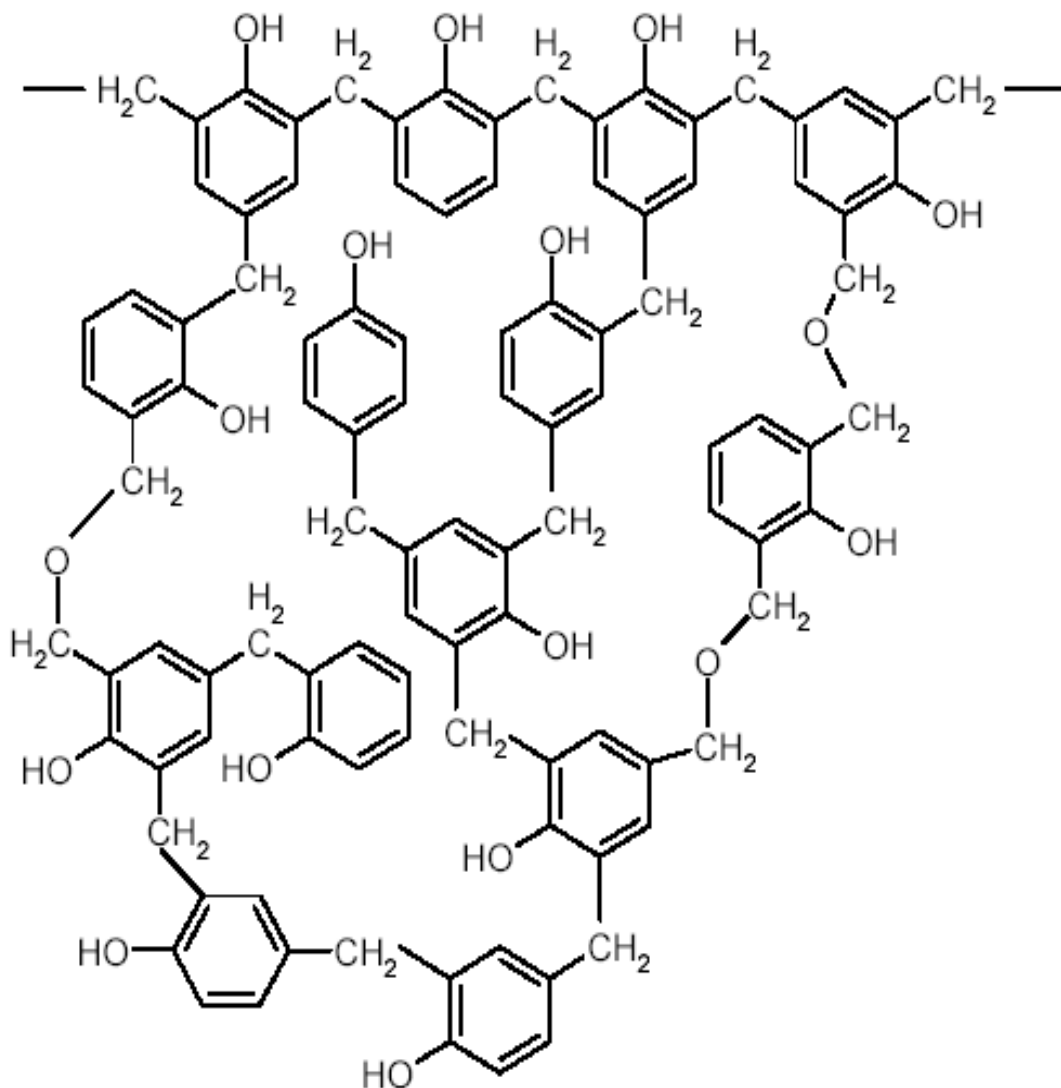


Figure.21 : Réseau " réticulé " des résines phénoliques.

En revanche, le novolaque est produit à partir de la réaction de condensation du phénol et Formaldéhyde en utilisant un catalyseur acide.

Les catalyseurs acides généralement utilisés sont HCOOH, halogénure d'acide (HX), acide oxalique, H_3PO_4 ; H_2SO_4 et CCl_3COOH .

La résine novolaque ne contient aucun groupe réactif de méthylol en sa molécule. Voir (La figure.22)

Par conséquent, avec un chauffage il ne peut pas former lui-même un réseau "réticulé", il faut ajouté un agent de réticulation voir (figure.23).

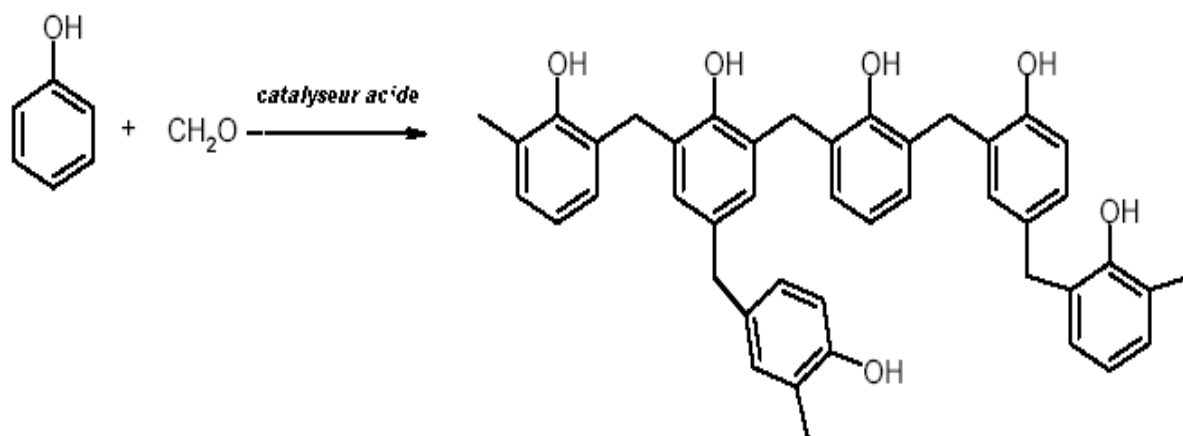


Figure.22 : la voie de synthèse du Novolaque

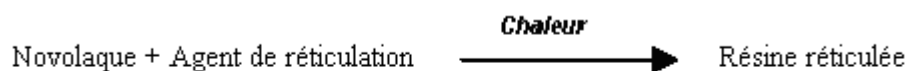


Figure.23 : Le processus de durcissement du Novolaque.

Dans la réaction de phénol-formaldéhyde, deux types de prépolymère peuvent être réalisés dans des conditions de réaction (par exemple le pH et le rapport molaire du phénol au formaldéhyde (P/f)).

Novolaques sont dérivés d'un excès du phénol, P/f 1:0.75-0.80, sous les conditions acides, tandis que avec les réactions dans des conditions basiques en utilisant un excès du formaldéhyde, P/f 1:1.0-3.0 (résols)⁵¹.

En plus, le rapport molaire entre phénol/ formaldéhyde joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques. Comme le montre (tableau.5)

⁵¹ Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc.; (2003). 365.

CODE	Résol			Novolaque		
	1	2	3	1	2	3
F/P	1.3	1.9	2.5	0.5	0.7	0.9
M _n	240	380	400	380	390	390
M _m	460	630	670	540	560	580
M _n / M _m	1.92	1.66	1.67	1.44	1.42	1.49
Viscosité(m pa.s)	157	445	1390	22.6	25.7	29.8

Tableau .5 : variation du rapport molaire du formol/ phénol du résine Phénolique⁵²

Un rapport molaire P/F inférieur à un doit être appliqué à la préparation du résol, afin de fournir une source des groupes de méthylol. D'autre part, le novolaque ne contient pas des groupes de méthylol en sa molécule ce qui implique que l'excès du formaldéhyde ne soit pas nécessaire. Par conséquent, un rapport molaire de phénol/formaldéhyde supérieur que un est employé dans ce cas.

1.2 Dérivées des résines phénoliques :

Certains composés phénoliques monosubstitués peuvent être employés dans la synthèse des résines phénoliques. Les phénols monosubstitués qui peuvent être employés sont crésol, p-aminophénol et le p-chlorométhylphénol où Les voies de leurs synthèses sont schématisées dans les figures (figure.24) ; (figure.25) et (figure.26)

⁵² Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis Young-Kyu Lee, (2002).

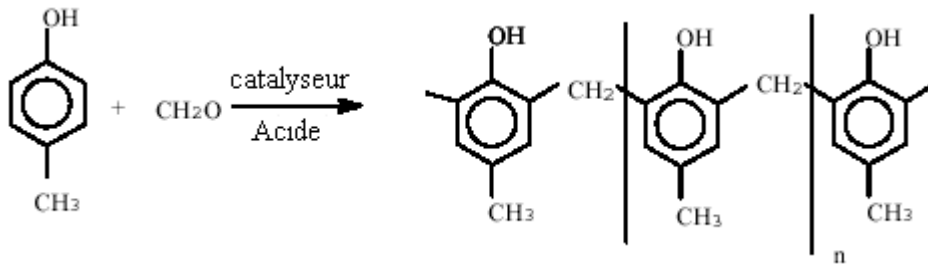


Figure.24 : voie de synthèse de la résine (PCF)

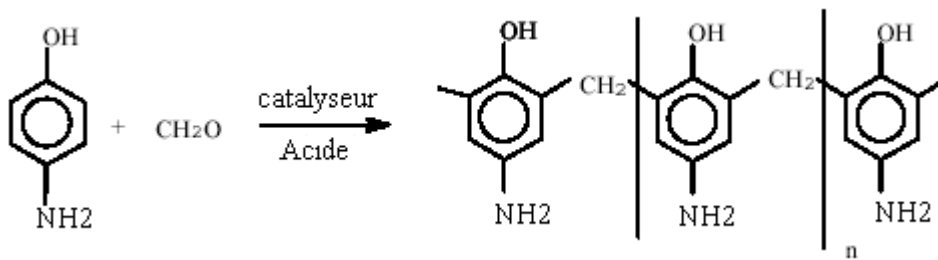


Figure.25 : voie de synthèse de la résine p-aminophenol/formol

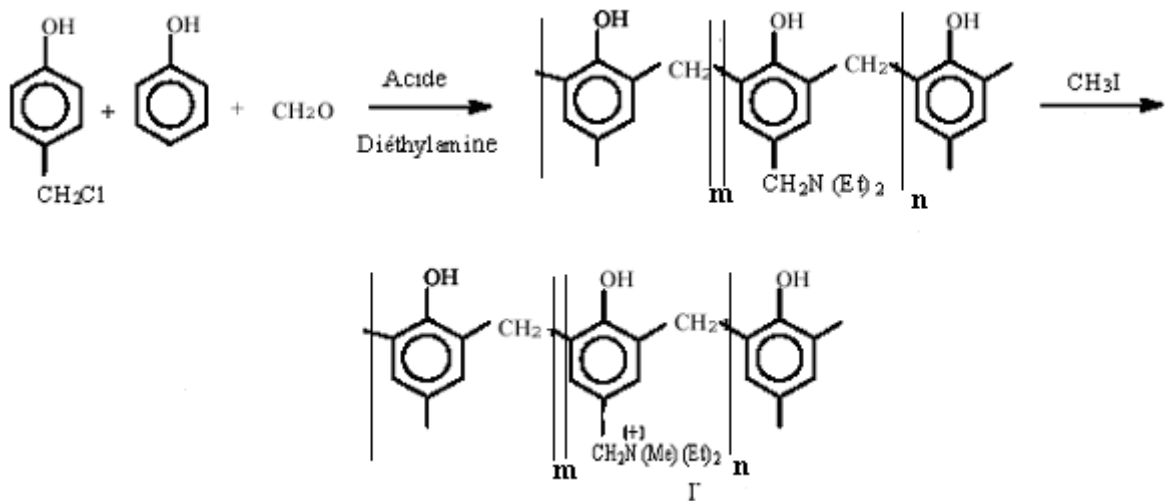


Figure.26 : voie de synthèse du résine d'ammonium quaternaire.

I.2. Conditions de durcissement de la résine phénolique

Les résols sont les hydroxyméthylphénols (HMP) multifonctionnels fortement branchés comme le montre (figure.27) formés à partir d'une réaction de substitution électrophile aromatique du phénol et formaldéhyde catalysé par une base

Il y a deux voies par lesquelles les prépolymères du résol peuvent être formés. Le premier se produit sous des conditions neutre ou faiblement acides et aux températures moins de 130°C, structures de dihydroxydibenzylether sont prédominant. La seconde se produit sous des conditions alcalines et aux températures entre 130 et 150 °C, où le hydroxydiphénylméthane est un produit principal. Des prépolymères de résol peuvent être convertis en réseaux phénoliques réticulés avec chauffage dans des conditions neutres entre 130 et 200 °C ou en présence d'un catalyseur acide tels l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, *Para.* - acide toluènesulfonique, ou acide phénolsulfonique dans des conditions ambiantes.⁵³ Les résols ont été avec succès durcit en présence du carbonate de sodium.⁵⁴ Tous les réseaux de résol contiennent une quantité significative de vides dus aux produits volatiles, c.-à-d., l'eau et le formaldéhyde libérés pendant les réactions de durcissements, indépendamment des conditions de traitement,^{55 , 56} les vides peuvent de manière significative diminuer l'intégrité structurale du réseau.

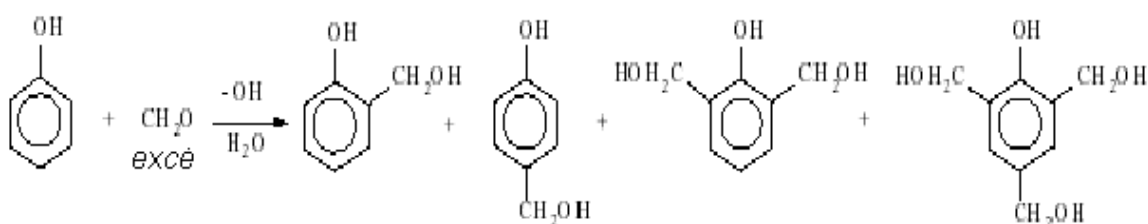


Figure.27 : Réaction du phénol avec du formaldéhyde dans des conditions basique⁵⁷

Les résines du Novolaque sont les chaînes linéaires ou légèrement branchées des unités phénoliques liées par les groupes de méthylène, et leurs poids moléculaires s'étendent typiquement entre 500 et 1000 g mole⁻¹

Dans des conditions fortement acides utilisant les catalyseurs acides, des novolaques

⁵³ Knop, A.; Pilato, L. A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.; (1985).

⁵⁴ Park, B. D.; Riedl, B. J Appl Polym Sci(2000), 77, 1284-1293

⁵⁵ Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc.,(2003). 365

⁵⁶ Mark; Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & Sons: New York, (1988). Vol. 11.

⁵⁷ Knop, A.; Pilato, L. A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.; (1985).

sont produits par la substitution électrophile aromatique du phénol avec du formaldéhyde. Trois emplacements réactifs sont disponibles pour la substitution électrophile sur le phénol, qui provoque trois produits aromatiques différents: ortho--ortho-, ortho--Para., et Para.-Para. Une résine de novolaque de dix unités de monomère phénoliques peut provoquer 13 à 203 isomères possibles.⁵⁸ Cette grande distribution des isomères mène à des matériaux amorphes, L'acide oxalique est le catalyseur le plus généralement utilisé, cependant, l'acide sulfurique et l'acide *p* - toluenesulfonic sont également employés. L'acide oxalique est préféré parce que des résines de basse couleur peuvent être préparées. Lors de l'addition, l'acide oxalique se décompose à températures élevées (> 180 ° C) en CO₂, CO et eau, qui facilite le déplacement du catalyseur thermiquement. Typiquement, 1-6% en poids de catalyseur est employé. Sous les conditions fortement acides, le méthylol et le pont méthylène formés se produisent de préférence aux positions para. Cependant, en ajustant les conditions et les catalyseurs de réaction, Les hautes résines ortho-ortho phénolique ont été de grand intérêt depuis Benderet et Farnham⁵⁹. L'accessibilité de la position vide du para a augmenté le taux de durcissement de ces résines. Dans des études récentes, la production élevés des novolaques structurés o-o a été réalisée en utilisant un grand excès du phénol à un pH entre 4 et 7 et les acétates bivalents en métal comprenant le Zn⁺²; Ca⁺²; Mg⁺² et Cd⁺² comme catalyseurs.⁶⁰ Des réseaux phénoliques peuvent être préparés à partir des résines novolaque durcit par l'ajout d'un agent durcisseur (8-15 % en poids de (HMTA) sont employés). L'étude modèle de la réaction de 2,4-xylénol avec HMTA a été réalisée par Zhang et autres.^{61,62,63,64,65,66}

Pour étudier le mécanisme réactionnel du novolaque/HMTA. Plusieurs réactions intermédiaires des hydroxylbenzylamines, benzoxazines, triazines et diamines,

⁵⁸ Megson, N. Chem-Ztg. (1972), 96, 15-19.

⁵⁹ Bender, H.; Farnham, A.; Guyer, J.; Apel, F.; Gibb, T. Ind Eng Chem (1952), 44, 1619

⁶⁰ Kopf, P. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Kroschwitz, J, Ed. John Wiley: New York, (1988).

⁶¹ Zhang, X.; Looney, M. G.; Solomon, D. H.; Whittaker, A. K. Polymer (1997), 38, 5835-5948.

⁶² Zhang, X.; Potter, A. C.; Solomon, D. H. Polymer (1998), 39, 399-404

⁶³ Zhang, X.; Solomon, D. H. Polymer (1998), 39, 405-412.

⁶⁴ Zhang, X.; Potter, A. C.; Solomon, D. H. Polymer (1998), 39, 1957-1966.

⁶⁵ Zhang, X.; Solomon, D. H. Polymer ; (1998), 39, 6153 - 6162

⁶⁶ Lim, A. S. C.; Solomon, D. H.; Zhang, X. J Polym Sci Pt A: Polym Chem ; (1999), 37, 1347 - 1355

dont on a proposé la présence des traces de l'eau, les alcools benzyliques et les éthers (figure.28)

La concentration de HMTA a été déterminée pour être un facteur important dans la structure résultante des réseaux formés des réactions du 2,4-xylénol/HMTA et la formation des hétérocycles, les réactions utilisant HMTA donnent plusieurs produits latéraux volatils, y compris le gaz d'ammoniaque. L'évolution des produits volatils a comme conséquence les vides dans les réseaux, bien que des réseaux de novolaque/HMTA démontre ce phénomène à un degré moins que les réseaux résol.

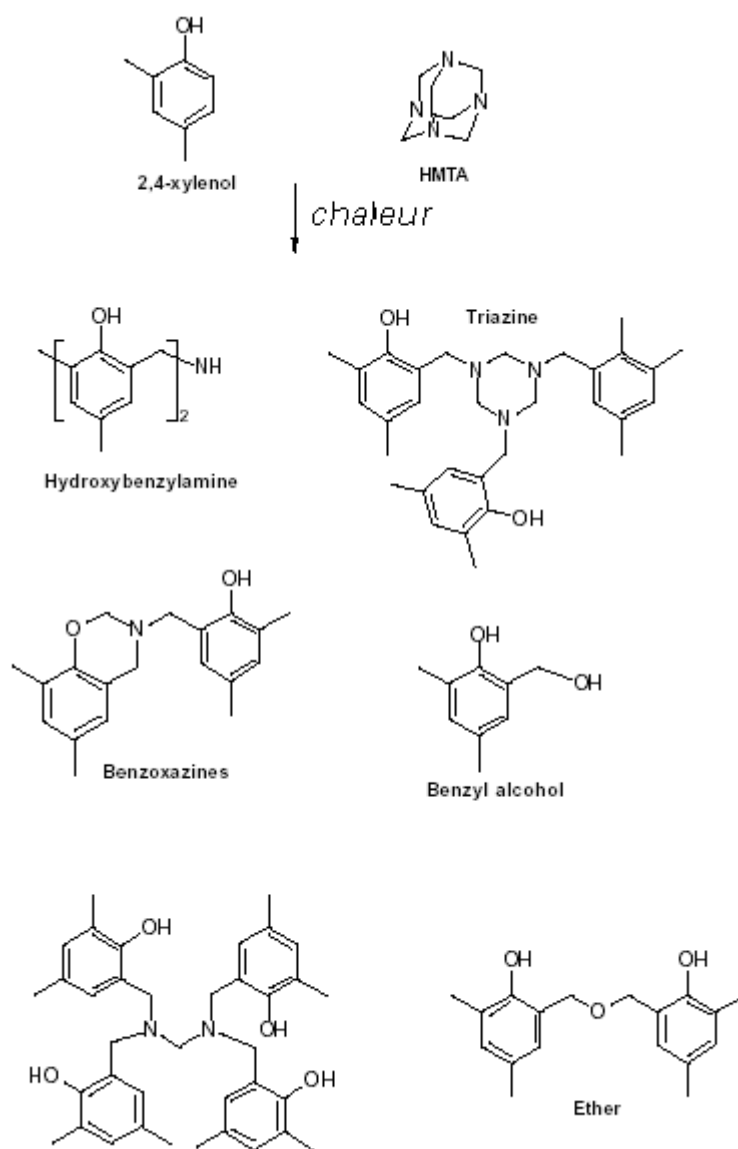


Figure.28: Intermédiaires de réaction 2,4-xylénol et HMTA⁶⁷

⁶⁷ Zampini, A.; Turci, P.; Cernigliaro, G.; Stanford, H.; Swanson, G.; Meister, C.; Sinta, R. Proc SPIE-Internat SocOpt Engng; (1990), 1262, 501.

II. Synthèse et caractérisation des résines phénoliques :

1.1. Matériels utilisés :

- Réacteur de résine : est l'appareillage utilisé pour la synthèse de résine, elle comprend : Un thermocouple ; ballon tricol ; réfrigérant ; ampoule à addition.
- Viscosimètre : Un viscosimètre capillaire type *Ubelohde* à écoulement.

1.2 Produits utilisés :

Phénol ; Formaldéhyde (37%) ; Hydroxyde de sodium ; bicarbonate de sodium ; acide oxalique ; acide chlorhydrique ; P-amino Phénol ; P-crésol ; le HTMA. ; CH₃I ; diethylamine et les solvants (méthanol ..)

II.2. Synthèse des résines phénoliques :

2.1. Résol :

Dans une ampoule tricol, on ajoute 1 mole de phénol à 1.1 mole de formaldéhyde sous agitation ; à l'aide d'une ampoule à brome on ajoute au milieu réactionnel dans un intervalle de 10 minutes une solution (1/3) d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Par la suite, la température du mélange augmentera graduellement jusqu'à 50°C. On constate que la température augmente jusqu'à 100 °C due à l'exothermicité de la réaction de méthylation. On laisse refroidir à 65°C et la maintenir à cette température pendant 60 minutes jusqu'à l'apparition d'une phase visqueuse. En suite, on refroidit à 30-40°C et on ajoute le reste de la quantité de NaOH. On laisse sous agitation à cette température jusqu'à l'apparition de deux phases.

2.2. Novolaque :

A un mélange de 1 mole de phénol et 0.9 mole de formaldéhyde, on ajoute une quantité de 1.2g de l'acide oxalique. Le mélange est chauffé au reflux sous agitation pendant 3 heures à 100°C. Après formation de deux phases incolores, on distille sous vide à 100-110 °C . Finalement, un mélange visqueux incolore sera obtenu.

2.3. Procédé de durcissement de la résine phénolique :

La résine peut être durcie par chauffage à 150°C ou par l'ajout de HCl concentré à T ordinaire. On obtient un solide insoluble et infusible de couleur marron.

Par contre le Novolaque est durcie par l'ajout d'un agent de réticulation Hexaméthylène Tétramine (HMTA) à 110°C pendant 10 minutes.

II.3. synthèse des dérivées des résines phénoliques substituées :

3.1. P-crésol formaldéhyde (PCF) :

Le procédé de synthèse de la résine (PCF) est semblable à celui du Novolaque. Avec les quantités d'une mole de P-crésol et 0,9 mole de formaldéhyde et une quantité catalytique de l'acide oxalique. Par la suite la phase visqueuse est séparée par décantation, le mélange est porté à ébullition afin d'éliminer l'eau restante.

3.2. P-Amino phénol-Formaldéhyde (PAPF) :

A une mole de p-amino phénol solubilisé dans de l'eau chaude on ajoute 0.9 mole de formaldéhyde et une quantité catalytique de l'acide oxalique sous agitation pendant 1h 20 mn à T = 80 °C. Le mélange obtenu est décanté, Le solide est soluble dans le DMSO.

3.3. Synthèse de la résine chargée :

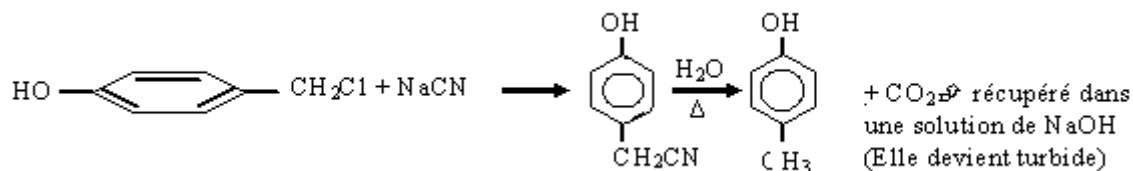
3.1. Synthèse du monomère ' P-Chlorométhylphénol) ' :

La synthèse du Chlorométhylphénol est réalisée par une réaction d'halogénéation du phénol selon *Friedel et Craft* ou *Mannich*, dans un ballon tricol équipé d'un agitateur et d'un thermocouple, on ajoute une solution de (25 g de phénol dans 25 ml) à une solution chaude de (80g de NaOH dans 80 ml d'eau), sous une forte agitation pour éviter la cristallisation du phénoxyde de sodium. Ajustant la température à l'intérieur du flacon entre 60-65°C, à cette température on introduit 0,5 mole de dichloro méthane CH₂Cl₂ en trois parties à un intervalle de 15 mn. On laisse la réaction pendant 1h à T= 65-70°C, tout en contrôlant la température par ajout de l'eau (chaude ou froide).une fois la réaction termine on chasse l'excès de dichlorométhane à cette température. Une fois le mélange refroidit on le neutralise avec l'acide sulfurique.

1.1. Caractérisation : le produit est suivi

○ Par réaction chimique : a une mole de monomère obtenu on ajoute une mole de cyanure de sodium, le mélange sera chauffé avec ajout de l'eau on constate :

1. libération de CO₂ (récupéré sur une solution de NaOH qui devient turbide)
2. formation du para crésol (test d'odeur caractéristique et le point de fusion)



- chromatographie sur couche mince (CCM)

Les plaques de CCM ont montrés la présence d'un seul produit dans l'iode utilisant comme éluant (50% eau et 50%éthanol).

3.2. Synthèse de la résine chargée :

- **préparation du polymère à partir du monomère**

Dans un ballon tricol on mélange le p-Chlorométhyl Phénol avec du phénol et du formaldéhyde a un rapport molaire de 1 :1 :0,9 en présence d'acide oxalique pendant 4h. On obtient une résine jaune insoluble dans l'eau.

- Réaction d'amination du polymère

A 1,2 g de la résine préparée précédemment on ajoute 0,55 mole de Na₂CO₃ et 1 mole de diéthylamine NH (Et)₂ sous une forte agitation, ensuite on décante.

- Quaternisation de la résine

0.01mol de la résine aminé est diluée dans 10ml d'éthanol, on ajoute 0,01mol goutte à goutte d'iodure de méthyle, la résine est ensuite purifiée.

III. Méthode de caractérisation des résines phénoliques :

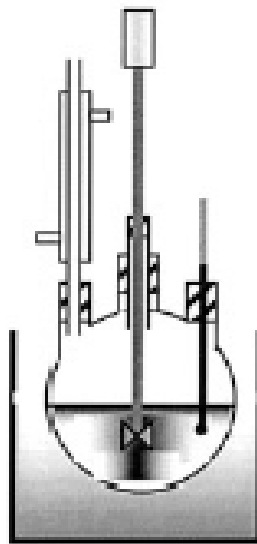
Les résines préparés précédemment ont été caractérisées par :

Spectroscopie IR, RMN ¹H, RMN ¹³C et viscosimétrie.

Les mesures spectroscopiques IR ont été enregistrées sur un spectromètre modèle Perkin de l'université de S.B.A l'appareil RMN utilisé est de type « Brucker 300 MHz »de l'université d'ORAN laboratoire des polymères.

Un viscosimètre capillaire type *Ubelohde* à écoulement poiseuille a été utilisé. La température étant maintenue constante par un thermostat à (25 ±0,1) °C. La dilution des solutions de mesure est effectuée manuellement. Le principe de mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume de la solution à travers un capillaire de longueur 'l' et de diamètre 'a' voir (figure.29 dans l'annexe 2). Le viscosimètre est constitué de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), le tube capillaire (7) avec la sphère de mesure (8), les marques annulaires M₁ et M₂

sont imprimées sur la tube (1), ses marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne 'h' le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure, réalisé comme calotte sphérique (6), du vase à niveau (5) par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique sens pondus). Pour nettoyer le viscosimètre il faut utiliser un mélange sulfochromique (acide sulfurique + chromate de potassium) et rincées à l'eau puis l'acétone ou avec solvant approprié, un volume de 15 ml de l'échantillon filtré est introduit dans un bain thermostaté transparent. La mesure est effectuée après un délai de 10 mn permettant l'équilibre thermique



Montage : Réacteur de résine

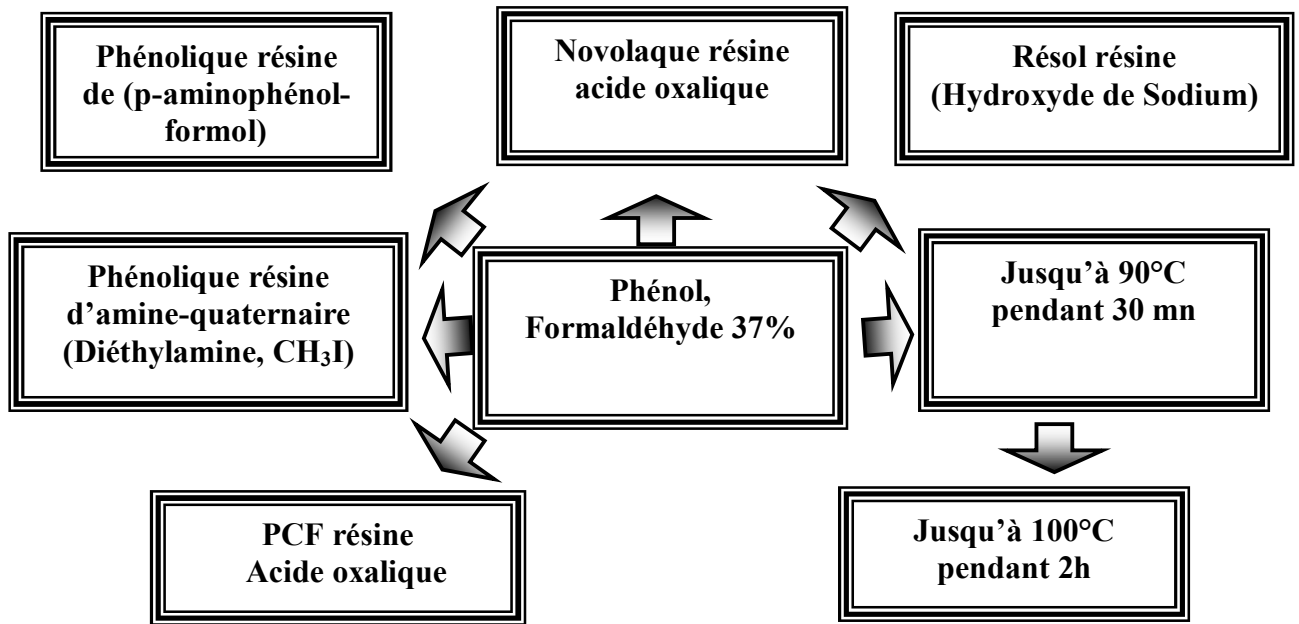


Figure.30 : Le processus de la préparation des résines phénoliques

IV. Détermination de la viscosité des résines

A l'aide du viscosimètre capillaire type Ubelohde (figure.29). On détermine l'indice limite de viscosité η des polymères où le choix du solvant dépendra de la nature du polymère ainsi que la possibilité de connaître les paramètres (k et a) de la relation de *Mark et Houik de* la synthèse étudié. A partir de ces résultats on déterminera la masse moléculaire moyenne viscosimétrique pour l'échantillon, la durée moyenne de la manipulation est de 30 mn

1.1. Préparation des solutions :

En utilisant deux fioles jaugées de 20 ml, on préparera deux solutions de l'échantillon à caractériser, les concentrations respectives des deux solution seront : $0,01\text{g/cm}^3$ (1%)

et 0,005g/ cm³ (0,5%), la solution (1%) est choisie comme solution mère, le choix de cette solution est important car la précision des résultats en dépend. En effet il est important d'effectuer les mesures avec des solutions les plus diluées possible.

V. analyse bactériologique :

1.1. Méthodologie :

On utilise de façon courante trois méthodes différentes pour la détection des coliformes dans l'eau :

- ✓ Technique de filtration en tubes multiples (FTM).
- ✓ Technique de filtration sur membrane (FM).
- ✓ Méthode présence –absence.

Les résultats des trois méthodes ne sont pas strictement comparables. Lorsque les concentrations de coliformes sont faibles, les limites de confiance des techniques FTM et FM sont étendues ; c'est pour quoi l'on ne commande pas des concentrations maximales acceptables différentes pour ces deux techniques. La méthode P-A est une mesure qualitative de la contamination.

La technique FTM manque de précision et il faut plus de temps pour obtenir les résultats qu'avec la technique FM elle demeure toute fois ciblée comme méthode comparative.

1.2. Études expérimentales de l'activité antibactérienne des résines :

Introduction :

La technique de filtration sur membrane a été adoptée par l'analyse bactériologique de l'eau en 1951. Après que l'on a démontré qu'elle pouvait donner des résultats comparables à ceux de la technique FTM⁶⁸⁻⁶⁹, cette méthode consiste à filtrer l'échantillon d'eau à l'aide d'un filtre qui retient les bactéries, à incuber le filtre dans un milieu sélectif /différentiel approprié pendant 24 heures puis à dénombrer les colonies de coliformes ou de coliforme fécaux.

⁶⁸Clark, H.F., Gelderaich, E.E., Jeter, H.L. et Kabler, P.W. the Membrane filter in sanitary Microbiology ;(1951).

⁶⁹ Goetz, A and Tsumeishi, N. application of molecular filter membrane to analysis water ;(1958).

Joseph –Pierre Guiraud, microbiologie, alimentaire ; Ed DUNOD ;(1998).

2.1. Protocole expérimentale :

1.1. Produits et matériel utilisés :

- Rampe de filtration.
- pompe à vide ou trompe d'eau assurant au moins 50 KPA (0.5 Kg/cm²).
- Un flacon aspirateur.
- Boite de pétri.
- Membrane filtrante (pore 0.45µm).
- Pincettes
- Alcool.
- Bec de benzène
- Gélose Endo.
- Gélose TSI.

1.2. Méthode : *après ajout de la résine à l'eau brute,*

- Mettre en route la trompe à eau.
- Flamber la surface supérieure de la rampe de filtration ainsi que la plaque poreuse (en ouvrant le robinet pour aspirer la flamme) et le réservoir.
- Laisser refroidir.
- Prélever une membrane de son emballage à l'aide de pincettes stériles (flambées et refroidies).
- La poser sur la plaque poreuse de la rampe de filtration.
- Agiter soigneusement le flacon d'eau à analyser.
- Verser stérilement la quantité désirée (100 ml pour une eau désinfectée).
- Ouvrir le robinet pour laisser l'eau s'écouler
- Dès que la membrane sèche enlever le réservoir et prélever la membrane avec une pincette stérile en la saisissant par son extrême
- Incuber à 37°C les boîtes de Pétri, le couvercle vers le bas.

La lecture se fait après 24h d'incubation. Toutes les colonies suspectes lactose positif voir tableau.6 sont comptés puis repiquer sur le milieu TSI pour confirmer l'utilisation du lactose et le dégagement de gaz caractère principale de coliformes.

Colonies	Micro-organismes
Incolore, claires	Lactose- négatif : salmonelles, shigelles et autres
Rouge	Lactose –positif
Rouge occasionnellement avec reflet métallique	Escherichia coli
Rose à rouge	Enterobacter, klebsiella, quelque citrobacter et autres

Tableau.6 : aspect des colonies sur milieu Endo.

1.3. Recherche des coliformes fécaux :

A partir de chaque tube de BCPL, positif pour la recherche des coliformes, ensemencer 2 à 3 gouttes dans un tube de milieu de Schubert muni d'une cloche de Durham. Incuber à 44°C.

Après 24 h. d'incubation, tous les tubes présentant une culture, gaz dans la cloche et une réaction indole positive (anneau rouge en surface après addition de quelques gouttes de réactif de Kovacs) sont considérés comme positifs, c'est-à-dire comme contenant des coliformes fécaux (E.coli) comme le montre (figure teste de confirmation).

On note le nombre de tubes positifs dans chaque série et on se porte au tableau NPP pour obtenir le nombre de coliformes fécaux présent dans 100 ml. D'eau

Introduction

Les polymères sont les matériaux extrêmement utiles. Notre qualité de la vie matérielle élevée dépend fortement des polymères cela ont une énorme variété de propriétés physiques et chimiques⁷⁰. Les exemples des polymères utiles incluent les fibres à haute résistance, les nylons et les polyester à partir d'eux l'habillement, les tapis et la tapisserie d'ameublement peuvent être faits; les caoutchoucs de diverses sortes; poly(éthylène) et poly(propylène); plexiglas; écume; adhésifs; la liste est presque sans fin. La vie elle-même dépend des polymères biologiques comme l'ADN, l'ARN et les protéines.⁷¹ La production des polymères de synthèse entraîne pour notre monde une révolution comparable à celle introduite le siècle dernier par le développement

II.2. Chimie des polymères phénoliques

2. 1. Historique:

Les résines phénoliques sont les polymères de condensation largement utilisés. Elles sont utiles à cause de leur résistance chimique, isolation électrique et capacités dimensionnelles. Leurs applications incluent l'utilisation en matériaux de moulage, industriel et décoratif stratifié, modification en caoutchouc, et en adhésifs pour faire le contre-plaqué et coller des métaux⁷².

Des résines phénoliques sont faites à partir de la réaction de condensation du phénol et de formaldéhyde, qui leur donne un autre nom, résines de phénol-formaldéhyde.

Ces résines ont été présentées la première fois par Pira en 1843⁷³. En 1872, un rapport de Baeyer⁷⁴ décrit qu'une résine semblable pourrait être faite à partir de la réaction du phénol et de l'acétaldéhyde avec l'utilisation des catalyseurs acides. Kleeberg⁷⁵ en 1891 a constaté que le formaldéhyde peut être employé dans une réaction correspondante. Plus tard, un certain nombre d'études ont été réalisées pour obtenir

⁷⁰ Chimie et physico-chimie des polymères Michel Fontanille Yves Gnanou Paris (2000)

⁷¹ De Y. Bédard et de B. Riedl, journal de l'éducation chimique 67 977-978 (1990).

⁷² K. Sandler; "Polymer Synthesis Vol. II", Academic Press, New York; (1994), pp.49-80..

⁷³ R. Pira, Ann. Chem. Pharm., (1843), 48, 752.

⁷⁴ A. Baeyer, Ber. Dtsch., Chem. Ges., 5 (1), (1872), 25-26, 280.

⁷⁵ A. Kleeberg, Justus Liebigs; Chem. Ann.;(1891), 263, 283.

les résines appropriées. Cependant, ces résines n'ont pas été obtenues comme produit commercial jusqu' au travail de Baekeland 1909⁷⁶, qui a décrit la synthèse des résines en utilisant un catalyseur alcalin (resol) et un catalyseur acide (novolaque). La consommation des résines phénoliques s'est développée rapidement depuis cette résine commerciale, est devenu disponible en 1956.⁷⁷

2. 2. Introduction :

Les résines du phénol-formaldehyde sont les produits finaux complexes de beaucoup de réactions impliquant le formaldéhyde et les composés phénoliques.

Les résines phénoliques sont des polymères de condensation les plus populaires. Elles sont extensivement utilisées dans l'industrie en raison de leur résistance d'armature et de produit chimique, isolation électrique et capacités dimensionnelles.⁷⁸ Quoique beaucoup d'autre matériaux soient supérieurs à la résine phénolique, ils sont toujours prêts à être renforcés avec des fibres ou des remplisseurs tel que la farine en bois qui améliore les propriétés est réduite le coût^{79,80}.

2. 3. Chimie de la Réactions phénol-formol :

La réaction phénol-formol correspond à une substitution électrophile en milieu acide comme en milieu alcalin où l'attaque sur la position para est favorisé par les solvant polaire et les conditions acide alors que l'attaque sur la position ortho est favorisé par le solvant apolaire dans le milieu alcalin⁸¹.

Les résines phénoliques sont habituellement faites à partir de la polymérisation de condensation du phénol et du formaldéhyde⁸².

⁷⁶ L. H. Baekeland, *J. Ind; Eng. Chem.*; (1843), 1, 149

⁷⁷ *Modern Plastic*, 21(1), (1991), p.58

⁷⁸ K. Sandler, " *volume II de synthèse de polymère* ", édition académique, New York, (1994), pp.49- 80

⁷⁹ Knop, Pilato, L.A phenolic resins, chemistry application and and exécution, future direction springer, Verlag, Berlin ,(1968)

⁸⁰ Kengen, W.A, resines phenolique 2ème ED, John Willy et fils ; New york, (1968)

⁸¹ J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 (1994)

⁸² journal of applied polymer science, Vol.89,2589-2596(2003)

3.1 phénol-formol à catalyse alcalin :

3.1.1 Catalyseurs inorganiques : NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH,

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

- avec le milieu alcalin en formant l'ion phénoxyde qui est stabilisé par résonance (figure.1)⁸³

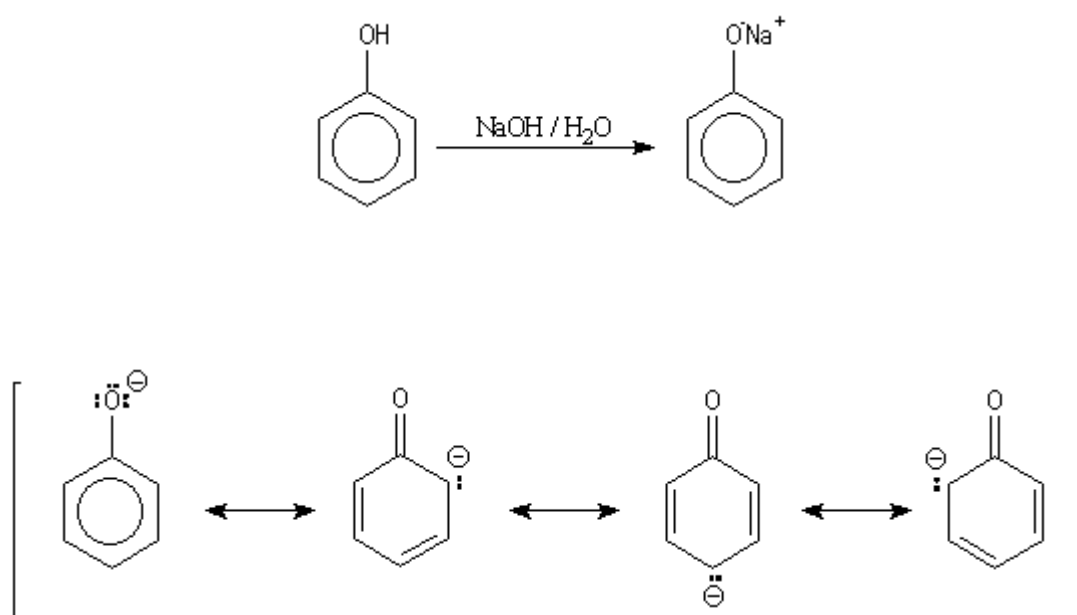


Figure.1 : les formes mésomères du phénol

- L'alkylation du carbone dans l'ortho et para substitution se produit, la substitution en méta n'est exclusivement pas évidente (figure.2)^{84,85}. Le phénol réagit avec le méthanal dans la réaction d'hydroxyméthylation. Celle-ci rappelle la condensation aldol mais ici l'équilibre de tautomérie est en faveur de la forme phénol qui est la plus stable en raison de son caractère aromatique.

⁸³ R. Brückner - Mécanismes réactionnels en chimie organique, De Boeck Université (1999).

⁸⁴ Jones, R.T. J Polym Sci Part A ; polym Chem (1985), 21,1801.

⁸⁵ Markovic, S ; Dunjic, B. ; Zlatanic, A. ; Djonlagic, J. J Appl polym Sci (2001), 81,

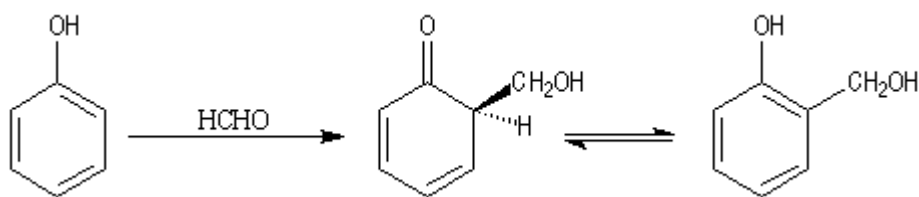


Figure.2 : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu alcalin

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

Le composé précédent réagit facilement avec un excès de phénol selon une réaction de type Michaël (addition conjuguée sur un composé carbonyle α, β - insaturé)⁸⁶.

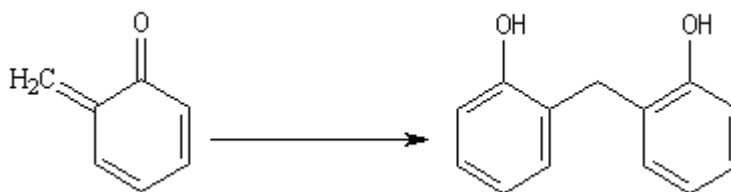


Figure.3 : Réaction de type Michaël.

3.1.2 Formation de prépolymère en milieu alcalin⁸⁷: À température entre (60°C à 100°C) dans un milieu alcalin et à pH élevée, deux réactions de condensation sont possibles.⁸⁸ (figure.4)

⁸⁶ Cours de chimie générale et organique - G. Dupuis - Lycée Faidherbe de LILLE (2001)

⁸⁷ Mark; Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons: New York, (1988). Vol. 11.

⁸⁸ Thèse de doctorat par Mr M. Chaib p 22, 23(19)

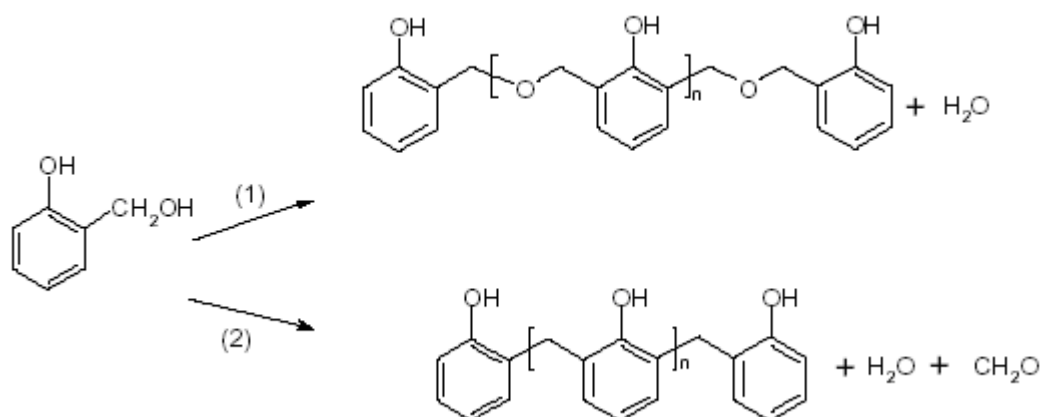


Figure.4 : formation du résol (prépolymère)⁸⁹

3.2. Phénol-formol à catalyse acide

3.2.1 Catalyseurs acides HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, ils proviennent de la condensation du méthanol (formol) sur un cycle phénolique, la réaction est une substitution électrophile en ortho / para sur un aromatique activé, on peut résumer le mécanisme ainsi :

a) Formation du prépolymère en milieu acide⁹⁰

- En milieu acide la protonation du formol donne un électrophile



b) Condensation de l'électrophile sur le phénol donnant un alcool benzénique (figure.5)

⁸⁹ Synthesis of a crosslinked polymer – “phenolic resin” From Y. Bédard and B. Riedl, Journal of Chemical Education **67**, 977-978 (1990)

⁹⁰ Knop, A.; Pilato, L. A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1985).

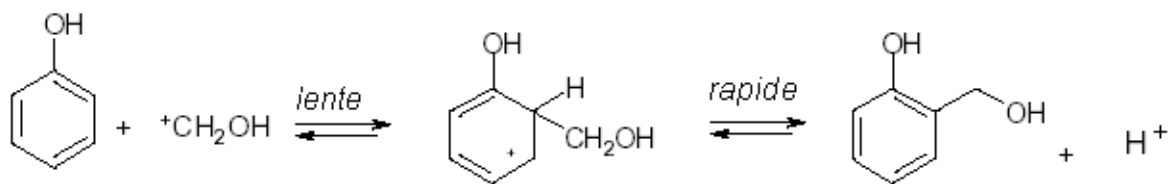


Figure.5 : formation de l'alcool benzénique

- c) Le groupe méthylol est instable dans les conditions acides, il se condense sur une autre molécule de phénol (figure.6)

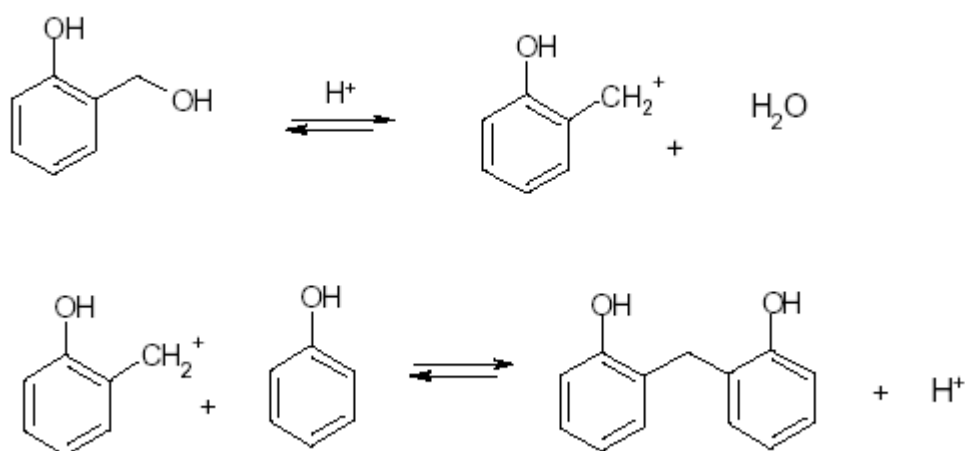


Figure.6 : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu acide

- d) Comme il y a trois positions de substitution on obtient un édifice bidimensionnelle rigide. ce composé est thermodurcissable⁹¹.

Il a été commercialisé sous le nom de Bakelite qui possède des usages nombreux et variés (contre-plaqué, plastiques moulés, revêtements de têtes de fusées et comme isolant électriques remplaçant la porcelaine) (figure.7)⁹².

⁹¹ Lius, S B. ; Yang, J.F. ; Yu, T.L. Polym. Eng Sci (1995),35

⁹² Le cour de C₄₂Reactivité de la fraction organique (2000).

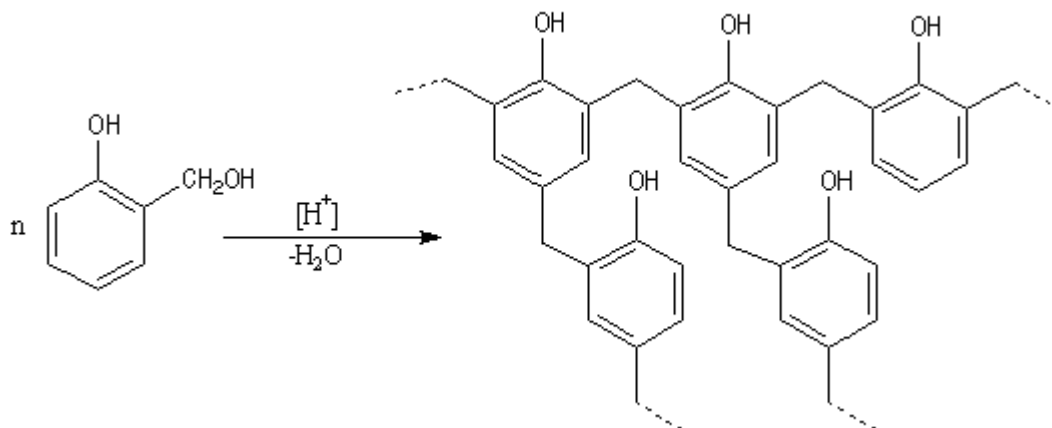


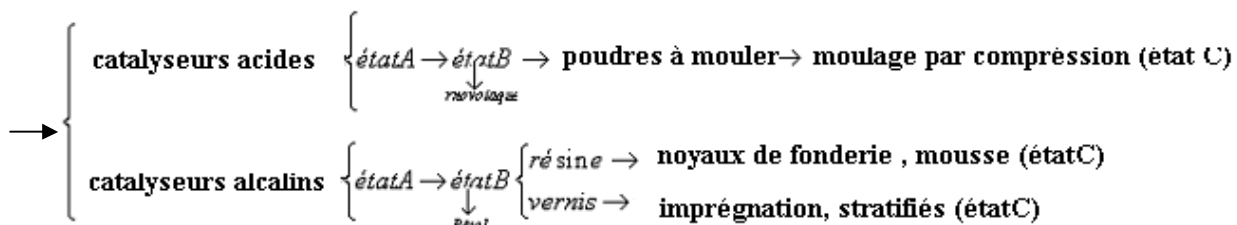
Figure. 7 : résine tridimensionnelle (Bakélite)

3. 3. Mousse phénolique :

Les résines utilisées sont des résols à chaînes plus au moins large, suivant le type de mousse à obtenir. La polycondensation se fait par réaction sur le résol d'un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique) ou organique (acide para toluène sulfonique = APTS ou acide phénol sulfonique =APS) ; c'est une réaction très exothermique, on obtient presque instantanément une température supérieur à $100^{\circ}C$. Les mousse à base de résine phénol formol sont utilisées comme isolant thermique (comme dans l'isolation des toitures plates), âmes de panneaux du type sandwich, emballages et comme matériaux des produits d'art et d'artisanat.⁹³

4. Procédé industriel de la fabrication de la résine phénolique :

4.1. Fabrication de la résine : à partir du phénol et du formaldéhyde



⁹³ Guide to plastics , by the editor of modern plastics Encyclopidia, Mc Graw-Hill Inc, New york, 1976

4.2. Application et mise en œuvre de la résine phénolique⁹⁴ :

2.1. Résine de type résol (résine à catalyse alcaline) :

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

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

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

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

Un débouché important et l'agglomération sous pression de copeaux de bois ; déchets , sciure de bois, aussi l'agglomération de sable de fonderies, qu'il s'agit

⁹⁴ Fenouils résines chemistry applications and performances-Andre-Knop, Louis pilato publication (1993).

de noyau durcis au gaz de dioxyde de carbone ou par le procédé de la boîte chaude. On peut également agglomérer des charges abrasives (fabrication de meule, de bandes et de papier abrasif)⁹⁵.

2. 2. Résine de type novolaque (résine à catalyse acide) :

2.1. Généralités :

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

La novolaque est une résine fusible est soluble dans des solvants organiques. Ce produit a des caractéristiques d'une résine thermoplastique pour unir les chaînes linéaires qui se sont formées, on alimente des groupes réactifs sous forme de formaldéhyde ou un produit qui émet du formaldéhyde. Dans ce cas, on emploie l'héxaméthylénetétramine (HMTA) ou l'examine composant fondamental dans la formulation des poudres à mouler. La production des résines phénoliques à mouler se base sur la réaction de condensation du phénol et de formaldéhyde dans des rapports moléculaires de 1 à 0.83 en présence d'acide oxalique comme catalyseur et à température d'ébullition d' environ 100°C, à cause de l'eau former en cours de réaction , le produit est obtenu par décantation, environ 20 % d'eau reste dans la résine en émulsion aqueuse et on la maintient à une température de 90°C par la suite de distillation continue se fait à 140°C-150°C pour faire disparaître l'eau émulsionnée , la résine est ensuite laminée et refroidie puis elle passe à l'état solide. Le produit passe par un intervalle de ramollissement de 60°C-64°C. A la fin de refroidissement le produit est broyé.

⁹⁵ Matière plastique, chimie d'application par Jean Bost (1980), p 22-25.

2.2. Les essais de contrôle sur la qualité du produit :

Testes physicochimique au laboratoire : Les essais pratiqués⁹⁶ sur un échantillon de résine sont :

- a) **Point de fusion de la résine pur (vitrosil) :** la qualité de résine pure doit être contrôlée par la détermination du taux de phénol libre et la détermination du point de fusion, si ce dernier est trop élevé ou trop bas des ajustements dans la températures des fonctionnement du concentrateur doivent être effectués, l'unité est conçu pour fabriquer une résine à usage générale (avec granulométrie plus fine) et résine extra noire (elle a une granulométrie plus grosse). Pour la mesure de point de fusion, on chauffe quelques mg d'échantillon de résine en poudre sur capillaire et on note la température de fusion, la mesure de fusion non corrigée est 70°C. Les normes confirment un point de fusion 82°C -95°C, d'où la résine n'a pas subit une distillation complète, il reste beaucoup d'eau dans la résine. L'aspect et la couleur de l'échantillon sont des testes finaux
- b) **Résistance au choc :** on prépare l'échantillon grâce à une machine presse à mouler en tenant compte les conditions opératoires, exemple : Poids (150g), le temps (230sec), pression (220kg/cm³) et température 160°C-165°C, il faut déterminer l'énergie dépenser qui peut provoquer la cassure de l'échantillon. La résistance de choc (CHARPYTEST) est :

$$\tau = \frac{A_n}{Bh}$$

A_n : est l'énergie absorbée par l'échantillon durant le choc.

B : c'est la largeur de l'échantillon en (mètre).

h : c'est l'épaisseur de l'échantillon en (mètre).

Or l'énergie nécessaire pour provoquer le choc (la cassure de l'échantillon) est 5, 173.10³Joules/m³.

⁹⁶ Complexe methanol et résinesynthétiques (installation résines phénolique-poudre à mouler-manuel opératoire).

- c) **Rigidité diélectrique** : la rigidité diélectrique d'une matière isolante est déterminée par le rapport entre le courant au quel se produit la perforation du matériau et la distance entre les électrodes aux quels le courant est appliqué

$$D = \frac{V}{x}$$

V : différence de potentiel des deux électrode entre les quels se trouve l'échantillon (kV).

x : épaisseur de l'échantillon (mm)

D : rigidité diélectrique.

- d) **Absorption d'eau** : l'échantillon doit être conditionné dans un four à 50°C Pendant 24^h pour qu'il sèche on le pèse, il est placé dans un récipient de distillation d'eau maintenue à 23°C, l'échantillon est finalement immergé dans l'eau pendant 24h après cela on le retire et on nettoie sa surface avec un chiffon sec puis le spécimen est pesé et le pourcentage de l'eau absorbé est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{d'eau absorbé} = \frac{\text{Poids mouillé} - \text{poids conditionné}}{\text{Poids conditionné}}$$

Poids mouillé : poids de l'échantillon après immersion (g)

Poids conditionné : poids de l'échantillon avant l'immersion (g)

- e) **taux de phénol libre dans la résine pure** (vitrosil)

C'est une méthode volumétrique pour déterminer le taux de phénol libre dans la poudre à mouler, le phénol est distillé en courant de vapeur et déterminé par bromuration .

- f) **Densité apparentes** : on prend la résine en poudre, cette résine est d'abord mise dans l'entonnoir, pendant le versement de la résine dans l'entonnoir, le fond doit être fermé avec un disque de surface plane et lisse, on enlève soudain le disque pour permettre au matériau de couler à travers l'entonnoir dans le cylindre. Au moment ou on enlève le disque, on fait partir le compte

seconde dans la marche et arrêtée quand le matériau sera tombée de l'entonnoir, on pèse en suite échantillon du cylindre.

- g) **Fluidité** : sous l'effet de la température et de la pression, la masse fond durcit et donne un disque de fluidité. On mesure à l'aide de comparateur l'épaisseur des petits disques de l'échantillon moulé. La fluidité est d'autant plus grande que l'épaisseur moyenne ainsi est plus faible.

3. Polymères chargés :

Introduction : Les polymères chargés sont des polymères synthétiques ou naturel ayant un ou plusieurs groupes ionisables par monomère ; les polymères chargées appelées également polyélectrolytes^{97, 98} présentent une classe importante de macromolécules, l'interaction entre les polyélectrolytes avec d'autre polyélectrolytes de charges contraire ou avec des ions multivalents peut engendrer la formation de nouveaux matériaux appelés complexe de polyélectrolytes . En effet les membranes issues de ces complexes sont largement utilisées. Nous pouvons donnés des exemples de membranes commerciales^{99, 100} qui sont fabriquées par la combinaison d'un polyélectrolyte anionique comme l'acide poly(méthylmethacrylique) ou l'acide poly(styrène sulfonique) avec un polyélectrolyte cationique comme le chlorure de poly(benzyltriméthylamonium) le complexe formé est un gel qui est traité sur un support polymère ou solvant pour former une membrane complexe¹⁰¹ Leurs applications concernant l'industrie alimentaire , les produits cosmétiques , la pharmacologie , l'industries des peinture , du papier , du textiles , la fabrication des résines échangeuses d'ions¹⁰², sachant que la plupart des polymères naturels sont des polyélectrolytes sont souvent retrouvées dans les systèmes biologiques, l'étude de polyélectrolytes et de leurs complexes est très importants puisqu'elles peuvent aider à l'élucidation des phénomène d'interaction entre les bio polymère dans les biosystèmes sans oublier leur large utilisation comme matériaux

⁹⁷ C. Tanford, physical chemistry of macromolécules (Wiley, New york, NY. (1966).

⁹⁸ M.Mandel, Encyclopedia of polymere science and Engenering. Volume 11 (Wiley, New york, NY.(1966))

⁹⁹ V.Graebe, T.H Lun, B.Phillip, H.H. Schwarz, Actapolym.32,488, (1984)

¹⁰⁰ Y. Kikuchi, N. Kubota, et N.Goto? polym ; jpn.32,365(1983)

¹⁰¹ A.S.Michaels et S.L. Mtson, Desalination-53,231,(1985)

¹⁰² Y.Kikuchi, et K. Chimiza, Bull.chem.soc.jpn.54, 2549(1961)

avec leurs spécificités intéressantes dans les différents domaines, en revanche autour du nettoyage des eaux polluées par les ions de métaux lourds l'effet de complexation est employé¹⁰³.

Les polyions sont généralement divisés en trois classes principales.

3.2. Classe de polyélectrolytes

- Les polyanions : c'est-à-dire les polymères avec des groupes acides qui peuvent se dissocier en solution comme l'acide carboxylique, l'acide sulfonique et l'acide phosphorique.
- Les polycations : c'est-à-dire les polymères avec des groupes basiques comme les amines primaire, secondaire et tertiaire.
- Les poly ampholytes : polymères avec les groupes acides et basiques sur la même chaîne de polymères, les chaînes portant des charges de deux signes¹⁰⁴.

Ces polyélectrolytes peuvent également être classés en sous groupes dépendants du groupe ionique s'il est fort ou faible, un grand nombre de paramètres influent sur les propriétés des polyélectrolytes à savoir, la charge du polyion, la nature de polyion, la nature des groupes ionisables, la nature et la valence des contre ions, la force ionique et la concentration du polyion

3.3. Réaction de polybases pour obtenir les polyélectrolytes

La neutralisation des acides et l'alkylation des polyamines sont des manières directes pour obtenir les polyélectrolytes cationiques. Les deux réactions sont accompagnées des changements de conformation qui seront traités dans une autre partie.

¹⁰³ A.Negadi, thèse de magister université de Tlemcen (1991)

¹⁰⁴ p. Schaad, J.M.THOMANN, J.C.

3.3.1 Réaction de Quaternisation

La réaction de quaternisation d'une amine par un halogénure alkylique a été connue pendant très longtemps.¹⁰⁵ La réaction est une substitution nucléophile qui obéit à la cinétique de second ordre (SN₂) quand des petites molécules modèles sont concernées. La réaction de quaternisation d'une polyamine par un bromure alkylique est la même que pour une molécule modèle. En absence d'un mécanisme autocatalytique spécial, la distribution des unités alkyles est censée être aléatoire. D'une manière symétrique, les polymères contenant des groupes réactifs d'halogène peuvent réagir avec une base telle que la triméthylamine, provoquant aussi un polyélectrolyte cationique. La réaction de quaternisation a besoin d'un solvant ayant une constante diélectrique élevée, capable de dissoudre le polymère initial, l'agent d'alkylation et le produit de la réaction. Il est souvent difficile d'accomplir ces conditions simultanément

Dans une première tentative, Fuoss et autres^{106, 107} ont assignés ce comportement à la formation des charges électriques pendant la réaction. Puis Arends¹⁰⁸ Alfrey et Lloyd¹⁰⁹ ont soulignés l'augmentation des effets stériques pendant la quaternisation.

Plus tard, Platé¹¹⁰ et Tsuchida¹¹¹ ont apportés quelques autres arguments à l'hypothèse de Fuoss et ont déduit que les effets électrostatiques sont responsables de la déviation de la cinétique de deuxième ordre. Puis, Boucher et Mollett,¹¹² à partir des théories mathématiques d'Alfrey et de Lloyd, donnent un modèle des interactions de court distance. Dans toutes ces interprétations des résultats expérimentaux, un ensemble de trois constantes de vitesse k_0 , k_1 et k_2 est introduit, correspondant à 0, 1, et 2 groupes réactifs adjacents déjà réagis. Récemment, Frere et Gramain¹¹³ ont présentés un modèle mathématique basé sur la constante initiale k_0 et un paramètre décrivant l'effet stérique global pendant le quaternisation .

¹⁰⁵ Menshutkin, N. Z. Phys. Chem. (1890), 6, 41.

¹⁰⁶ Fuoss, R. M.; Coleman, B. D. J. Amer. Chem. Soc. (1955), 77, 5472

¹⁰⁷ Fuoss, R. M.; Watanabe, M.; Coleman, B. D. J. Polym. Sci. (1960), 48, 5.

¹⁰⁸ Arends, C. B. J. Chem. Phys. (1963), 39, 1903.

¹⁰⁹ Alfey, T.; Lloyd, W. G. J. Chem. Phys. (1963), 38, 318.

¹¹⁰ Platé, N. Pure Appl. Chem. (1976), 46, 49.

¹¹¹ Tsuchida E; Irie I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. (1973), 11, 789.

¹¹² Boucher, E. A.; Mollett, C. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1982), 78, 75.

¹¹³ Frère, Y.; Gramain, Ph. Macromolecules (1992), 25, 3184

3.4. Propriétés et interactions faibles d'ion-Polyion

La formation des charges (positifs ou négatifs) sur des macromolécules mène aux changements du pK_a , qui augmente pour des polyacides et diminue pour des polybases. En outre, l'addition des sels neutres tend à augmenter la basicité et l'acidité. Le pK_a apparente (pK_{app}) est écrit comme dans l' (équation 1):

$$pK_{app} = pH + \log\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = pK_0 - \frac{\Delta G}{2.3RT}$$

Où β est le degré d'ionisation et le ΔG est l'énergie libre électrostatique. Dans les cas les plus simples, on s'attend à ce que pK_0 soit près d'une base équivalente de poids moléculaire faible et pK_{app} devrait être une fonction décroissante de β . Qu'un tel comportement est bien connu pour l'acide poly (acrylique), tandis que des différences sont observées avec de l'acide poly (méthacrylique), en lequel la présence des groupes méthyliques induit un effondrement des chaînes au bas degré d'ionisation.

La titration des polybases a été effectuée l'un ou l'autre par la mesure simple de pH ou par spectroscopie UV.

3.4 Propriétés Conformationnelles :¹¹⁴

Sur la (Figure.8) quelques comportements typiques des polyélectrolytes cationiques dans une solution aqueuse, qui sont prévus quand les interactions électrostatiques dominant sur tous les autres types d'interactions et en l'absence des interactions spécifiques d'ion-polyion:

- on s'attend à ce que le la diminution de pH qui induit la création des charges provoque une expansion des chaînes (représentée ici par la viscosité réduite (η_{red}) jusqu' à un paramètre critique de charge x). à pH inférieur, la condensation de contreions a lieu et les dimensions des chaînes ne changent pas (figure. 8a).

¹¹⁴ The polymeric materials encyclopedia p16 (1996).

- le criblage des interactions électrostatiques peut être réalisé en augmentant la concentration en polymère elle-même ou en augmentant la concentration d'un sel neutre. Les courbes typiques de la dépendance de concentration en polymère de η_{red} sont montrées dans la figure. 8b. La courbe.1 schématise le comportement observé dans les solutions sans sel. La courbe.3 est identique aux courbes obtenues pour le polymère non chargé et correspond à une concentration en sel assez grande complètement à l'écran hors des interactions électrostatiques. La courbe.2 reflète le comportement prévu pour une concentration intermédiaire en sel. La (figure.8c) représente la variation de (η_{red}) contre $I^{-1/2}$, l'extrapolation à la concentration ionique infinie donnant les dimensions des chaînes sans interactions électrostatiques.

Les dimensions intramoléculaires globales des polyélectrolytes sont décrites dans les théories comme le résultat des interactions à courte portée, qui augmente la longueur de persistance de la chaîne jusqu' à la conformation et avec des interactions à longue portée, qui changent le facteur d'expansion. En outre, les interactions électrostatiques intermoléculaires mènent à l'occurrence d'une crête de corrélation dans la lumière, le neutron, et l'intensité de rayon X dispersée par les solutions diluées et semi diluées. Tous ces problèmes ont été l'objet de beaucoup de théories. Mais, contrairement à des polyélectrolytes anioniques, pour lesquels une littérature étendue compare les résultats expérimentaux aux prévisions théoriques, il y a un manque de données au sujet des polyélectrolytes cationiques.

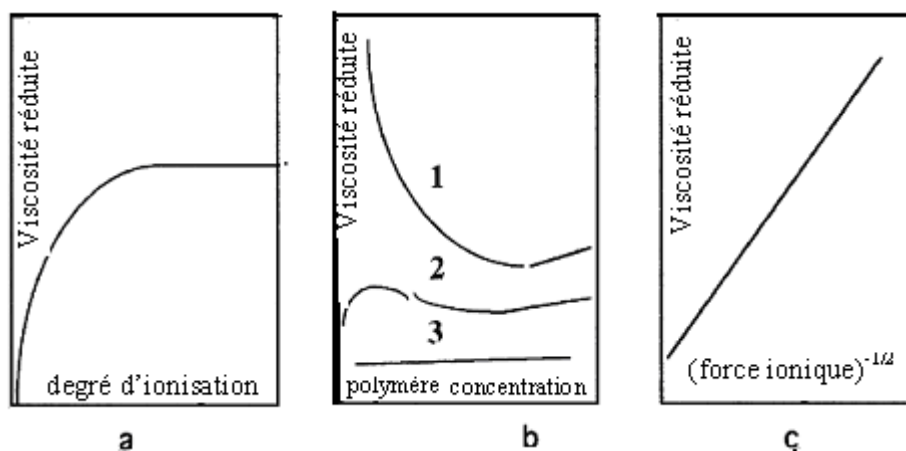


Figure.8 : comportements viscosimétriques typiques d'un polyélectrolyte dans le soluté.

3.5. Utilisations Industrielles

Les polyélectrolytes cationiques ont une importance industrielle. La quaternisation du poly (diméthylaminoéthylacrylate) et le chlorure de poly (diallyldiméthylammonium) sont largement utilisés dans le traitement des eaux résiduaires urbaines ou industrielles. Des copolymères avec de l'acrylamide de ces monomères sont employés pour le même but, des différents polyélectrolytes cationiques sont employés dans le soin de cheveux (par exemple, le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) comme préconditionneur et des éthers de chlorure de 2-hydroxypropyltriméthylammonium de hydroxyethylcellulose des formulations de shampooing, etc.). Un certain nombre de ces polyélectrolytes cationiques sont connus commercialement en tant que " polyquaterniums ".¹¹⁵ ¹¹⁶ cationiques sont employés industriellement comme épaississants, comme agents de conservation pour des fibres (particulièrement dans l'industrie de papier), comme agents de sédimentation et de floculation et agents de traitement pour des produits de beauté et des cheveux. En raison de leurs charges positives, les polyélectrolytes cationiques induisent la floculation des particules colloïdales, des substances humiques, etc. dans l'eau.¹¹⁷ ¹¹⁸En présence des polyélectrolytes négativement chargés des complexes d'inter-polyélectrolyte peuvent être obtenus.¹¹⁹ En particulier, les non stœchiométrique d'inter-polyélectrolyte complexe¹²⁰ sont une nouvelle famille des porteurs d'enzymes pour α -chymotrypsine, urease et amidase de pénicilline. Ces complexes donnent la possibilité pour les employer en tant qu'enzymes immobilisées réversibles. Ils combinent un avantage de la catalyse homogène et séparation facile des produits. D'ailleurs, les systèmes de multi enzyme sont possibles. L'interaction des polyélectrolytes cationiques avec des macromolécules biologiques négativement chargées est bien connue (les acides nucléiques, les protéines, etc.)¹²¹

¹¹⁵ International Cosmetic Ingredients Dictionary; Monographs p 571

¹¹⁶ Lockhead, R. Y. Cosmetics and Toiletries(1988), 103, 23.

¹¹⁷ Rebhun, M. Water Sci. Technol. (1993), 27(11), 1.

¹¹⁸ Hirtzel, C. S.; Rajagopalan, R. Colloidal phenomena Noyes: Park Ridge NJ USA,(1985); p 50.

¹¹⁹ Bekturov, E. A.; Bakanova, Z. Kh. Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution; Hüthig and Wepf: Basel, Switzerland; (1986).

¹²⁰ Zezin, AB.; Izumrudov, V.A.; Kabanov, V.A.Makroml.Chem.Macromol. Symposium(1989), 26, 249

¹²¹ Encyclopedia of Polymer science and technology. 2nd ed., John Wiley & Sons: (1985); Polyamines and polyquaternary salts Vol. 11, p. 489; Vinylpyridine polymers Vol. 17, p. 567; Diallyl and related polymers Vol. 4, p. 805; Alkylene imine polymers Vol. 1, p. 680; Polyelectrolytes Vol. 11, p. 739.

3.6. Application des résines phénoliques ¹²²

- Vernis collants et de stratifications
- Reliures de haute résistance composées de technologie pour le pultrusion et le RTM
- Agents collants pour des moules de fonderie et de sable
- Produits de mousse
- Les adhésifs survivent à résistant
- Liaison en bois
- Saturation de papier
- Agents de liaison pour l'isolation fibreuse
- Adhésifs abrasifs pour sauter des médias
- Composants des véhicules à moteur
- Matériaux ablatifs
- Panneaux publics intérieurs et extérieurs pour le transport
- Composants collants pour des doublures de frein, des blocs de frein et des revêtements d'embrayage
- Agents de liaison pour des matériaux de bâti.
- Traitement des eaux.

¹²²webmaster@psu.edu ; 2004

II. Résultats des résines phénoliques :

Analyse spectroscopiques

II.1. Résol

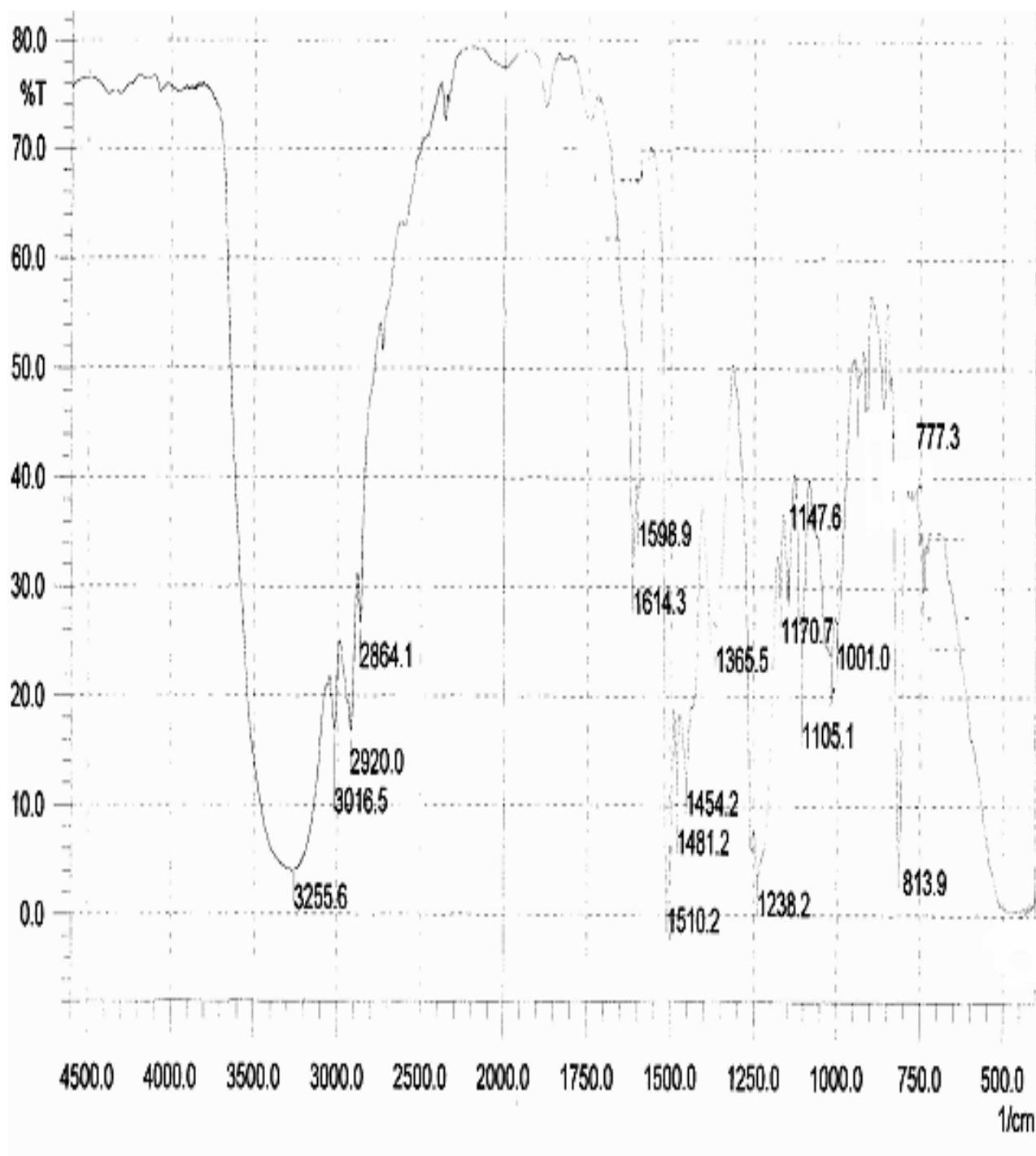
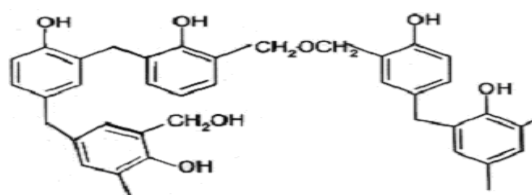
1.1 Spectroscopie IR :

Les résultats des bandes d'absorptions principales obtenues suivant le spectre figure 1.a sont récapitulés dans le tableau 1.a.

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3465-3255.6	Bande de OH libre
ν_{CH}	3016.5	Aromatique
ν_{CH_2}	2920 et 2864.1	Aliphatique
$\nu_{(C=C)}$	1614.3-1598.9	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1510,2	Cycle benzénique
$d_{(CH_2)}$	1481.2-1454.2	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1365.5	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1238.2	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1105.1	Aromatique
$\nu_{(C-O)}$	1001.0	Méthylol
$d_{op(CH)}$	813.9	Para substitué
$d_{op(CH)}$	777.3	Ortho substitué

Tableau 1.a : assignement des bandes en IR du résol.

Où d_{ip} est la déformation dans le plan et d_{op} est la déformation hors plan.



1.2. Spectroscopie RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H figure 1.b montre le déplacement chimique dans le tableau 1.b

Tableau 1.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le Résol en solution dans MeOD d'après RMN ¹H.

δ (ppm)	Attribution
6,5-7,3(Multiplet)	Proton du noyau aromatique
5.3 (Singulier)	Proton d'hydroxyde
4,8 (singulier)	Méthylol proton
3,4 - 4 (Multiplet)	Combinaison entre (o-o) ; (o-p) et (p-p) Du Pont méthylène

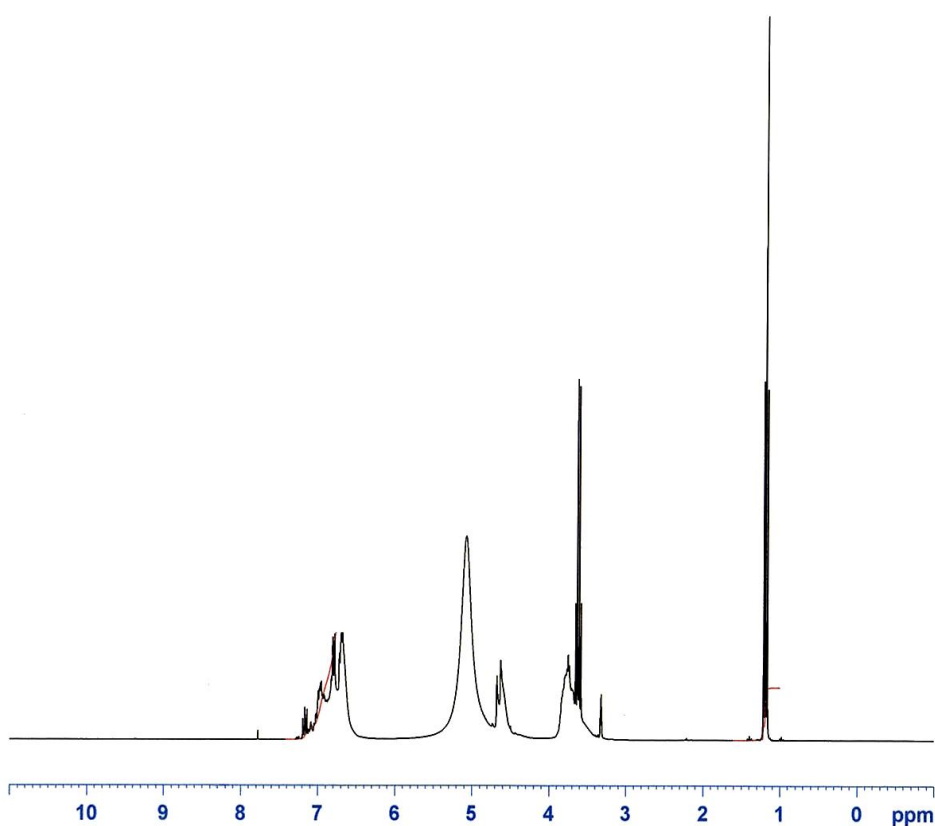


Figure1.b : Spectre RMN ¹H Resol

1.3. Spectroscopie RMN ^{13}C :

Les résultats du spectre RMN ^{13}C figure 1.c sont récapitulés dans le tableau 1.c

Tableau 1.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le Résol en solution dans CDCl_3 d'après RMN ^{13}C .

δ (ppm)	Attribution
120-145	Aromatique lié à CH_2 et ceux protonnés
118	Carbones non protonnés du cycle
65	Méthoxy (Pont)
35-40	Méthylène

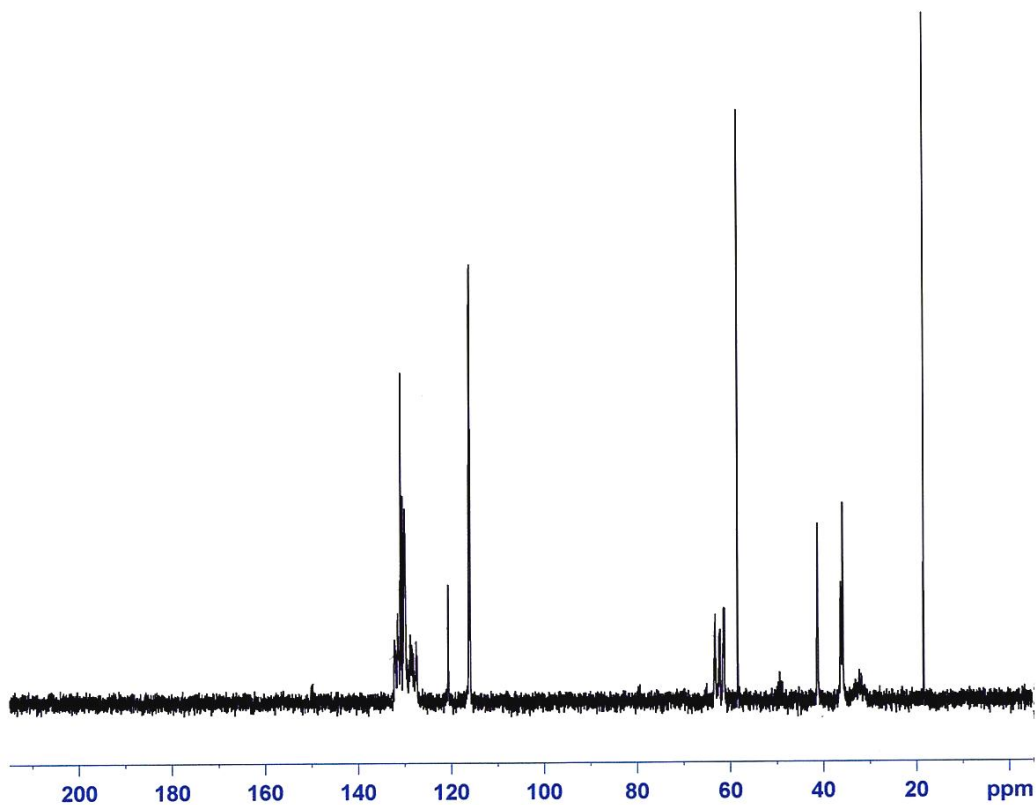


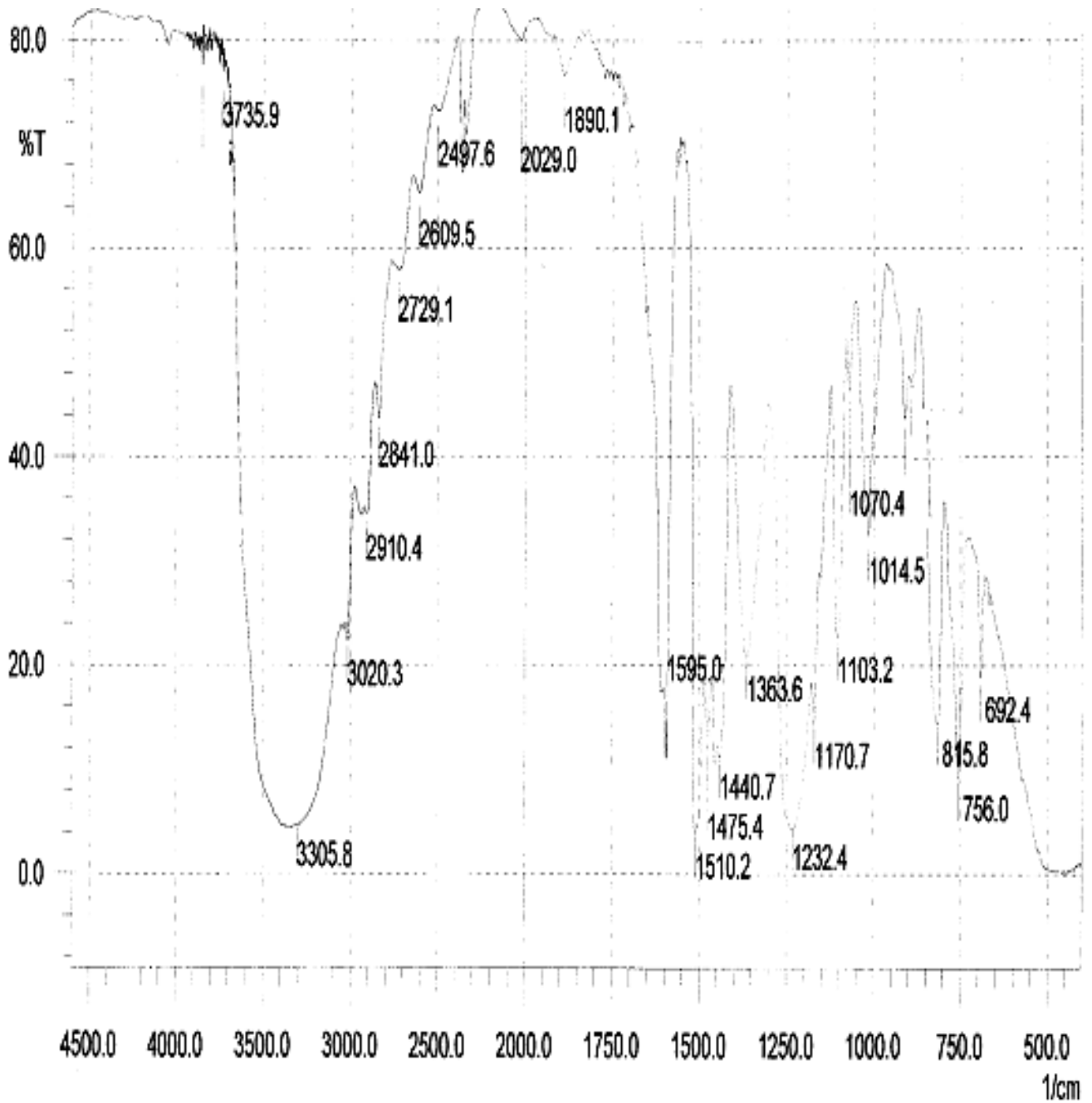
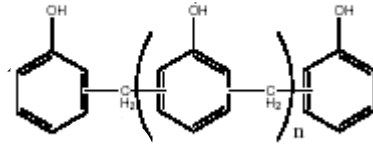
Figure 1.c : Spectre ^{13}C du Résol

II.2. Novolaque
2.1. Spectroscopie IR :

Les résultats des bandes d'absorptions principales obtenues suivant le spectre figure 2.a sont récapitulés dans le tableau 2.a.

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3430-3305.8	Bande de OH libre
ν_{CH}	3020.3	Aromatique
ν_{CH_2}	2910.4-2841.0	Aliphatique
$\nu_{(C=C)}$	1608,5	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1595.0	Cycle benzénique
$d_{(CH_2)}$	1475.4-1440.7	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1363.6	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1232.4	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1103.2-1014.5	Aromatique
$d_{op(CH)}$	815,8	Para substitué
$d_{op(CH)}$	756.0	Ortho substitué

Tableau 2.a : assignement des bandes
du Novolaque en IR



2.2. Spectroscopie RMN ^1H :

Les résultats du spectre RMN ^1H figures 2.b. sont donnés dans le tableau 2.b

Tableau 2.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le Novolaque en solution CDCl_3 d'après RMN ^1H .

δ (ppm)	Attribution
6,5-7,3(Multiplet)	Proton du cycle phénolique
5.0 (Singulier)	Proton d'hydroxyde
3.3-3.9 (Multiplet)	Combinaison entre (o-o) ; (o-p) et (p-p) du Pont méthylène

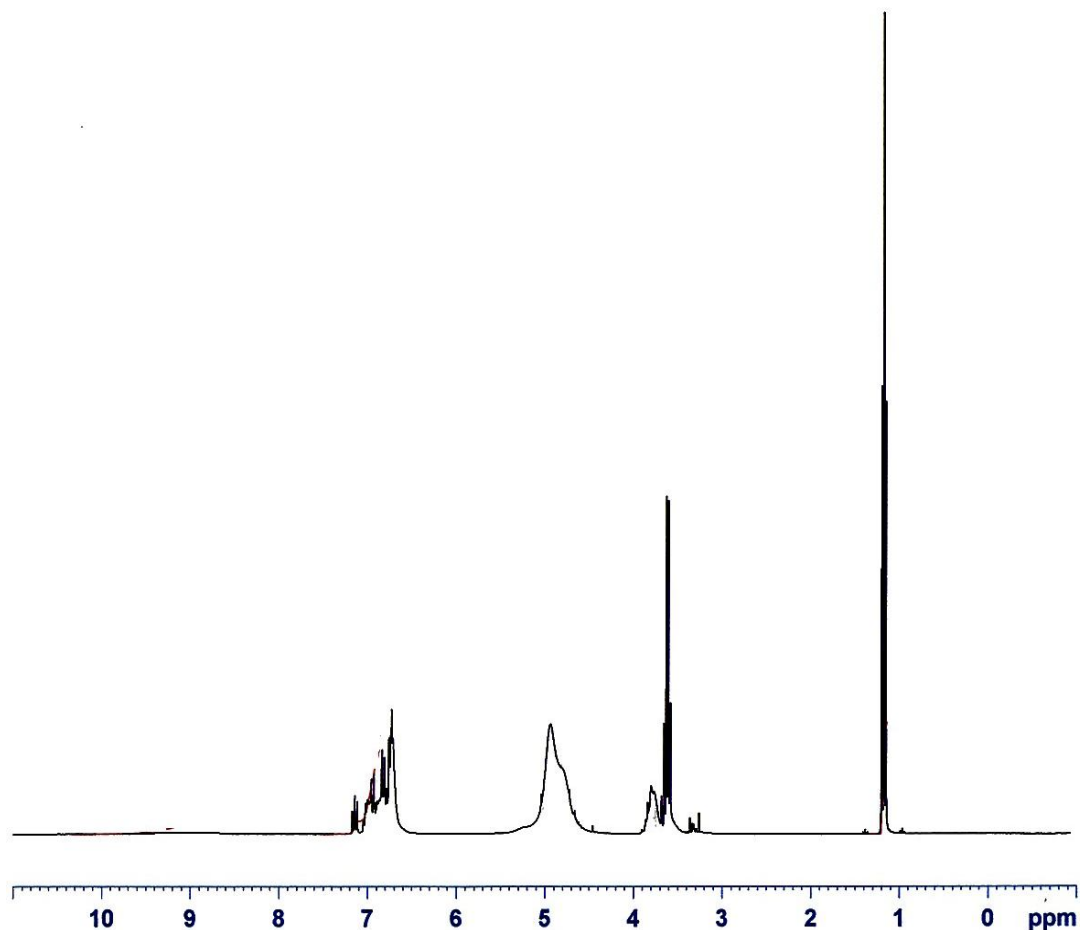


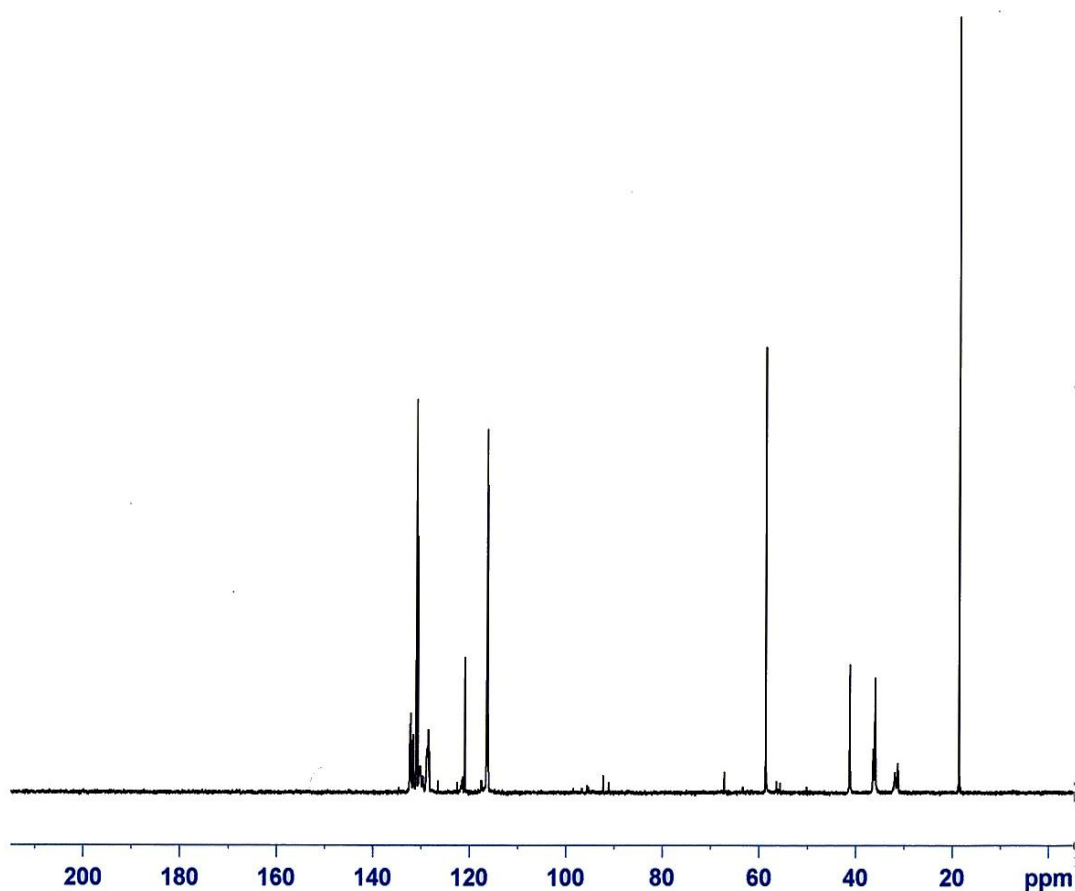
Figure 2.b : Spectre RMN ^1H Novo laque

2.3. Spectroscopie RMN ^{13}C :

Les résultats du spectre RMN ^{13}C figure 2.c sont résumés dans le tableau 2.c .

Tableau 2.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le Novolaque en solution dans CDCl_3 d'après RMN ^{13}C .

δ (ppm)	Attribution
130,1	Aromatique liés au CH ₂ ; carbones protonés du cycle
30-40	Pont méthylène
118-120	Carbones non protonés du cycle



Figures 2.c : Spectre ¹³C du Novolaque

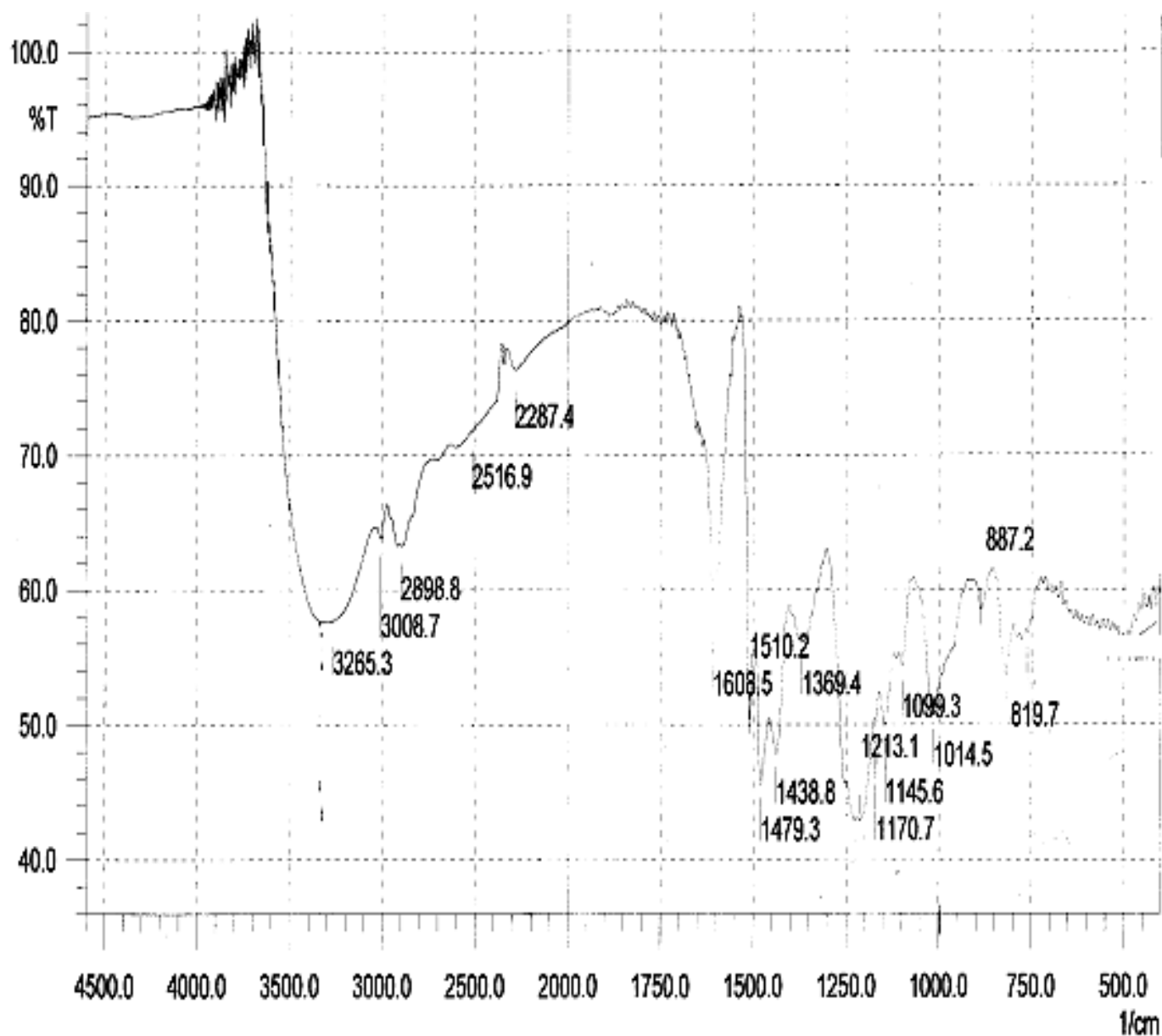
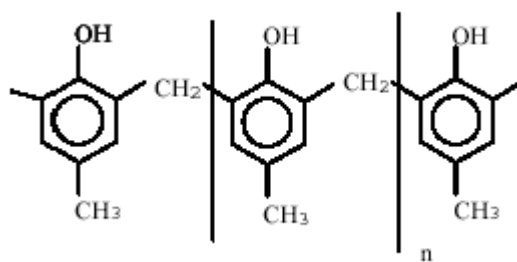
II.3. para- Crésol formaldéhyde (PCF)

3.1. Spectroscopie IR

Les résultats des bandes d'absorptions principales obtenues suivant le spectre figure3.a sont récapitulés dans le tableau 3.a.

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3265.3	Bande de OH libre
ν_{CH}	3008.7	Aromatique
ν_{CH_2}	2920	Aliphatique
ν_{CH_3}	2898.8	substitué au Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1608.5	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1510.2	Cycle benzénique
$d_{(CH_2)}$	1479.3-1438.8	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1369.4	Phénolique
$\nu_{ip(C-O)}$	1232,5-1213.1	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1099.2-1014.5	Aromatique
$d_{op(CH)}$	887.2	H isolé
$d_{op(CH)}$	819.7	Para substitué

Tableau 3.a : Assignement des bandes IR du (PCF).



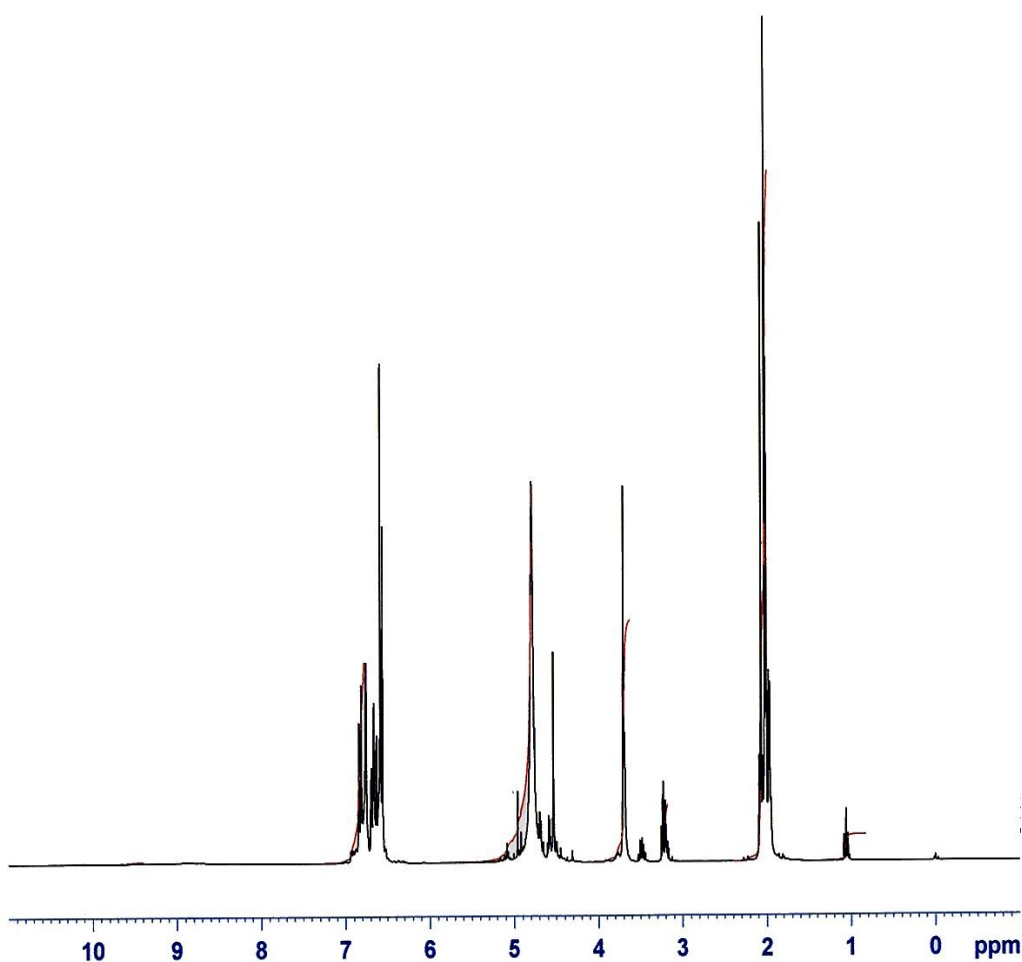
3.2. Spectroscopie RMN ^1H :

Les résultats du spectre RMN ^1H figures 3.b. sont donnés dans le tableau 3.b.

Tableau 3.b : déplacement chimique des différents protons présent dans Crésol formol en solution dans MÉOD d'après RMN ^1H .

le p-

δ (ppm)	Attribution
6,6-7,1	<u>Cycle</u> phénolique
3,8(singulier)	Ortho- <u>CH₂</u> - Ortho
2,2(singulier)	Para : - <u>CH₃</u>
4.8 (singulier)	- <u>OH</u>



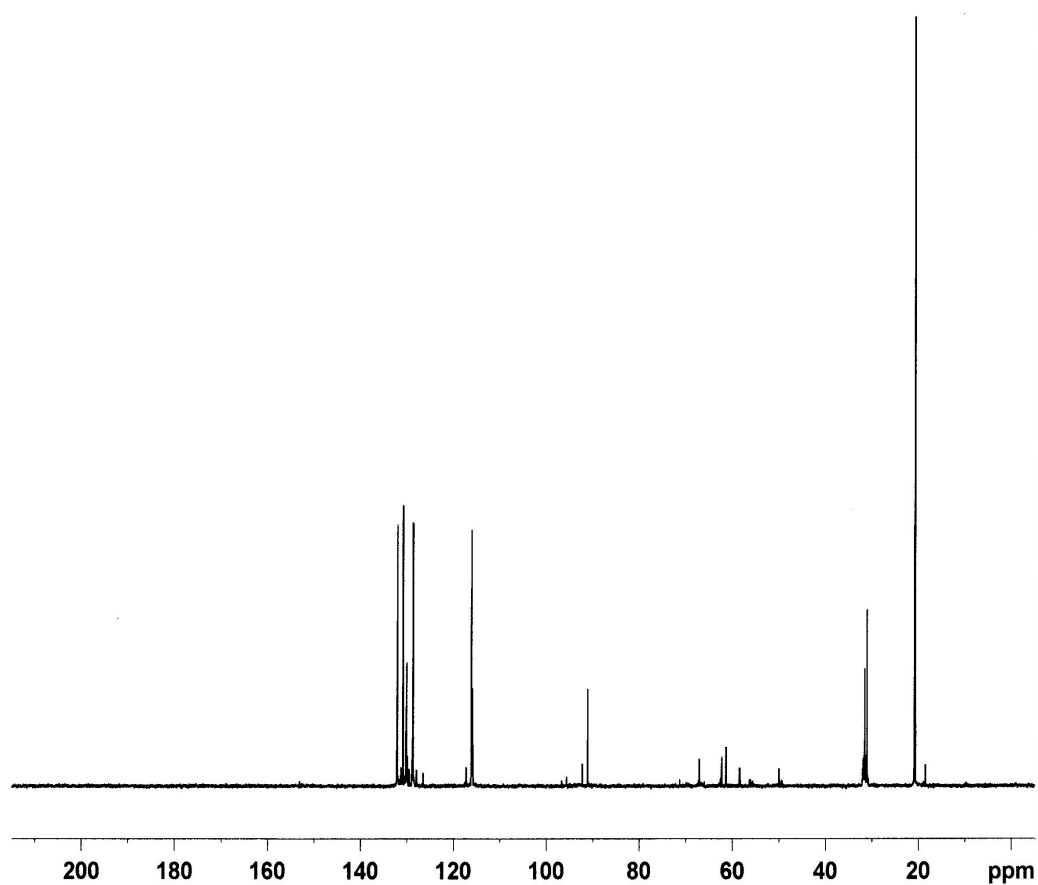
Figures 3.b : Spectre RMN ^1H du PCF

3.3. Spectroscopie RMN ^{13}C :

Les résultats du spectre RMN ^{13}C figure 3.c. sont récapitulés dans le tableau 3.c .

Tableau 3.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le (PCF) en solution dans CDCl_3 d'après RMN ^{13}C .

δ (ppm)	Attribution
30	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ (du pont)
21,5	$-\underline{\text{C}}\text{H}_3$
120-135	$-\underline{\text{C}}$ aromatiques
60	impuretés



Figures 3.c : Spectre RMN ^{13}C du PCF

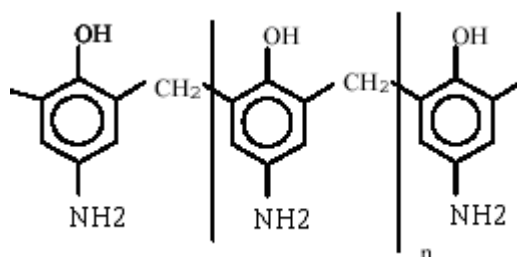
II.4. para-Aminophénolformol (PAPF) :

4.1. Spectroscopie IR :

Les résultats des bandes d'absorptions principales obtenues suivant le spectre figure4.a sont récapitulés dans le tableau 4.a.

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3240,2	Bande de OH libre
$\nu_{(NH_2)}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3413,8 \\ 3500 \end{array} \right.$	Libre
ν_{CH}	3020	Aromatique
ν_{CH_2}	2599,9	Aliphatique
$\nu_{(C=C)}$	1618,2- 1637,5	Cycle benzénique
$\nu_{(C=C)}$	1510,2	Cycle benzénique
$d_{(CH_2)}$ $d_{ip(OH)}$	1479,3 1380,9	Cycle benzénique ; Phénolique
$\nu_{ip(C-N)}$	1110,9	Phénolique
$d_{ip(CH)}$	1091,5	Aromatique
$d_{op(CH)}$	995.2-862.1	H isolé
$d_{op(CH)}$	825	2H para substitué

Tableau 4.a : Assignement des bandes IR du (PAPF) .



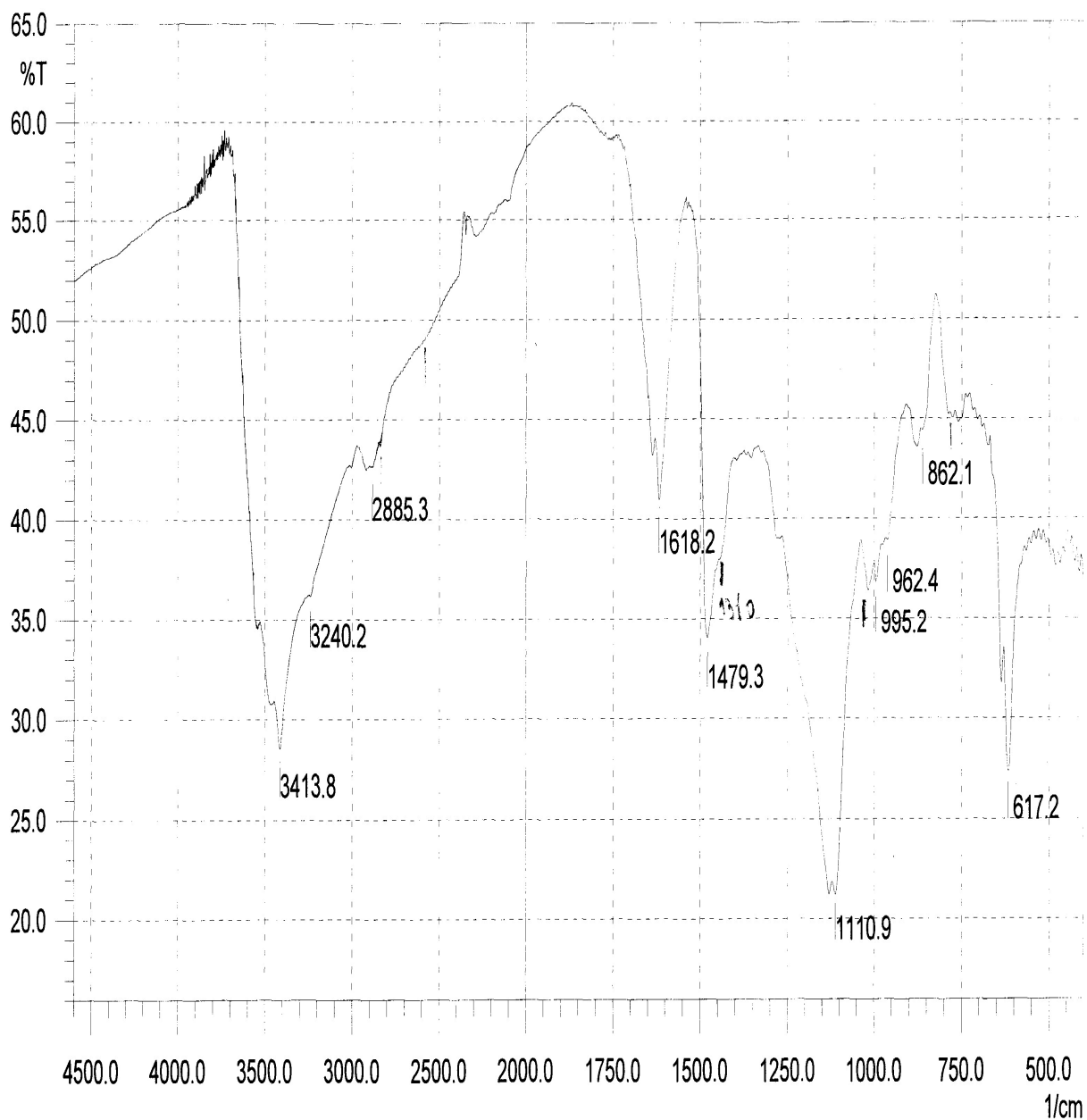


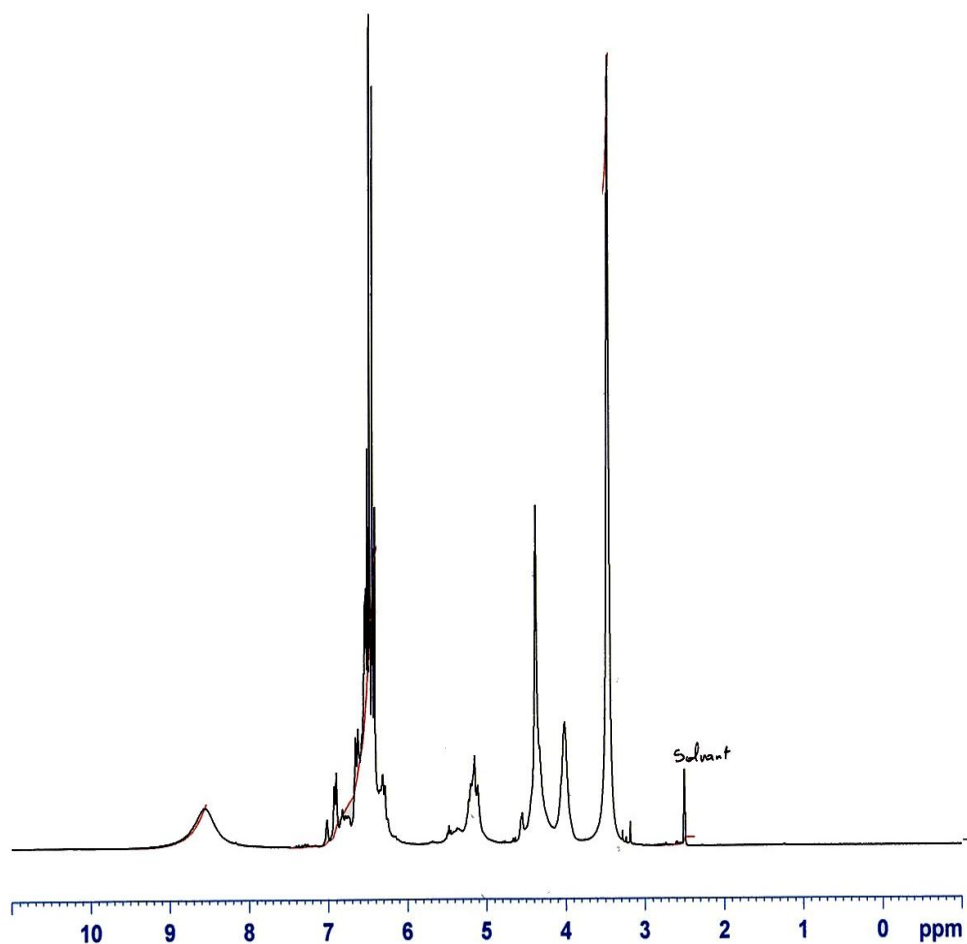
Figure4.a : Spectre IR du poly (p-aminophénolformol)

4.2. Spectroscopie RMN ¹H :

Les résultats du spectre RMN ¹H figures 4.b. sont donnés dans le tableau 4.b

Tableau 4.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le p-aminophénolformol en solution dans DMSO d'après RMN ¹H.

δ (ppm)	Attribution
3,5(singulier)	Pont méthylène
5,2	ortho-CH ₂ OH
4,2(singulier)	-NH ₂
6,1 -7,0	Aromatique
8,5(singulier)	-OH



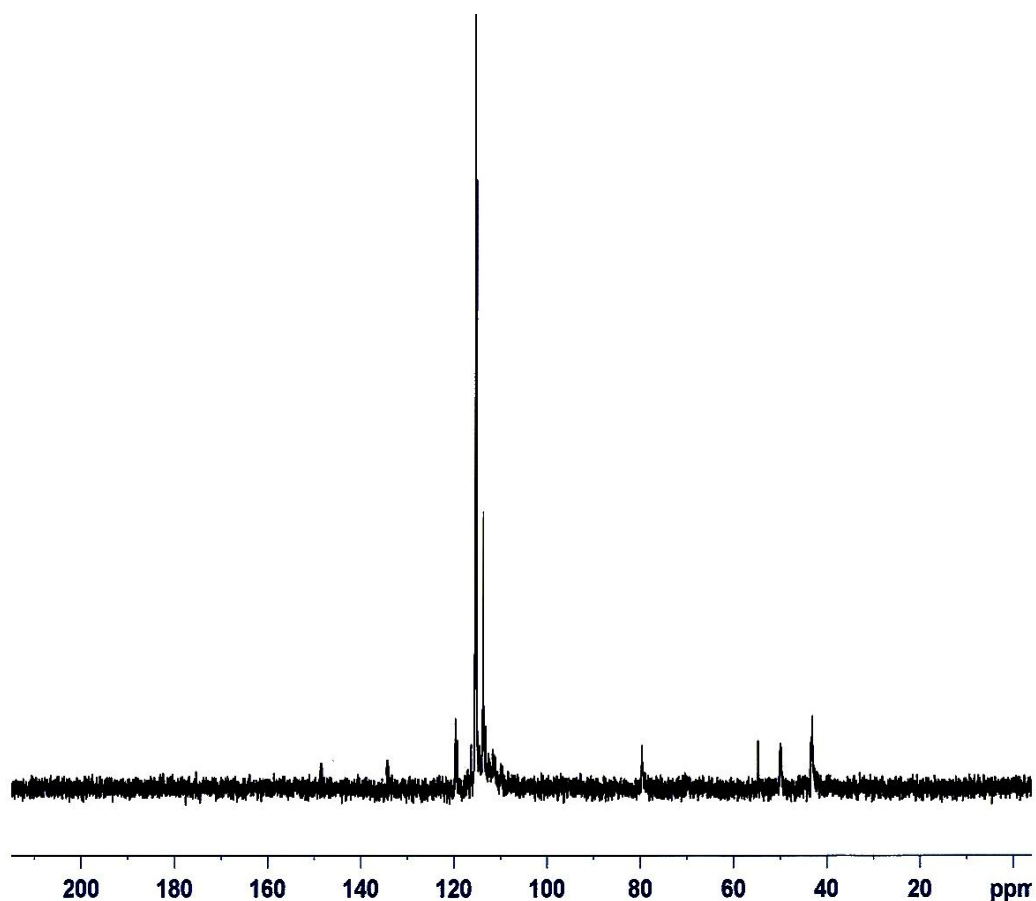
Figures 4..b : Spectre RMN ¹H du PAPP

4.3. Spectroscopie RMN ^{13}C :

Les résultats du spectre RMN ^{13}C figure 4.c sont récapitulés dans le tableau 4.c.

Tableau 4.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le p-aminophénolformol en solution DMSO d'après RMN ^{13}C .

δ (ppm)	Attribution
148	-OH (lié au carbone aromatique)
110-120	<u>C</u> -NH ₂ ; Aromatique
41-50	- <u>CH</u> ₂ -
80	impureté



Figures 4.c : Spectre RMN ^{13}C du (PAPF).

II.5. Résine quaternisée (PF (AQ)) : Résine phénolique contenant en position para l'ammonium quaternaire (-CH₂-⁺N-(CH₃)(Et)₂)

5.1. Spectroscopie IR :

Les résultats des bandes d'absorptions principales obtenues suivant le spectre figure 5.a sont récapitulés dans le tableau 5.a.

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
ν_{OH}	3328	OH libre
ν_{CH}	2962	Aromatique
ν_{CH_2}	2736,8	Aliphatique
ν_{CH}	2073,3	Aliphatique
ν_{CH}	1988,3	Aliphatique
$\nu_{(C=C)}$	1595	Cycle benzénique
$d_{ip(CH_2)}$	1458,1	Cycle benzénique
$d_{ip(OH)}$	1369,4	Phénolique
$\nu_{ip(C-N)}$	1238,3	Amine tertiaire
$d_{ip(CH)}$	1109	Aromatique
$d_{op(CH)}$	889,1	Para substitué

Tableau 5.a : assignement des bandes en IR de la résine d'AQ.

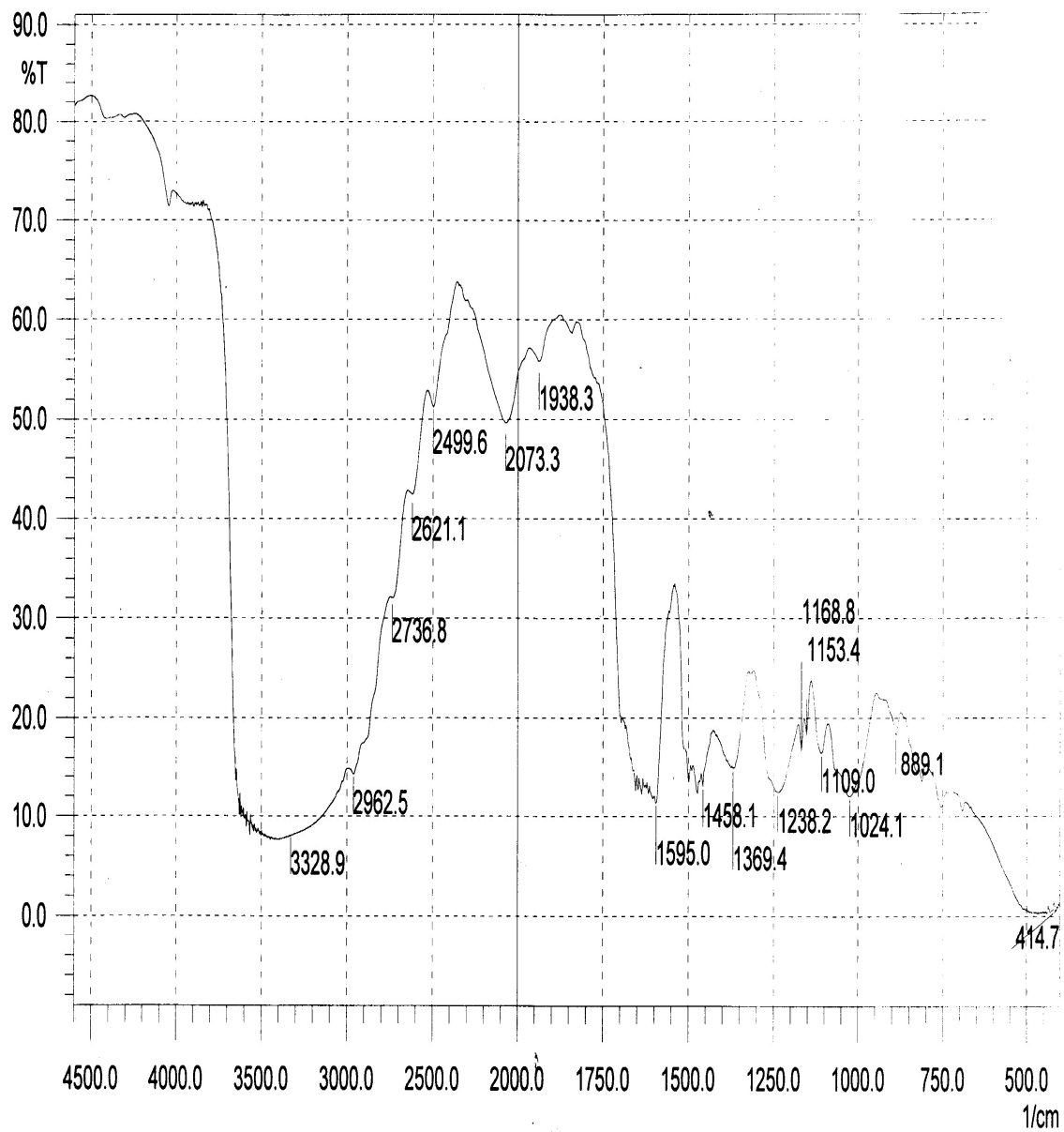
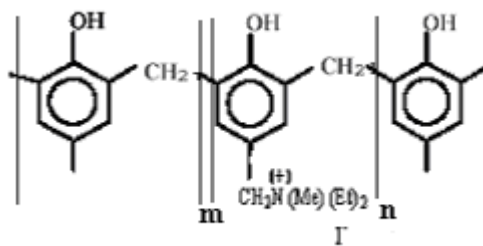


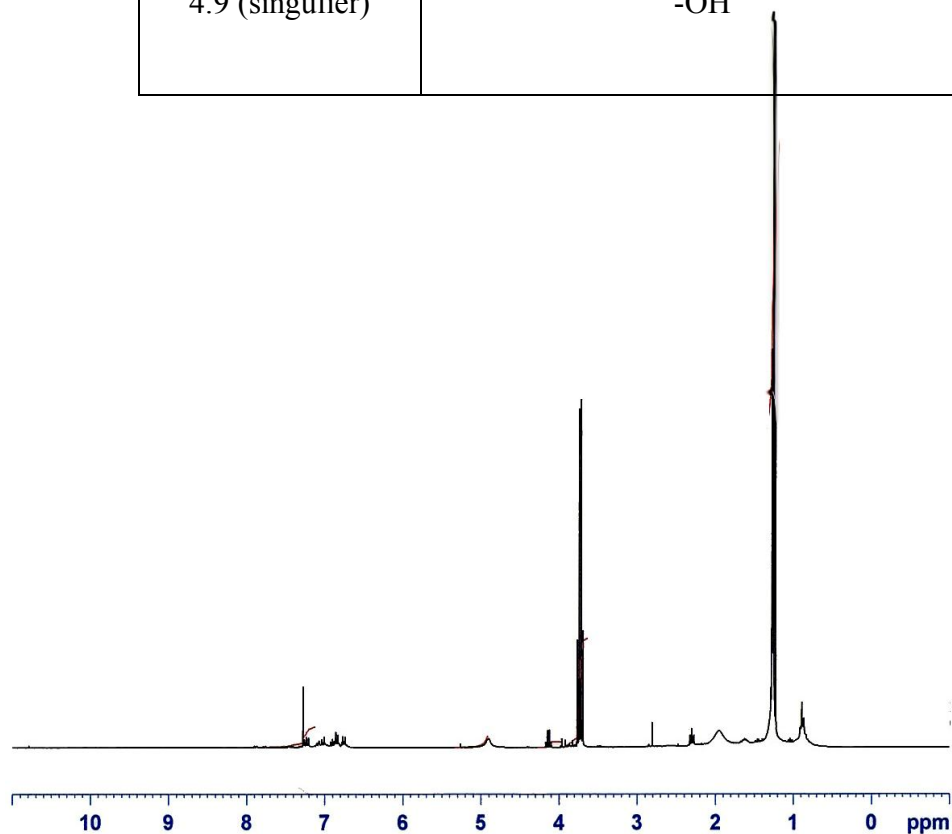
Figure 5.a : Spectre IR (PPF(AQ))

5.2. Spectroscopie RMN ^1H :

Les résultats du spectre RMN ^1H figure 5.b sont donnés dans le tableau 5.b

Tableau 5.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le la résine d'ammonium quaternaire en solution dans CDCl_3 d'après RMN ^1H .

δ (ppm)	Attribution
1,10 (triplet)	N- <u>CH₂</u> -CH ₃
1,30(singulier)	-N- <u>CH₃</u>
3,80 (singulier)	- <u>CH₂</u> - (pont)
4.2 (singulier))	aromatique- <u>CH₂</u> -N
2,35(triplet)	-N- <u>CH₂</u> -CH ₃
6.5-7.3	- Aromatique
4.9 (singulier)	-OH



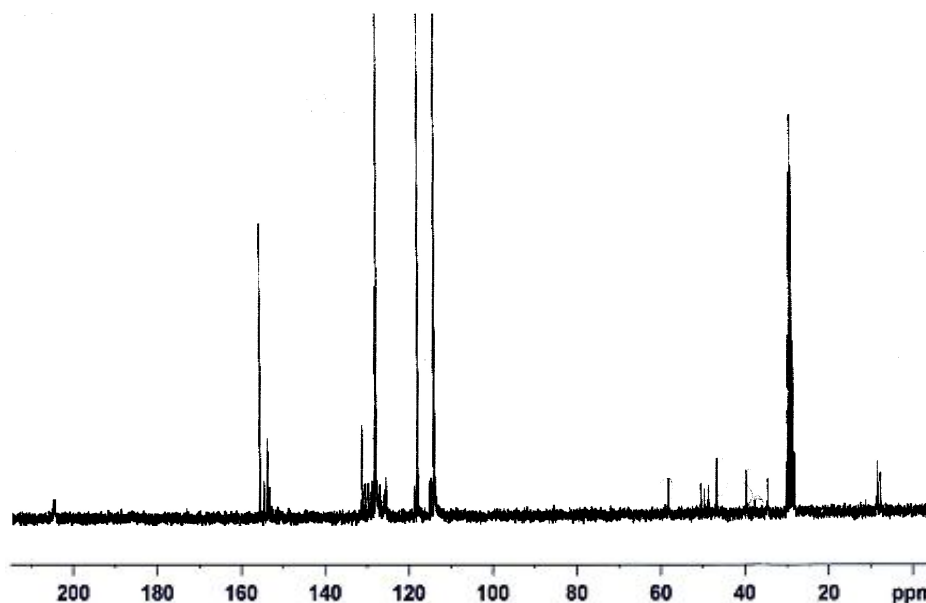
Figures 5.b : Spectre RMN ^1H du PPF (AQ)

5.3. Spectroscopie RMN ^{13}C :

Les résultats du spectre RMN ^{13}C figure 5.c sont récapitulés dans le tableau 5.c.

Tableau 5.c: déplacement chimique des différents carbones présent dans le la résine d'amonium quaternaire en solution dans CDCl_3 d'après RMN ^{13}C .

δ (ppm)	Attribution
157	OH (lié au carbone aromatique)
118-135	- <u>C</u> - aromatique
60	- ^+N - <u>CH</u> ₂ -phénol
51	- <u>CH</u> ₂ -CH ₃
49	^+N - <u>CH</u> ₃
30	- <u>CH</u> ₂ - (pont)
8.0	- CH ₂ - <u>CH</u> ₃



Figures 5.c : Spectre RMN ^{13}C du PPF (AQ)

III. Tableaux récapitulatifs :

A/ spectroscopie IR

Déplacement Bande d'abs	ν_{OH}	ν_{CH}	ν_{CH_2}	ν_{C-O}	$\nu_{C=C}$	ν_{CH_3}	ν_{NH_2}	ν_{C-N}	$d_{ip}(OH)$
Resol	3360	3016.5	2920	1001.0	1510.2	-	-	-	1365.5
Novolaque	3367.9	3020.3	2910.4	-	1608.5	-	-	-	1363.6
PCF	3265.3	3020.0	2920	-	1608.5	2898.3	-	-	1369.4
PAPF	3240.2	3008.7	3020	-	1618.2	-	3414.8 3508	1110.9	1380.9
PF (AQ)	3328.9	2962	2736.8	-	1595	-	-	1238.3	1369.4

B/ spectroscopie RMN 1H

Attribution δ (ppm)	Arom	-OH	-CH ₂ O- (pont)	-CH ₂ - (pont)	p-CH ₃	p-NH ₂	p-CH ₂ N ⁺	N-CH ₂ CH ₃	N-CH ₃
Resol	6.5- 6.3	5.3	4.8	3.4-4	-	-	-	-	-
Novolaque	6.7- 7.3	05	-	3.3-3.9	-	-	-	-	-
PCF	6.6- 7.1	4.8	-	3.8	2.2	-	-	-	-
PAPF	6.1- 7.0	8.5	-	3.5	-	4.2			
PF (AQ)	6.7- 7.5	4.9	-	3.8	-	-	4.2	2.35/1.1	1.3

C/ spectroscopie RMN ^{13}C

Attribution δ (ppm)	Arom	-OH	-CH ₂ O- (pont)	-CH ₂ - (pont)	p-CH ₃	p-NH ₂	p-CH ₂ N ⁺	N-CH ₂ CH ₃	N-CH ₃
Resol	120-145	-	65	35-40	-	-	-	-	-
Novolaque	113-120	-	-	30-40	-	-	-	-	-
PCF	120-135	-	-	30	21.5	-	-	-	-
PAPF	130	-	-	41-50	-	110-120	-	-	-
PF (AQ)	118-135	-	-	30	-	-	60	51/8	49

Discussions :

les résines phénoliques préparés précédemment et caractérisés par IR dont la principale différence entre les spectres du Résol et les autres polymères est la bande d'absorption 1001 cm^{-1} qui représente $\nu_{(C-O)}$ du méthylol par contre la bande d'hydroxyde varie suivant la structures moléculaires de la résine pour le Résol 3360 est inférieur a celle du Novolaque 3367.9 parceque le Résol contient les groupes hydroxydes phénolique et aliphatique ; les bandes d'absorption dans la région inférieure à 900cm^{-1} indique que le cycle benzénique est lié par : ortho-ortho ; para-para et ortho-para pont méthylène , par comparaison entre les spectres du Novolaque et les autres résines substituées on remarque que la bande d'hydroxyde dans ces dernières [PCF (3265.3) ; PAPF (3240.2) et PPF (AQ) (3328.9)] est inférieur à celle du Novolaque a cause de la liaison d'hydrogène intramoléculaire. Dans la région 1300cm^{-1} où la déformation dans le plan de OH, les bandes d'absorption de OH normal libre est prés de 1250 cm^{-1} et celle associée se trouve dans le domaine de 1300cm^{-1} à 1400cm^{-1} . Dailleur, ils ont trouvés que la bande de OH associée augmente avec l'augmentation de la force de la liaison d'hydrogène^{123, 124}. Or les $d_{ip(OH)}$ pour les résines synthétisés (Novolaque ; Résol ; PCF ; PAPF et PPF (AQ) sont respectivement 1363.6 ; 1365.5 ; 1369.4 ; 1380.9 et 1369.4 cm^{-1} . L'RMN du Résol et Novolaque indique que ces résines contiennent des différents types de liaisons (o-o ; o-p et p-p), le Résol contient le groupe méthylol et le pont méthylène par contre les autres contiennent seulement orho-ortho pont methylène du faite que la position para est occupée par $-\text{CH}_3$; $-\text{NH}_2$ et $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{Et})_2(\text{Me})$.

¹²³ K.C.Frisch,Kirk-Othmer Encycl.,“Chem.Technol.,1stEd.“Vol 10,(1953),p335.

¹²⁴ G.Socrates ? »Infrared Characteristic Group Frequenies »,John Wiley&Sons, New york, (1980), pp

IV. Viscosités des résines :

On détermine (η_0) la viscosité spécifique du solvant pur (éthanol), par la suite on calcule la viscosité spécifique ($\eta - \eta_0/\eta_0$) pour diverses concentrations et le tracé de la courbe ($\eta - \eta_0/\eta_0 \cdot c$) pour des valeurs de « C » variables donne par extrapolation à $C = 0$ la viscosité intrinsèque $[\eta]$, les résultats sont portés sur le tableau suivant :

IV.1. Viscosité du Résol :

- **Tableau 1a :**

Viscosité réduite du polymère en fonction de C_P (la concentration en polymère).

$C_P \times 10^3$ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0,25	128,76
1,0	27,39
2,5	3,56
3,5	4,097
5,0	3,49

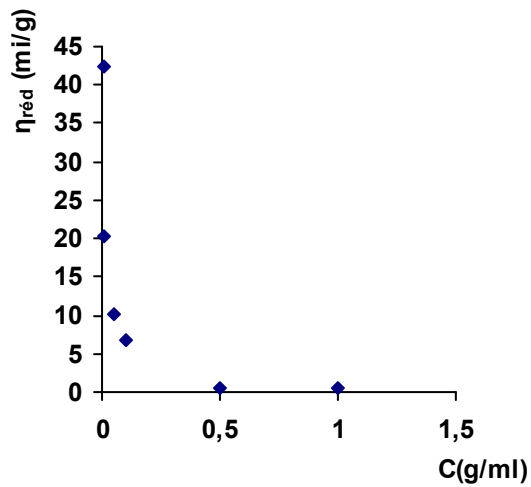


Figure 1a : Variation de la viscosité réduite du résol en fonction de la concentration en polymère $C_P \times 10^3$.

1.1. Discussion : Dans le domaine de concentration étudiée ($0,25 \times 10^{-3}$ - $5,0 \times 10^{-3}$ g/ml) de ce polymère, sa viscosité réduite reste constante à une valeur de $3,49 \approx 3,50$ ml/g pour un intervalle de concentration comprise entre $2,5 \times 10^{-3}$ - $5,0 \times 10^{-3}$ g/ml puis augmenter d'une façon très forte en diluant la solution. La plus forte valeur de la viscosité réduite enregistrée pour la plus faible concentration de $2,5 \times 10^{-4}$ g/cm³ est de 128,76 ml/g.

Et d'après *Fuoss* et *Strauss*¹²⁵ on représente $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1} = f(C^{1/2})$ suivant l'équation 1.1

$$\frac{\eta_{SP}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad (1.1)$$

¹²⁵ La chimie des macromoléculaire ; G.CHAMPETIER-L.MONNERIE ;Ed MASSON& CIE ;(1969).

- **Tableau 1b :**

Représente l'inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction de $C_p^{1/2}$.

$C_p^{1/2}$ (g/ml)	$1/\eta_{red}$ (ml/g)
0,015811	0,00776
0,031622	0,036509
0,05	0,28089
0,0591	0,24408
0,07071	0,28653

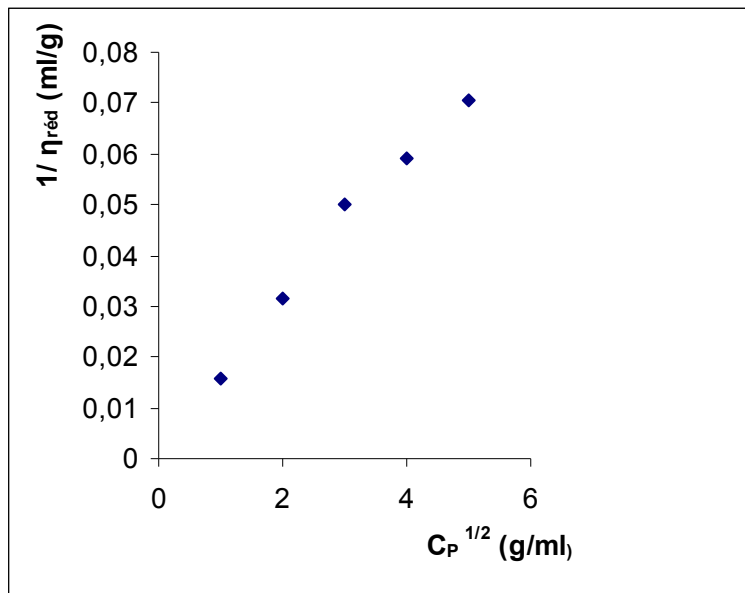


Figure 1b : Variation de l'inverse de la viscosité réduite du résol en fonction de la racine de la concentration en polymère $C_p^{1/2}$.

Par extrapolation on détermine la viscosité intrinsèque $[\eta]$

$$[\eta] = 90 \text{ ml/g}$$

IV.2. Viscosité du Novolaque :

Ce polymère montre un comportement analogue à celui du résol (figure.2a), les résultats sont portés sur le tableau suivant.

- **Tableau 2a :**

Viscosité réduite du polymère en fonction du C_p .

$C_p \times 10^3$ (g/ml)	$\eta_{red}(ml/g)$
0,1	88,43
2,5	26,24
5,0	8,049
50	4,78
100	4,58

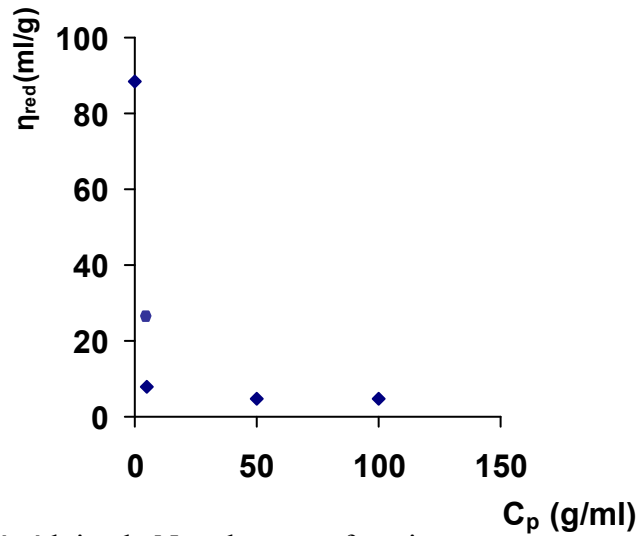


Figure. 2a : variation de la viscosité réduite du Novolaque en fonction de la concentration en polymère C_p .

1.1. Interprétation :

Les résultats de la résine en question sont analogue a celui du résol (Figure 2a). En effet, sa viscosité réduite reste constante est égale à environ 5ml/g dans un large intervalle de concentration, puis en diluant la solution de ce polymère sa viscosité réduite augmente d'une façon brusque à partir d'une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ g/ml. La plus forte viscosité réduite enregistrée pour la plus faible concentration en Novolaque (10^{-4} g/ml) est de l'ordre de 89 ml/g.

- Tableau 2b : montre

L'inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction du $C_p^{1/2}$.

$C_p^{1/2} \times 10^3$ (g/ml)	$1/\eta_{red}(ml/g)$
0,01	0,0113
0,05	0,038
0,071	0,1242
0,223	0,2092
0,316	0,2183

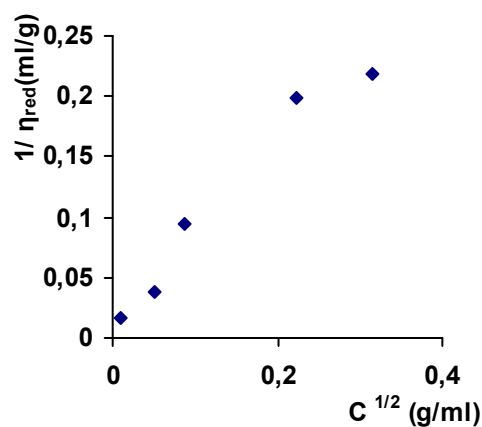


Figure. 2b : variation de l'inverse de la viscosité réduite du Novolaque en fonction de la racine de concentration en polymère $C_p^{1/2}$.

Résultat :

Par extrapolation on détermine la viscosité intrinsèque $[\eta]$

$$[\eta] = 40 \text{ ml/g}$$

IV.3. Viscosité de la résine d'ammonium quaternaire :

Pour déterminer la viscosité intrinsèque, de nombreux auteurs ont proposé des relations empiriques par extrapolation des résultats de la viscosité réduite à concentration nulle. Pour cela il est commode d'ajouter un électrolyte simple (sel) pour écranter les répulsions électrostatiques intramoléculaire et obtenir une variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère et ainsi rejoindre le cas des polymères neutres

- **Tableau 3a** : représente

Viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère chargé (C_p).

En solution aqueuse d'éthanol à $T=25^\circ\text{C}$.

$C \times 10^3$ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0,001	42390.86
0,005	10248.336
0,01	6674.213
0,05	587.45
0,1	496.9
0,4	147.368
1	50.17

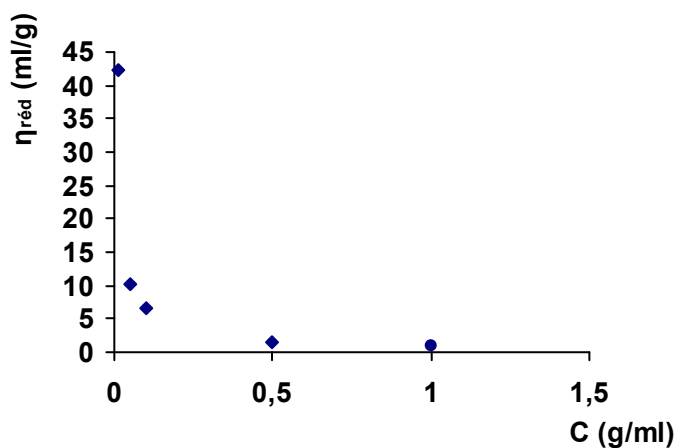


Figure. 3a : variation de la viscosité réduite de la résine quaternisée en fonction de la concentration en ce polymère C_p .

D'après le graphe ce polymère a un comportement d'un polymère chargé donc on peut appliquer la relation de FOUSS et STRAUSS

$C^{1/2} \cdot 10^3$	$1/\eta_{\text{red}}$
0.001	$2,3589 \cdot 10^{-5}$
0.00223	$9,7567 \cdot 10^{-5}$
0.00316	$1,4930 \cdot 10^{-4}$
0.00707	$1,7023 \cdot 10^{-3}$
0.01	$2,0125 \cdot 10^{-3}$
0.02	$6,7857 \cdot 10^{-3}$
0,032	$1,993 \cdot 10^{-2}$

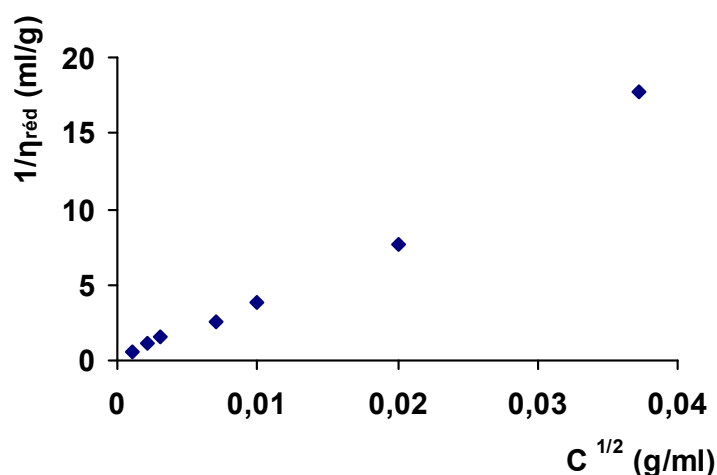


Figure. 3b : variation de l'inverse de la viscosité réduite de la résine d'ammonium quaternaire en fonction de la racine de sa concentration $C_p^{1/2}$.

Par extrapolation on détermine la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

$$[\eta] = 10^5 \text{ g/ml}$$

V. Activité antibactérienne des résines synthétisés

Les résultats de la désinfection sont souvent précisés par le temps et la dose de désinfectant nécessaire.

Le nombre de colonie est compté. Le pourcentage de réduction des cellules bactérienne est calculé par la formule ¹²⁶:

$$\% \text{ réduction} = [(N_b - N_t)/N_b] \cdot 100$$

N_t : le nombre des cellules bactériennes compté après l'utilisation de la résine.

N_b : le nombre des cellules bactériennes sans biocide (polymère).

V.1. Variation de la concentration des résines : On dissout des masses différentes de la résine dans 100 ml d'eau où un est un témoin (eau brute).

On agite le mélange par centrifugation (1500 rpm) pendant 10mn, les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 1.1 ; 1.2 ; 1.3 ; 1.4 et 1.5.

¹²⁶ Bull. Korean Chem. Soc.(2002), Vol 23, No.12.

1.1 Résol :

L'eau brute : date de prélèvement 27/04/2004 à 14h ; T = 18.7°C ;
 =12.5NTU ; conductivité =1087µs/cm. $N_b = 780$

turbidité

C (g/l)	0.05	0.1	0.5	1	3
N_t	230	180	80	10	0
% de réduction	70.5	76.92	89.74	98.72	100

Tableau 1.1 : activité antibactérienne en fonction de la concentration du résol.

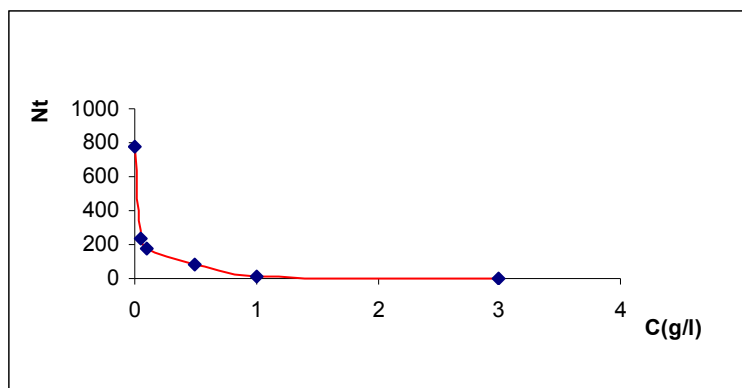


Figure 1.1 : activité antibactérienne du résol en fonction de sa concentration.

1.2. Novolaque : ($N_b=540$)

C (g/l)	0.05	0.1	0.5	1	3
N_t	80	60	40	30	0
% de réduction	85.18	88.89	92.59	94.94	100

Tableau 4.2 : activité antibactérienne en fonction de la concentration du polymère

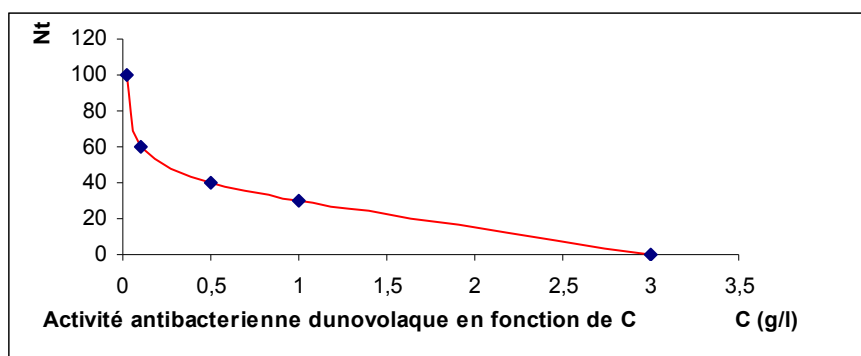


Figure 1.2 : activité antibactérienne du Novolaque en fonction de sa concentration.

1.3. PCF : $N_b = 80$; temps = 10mn ; 1500rpm.

C (g/ml)	0.05	0.1	0.45	1.44	3
N_t	60	50	30	10	10
% de réduction	25	37.5	62.5	87.5	87.5

Tableau 1.3 : activité antibactérienne en fonction de la concentration du

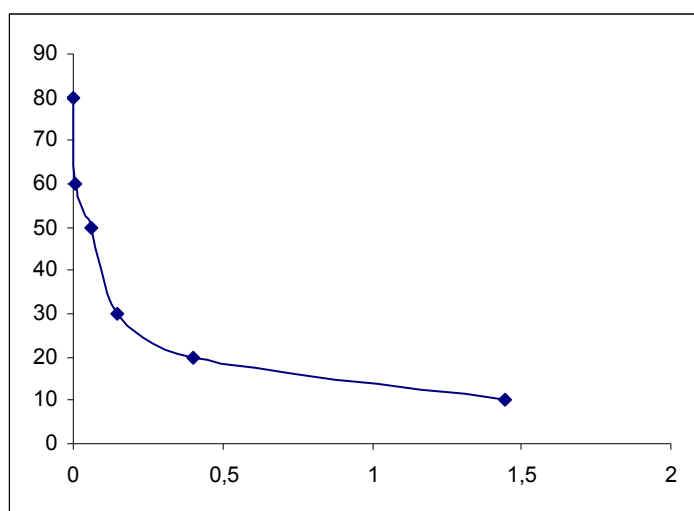


Figure 1.3 : activité antibactérienne du PCF en fonction de sa concentration

1.4. PAPF : $N_b = 150$; temps = 5mn ; 1500rpm

C (g/l)	0.013	0.051	0.102	0.5	01
N_t	40	30	20	10	00
%de réduction	73.33	80	86.67	93.33	100

Tableau 1.4 : activité antibactérienne en fonction de la concentration du PAPF.

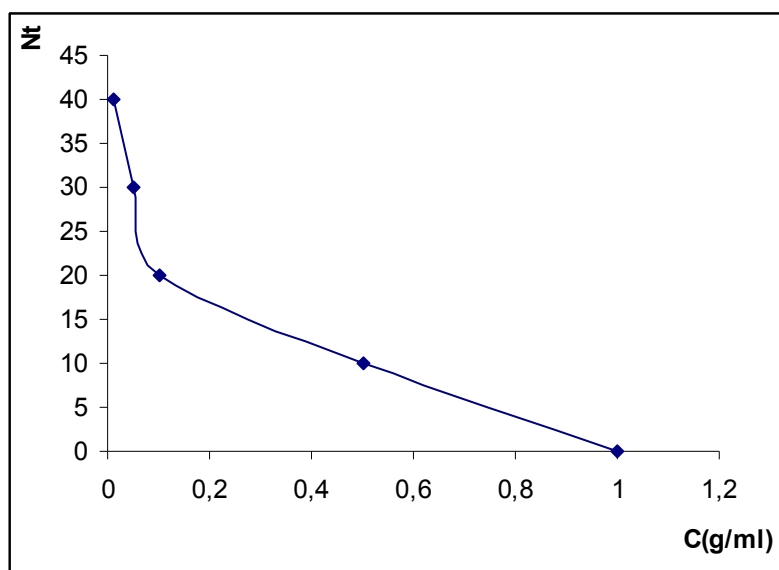


Figure 1.4 : activité antibactérienne du PAPF en fonction de sa concentration.

1.5. PPF (AQ) : $N_b = 150$; temps = 5mn ; 1500rpm

C (g/l)	0.013	0.051	0.102	0.5	01
N _t	30	10	00	00	00
%de réduction	80	99.33	100	100	100

Tableau 1.5 : activité antibactérienne en fonction de la concentration du Poly (phénol-formol quaternaire)

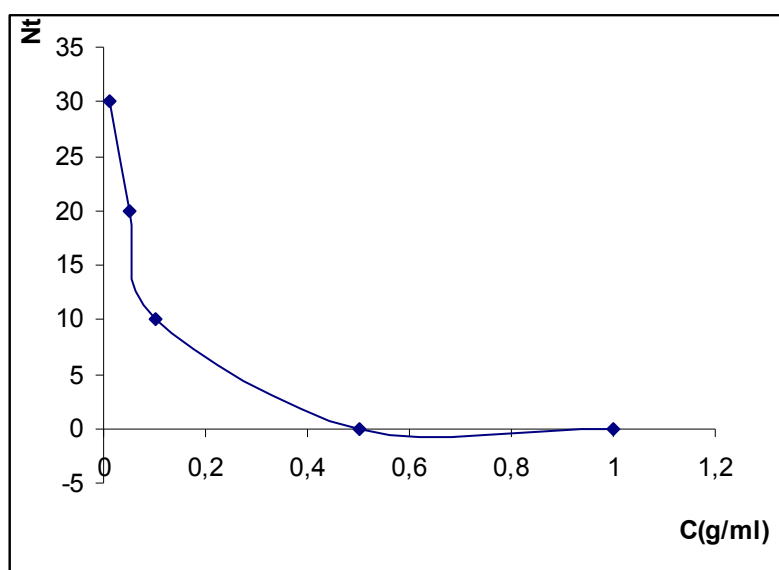


Figure 1.5 : activité antibactérienne en fonction de la concentration du PPF (AQ)

V.2.Variation de l'activité antibactérienne des résine en fonction du temps.

1. 0.1g /ml du Résol avec ($N_b=150$)

Temps (mn)	5	10	20	25	45
N_t	40	40	35	30	00
Log N_t	3.69	3.69	3.56	3.40	.
% de réduction	73.33	73.33	76.67	80	100

2. 0.1g/l du Novolaque et ($N_b = 150$)

Temps (mn)	5	10	20	25	45
N_t	50	20	20	10	00
Log N_t	3.91	2.99	2.99	2.33	.
% de réduction	66.67	86.67	86.67	93.33	100

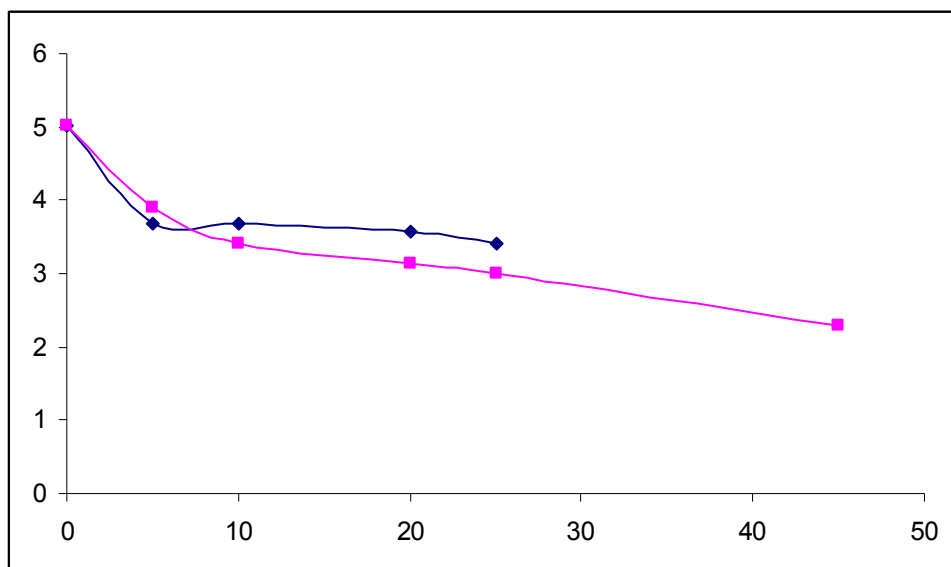


Figure 2.1. : Retard de la phase de DECLIN du résol et du Novolaque.

A/Discussion : On remarque une inactivation progressive des germes comme le montre la figure 2.1

3. $C = 0.15\text{g/l}$ du PCF et ($N_b = 80$)

Temps (mn)	5	10	20	25	45
N_t	30	30	30	30	30
Log N_t	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40
% de réduction	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5

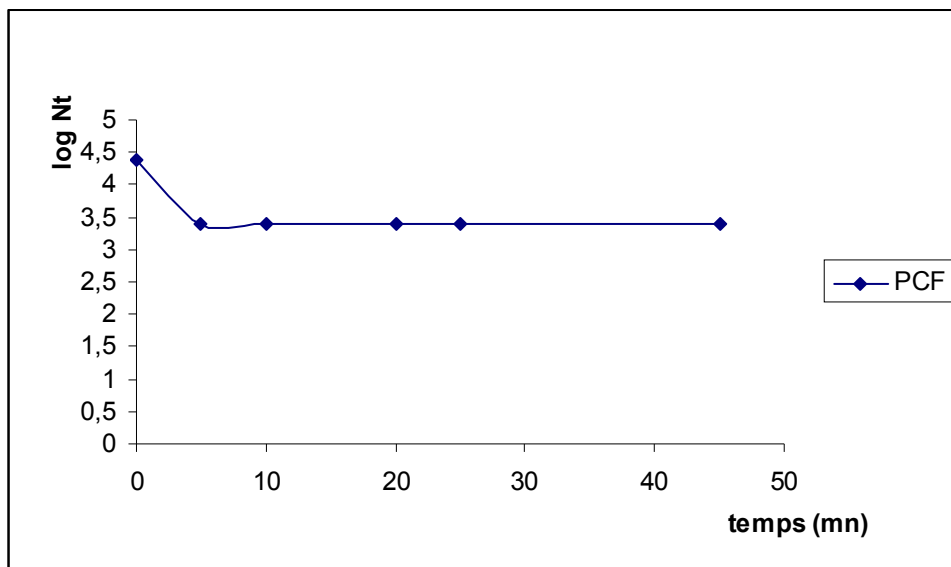


Figure 2.2 : Exception typique à la loi de Chick-Wetson

B/ Discussion : La population survivantes des bactéries ont une résistance vis à vis ce polymère (PCF)

4. $C = 0.01\text{g/l}$ du PAPF et ($N_b = 150$)

Temps (mn)	5	10	20	25	45
N_t	40	10	10	00	00

Log N_t	3.69	2.30	2.30		
% de réduction	73.33	93.33	93.33	100	100

5. $C = 0.01\text{g/l}$ du PF (AQ) et ($N_b = 150$).

Temps (mn)	5	10	20	25	45
N_t	30	00	00	00	00
Log N_t	3.401				
% de réduction	80	100	100	100	100

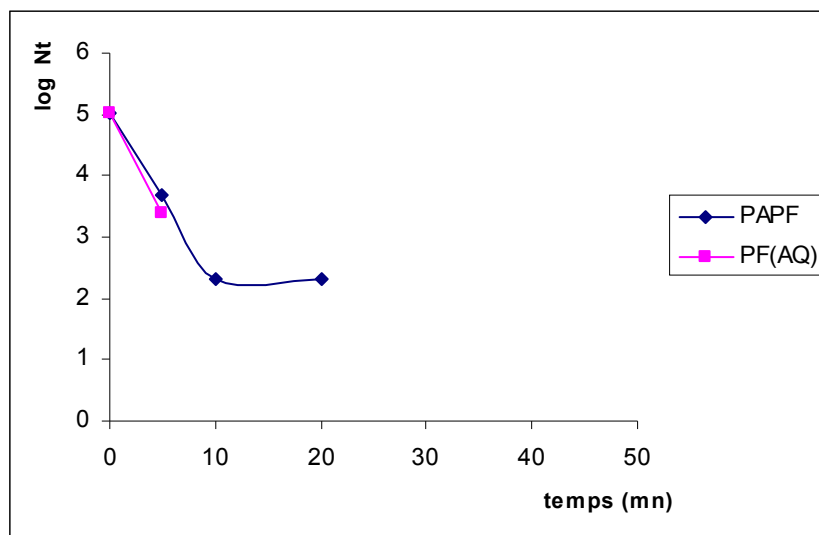


Figure 2.3 : application typique à la loi de Chick-Watson.

C/ Discussion : pour ces deux polymères la loi de Chick-Watson est bien appliquée pour la résine phénolique qui contient l'ammonium quaternaire qui a une bonne activité antibactérienne

Donc on peut suivre la vitesse exponentielle du Déclin bactérien en fonction de la concentration du désinfectant (polymère) comme le montre le tableau suivant :

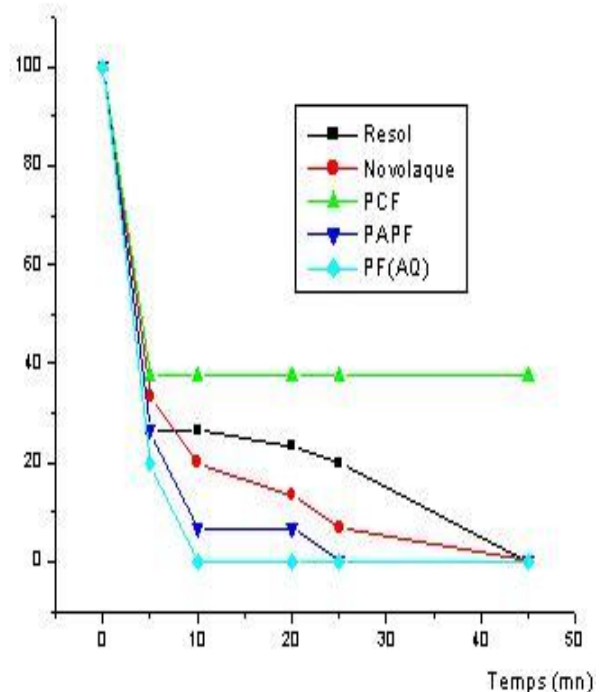
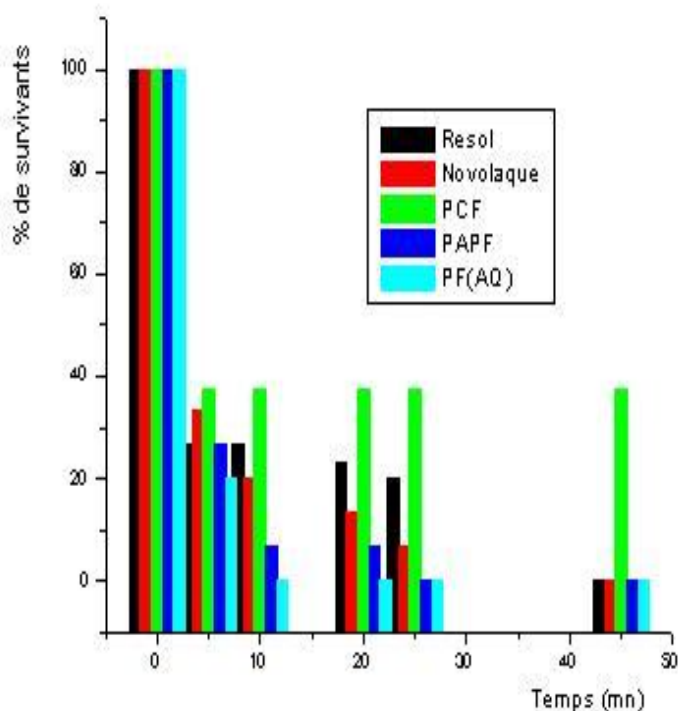
Temps (mn) \ C _P (g/l)	5	10	20	25
0.0025	50	30	20	20
0.05	00	00	00	00
0.078	00	00	00	00

- Pour une concentration de 0.05 g/ml à un temps inférieur à 5mn, il y' a une rétention total des bactéries 'E. coli' comme le montre les photos de la figure2.4

2.6. Conclusion :

1. Courbes de DECLIN de la mortalité bactériennes : le temps nécessaire pour l'extermination des bactéries tableau suivant :

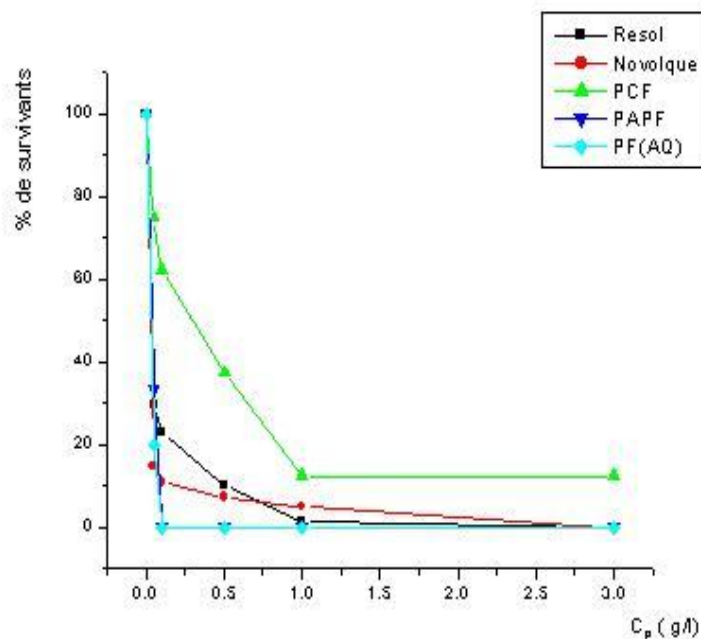
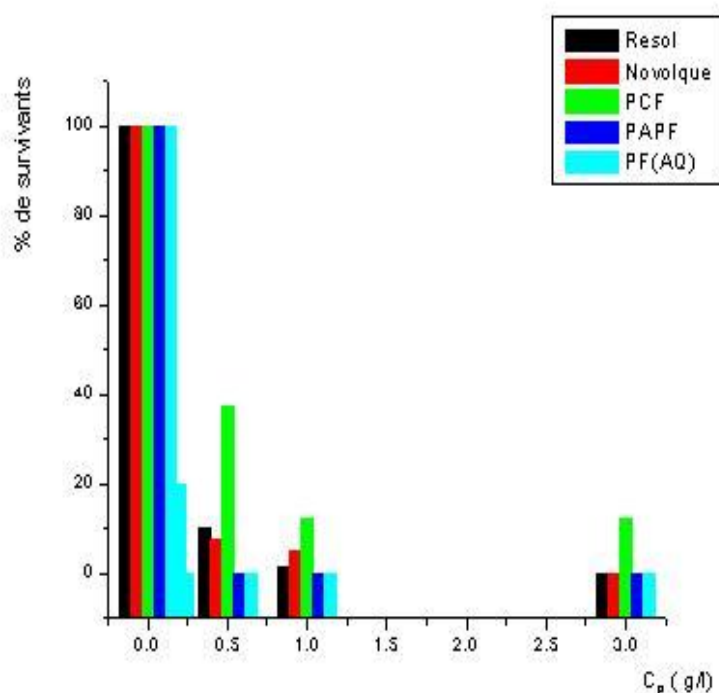
Temps (mn)	5	10	20	25	45
Résol	26.67	26.27	23.33	20	00
Novolaque	33.33	20	13.33	6.67	00
PCF	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
PAPF	26.67	6.67	6.67	00	00
PF (AQ)	20	00	00	00	00



PCF < Résol < Novolaque < para-aminpphenolformol < para-(PF (AQ))

2. % du survivants = f(Cp) à t = 10mn

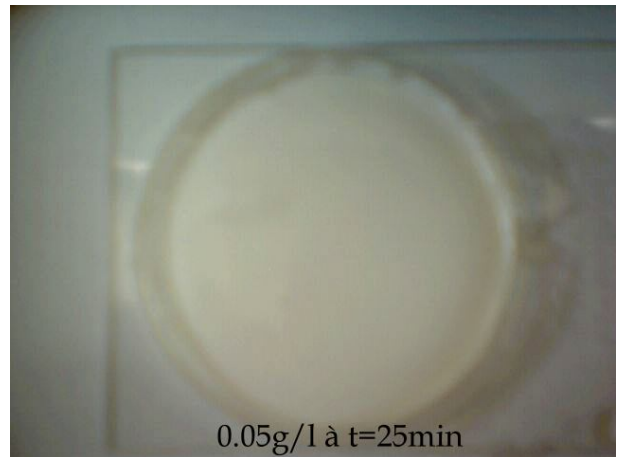
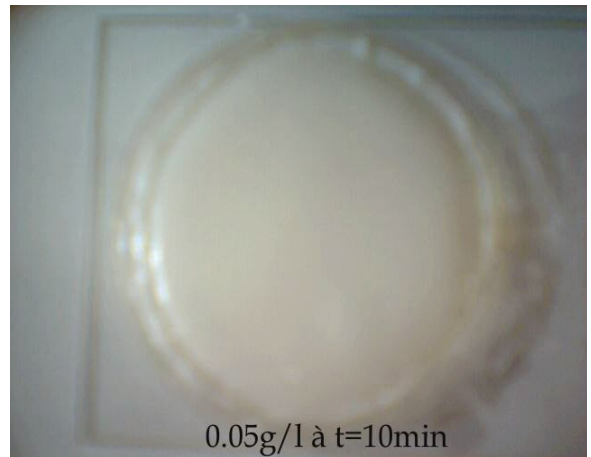
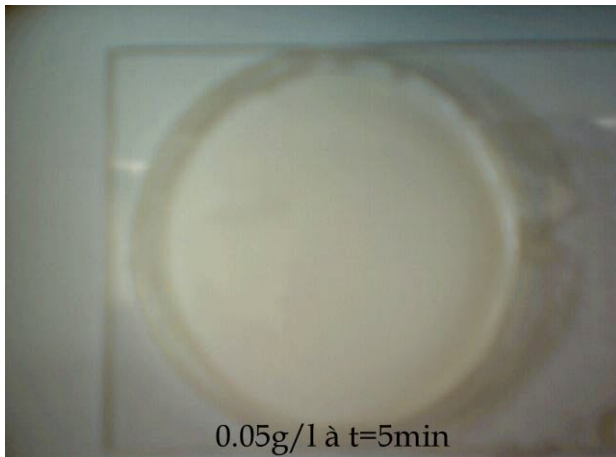
Cp (g/l)	0.05	0.10	0.50	1.00	3.00
Resol	29.5	23.02	10.26	1.28	00
Novolaque	14.82	11.11	7.41	5.05	00
PCF	75	62.5	37.5	12.5	12.5
PAPF	33.34	00	00	00	00
PF (AQ)	00	00	00	00	00



Donc on peu classe l'activite antibacterienne des polymères selon l'ordre croissant suivant :

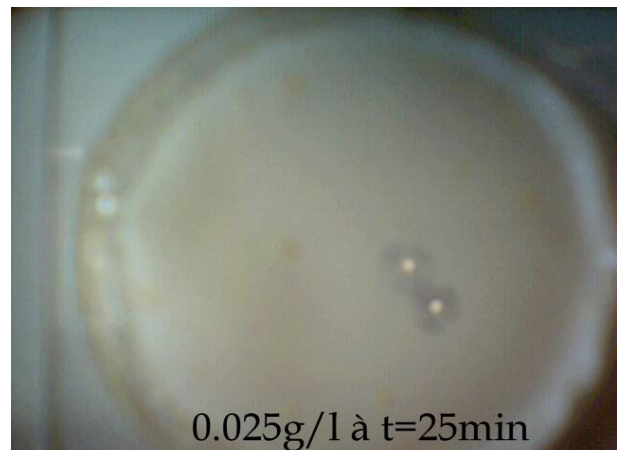
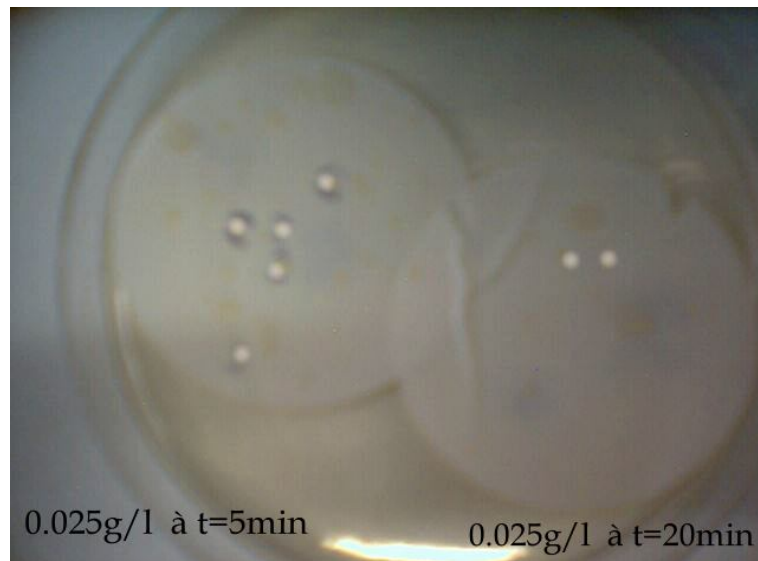
PCF < Résol ≈ Novolaque < para-aminpphenolformol < para-(PF (AQ))

Figures 2.4 : les photos d'activité antibactérienne de la résine quaternisé



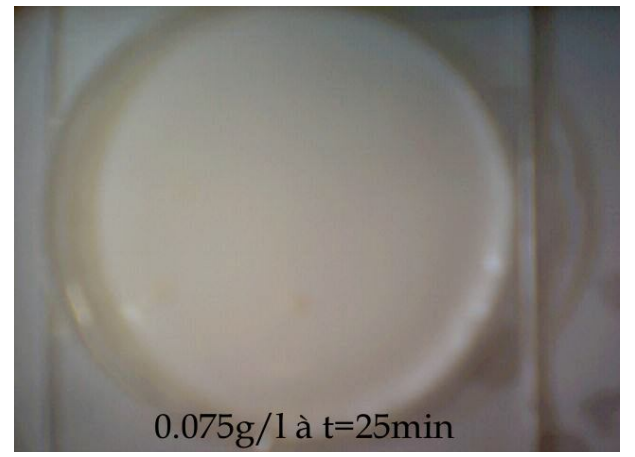
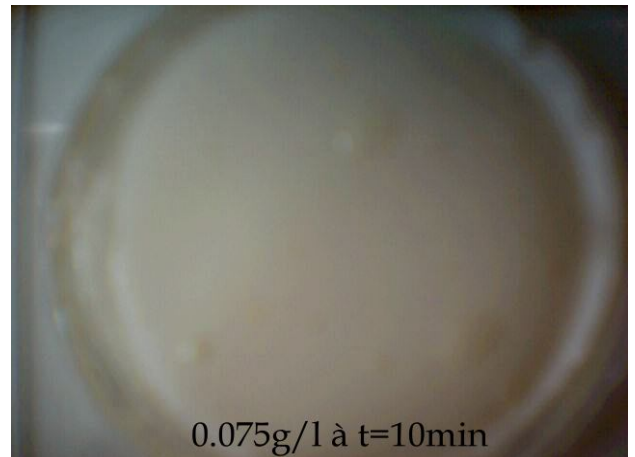
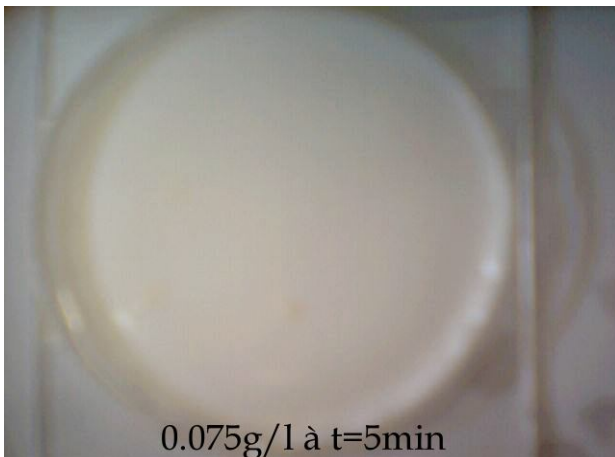
Variation de la rétention de la résine quaternisée en fonction du temps à (0.05g/l)

Discussions : aucune bactérie n'est apparue dans les membranes filtrantes donc il y'a eu une rétention total des bactéries par la résine para-(phénol formol quaternisé) 0.05g/l à différents temps (5, 10,20 et 25mn).



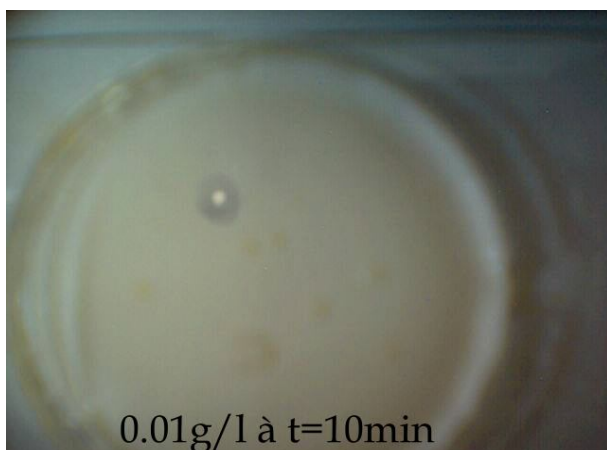
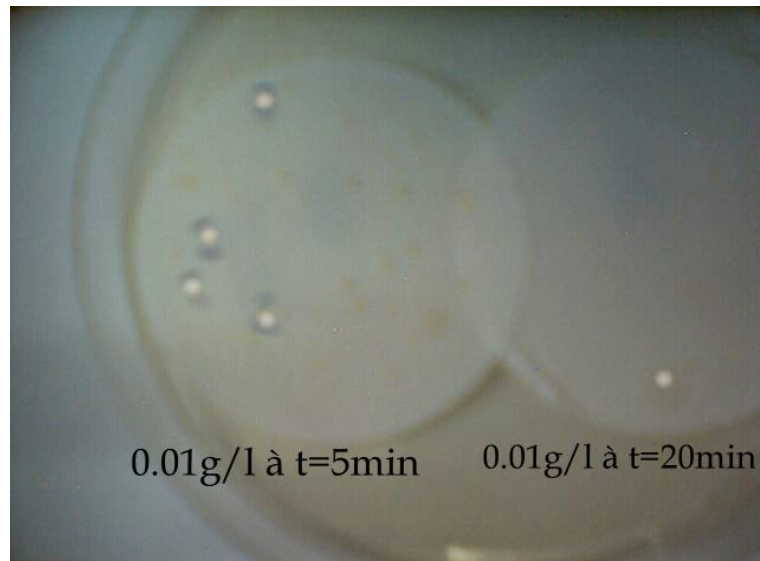
Variation de la rétention de la résine quaternisée en fonction du temps à (0.025g/l)

Discussions : a une concentration de 0.025g/ml l'activité antibactérienne de la résine quaternisée est moyenne.



Variation de la rétention de la résine quaternisée en fonction du temps à (0.075g/l)

Discussions : l'augmentation de la concentration du résine accélère l'activité antibactérienne



Variation de la rétention de la résine de poly(p-aminophénolformol) en fonction du temps à (0.01g/l)

Discussions : pour la résine du para-aminophénolformol, l'activité antibactérienne n'est pas remarquable parallèlement à la résine quaternisé où la rétention été total.



Discussion : l'apparition d'un anneau rouge avec reflet métallique en surface après addition de quelques gouttes de réactif de kovacs sont considérés comme positif, c'est-à-dire comme contenant des coliformes fécaux (E.coli)

I. Généralité

Introduction :

Les cellules vivantes sont apparues sur la terre il y a environ 3,5 milliards d'années, d'après les connaissances actuelles sur les organismes et les molécules qu'elles contiennent, il semble que la première cellule est émerge de l'agrégation spontanée de molécules en trois étapes essentielles :

- 1- Apparition de polymères d'ARN capable de diriger leur propre réplication (autoréplication, par apparition des bases complémentaires).
- 2- Synthèse de protéines à partir de molécules d'ARN.
- 3- Formation d'une membrane lipidique entourait le couple antéroproductif d'ARN et de protéines. Ultérieurement, l'ADN a remplacé l'ARN comme matériel héréditaire.¹²⁷

Tous les organismes vivants actuellement sur la terre dériveraient donc d'une seule cellule primitive, apparue il y a quelque milliards d'années. C'est à partir d'elle, que la terre se serait peuplée, d'animaux, couverte de plantes, que l'atmosphère aurait peu à peu acquis sa composition, qui l'air en particulier serait formé d'O₂ et d'azote.

Un événement d'une grande importance est survenu au cours de cette évolution, c'est l'apparition d'organismes unicellulaires capables de se différencier qu'on appelle (bactéries).¹²⁸

I.1. Origine

C'est au cours du 17^{ème} siècle que Anton Van Leeuwenhoek (1632-1723), révèle au monde scientifique la prodigieuse diversité des micro organismes et l'incroyable richesse des milieux naturels comme l'eau en protozoaire, les algues, les levures et les bactéries et ceci grâce à la découverte de nombreux micro-organismes.

Avant cette découverte tous les être vivants étaient classés à l'intérieur du règne animal et végétal, les organismes avaient leur énergie de l'oxydation de matériaux organiques accumulent substances de réserve sous forme de graisses et de glycogène,

¹²⁷ Copyright (c) 2001 Microsoft Corporation

¹²⁸ EDEN [copyright](#) 2000

les végétaux au contraire sont photosynthétique utilisant la lumière comme source d'énergie, la découverte de nouvelles formes vivantes microscopiques rende de plus en plus difficile leur classement dans le règne végétal ou animal, ces micro-organismes qui peuvent être observable soit au microscopie optique soit au microscopie photonique, sont de type différents (figure.9)

- Saprophyte : qui mènent une vie entièrement autonome puisqu'elles puisent leur énergie en effectuant une photosynthèse et nous avons des saprophytes du sol et ceux de l'eau.
- Nous avons également des micro organismes qui vivent au dépend d'un autre être vivant, ainsi des micro organismes pathogènes qui causent des maladies et des infections.¹²⁹

En 1866 le zoologiste allemand Heackel demande la création d'un 3^{ème} règne qui est celui des protistes rassemblant les algues, les protozoaires, les champignons et les bactéries, les plantes et les animaux sont des organismes pluricellulaires, ils laissent apparaître une différenciation cellulaire exemple : cellules rénales ont une structure et fonctionnement différents des cellules du cerveaux. Les protistes eux qu'ils soient unis ou pluricellulaires présentent le même type de cellule différencié, la cellule bactérienne est un organisme complet, indépendant, doué d'un pouvoir autonome de reproduction¹³⁰

¹²⁹ V.Morit ; Anatomie fonctionnelle des bactéries ; Bactériologie PCEM, Traduction;(2002).

¹³⁰ C.HASLAY, H.LSC ; Microbiologie des eaux d'alimentation. ; Ed Lavoisier, (1993).

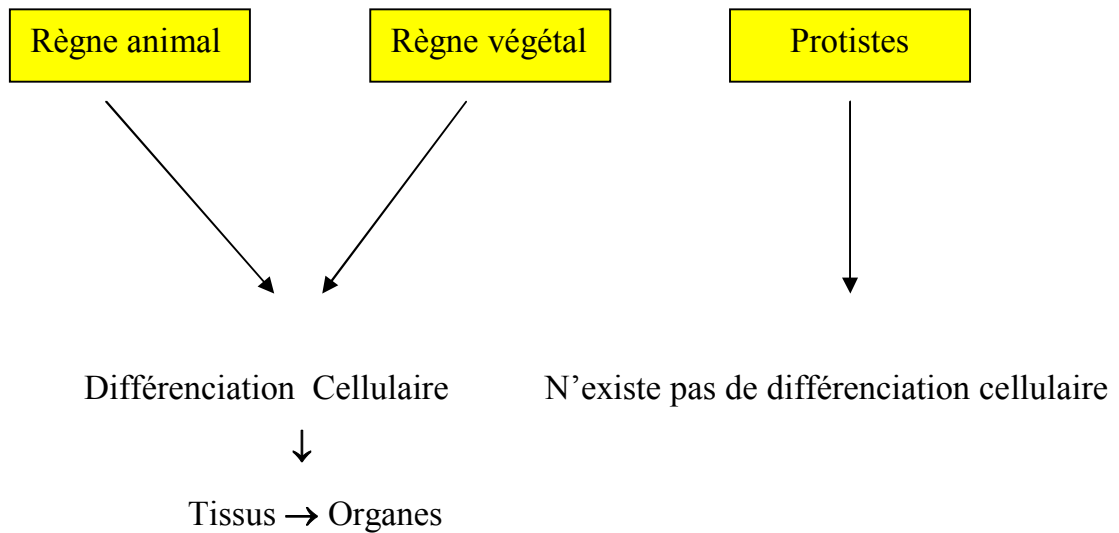


Figure.9 : classement des êtres vivants

1.2. La cellule bactérienne :

2.1. Caractéristiques :

La bactérie est la forme la plus ancienne de cellules vivantes (définissable actuellement), qui serait apparue il y a plus de trois milliards d'années, elles ont la faculté de se répliquer elles-mêmes dans un milieu inerte et elles possèdent deux types d'acides nucléiques.

Elles se caractérisent par leur petite taille (de l'ordre de μm , soit 10^{-6} m) et par l'absence de noyau : la cellule est dite procaryote (par opposition aux organismes eucaryotes) leur taille et leur forme différent selon les espèces bactériennes mais l'on distingue globalement trois catégories :

- Les bactéries en forme de bâtonnets ou bacilles de 1 à 10 μm de longueur ;
- Les bactéries sphériques on coques de 1-2 μm de diamètre.
- Les bactéries spirilles, qui se présentent sous la forme de filaments, allongées et repliées en spirale.

D'autre part, le test de Gram (qui consiste en une coloration décoloration) permet de définir une classification plus générale :

les bactéries gram⁺ ont une paroi épaisse et denses, pouvons représenter jusqu'à 30% de la masse sèche, tandis que les bactéries Gram⁻ ont une paroi plus

mince (10 à 15% de la masse sèche), qui présente à sa surface des déterminants antigéniques, enfin leur nom de genre évoque le plus souvent leur morphologie (lactobacillus), et leur nom d'espèce évoque une fonction, une caractéristiques (thermophilus pour le streptococcus) ou une maladie qui leur ait attribuée, en fait, l'étude des pathologies bactériennes, qui est à la base de la bactériologie n'est qu'un aspect des « fonctions » des bactéries : on les utilise aussi pour des applications industrielles.¹³¹

2.2. Structure et composition :

Les bactéries ont le plus souvent une membrane où est accroché en un point unique chromosome bactérien circulaire, leur matériel génétique (qui détermine d'ailleurs sa forme) au lieu d'être abrité dans un noyau, baigne dans le cytoplasme, où se déroule principalement la vie bactérienne (Figure.10).

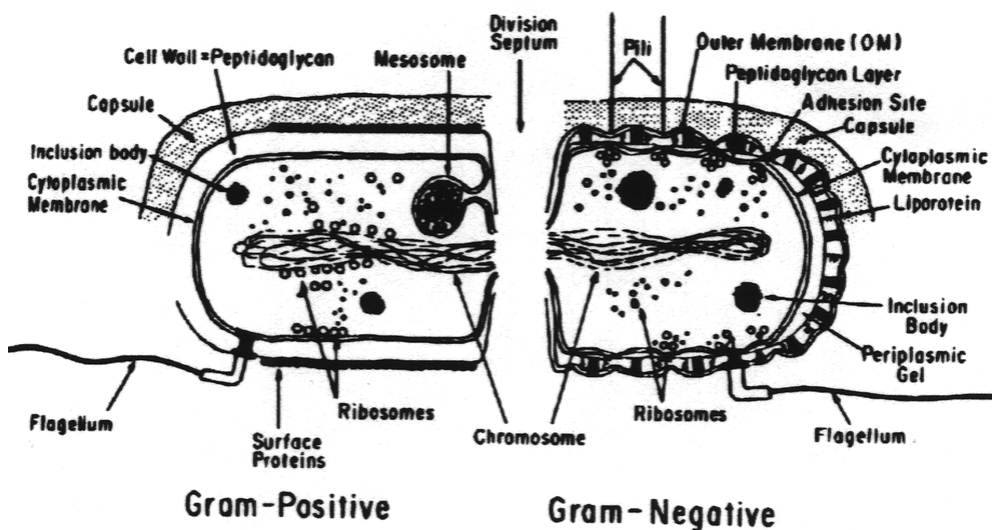


Figure.10 : Schémas de la structure bactérienne¹³²

La grande diversité du monde bactérien est due plus à la multiplicité des fonctions des organismes qu'à des différences structurales (celle-ci peut s'expliquer par le taux de mutations élevé chez les bactéries).

Elles résultent soit d'un agent mutagène comme les ultraviolets ou la radioactivité,

¹³¹ <http://www.cu.lu/labext/rcms/cpppe/cell/cellfr.html>

¹³² Dr T Ritz ; bacteria HTML document ; (2003).

soit d'une adaptation au milieu naturel. Les bactéries vivent dans les milieux les plus divers, et l'on découvre encore actuellement des espèces extrémophiles, qui vivent dans des conditions de température que l'on pensait jusqu'alors inaccessibles au vivant, par ailleurs dans de conditions défavorables (comme une augmentation du pH ou une force ionique trop importante), certaines espèces ont la capacité de former une structure de résistance : elles sporulent, et résiste ainsi à un environnement indésirable cependant aussitôt que le milieu redevient favorable, la bactérie peut reprendre sa forme « active ». Enfin, la bactérie est composée, comme tous les êtres vivant d'une part importants d'eau (80%).

Composé	Pourcentage
C	50%
O	20%
N	15%
H	10%
P	3%
Divers ions Na ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺⁺	Traces

Tableau.2: composition d'une cellule bactérienne en matière organique.¹³³

II. Structure bactérienne :

II.1. la paroi et la Membrane de la cellule bactérienne : La Membrane est un élément indispensable à la survie bactérienne. Sa structure ressemble à celle des Eucaryotes (deux feuillets de phospholipides truffés de protéines). Cependant, la membrane bactérienne ne possède généralement pas de stérols tels que le cholestérol.

La membrane cytoplasmique a plusieurs fonctions:

a) C'est une barrière osmotique imperméable aux substances ionisées et aux substances non ionisées plus grandes que le glycérol (PM= 92).

¹³³ Cycle préparatoire polytechnique ; biologie cellulaire ; Dr. Marc Pauly ; 1997.

b) C'est le siège de systèmes spécifiques de transports actifs, qui nécessitent de l'énergie.

c) C'est le siège de systèmes assurant l'excrétion vers l'extérieur de différentes substances (composantes des enveloppes externes, exoenzymes, exotoxines, déchets .

d) C'est le siège de réactions énergétiques telles que le système transporteur d'électrons (STE) et la phosphorylation oxydative.

Autour de la membrane plasmique se trouve la paroi cellulaire, le rôle de la paroi est d'assurer une rigidité et une force, empêchant la lyse de la cellule par osmose lorsqu'elle se trouve dans l'environnement dilué. La parois bactérienne est très importante dans la vie de la cellule, car elle abrite des systèmes de régulation (acido alcalin, par exemple), son constituant principal est le peptidoglycane qui associé à divers éléments (acides aminés, acides gras) forme une matrice plus au moins épaisse qui permet à la bactérie de résister à la pression osmotique¹³⁴. Comme le montre (figure.11).

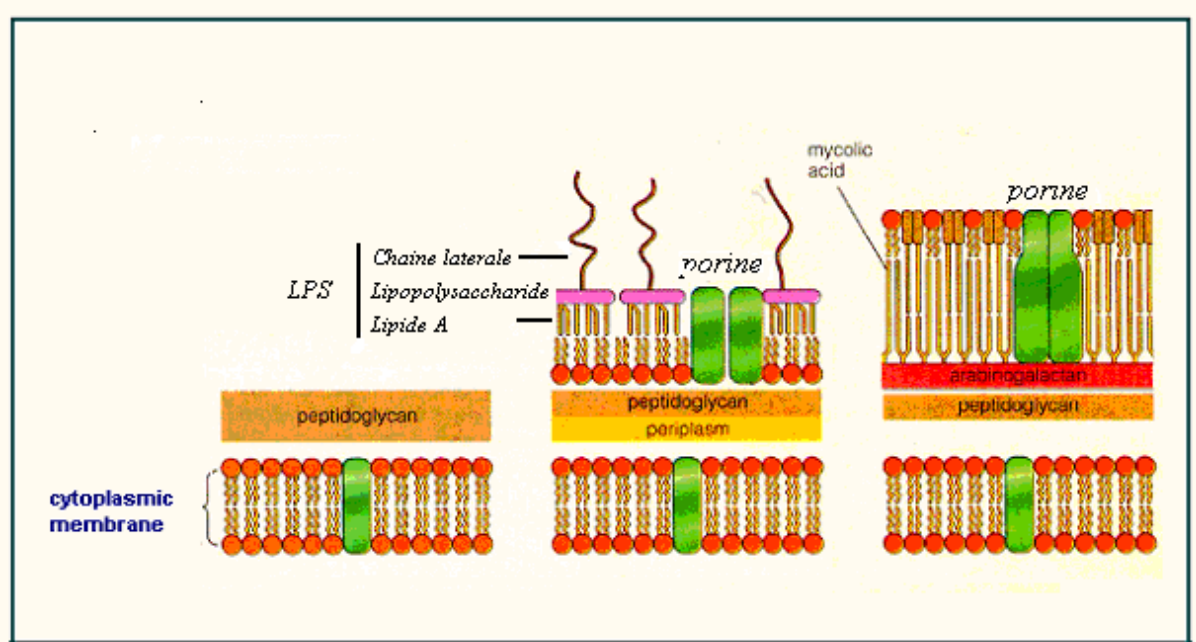


Figure.11 : Schémas de la paroi bactérienne¹³⁵

D'ailleurs l'action du lysozyme (une enzyme présente dans les sécrétions comme les larmes et la salive) permet d'hydrolyser le peptidoglycane, de réduire l'épaisseur

¹³⁴ Copyright© ; Olivier Duquesme ; (2002).

¹³⁵ Hiroshi Nikaido ; University of California ; (1993).

de la membrane et de transformer la cellule en protoplaste et donc de rendre la bactérie sensible à cette force ionique. De plus, la membrane a un rôle d'interface : elle est le lieu d'échange des substrats nécessaires à la vie bactérienne d'une part, et l'excrétion des déchets ou des exo-enzymes d'autre part. En effet, le rapport de la surface sur le volume d'une bactérie avoisine 10^8 (par comparaison, l'homme à une surface corporelle environ 20 fois supérieure à son volume)¹³⁶. De cette manière, la bactérie est un organisme de contact très étroit avec son environnement la vie bactérienne consiste en deux phénomènes principaux :

le métabolisme et le catabolisme.¹³⁷ La structure du péptidoglycane de l'E.coli est représenté dans la (figure .12), elle est constituée de longs polymères de deux dérivés sucrés, le NAG et le NAM avec des chaînes latérales de 4 acides S- et L-aminés liées au NAM. La rigidité est assurée par des liaisons croisées entre les chaînes d'acides aminés ; les caractéristiques font du péptidoglycane une cible pour les agents antimicrobiens

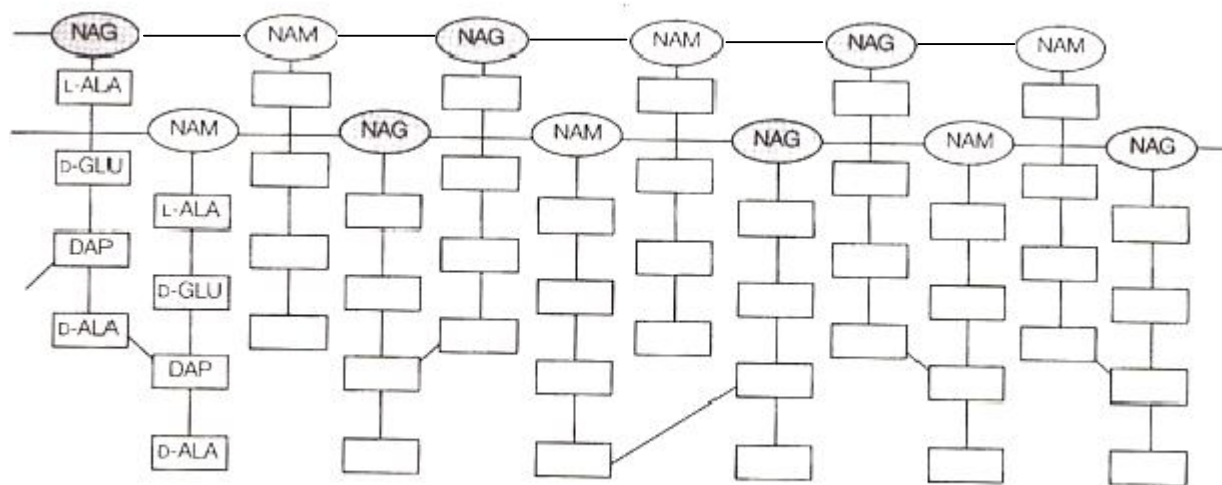


Figure. 12 : péptidoglycane d'E coli

La partie commune aux parois de toutes les bactéries est le peptidoglycane (muréine) est une structure rigide, disposée en réseau, composée de sucres aminés et de différents acides aminés.

¹³⁶ Joseph.Pierre.Guiraud ; caractéristique morphologique des microorganismes ;(1998).

¹³⁷Duffy Duke ; Cour du Brevet du technicien supérieur Biochimie ; 1997-(2002).

II.2. Synthèse : métabolisme :

Grâce à cette paroi, les bactéries puisent dans leur milieu les ressources pour s'engendrer elles mêmes, se répliquer pour vivre. Cette synthèse constitue le métabolisme et s'effectue à partir de « briques élémentaires », les précurseurs comme les acides aminés les vitamines, ou encore les produits de l'activité enzymatique exobactériennes, de plus la bactérie doit se fournir en matière organique (atomes C et N principalement, H et O étant apportés par l'eau constitutive des organismes), enfin de l'énergie doit être apportée, ce qui se fait principalement par le cycle de l'ATP (adénosine triphosphorique). Cette synthèse est dirigée, comme pour tous les êtres vivants, par le programme génétique : le gène correspondant à la molécule est transcrit de l'ADN sous forme d'ARN messager par complémentarité, utilisé par les ribosomes cellulaires pour traduire le message génétique en un enchaînement de précurseurs.

II.3. Fermentation : catabolisme :

Parallèlement à ce métabolisme, les bactéries ont un catabolisme, c'est à dire qu'elle dégradent des substances grâce à l'action enzymatique, soit pour obtenir de l'énergie par la rupture de liaisons chimiques ou par formation d'ATP, soit pour isoler des précurseurs comme les acides aminés ou certains groupement d'atomes permettant l'identification de nouveaux organismes. Les substances dégradées sont alors excrétées par l'intermédiaire de la paroi dans le milieu : c'est la fermentation. Il existe de nombreux types de fermentations utilisés alternativement selon les substrats ou de façon mixte par les différentes espèces de bactéries.

III. Prolifération :

III.1. Reproduction : toutes les bactéries se reproduisent (généralement de façon asexuée) par scissiparité, c'est à dire par simple division binaire d'une cellule mère en deux cellules filles identiques : on peut considérer chaque bactérie comme une clone de la cellule souche. Cette division se déroule en trois étapes. Tout d'abord, la répllication de l'unique chromosome circulaire bactérien par l'utilisation de la complémentarité des nucléotides (réplication semi conservatrice). Puis, l'élongation du corps cellulaire, et enfin le clivage de son milieu, pour aboutir

à deux bactéries fonctionnelles. Ce cycle de division est plus en moins long selon les espèces bactériennes, de quelques minutes pour *E.coli* à plusieurs semaines il dépend également des conditions dans les quelles se développent les bactéries.¹³⁸

III.2. Facteurs influents : En effet, les bactéries croissent sur un milieu nutritif (in vivo ou milieu de culture artificiel), qui fournit la « matière première » pour leur activité. Leur prolifération dépend donc de la qualité du milieu nutritif. Cependant, les conditions de l'environnement influent également sur la croissance de leur population. Parmi celles-ci, la température est un critère prépondérant : même si l'on peut rencontrer diverses formes d'adaptation, la température générale de culture est de (37 à 40°C) qui correspond à la température centrale des mammifères néanmoins, cette température conditionne la sélection exclusive de certaines espèces dans un biotope donné. Une autre condition influant sur la croissance bactérienne est la concentration en eau du milieu et les bactéries sont affectées malgré leurs systèmes tampons, par des variations de pH importantes (le pH optimum étant le plus souvent neutre). Elles engagent des modifications de structure et des réactions chimiques. Enfin l'environnement ionique est un autre facteur d'influence¹³⁹.

2.1. Facteurs physiques:

- **Besoin en eau**

Un certain taux d'humidité est nécessaire pour permettre le développement bactérien. On retrouve dans la nature des bactéries partout où il y a de l'eau sous forme liquide.

- **La température.**

La plupart des bactéries se développent dans une gamme de température recouvrant 30 à 40°C.

On définit plusieurs classes de bactéries suivant la gamme de température dans laquelle elles se développent :

- Bactéries psychrophiles se développe jusqu'à une température inférieure à 20°C.
- Bactéries mésophiles se développe dans une gamme de température comprise entre 20°C et 45°C.
- Bactéries thermophiles se développe à une température supérieure à 45°C.

¹³⁸ Martin, R.S; Gates, W.H., Grantham, D. Sumarah, R, Wolfe, P. ET Forestall, P. Factors affecting coliform bacteria growth in distribution systems. J. Am. Water Works Assoc; (1982).

¹³⁹ Anonyme (Novembre 1998-révisé en Mars 1999)

- **Le pH**

La plupart des bactéries se développent lorsque le pH est compris entre 5.5 et 9.1 existe néanmoins des bactéries acidophiles se développant à des pH très bas, jusqu'à un pH=1 et des bactéries alcalinophiles.¹⁴⁰

2.2. Les facteurs chimiques : De nombreux produits chimiques sont des agents toxiques pour les bactéries. Ils peuvent agir de différentes manières :

- Soit ils arrêtent la croissance des bactéries mais ne les tuent pas, ils sont appelés bactériostatiques.
- Soit ils détruisent les cellules bactériennes, ce sont des agents bactéricides.

Les produits chimiques à base de chlore, de phénols, de métaux lourds, les détergents sont des agents potentiellement bactéricides ou bactériostatiques, selon la dose à laquelle ils sont employés.

2.3. Phénomène de sporulation : Lorsque les conditions extérieures leur deviennent défavorables, certaines espèces bactériennes ont la possibilité de former une spore, qui est une structure de résistance. Il n'y a plus d'échange avec le milieu extérieur, la bactérie ne se nourrit plus et stoppe toute activité.

La bactérie peut résister ainsi :

- à une pénurie de nutriment,
- à une élévation importante du pH, de la température,
- à une dessiccation,
- aux désinfectants, etc.¹⁴¹

Quand le milieu redevient favorable la bactérie reprend sa forme végétative.

N.B. : Cette capacité à sporuler, présente un intérêt pour la préparation de bactéries en milieu liquide.

IV. Processus élémentaires du génie biologique du traitement de l'eau

Le traitement biologique des eaux fait appel à différent type de fermentation, une fermentation se définit comme étant une dégradation de certains substances

¹⁴⁰ © 1993-2004 Microsoft Corporation.

¹⁴¹ EDEN [copyright](#) ; les bactéries ; (2000).

organiques souvent accompagnée de dégagement gazeux sans l'action d'enzymes secrètes par les microorganismes .

IV.1. Evolution d'une culture bactérienne ¹⁴²

Après ensemencement, une culture bactérienne se développe jusqu'à épuisement du milieu nutritif si l'environnement est favorable (figure.13) représente la variation de X (la concentration de la culture bactérienne, en masse par unité de volume) en fonction du temps (t), Plusieurs phases se succédant.

• Phase de latence : (1)

Au coure de cette phase d'adaptation, la cellule synthétise en particulier les enzymes nécessaires à la métabolisation du substrat. Cette phase est importante lorsque l'eau n'est pas préalablement ensemencée par des germes adaptés, cela peut être le cas de certains rejets industrielles, durant cette phase il n'y a pas de reproduction cellulaire. $X=C_k=X_0$

X_0 : étant la concentration cellulaire au temps $t = 0$

La vitesse de croissance est donc nulle : $\frac{dX}{dt}=0$

• Phase exponentielle de croissance : (2)

Cette phase est obtenue quand le taux de reproduction ϕ (l'aire) atteint son maximum et reste constant en présence d'une concentration non limitant en substrat , elle est évaluée par le temps de génération , t_g (ou de doublement) de la population bactérien qui prend alors sa valeur minimale .Au cours de cette phase , la vitesse de croissance , dX/dt ,augmente proportionnellement à X (d'où l'allure exponentielle de la courbe).En cordonnées semi-logarithmiques , la courbe à l'allure d'une droite ,on à l'équation¹⁴³ suivante :

¹⁴² Modigan et al.,Brock Biology of Microorganisms, (1997)

¹⁴³ Jérôme Monod ; Mémento technique de l'eau, Tome (1) ; édition du cinquantenaire ;(1989), PP 283-285.

$$\frac{dX}{dt} \times \frac{1}{X} = \mu_m \quad [\mu_m : \text{Taux de croissance maximale}]$$

Ou encore :

$$\log \frac{X_2}{X_1} = \mu_m (t_2 - t_1).$$

tg est donné pour $X_2 = 2X_1$

$$tg = \frac{\log 2}{\mu_m} = \frac{0.693}{\mu_m}$$

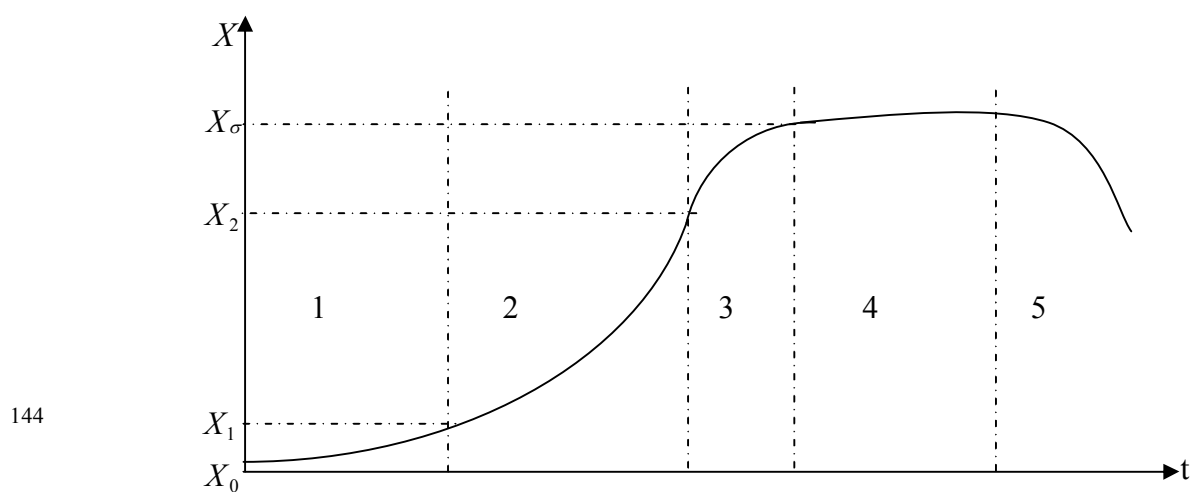


Figure.13 : Développement d'une culture bactérienne dans des conditions constantes (pH, températureEtc.)

• **Phase de ralentissement : (3)**

Elle correspond à l'épuisement du milieu de culture avec Disparition d'un ou de plusieurs éléments nécessaire à la croissance bactériennes dans certains cas ,la phase de ralentissement peut être due à l'accumulation de produit inhibiteurs provenant du métabolisme bactérienne X continue à augmenté mais $\frac{dX}{dt}$ diminue .

• **Phase stationnaire : (4)**

X atteint sa valeur maximale. X_{max}, la croissance s'arrête, même si les X conservent une certaine activité métabolique.

¹⁴⁴ <http://www.eden-groupe.com/bio-bacteries.htm#croissance>

• **Phase de décroissance** (on phase endogène) : (5)

La concentration en cellules vivantes diminue du fait de la mortalité dont le taux va augmenter. Cette mortalité est due à l'autolyse enzymatique des cellules.

Ces différentes phases et les équations qui les régissent, sont valables en milieu aérobie ou anaérobie. Les valeurs des différents coefficients dépendent, bien entendu de la nature des micro-organismes, du substrat et de divers paramètres (température, pH...etc.).

IV.2. Phénomène de Déclin bactérien :

2.1. L'étape de la mort bactérienne :

L'étape de la mort bactérienne prend cours à partir de la phase stationnaire maximale, lorsque le milieu nutritif est épuisé ou additionné d'agent bactéricide.

La vitesse de Déclin est exponentielle, tout comme la vitesse de croissance.

Le taux global de Déclin est exprimé par une fonction exponentielle du type :

$$R = (N_t/N_0) \cdot e^{\alpha t}$$

α : est un paramètre négatif ($\alpha = -0.3$ jour pour E.coli)

R : fonction survivante de la population cellulaire

L'utilisation de cette équation de Déclin bactérien permet d'envisager une action bactéricide en fonction du temps. Ces équations modulent le Déclin selon la nature de l'organisme, la nature, la concentration de l'agent bactéricide, la température, et les caractéristiques du milieu, tel que le pH, la salinité. La première tentative de quantification de la cinétique de Déclin bactérien est due à CHICK¹⁴⁵ :

$$N_t = N_0 \cdot e^{k_a t}$$

Où :

N_0 et N_t sont respectivement le nombre de cellules avant et après un laps de temps.

Une autre expression de la cinétique de 1^{er} ordre de la mort des bactéries ou de leur élimination est celle qui précise, par une unité de temps, la fraction de population qui est utilisée.

$$P = 1 - (N_{t+1}/N_t)$$

¹⁴⁵H. Chick ; T.Hgg (Combridge) ; 8, 92, (1980).

2.2. Temps nécessaire pour l'extermination des bactéries :

Les résultats de la désinfection sont souvent précis pour le type ou la dose de désinfectant nécessaire pour exterminer les organismes initialement présents.

La preuve d'un effet destructeur est apportée par l'absence d'organismes survivants au sein de l'échantillon.¹⁴⁶

V. Bactéries présentes dans l'eau :

Introduction :

Un des points principaux du traitement de l'eau potable est d'éliminer la contamination microbiologique et de supprimer, par conséquent, le risque des maladies provoquées par les micro organismes pathogènes, toutefois il est pratiquement impossible de réduire à zéro le risque de contacter une maladie d'origine hydrique. Les fournisseurs d'eau tentent plutôt de réduire les risques des maladies à des niveaux jugés acceptables par les autorités de la santé publique, en utilisant une approche de barrières multiples pour éviter la présence de microorganisme pathogène, cette approche comprend la protection de la source d'eau, l'utilisation d'un traitement approprié, l'entretien du réseau de distribution et la surveillance régulière de la qualité de l'eau potable.

La surveillance de tous les pathogènes qui peuvent être présent dans l'eau n'est pas techniquement ou économiquement possible, on utilise plutôt les bactéries indicatrices de contamination fécale pour déterminer l'efficacité du traitement de l'eau .La présence d'indicateurs de contamination fécale, tels que Escherichia coli dans les approvisionnements en eau potable indique que les micro organismes pathogènes entériques peuvent être également présente.

¹⁴⁶ J. H. WEL et S. L.Chang ; desinfection water and wastewater.J.J. Tohson ; Ed, Ann arbon Science;(1975) p11

V.1.Organismes indicateurs de pollution :

1.1. Les groupes des coliformes :

L'utilisation des bactéries du groupe des coliformes comme indicateur de l'innocuité bactériologique remonté à la fin du 19 (XIX) siècle, ce groupe de coliformes s'est vu attribuer ce rôle d'indicateur de pollution parce que les bactéries qui en font partie sont toujours présentes dans les voies intestinales de l'homme et des autres animaux à sang chaud et qu'elles sont excrétées en grand nombre dans les matières fécales. En fin l'eau, n'est pas un milieu naturel pour les coliformes et leur présence doit être considérée comme un indicateur de pollution, au sens le plus large.¹⁴⁷

1.2. Eschérichia coli :

2.1. Définition

Toute bactérie aérobie ou anaérobie facultative en forme de bâtonnet, sporulée et gram négative, qui fermente le lactose avec production de gaz en moins de 48 heures à 35 °C or tous les organismes qui produisent une couleur verte doré avec reflet métallique en moins de 24 heures dans un milieu de type Endo contenant du lactose.

Le microorganisme que l'on considère le plus souvent comme un indicateur de la pollution fécale est Escherichia coli¹⁴⁸.

Isolé pour la 1^{ère} fois par Escherich en 1885, cette bactérie est connue depuis long temps comme commensale du tube digestif et pathogène pour l'appareil urinaire, au cours des dernières décennies, le rôle de certaines catégories de E.coli dans les syndromes diarrhéiques a été précisé et les mécanismes de ce pouvoir pathogène ont été analysés, dans l'intestin E.coli est l'espèce aérobie quantitativement la plus importante, présente à raison de 10^7 à 10^9 corps bactériens par gramme de sels. La recherche de E.coli dans l'eau d'alimentation est faite pour apprécier sa potabilité. La présence d'E.coli dans l'eau est le témoin d'une contamination fécale récente et la rend impropre à la consommation.¹⁴⁹

¹⁴⁷ Ministère de la santé nationale et du bien-être social; Microbiological quality of drinking water ; publication 77-EHD-2(1977)

¹⁴⁸ American public health Association ; standard methodes for the examination of water d wastewater;Ed Waschington,DC (1985)

¹⁴⁹J.-L.AVRIL ,H.DABERNAT ,F.DENIS ,H.MONTEIL ; Bacteriologie clinique ; Ed ellipses; (2000).

2.2. Habitat :

E.Coli est un commensal du tube digestif de l'homme et de nombreux animaux, Il représente à lui seul la plus grande partie de la flore bactérienne aérobie de l'intestin (espèce aérobie dominante) à raison de 10^8 par gramme de fèces (flore totale : 10^{11} à 10^{12} bactéries par gramme).

2.3. Pouvoir pathogène :

Les Escherichia coli sont des hôtes normaux de l'intestin : ils représentent près de 80 % de la flore intestinale aérobie de l'adulte (flore sous-dominante, car la flore dominante est à 99 % anaérobie). On peut les retrouver également au niveau de diverses muqueuses chez l'homme et chez les animaux. Le nouveau-né estensemencé lors de l'accouchement par contact avec la flore cutanée périnéale qui provient de la flore fécale. La flore buccale de l'enfant nouveau-né comporte régulièrement Escherichia coli, la colonisation rapide du tube digestif en découle.

Cetensemencement est proportionnel à la durée de l'accouchement, en particulier au délai entre la rupture des membranes et la naissance, il est tout à fait inévitable dans les conditions naturelles. L'acquisition d'Escherichia coli est aussi inévitable à court terme pour les enfants nés par césarienne. Dans ce cas la contamination initiale est apportée par le contact avec la mère ou le personnel et provient essentiellement d'autres nouveau-nés porteurs du germe. La mère transmet à l'enfant ses variétés personnelles d'Escherichia coli et le portage intestinal sera dès lors continu. La présence d'Escherichia coli est ainsi constante mais ce ne sont pas les souches initiales qui perdureront. Les ou les quelques types sérologiques (l'espèce considérée peut être subdivisée en types sérologiques selon la composition chimique de la surface bactérienne) varieront au cours de la vie, en grande partie du fait de la rencontre de l'individu avec des sources extérieures de ce germe. Les repas pris à la maison avec une certaine monotonie agissent comme stabilisant sur la composante Escherichia coli de la flore fécale ; a contrario des variations de régime (vacances exotiques ou séjour à l'hôpital) peuvent profondément modifier le contenu en colibacilles de l'intestin et permettre l'implantation de types sérologiques jusqu'alors absents, ou l'émergence d'un nouveau type sérologique dominant. La présence des Escherichia coli dans le milieu environnant ou dans les aliments signe une contamination fécale,

mais pas obligatoirement une contamination humaine : tous les animaux à sang chaud abritent *Escherichia coli*.¹⁵⁰

3.1. Pouvoir pathogène pour l'homme :

1.1. Infections intestinal : L'existence de diarrhées à *E.coli* est connue depuis 1940. *E.coli* est l'une des principales bactéries responsables de diarrhée à la fois dans les pays développés et dans les pays en voie de développement.

Les différents syndromes cliniques sont dus à des *E.coli* différents dont nous préciserons plus loin le rapport de la virulence. On reconnaît aujourd'hui au moins quatre types de souches responsables de diarrhées.¹⁵¹

1.2. Infections extra intestinal : La majorité des infections urinaires de la femme jeune observées en pratique médicale est due à *E.coli*. Les souches provenant de la flore fécale contaminent les urines par voie ascendante ; un tiers de Méningites néo-natales sont dues à *E.coli* peuvent être aussi en cause des péritonites, des cholécystites, des salpingites et des suppuration post-opératoire, jouant le rôle de bactéries pyogènes et de pyélonéphrite (infection du rein avec fièvre et bactériémie).

Toutes ces infections, si elles sont insuffisamment traitées, peuvent être à l'origine de septicémies.¹⁵²

3.2. Pouvoir pathogène pour l'animal : Certaines souches de *E.coli* productrices de toxines ou possédant des propriétés invasives sont pathogènes pour les animaux et provoquent des diarrhées chez les veaux ou les porcelets. Ces diarrhées, par leur fréquence et la mortalité qu'elles entraînent causes des pertes économiques importantes.

¹⁵⁰ ym@biomath.jussieu.fr traduction HTLM V2.3 Morice ;(2003).

¹⁵¹ Nataro J.-P. ; Kaper J.-B ; 'Diarrheagenic *Escherichia coli*' ; Clin.Microbiol.Rev;(1998),11,142-201.

¹⁵² J.Hyg.Camb.; 'Escherichia coli extra-intestinal infections'; RSKOVF;(1985),95,551-575.

Introduction :

Dans l'environnement normal, une grande variété de surfaces de solide adhèrent les cellules microbiennes, des matériaux inanimés aux tissus vivants¹⁵³

Dans l'habitat aquatique (par exemple jets, lacs, océans) les micro-organismes accumulent la matière organique, les particules, la roche et le dépôt suspendus.

Les surfaces en général peuvent affecter l'activité microbienne dans différentes manières, par exemple, en modifiant les caractéristiques physico-chimiques de l'habitat microbien.¹⁵⁴ L'élucidation des mécanismes au niveau moléculaire de l'adhérence bactérienne sur les surfaces pleines n'a pas été entièrement accomplie.¹⁵⁵

IV.1. Notion d'adhésion

La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. Ces dernières présentent des propriétés qui les rendent plus ou moins idéales. Le polymère est un bon exemple de surface irrégulière, rugueuse, poreuse et autres caractéristiques. La surface conditionne donc fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques représentant l'adhésion à l'interface entre deux matériaux. Cette interface prend différentes formes et conduit au concept d'interphase. L'interphase est une zone entre les deux adhérents, dans laquelle il existe un gradient de concentration des deux composants. Cette zone est plus ou moins large et plus ou moins performante. L'interphase se crée par intérdiffusion entre deux matériaux, par diffusion d'un adhésif dans un matériau poreux. C'est donc à l'interface ou dans l'interphase qu'agissent les forces qui sont à l'origine de l'adhésion. Ces forces sont regroupées en mécanismes qui décrivent une adhésion mécanique, par diffusion, électronique et par adsorption. C'est la nature de la surface (chimie, porosité, basse

¹⁵³ Savage and Fletcher, (1985) ; charactelis and Marshall(1990) ; Marshall (1991)

¹⁵⁴ Filip and Hattori(1984) ; Rouxhet and Mozes (1992) ;

¹⁵⁵ Glenn Burks ; direct measurement of bacterial adhesion to solide surfaces ; american chemical society;(2001)p271

ou haute énergie, rugosité, etc.) qui permet ou non la présence simultanée des différents mécanismes.

Les mécanismes de liaison font appel à des considérations théoriques complexes. La théorie des liaisons chimiques propose plusieurs types de liens intermoléculaires plus ou moins forts (type van der Waals, liaison hydrogène ou liaison acide-base ;¹⁵⁶). La morphologie de l'interphase joue, quant à elle, un rôle prépondérant en ce qui concerne l'adhésion mécanique. La théorie de l'adhésion fait aussi appel à la notion d'énergie de surface¹⁵⁷ et au phénomène de mouillage.¹⁵⁸

L'interaction entre deux constituants d'un composite peut se décrire par le travail d'adhésion. Le travail d'adhésion (W_{ad}) correspond à la somme des énergies superficielles des deux composants diminuée de l'énergie interracciale. Cette grandeur représente le gain d'énergie obtenu par le recouvrement d'un composant par l'autre et est donnée par la relation de Young-Dupré. Elle dépend de l'angle de contact θ établi entre les deux constituants et de l'énergie libre γ_m appelée tension de surface¹⁵⁹ (equation.1).

$$W_{ad} = \gamma_m (1 + \cos\theta) .$$

En terme d'énergie de surface, il y a l'énergie libre de surface non polaire résultant des forces dispersives de London et l'énergie de surface polaire résultant d'interactions du type dipôle-dipôle, dipôle induit et liaison hydrogène. Le rôle du mouillage apparaît donc primordial pour l'adhésion de l'interface qui est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre la matrice et le renfort.¹⁶⁰

¹⁵⁶ Fowkes F.M ; Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *J. Adh. Sci. Tech.* , 1(1), 7-27; (1987).

¹⁵⁷ Mittal K.L ; Contact angle, wettability and adhesion – *Festschrift in honor of professor Robert J.Good* ;Ed: *K.L Mittal* , Utrecht : VSP. I11; (1993).

¹⁵⁸Geoghegan M et Krausch G; Wetting at polymer surfaces and interfaces; *Prog. Polym. Sci.* , 28, 261-302, (2003)

¹⁵⁹ Kinloch A.J ; Adhesion and Adhesives science and technology. *Chapman & Hall* , London, UK; (1987)

¹⁶⁰Fiedler B, Klisch A, Schulte K ; Stress concentrations in multiple fibre model composites. *Compos. Part A*, 29A, 1013-1019, (1998).

1.1. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces

L'adhésion se situe à l'interface entre les constituants. Afin de déterminer cette adhésion avant ou après l'avoir modifiée, il existe différents moyens qui fournissent une information plus ou moins directe de l'efficacité de cette dernière. La mise en relation des caractéristiques d'interface et des propriétés de polymère est, de par son intérêt, l'objet d'études axées sur l'analyse de l'interface.¹⁶¹

Les techniques microscopiques sont nombreuses et nous renseignent sur la nature physique de l'adhésion. Il s'agit, pour partie, d'imagerie de l'interface (MEB, microscopie confocale, microscopie par fluorescence ou optique,). La microscopie confocale, par exemple, a permis de visualiser et quantifier la distribution d'une résine thermodurcissable sur des fibres de panneaux.¹⁶² Elle peut aussi, nous procurer une idée de la rugosité des surfaces¹⁶³, ou alors tout simplement fournir une information dans un plan unique, et ce, grâce à son principe de fonctionnement¹⁶⁴. La microscopie électronique, comme le MEB, est suffisamment puissante, pour permettre une observation détaillée des fibres, de leurs surfaces, de leurs parois, ainsi que de la morphologie de l'interface avec une très grande résolution. C'est certainement la technique la plus largement utilisée lors de l'étude des polymères¹⁶⁵. Il faut noter que le polymère n'est pas un composé adapté à cette microscopie puisqu'il est nécessaire de le métalliser au préalable, bien qu'il existe maintenant des microscopes de type « environnemental » où la métallisation est moins poussée. Les techniques, dites spectroscopiques, donnent, quant à elles, davantage d'informations sur la nature ou la composition chimique

¹⁶¹ Liu F.P, Wolcott M.P, Gardner D.J, Rials T.G : Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix.; *Compos. Interfaces*, 2(6), 419-432; (1994)

¹⁶² Xing C : Characterization of urea-formaldehyde resin efficiency affected by four factors in the manufacture of medium density fibreboard. *Thèse de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval*, Québec, Canada, (2003)

¹⁶³ Demarty C-H, Grillon F, Jeulin D ; Study of the contact permeability between rough surfaces from confocal microscopy. *Microscopy, microanalysis, microstructures*, 7, 505-511 ; (1996).

¹⁶⁴ Schmidt M.A et Compton R.D ; Confocal Microscopy. Friction, Lubrication and Wear Technology, *ASM Handbook*, Volume 18, ASM International, Metals Park, OH, 357-361; (1992).

¹⁶⁵ Backman A.C, Lindberg K.A.H ; Interaction between wood and polyurethane-alkyd lacquer resulting in a decrease in the glass transition temperature. *J. App. Polym. Sci.*, 85, 595-605; (2002).

de l'adhésion (FTIR, RMN ; rayons X)¹⁶⁶. La spectroscopie a mis en évidence les spécificités des surfaces composant nos polymère. Les analyses thermiques de type DSC et TG sont précieuses en ce qui concerne l'évaluation des liaisons créés lors d'une cinétique de température. La compréhension de la réticulation des adhésifs, utilisés, doit beaucoup à ces techniques¹⁶⁷.

La caractérisation des possibilités de liaisons à l'interface peut aussi s'effectuer via des techniques plus spécifiques comme l'angle de contact ou la chromatographie gazeuse inversée (IGC)¹⁶⁸. Dans ce cas particulier, il s'agit de techniques de caractérisation de surface, pas d'interface. Les grandeurs mesurées sont celles qui sont présentées dans l'expression du travail d'adhésion (*équation .1*). Selon¹⁶⁹ *Riedl et Matuana*, l'IGC, bien que plus délicate à mettre en œuvre, se révèle plus précise et plus sensible que l'angle de contact, notamment en ce qui concerne les sites de hautes énergies et les substrats très poreux ou poudreux. L'analyse de WPC, avec des surfaces modifiées ou non, par la chromatographie gazeuse inversée a permis à *Zafeiropoulos et al*¹⁷⁰ de vérifier les possibilités de liaisons à l'interface.

Outre ces techniques empruntées à l'ingénierie chimique, il existe aussi des possibilités de caractérisation mécanique, plus ou moins directe, de l'adhésion. Les essais comme la traction perpendiculaire utilisés pour les panneaux composites à base de bois, ou le « single fibre pull out test » sont les plus courants. Le « pull out test » permet de déterminer l'adhésion d'une fibre prise dans une matrice. Toutefois, *Beckert et Lauke*¹⁷¹ mettent en avant le fait, qu'il n'est pas évident que ce test mesure réellement l'adhésion puisque des effets de non linéarité, comme la friction ou l'inélasticité de la matrice, risquent d'interférer. Toutefois, l'association

¹⁶⁶ Matuana L.M, Balatinecz J.J, Sodhi R.N.S, Park C.B : Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. *Wood Sci. Tech.* , 35, 191-201, (2001).

¹⁶⁷ He G ; Characterization of the reactions and curing behavior of phenol-formaldehyde resins.; *Thèse de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de Université Laval*, Québec, Canada, (2003).

¹⁶⁸ Schreiber H.P et Lloyd D.R : Overview of inverse gas chromatography. *ACS Symposium series, American Chem. Soc.* , chap1, 1-10, Washington DC, USA; (1989).

¹⁶⁹ Riedl B et Matuana L.M : Inverse Gas Chromatography of fibers and polymers. *Encyclopedia of Surface and Colloid Sci.* , 14p; (2001).

¹⁷⁰ Zafeiropoulos N.E, Williams D.R, Baillie C.A, Matthews F.L : Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Compos. Part A* , 33, 1083-1093; (2002).

¹⁷¹ Beckert W et Lauke B : Critical discussion of the single-fibre pull-out test: Does it measure adhesion?. *Compos. Sci. Tech.* , 57, 1689-1706; (1997).

de l'imagerie microscopique et du « pull out test » autorise l'observation de l'allure de la surface de rupture entre deux matériaux. Une bonne adhésion exclut la présence d'une rupture à l'interface ¹⁷². L'essai de traction perpendiculaire est normé pour les matériaux bois, et est considéré comme un bon indicateur de la qualité de l'adhésion ¹⁷³. En effet, ce sont principalement les liaisons avec la colle qui assurent la cohésion du matériau.

Toutes ces méthodes de caractérisation peuvent être associées afin d'optimiser les résultats obtenus. Elles sont complémentaires, et même si elles fournissent parfois des informations similaires, les moyens employés diffèrent. La complexité des mécanismes d'adhésion nécessite cette diversité qui peut, à l'occasion, ne pas s'avérer totalement efficace.

IV.2. Caractérisation de la surface polymère- bactérie:

2.1. Préparation de la surface du polymère organique :

C'est un mécanisme mal connu, une bonne adhésion exige une modification de la surface. L'usage de solvant permet d'éliminer des composés organiques indésirables mais le solvant risque d'imprégner la surface et de la déformer au séchage, en général on utilise les traitements suivants :

- Dépolissage (augmentation ou création de rugosité) par abrasion, sablage ou attaque chimique préférentielle.
- Activation par traitement chimique grâce auquel des complexes organométalliques sont formés sur la surface, ainsi on traite le nylon par l'iode et le téflon par le sodium.
- Exposition à un plasma ou une radiation UV, provoque la rupture de liaison en surface et ajoute de groupe CO à la surface, réalisable in situ juste avant le dépôt du film.

¹⁷² Simonsen J, Jacobsen R, Rowell R : Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers. *J. App. Polym. Sci.* , 68, 1567-1573, (1998).

¹⁷³ Cook D.F et Chiu C-C : Predicting the internal bond strength of particleboard, utilizing a radial basis function neural network. *Eng. Applic. Artif. Intell.* , 10(2), 171-177, (1997).

- La modification de la surface peut ainsi intervenir pendant le dépôt (par exemple à cause de l'énergie des ions pour un dépôt par pulvérisation cathodique supérieur ou égale à l'implantation en profondeur, ces ions physiquement incorporés vont servir de sites de nucléation profonds ; inconvénient chauffage par les électrons secondaires.¹⁷⁴

2.2. Mode d'action de la bactérie : la membrane externe des bactéries Gram négatives est constituée de phospholipides et présente certaines caractéristiques uniques (figure.14)

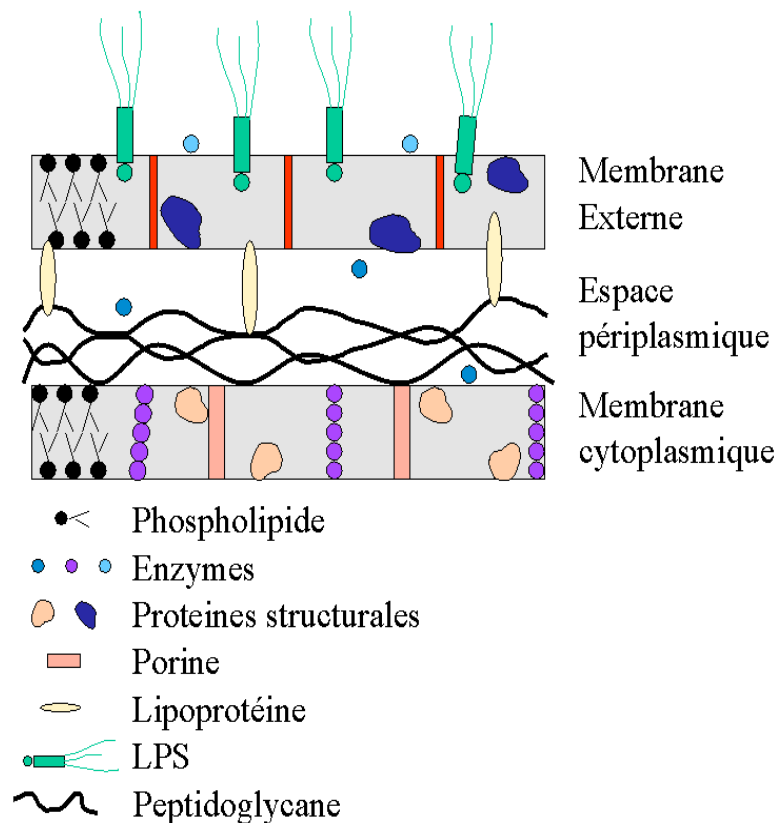


Figure.14 : Schéma de la paroi d'une bactérie à Gram négatif

- Des pores formés par des protéines appelées porines qui permettent la diffusion passive de petites molécules dans l'espace périplasmique ;
- Une petite lipoprotéine de Braun qui est liée de façon covalente au peptidoglycane et est enfouie dans la membrane externe par son lipide

¹⁷⁴ Adhesion et preparation de la surface P.3 (2003).

hydrophobe, maintenant ainsi le peptidoglycan et la membrane externe proche l'un de l'autre ;

- Les molécules de LPS sont trouvées dans des feuillettes externes de la membrane externe le LPS est constituées de trois parties :
 - lipide A enfoui dans la membrane,
 - un cœur polysaccharidique contenant plusieurs sucres inhabituels comme le 2-céto-3-désoxyoctanate (CDO)
 - une chaîne latérale de sucres répétitifs.

Le LPS apportent plusieurs caractères aux bactéries Gram négative :

- Ils créent une charge négative nette à la surface de la cellule.
- Ils peuvent empêcher l'accès de la molécule toxiques à la surface de la cellule et donc jouer un rôle protecteur.
- Les longues chaînes latérales présentent des variations de structure et peuvent permettre aux bactéries Gram négatives d'échapper à la réponse immune.

Le plus important est que le lipide A de la molécule LPS appelée endotoxine, est hautement toxique pour les mammifères, sa présence dans le courant sanguin même à très faibles concentrations provoque un choc toxique et la mort.¹⁷⁵

IV.3. Model d'adhésion polymère bactérie

Du point de vue physico-chimique, l'adhérence bactérienne aux polymères peut être considérée comme l'adhérence d'une particule sur une surface plane dans un environnement liquide.¹⁷⁶ Différents modèles sont valables pour décrire l'adhérence bactérienne.¹⁷⁷ Il y a deux modèles décrivant l'adhérence bactérienne dans le cas des interactions non spécifiques:

¹⁷⁵ J. Nicklin, K. Graeme-Cook, T. Paget & R. Killington. ; L'essentiel en microbiologie ; Ed BERTI ;(2000).

¹⁷⁶ Savage and Fletcher, 1985 ; Characklis and Marshall, 1990 ; Marshall, (1991).

¹⁷⁷ Filip and Hotori, 1984; Rouxhet and Mozes, 1990; Mozes and Hanxhet, 1991, (1992).

- Modèle thermodynamique est basé sur les tensions superficielles.
- théorie de DLVO (Derjaguin, London, Verway and Overbeek), la théorie explique à longue portée les forces de Van der Waal où des interactions électrostatiques additionnelles sont considérées.¹⁷⁸

3.1. Modèle Thermodynamique

Si des interactions électrostatiques peuvent être négligées, l'adhérence est contrôlée par un changement de l'enthalpie libre de l'adhérence (ΔG). L'adhérence est thermodynamiquement favorisée si son enthalpie libre de devient négative. Avec des bactéries, ΔG dépend des tensions interfaciales entre le solide et les bactéries (γ_{SB}), du milieu solide et liquide (γ_{SL}), et du milieu bactérie et liquide (γ_{BL}) (équation 2).¹⁷⁹

$$\Delta G = \gamma_{SB} - \gamma_{SL} - \gamma_{BL}$$

Il y a trois approches pour calculer les tensions superficielle: à savoir, " équation d'état " approchée, " moyen géométrique "^{180,181,182,183} et par "moyen harmonique ".^{184,185} dans l'approche d'" équation d'état ", des tensions interfaciales sont déterminés par les tensions superficielles des médias simples.

Dans " le moyen géométrique " et " le moyen harmonique ", des tensions interfaciales sont calculés à partir des tensions superficielles et de leurs composants polaires et dispersés. Surtout, les approchent des " moyens harmoniques " conviennent pour décrire des interfaces constituées par les surfaces hydrophiles. Absolom¹⁸⁶ et Neumann¹⁸⁷ ont employé l'" équation d'état " pour calculer le comportement

¹⁷⁸ Rutter and Vincent, 1980; Rijnaarts et al., (1995)

¹⁷⁹ Gerson, D. F.; Scheer, D. Biochim. Biophys. Ed Acta ; (1980), 602, 505.

¹⁸⁰ Fowkes, F. M. J; Phys. Chem.; (1962), 66, 382.

¹⁸¹ Owens, D. K.; Wendt, R. C. J. Appl. Polym. Sci., (1969), 13, 1741

¹⁸² Kaelble, D. H. J ; Adhesion ; (1970), 2, 66

¹⁸³ Wu, S. J. Macromol. Sci, Revs. Macromol. Chem., (1974), C10, 1.

¹⁸⁴ Wu, S. J. Polym. Sci., (1971), Part C 34, 19.

¹⁸⁵ Wu, S. J; Adhesion ; (1973), 5(1), 39.

¹⁸⁶ Absolom, D.R.; Neumann, A.W.; Zingg, W.; van Oss, C. J. Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Org., (1979), XXV, 152.

¹⁸⁷ Neumann, A. W.; Absolom, D. R.; van Oss, C. J.; Zingg, W. Cell Biophysics,(1979), 1, 79.

d'adhérence des bactéries. Ils pourraient distinguer trois cas qui dépendent de la magnitude individuelle de la tension superficielle:

1. La tension superficielle du liquide est plus grande que la tension superficielle des bactéries

—> Augmentation d'adhérence bactériale avec l'augmentation de la tension superficielle de la matière biologique

2. La tension superficielle du liquide est inférieure à la tension superficielle des bactéries

—> Diminutions d'adhérence bactériale avec l'augmentation de la tension superficielle de la matière biologique.

3. La tension superficielle du liquide est égale à la tension superficielle des bactéries

—> L'adhérence de bactériale est indépendante de la tension superficielle de la bactérie.

Sur la base de ces résultats, beaucoup d'auteurs ont étudié la corrélation entre l'adhérence et la tension superficielle de la matière biologique. Dans la plupart des études, des mesures d'angle de contact ont été prises afin de calculer les tensions superficielles^{188,189,190,191} dans d'autres, on ne pourrait observer aucune corrélation.¹⁹²

3.2. Théorie de DLVO

Habituellement les microorganismes ont une charge extérieure négative nette¹⁹³. Des interactions électrostatiques doivent être discutées si la surface de la matière est également chargée, exemple, par la formation d'une double couche électrique ou par une charge extérieur possible du polymère lui-même. Dans ce cas, la théorie de DLVO de la stabilisation colloïdale^{194,195} peut être appliquée. Cette théorie s'est développée pour décrire le comportement des colloïdes en présence

¹⁸⁸ Ferreirós, C. M.; Carballo, J.; Criado, M. T.; Sáinz, V.; del Río, M. C. FEMS Microbiol. Lett., (1989), 35, 89

¹⁸⁹ Reid, G.; Hawthorn, L.-A.; Eisen, A.; Beg, H. S. Coll. Surf., (1989), 42, 299.3

¹⁹⁰ Mueller, R. F.; Characklis, W. G.; Jones, W. L.; Sears, J. T. Biotechnol. Bioeng., (1992), 39, 1161.

¹⁹¹ Harkes, G.; Feijen, J.; Dankert, J. Biomaterials, (1991), 12, 853.

¹⁹² Carballo, J.; Ferreirós, C. M.; Criado, M. T. J. Biomater. Appl., (1992), 7, 130.

¹⁹³ Annachlatre et bhamidimarri ; (1992).

¹⁹⁴ Derjaguin, B. V.; Landau, L. T. Acta Phys. Chim. USSR, (1941), 14, 633

¹⁹⁵ Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier: Amsterdam, (1984).

des électrolytes, postulat que toute l'interaction est la somme d'interactions de VanderWaals et d'interactions électrostatiques. Dans cette approche, l'interaction est décrite en fonction de la distance de séparation. Selon la concentration en électrolyte du milieu liquide, il y a deux minimum dans l'énergie libre totale (c.-à-d., distances spécifiques où la bactérie est en position stable). Le minimum secondaire est situé à une plus longue gamme, typiquement à une distance de 5-8 micromètres, alors que le minimum primaire est à une gamme beaucoup plus courte. Les forces à courte portée, dominant dans le minimum primaire, deviennent efficaces seulement quand la bactérie peut surmonter le mur d'énergie entre le minimum secondaire et primaire.

Les bactéries capturées dans le minimum secondaire (dominé par les forces à longue portée) montre une adhérence réversible.¹⁹⁶ La théorie de DLVO peut être appliquée pour une description qualitative d'adhérence bactérienne aux matières biologiques in vitro, les calculs quantitatifs sont difficile due aux problèmes en obtenant les paramètres nécessaires dans la pratique.^{197, 198, 199} par conséquent, dans la plupart des cas seulement l'influence de la charge extérieure de la surface sur l'adhérence bactérienne ont été étudiés. Dans certaines études une corrélation entre l'adhérence bactérienne et la charge extérieure a été trouvée (le tableau.3).^{200,201} mais il y a des investigations ne montrant aucune influence de la charge extérieure (tableau.4).^{202,203}

¹⁹⁶ van Loosdrecht, M. C. M.; Zehnder, A. J. B. *Experientia*; (1990); 46, 817.

¹⁹⁷ Dankert, J.; Hogt, A. H.; Feijen, J. *CRC Critical Rev. BIOCMPATIBILITY*; (1986) ;2, 219.

¹⁹⁸ Rutter, P. R.; Vincent, B. *Microbial Adhesion to Surfaces*, Berkeley, R. C. W.; Lynch, J. M.; Melling, J.; Rutter, P. R.; Vincent, B.; Eds Ellis Horwood Lt.: Chichester ; (1980); p. 79.

¹⁹⁹ Tadros, Th. F. *Microbial Adhesion to Surfaces*, Berkeley, R.C.W.; Lynch, J. M.; Melling, J.; Rutter, P. R.; Vincent, B., Eds Ellis Horwood Lt.: Chichester; (1980); p 93

²⁰⁰ Uyen, H M W; van der Mei, H.C; Weerkamp, A.H; Busscher, H. *J.Biomat. Art. Cells Art.Org.*, (1989), 17, 385.

²⁰¹ Hattori, R.; Hattori, T. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, (1985), 31, 147.

²⁰² Abott, A.; Berkeley, R. C. W.; Rutter, P. R. *Microbial Adhesion to Surfaces*, Berkeley, R. C. W.; Lynch, J. M.; Melling, J.; Rutter, P. R.; Vincent, B.; Eds. Ellis Horwood Lt.: Chichester; (1980); p 117.

²⁰³ Yelloji Rao, M. K.; Somasundaran, P.; Schilling, K. M.; Carson, B.; Ananthapadmanabhan, K. P. *Colloids and Surfaces*, 1993, 79, 293.

Tableau.3 : Etudes montrant une corrélation entre l'adhérence bactérienne et la charge extérieure de la surface

Microorganismes	Biomatériaux	références
Escherichia	PMMA avec charge négative	22
Streptococcie	PMMA	31
Escherichia	Résines échangeuses	32

Tableau.4 : Etudes montrant une non- corrélation entre l'adhérence bactérienne et la surface chargée

Microorganismes	Biomatériau	références
Miscellaneous bactérie	PMMA avec charge négative	43
Streptococcus	Glass couvre d'albumine	49
Actonomyces	Apatite minérale	50

VI.4. Activité antibactérienne des polymères :

Toutes les eaux, indépendamment de source, sont susceptibles de contenir quelques micro-organismes. Des micro-organismes sont trop petits pour être vus sans microscope, et incluent des virus, des bactéries et des protozoaires. Quelques types de bactéries causent des maladies et certains donnent le goût, l'odeur, ou la turbidité indésirables à l'eau.

Les polymères antimicrobiens agissent sur des surfaces des cellules microbiennes, peuvent montrer leur activité antimicrobienne seulement à un contact avec les cellules microbiennes sans permutation dans les cellules comme le montre (Figure.15). Si un agent insoluble a une activité antimicrobienne, un tel agent sera un désinfectant plus approprié pour des liquides parce qu'il n'y a aucun problème de la toxicité résiduelle de l'agent. Si oui, de tels agents ne peuvent pas perdre leur activité d'insolubilisation. De ce point de vue, beaucoup de chercheurs ont déjà

examinés quelques agents et ont trouvés des agents insolubles avec les activités antimicrobiennes^{204, 205},

Ils ont également essayé de quaterniser des polymères pour obtenir des sels d'ammonium (AQ) par des liaisons ioniques²⁰⁶ ou covalentes²⁰⁷. Mais avant, les sels (AQ) étaient libérés du porteur pendant le procédé de désinfection. D'ailleurs, la longévité de leur activité était pauvre en raison de leur adsorption d'air dissous, et également l'adsorption de cellules par eux a causé leur apparente activité antimicrobienne et la perte de leur activité. Walters et al. ont également constatés que l'activité algicide de l'insoluble sel d'(AQ) diminue avec du temps.²⁰⁸. Cependant, avec les liaisons covalentes le sel insoluble d' (AQ) n'a eu aucune activité bactéricide mais seulement bactériostatique, bien qu'Isquith et al. Walters et al. Présument que les sels insolubles d' (AQ) ont eu l'activité microbicide, ils ont insolubilisés un sel (AQ) sur de divers matériaux. Quant à notre sel d' (AQ) insoluble avec les liaisons covalentes étaient un des composés avec des copolymères insolubles.

²⁰⁴ Fina, L. R., N. Hassouna, G. L. Horacek, J. P. Lambert, and J. L. Lambert. 1982. Viricidal capability of resin-triiodide demand-type disinfectant. *Appl. Environ. Microbiol.* 44:1370

²⁰⁵ Fletcher, M. M. J. Latham, J. M. Lynch, and P. Rutter. 1980. The characteristics of interfaces and their role in microbial attachment, p. 67-78. In R. C. W. Berkeley, J. Lynch, J. Melling, P. R. Rutter, and B. Vincent (ed.), *Microbial Adhesion to Surfaces*. Ellis Horwood, Ltd., Chichester, England.

²⁰⁶ Nakagawa, Y., Y. Inoue, T. Tawaratani, and I. Shibasaki. Bactericidal activity of insoluble cetylpyridinium chloride-amberlite IRC-50-complex under continuous system. *J. Antibact. Antifung. Agents* 7:551-556 (1979). Nakagawa, Y., T. Tawaratani, and I. Shibasaki. (1979). Microbicidal activity of insoluble quaternary ammonium salts. Horie, and I. Shibasaki; (1982).

²⁰⁷ Antimicrobial characteristic of insoluble alkylpyridinium iodide. *Appl. Environ. Microbiol.* 43:1041-1050; (1982).

²⁰⁸ Walters, P. A., E. A. Abbott. Algicidal activity of a surface-bonded organosilicon quaternary ammonium chloride. *Appl. Microbiol.* Mar. (1984) p. 513-518 0099-2240/84/03051306\$02.00.0.

4.1. Polymères phénoliques antibactériens :

Certains composés phénoliques (résines avec des dérivés de phénol contenant un, deux, ou trois groupes hydroxyles) sont des bactéricides,^{209,210} ont été également rapportées aux activités antibactériennes dues aux groupes d'hydroxyles.²¹¹ Récemment, Jeong, J et al. ont synthétisés le poly (styrène- *alt*- anhydride maléique) conjugué avec 4-aminophenol (AP),²¹² acides 4-hydroxyphenol et 4-aminobenzoic.²¹³ les polymères d'AP-lié ont montré une activité bactéricide vers *S.doré* et *E. coli* mais il était moins efficace que AP libre, probablement dû à son poids moléculaire plus élevé par rapport aux polymères de AP contenant le sel d'ammonium quaternaire avec au moins une longue chaîne alkylique sont habituellement très efficace vis-à-vis un grand nombre de micro-organisme tel que les bactéries, les algues, les mycètes, etc.²¹⁴ Les polymères sont censés être adsorbés sur les surfaces négativement chargées de cellules par l'interaction électrostatique, suivie de la diffusion de la longue chaîne alkylique par le mur des cellules. Ceci a comme conséquence un affaiblissement de la membrane cytoplasmique, menant à une fuite de contenu cytoplasmique et à la mort certaine de la cellule.²¹⁵

Dans ce travail, nous voulons synthétisés des résines insolubles dans l'eau contenant des sels d'AQ à partir des polymères phénoliques (PF) et étudiés l'activité antimicrobienne de tels résines phénoliques et leurs dérivés. Vue que les produits chimiques basés sur le phénol sont parmi les désinfectants les plus communs pour les surfaces environnementales. Au lieu du phénol ou du crésol, aujourd'hui il est plus commun d'employer un mélange des composés phénoliques fortement substitués pour réaliser leur activité antibactérienne.²¹⁶

²⁰⁹ Denyer, S. P.; Stewart, G. S. A. *Intl. Biodet. Biodeg.* (1998); 41, 261

²¹⁰ Denyer, S. P. *Intl. Biodet. Biodeg.*; (1995); 227

²¹¹ Nonaka, T.; Uemura, Y.; Ohse, K.; Jyono, K.; Kurihara, S. *J. Appl. Polym. Sci.* (1997); 66, 1621.

²¹² Jeong, J.-H.; Byoun, Y.-S.; Lee, Y.-S. *React. & Funct. Polym.* (2002); 50, 257.

²¹³ Jeong, J.-H.; Byoun, Y.-S.; Lee, Y.-S. *J. Ind. Eng. Chem.* (2000); 7, 310.

²¹⁴ Tashiro, T. *Macromol. Mater. Eng.* (2001), 286, 63. 7. Baudrion, F.; Perichaud, A.; Coen, S. *J. Appl. Polym. Sci.* (1998), 70, 2657. 8. Nurdin, N.; Helary, G.; Sauvet, G. *J. Appl. Polym. Sci.* (1993), 50, 663.

²¹⁵ Bull. Korean chem. Young-Sik Lee (2002), vol. 23, No. 12

²¹⁶ Livonia, MI 48150 © De Copyright 1999-(2004) Bockstanz, Inc

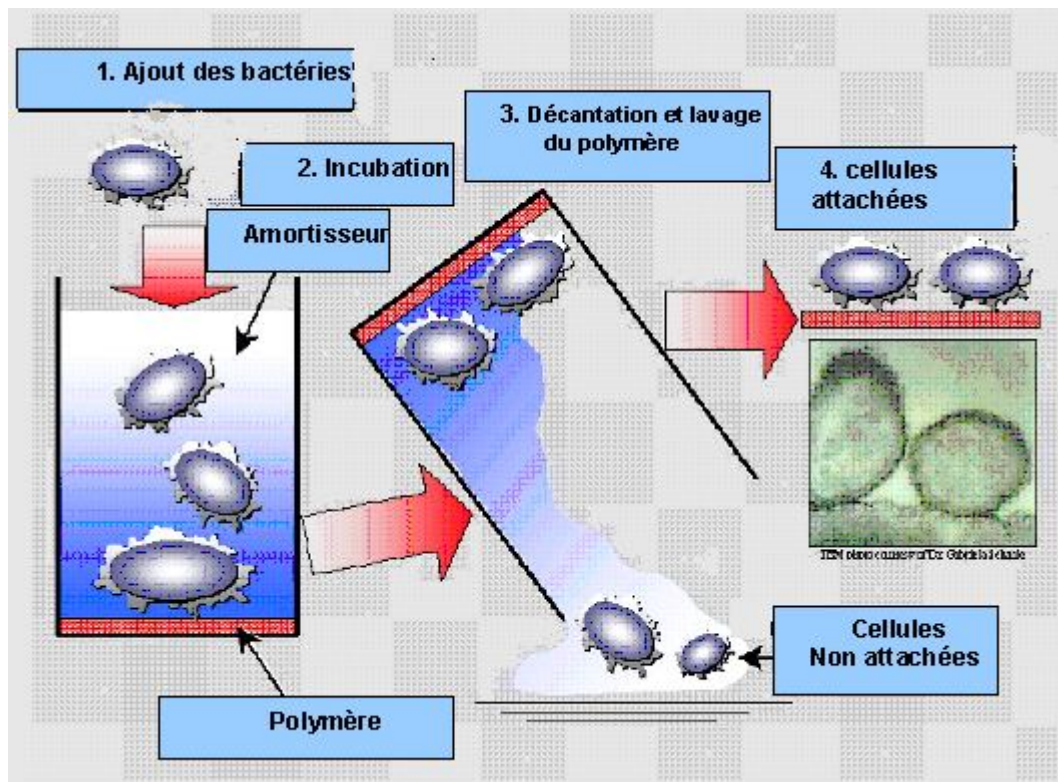


Figure.15: processus d'adhésion polymère bactérie

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail réside en la synthèse des résines phénoliques et leurs dérivés, qui après purification et caractérisation seront utilisés en tant que support solide essentiellement destinés à la dépollution des eaux contaminées ; ces matériaux doivent posséder une mise en œuvre aisée ainsi que de bonnes propriétés antibactériennes.

Les résines phénoliques présentent une bonne stabilité thermique, résistances mécaniques et une activité antibactérienne, du fait de la présence des atomes riches en électrons dans leurs structures, leurs mises en œuvre sont aisées et ce sont de tous candidats pour l'application recherchée.

Cependant, leur point faible reste la non quaternisation directement à partir de la réaction phénol-formol, pour tenter d'y remédier, nous avons synthétisé un monomère contenant sur le phénol un chlorure, qui par réaction avec une amine tertiaire conduit à un monomère qui sera quaternisé facilement. C'est dans cette optique que nous avons synthétisé ; dans un premier temps le monomère à noyaux phénolique.

Ces composés ont subi une réaction de polymérisation classique par condensation du phénol avec formaldéhyde en milieu acide ou basique.

Cette voie de polymérisation semble appropriée pour ce type de résines, les caractérisations spectroscopiques le confirment.

Nous avons ensuite testés ces résines dans leur activité antibactérienne, qui semble être meilleure avec la résine quaternisée appartenant des groupes amines sur la chaîne, parallèlement nous avons montrés que les résines phénoliques en générale présentent également les qualités requises par leurs utilisations et domaines d'applications.

Ces résines possèdent en plus d'être solide avant et après réticulation, à l'aide de divers techniques (thermique, milieu réactionnel..).

L'ensemble de ce travail nous a permis de montrer que les résines et leurs dérivés présentant une charge positive ou l'ion hydroxyde dans leurs structures ont une activité antibactérienne surtout en vers *E. coli* très importante et encourageante.

Liste des figures :

Figure.1 : les formes mésomères du phénol.....	20
Figure.2 : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu alcalin	20
Figure.3 : Réaction de type Michaël.....	21
Figure.4 : formation du résol (prépolymère).....	21
Figure.5 : formation de l'alcool benzénique	22
Figure.6 : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu acide.....	23
Figure.7 : résine tridimensionnelle (Bakélite).....	23
Figure.8 : comportements viscosimétriques d'un polyélectrolyte dans le soluté.	33
Figure.9 : classement des êtres vivants	36
Figure.10 : Schémas de la structure bactérienne	38
Figure.11 : Schémas de la paroi bactérienne.....	40
Figure. 12 : Schémas de péptidoglycan de l'E coli	41
Figure.13 : Développement d'une culture bactérienne	46
Figure.14 : Schéma de la paroi d'une bactérie à Gram négatif	57
Figure.15 : processus d'adhésion polymère bactérie.....	65
Figure .16 : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique	66
Figure.17 : Dégradation oxydante à basse température des composés phénoliques .	67
Figure.18 : Perte de groupes de methylol à haute température (dégradation)	68
Figure.19 : voie de synthèse de résol.....	69
Figure.20 : Processus de réticulation du resol.....	70
Figure.21 : Réseau " réticulé " des résines phénoliques	71
Figure.22 : voie de synthèse du Novolaque	72

Figure.23 : processus de durcissement du Novolaque.....	72
Figure.24 : voie de synthèse de la résine (PCF).....	74
Figure.25 : voie de synthèse de la résine p-aminophenol/formol	74
Figure.26 : voie de synthèse du résine d'ammonium quaternaire.....	74
Figure.27 : Réaction phénol formaldéhyde dans des conditions basiques	74
Figure.28 : Intermédiaires de réaction 2,4-xylénol et MHTA	77
Figure.30 : Processus de la préparation des résines phénoliques	82
Figure.1.a : Spectre IR du résol	88
Figure.1.b : <i>Spectre RMN H^1 Résol</i>	89
Figure.1.c : <i>Spectre RMN ^{13}C du Résol</i>	90
Figure 2.a : Spectre IR du Novolaque	92
Figure2.b : <i>Spectre RMN H^1 Novo laque</i>	93
Figures 2.c : Spectre ^{13}C du Novolaque.....	94
Figure 3.a : Spectre IR (PCF).....	96
Figures 3.b : Spectre RMN 1H du PCF.....	97
Figures 3.c : Spectre RMN ^{13}C du PCF	98
Figure4.a : Spectre IR du PAPF	100
Figures 4..b : Spectre RMN 1H du PAPF	101
Figures 4.c : Spectre RMN ^{13}C du PAPF.....	102
Figure 5.a : Spectre IR du PF(AQ).....	104
Figures 5.b : Spectre RMN 1H du PF (AQ)	105
Figures 5.c : Spectre RMN ^{13}C du PPF (AQ)	106
Figure 1a : Variation de la viscosité réduite du résol en fonction de la concentration en polymère C_p	109
Figure 1b : Variation de l'inverse de la viscosité réduite du résol en fonction de la	

racine de la concentration en polymère $C_p^{1/2}$.	110
Figure. 2a : variation de la viscosité réduite du Novolaque en fonction de la concentration en polymère C_p	111
Figure. 2b : variation de l'inverse de la viscosité réduite du Novolaque en fonction de la racine de concentration en polymère $C_p^{1/2}$	112
Figure. 3a : variation de la viscosité réduite de la résine quaternisé en fonction de la concentration en ce polymère C_p	113
Figure. 2b : variation de l'inverse de la viscosité réduite de la résine quaternisé en fonction de la racine de concentration en polymère $C_p^{1/2}$	113
Figure. 1.1 : activité antibactérienne du Résol	115
Figure. 1.2 : activité antibactérienne du Novolaque	116
Figure. 1.3 : activité antibactérienne du PCF	116
Figure. 1.4 : activité antibactérienne du PAPF	117
Figure. 1.5 : activité antibactérienne du PF (AQ)	118
Figure. 2.2 : retard de la phase de Déclin du Résol et du Novolaque	119
Figure. 2.2 : Exception typique de la loi de Chick Wetson	120
Figure. 2.3 : Application typique de la loi de Chick Wetson	120
Figure. 2.4 : pourcentage des survivants de tous les résines en fonction du temps	122
Figure.2.5 : pourcentage des survivants de tous les résines en fonction de la concentration	123

Liste des tableaux :

Tableau 1 : la distribution de l'eau	3
Tableau.2: composition d'une cellule bactérienne en matière organique	40
Tableau.3 : Etudes montrant une corrélation entre l'adhérence bactérienne et la charge extérieure de la surface	63
Tableau.4 : Etudes montrant une non- corrélation entre l'adhérence bactérienne et la surface chargée.....	63
Tableau .5 : variation du rapport molaire du résine Phénolique.....	73
Tableau.6 : aspect des colonies sur milieu Endo	85
Tableau.1.a : assignement des bandes en IR du Résol.	87
Tableau.1.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le Résol.....	89
Tableau.1.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le Résol.....	90
Tableau 2.a : assignement des bandes du Novolaque en IR.....	91
Tableau 2.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le Novolaque....	93
Tableau 2.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le Novolaque..	94
Tableau 3.a : Assignement des bandes IR du (PCF).....	95
Tableau 3.b : déplacement chimique des différents protons présent dans (PCF).....	97
Tableau 3.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le (PCF)	98
Tableau 4.a : Assignement des bandes IR du (para-aminophénol-formol).	99
Tableau 4.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le (PAPF).....	101
Tableau 4.c : déplacement chimique des différents carbones présent dans le P-aminophénolformol.....	102
Tableau 5.a : assignement des bandes en IR de la résine d'AQ.	103
Tableau 5.b : déplacement chimique des différents protons présent dans le la résine d'amonium quaternaire	105
Tableau 5.c: déplacement chimique des différents carbones présent dans le la résine d'amonium quaternaire	106
Tableau A : récapitulatif des bandes en IR des résines.....	107
Tableau B : récapitulatif déplacement chimique des différents protons présent dans les résines.....	107
Tableau C : récapitulatif déplacement chimique des différents carbones présent dans les résines.....	107

Tableau 1a : Viscosité réduite du polymère Résol en fonction de C_p	109
Tableau 1b : Inverse de la viscosité réduite du polymère Résol en fonction de $C_p^{1/2}$	110
Tableau 2a Viscosité réduite du polymère Novolaque en fonction du C_p	111
Tableau 2b inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction du $C_p^{1/2}$	112
Tableau 3a Viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère chargé.....	113
Tableau 3b l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère chargé.....	113
Tableau 1.1 : Activité antibactérienne en fonction du temps du Résol.....	114
Tableau 1.2 : Activité antibactérienne en fonction de la concentration du Résol	115

Annexe

milieu de culture :

ENDO (bouillon pour numération sur membrane)

Extrait de levure 1.5g	ENDO (gélose).
Peptone de caséine 15g	peptone 10g.
Peptone de viande 5g	lactose 10g.
Lactose 1.25g	phosphate bi potassique 3.5g.
Phosphate bi potassique 4.5g	sulfite de sodium 2.5g.
Phosphate mono potassique 1.4g	fus chine basique 0.5g..
Chlorure de sodium 5g	Gélose 15g.
Sulfite de sodium 2.1 g	pH 7.4, autoclave 15mn.
Desoxycholate de sodium 0.1g	à 120°C, repartir en boîte de pétri
Laurylsulfate de sodium 50mg	
Fuschine basique 1g.	

TSI (gélose) (triple sugar –ion agar = gélose glucose –lactose-sacchonose-SH₂)

Peptone	20g.
Extrait de viande	3g.
Extrait de levure	3g.
Chlorure de sodium	5g.
Glucose	1g.
Lactose	10g.
Sacchorose	10g.
Citrate de fer	0.5g.
Hyposulfite de sodium	0.5g.
Rouge de phénol	25g.
Gélose	12g.

pH=7.4, répartition en tube a essais à 115°c .solidifier en position semi inclinée.

SOMMAIRE

Introduction générale	
Chapitre I : L'eau et l'environnement	
Historique :	
I.1. Aperçus sur l'eau	1
I.1.1. L'eau dans l'organisme humain :	2
I.1.2. Bilan hydrique	2
I. 2. L'eau et la terre :	2
I.2.1.Le patrimoine	2
I.2.2. Le cycle hydrologique	3
II. le milieu hydriques	3
II.1. Aperçu sur les ressources en eau :	3
II. 2.Caractéristiques naturelles	4
II.3. Qualités de l'eau	5
II.3. 1 Qualité de l'eau / santé humaine	5
II.3.1.1 Maladies d'origine hydrique	6
II.3.2. Protection de la flore et de faune	6
II.3.3. Equilibre du milieu naturel :	7
II.3.4. Paramètres étudiés pour mesurer la qualité :	7
III. La pollution hydrique	8
III.1. La pollution de l'eau et ses impacts :	8
III.1. 1. La pollution chimique	9
III. 2. La pollution par négligence :	9
III. 3. Les pollutions accidentelles	9
III. 4. La pollution agricole	9

III. 5. La pollution domestiques	10
III. 6. La pollution microbiologiques :.....	10
IV. La lutte contre la pollution des eaux.....	11
IV.1.	
Prétraitement	11
IV.2 .Traitement primaire	12
IV.3 .Traitement secondaire.....	12
IV.4. Traitement tertiaire.....	13
Chapitre II : Bibliographie sur l'armoise blanche.....	
II.2. Chimie des polymères phénoliques.....	18
II.2. 1. Historique.....	18
II.2. 2. Introduction.....	19
II.2. 3. Chimie de la Réactions phénol-formol	19
II.2.3.1 phénol-formol à catalyse alcalin	19
II.2.3.1.1 Catalyseurs inorganiques.....	19
II.2.3.1.2 Formation de prépolymère en milieu alcalin.....	21
II.2.3.2 Phénol-formol à catalyse acide.....	22
II.2.3.2.1 Catalyseurs acides.....	23
II.2.3.2.2 Formation du prépolymère en milieu acide.....	23
II.2.3. 3. Mousse phénolique.....	24
II.2.4. Procédé industriel de la fabrication de la résine phénolique	24
II.2.4.1. Fabrication de la résine.....	24
II.2.4.2. Application et mise en œuvre de la résine phénolique	24
II.2.4.2.1. Résine de type résol (résine à catalyse alcaline).....	24
II.2.4.2. 2. Résine de type novolaque (résine à catalyse acide)	25
II.2.4.2. 2.1. Généralités.....	25
II.2.4.2. 2.2.Les essais de contrôle sur la qualité du produit.....	25
II.3. Polymères chargés	28
II.3.1. Introduction.....	28
II.3.2. Classe des polyélectrolytes.....	29

II.3.3. Réaction de polybases pour obtenir les polyélectrolyte.....	30
II.3.3.1 Réaction De Quatèrnisation.....	30
II.3.4. Propriétés et interactions faibles d'Ion-Polyion.....	31
II.3.4 Propriétés Conformationelles.	32
II.3.5. Utilisations Industrielles.....	33
II.3.6. Application des résines phénoliques.....	35

Chapitre III : Les métaux lourds.....

I. Généralité	36
Introduction	36
I.1.Origine	36
I.2. La cellule bactérienne.....	38
I.2.1.Caractéristiques.....	38
I.2.2 Structure et composition	39
II.Vie bactérienne.....	40
II.1.la paroi de la membrane et la cellule bactérienne.....	40
II.2. Synthèse : métabolisme.....	42
II.3. Fermentation : catabolisme.....	43
III. Prolifération	43
III.1. Reproduction.....	43
III.2. Facteurs influents.....	43
III.2.1. Facteurs physiques.....	44
III.2.2. Les facteurs chimiques.....	45
III.2.3. Phénomène de sporulation	45
IV. Processus élémentaires du génie biologique du traitement de l'eau	
IV.1. Evolution d'une culture bactérienne.....	46
IV.2. Phénomène de Déclin bactérien.....	48
IV.2.1. L'étape de la mort bactérienne.....	48
V. Bactéries présente dans l'eau.....	49
Introduction.....	49

V.1. Organismes indicateurs de pollution.....	50
V.1.1. Les groupes des coliformes.....	50
V.1.1. Eschérichia coli.....	50
V.2.1.1 Définition.....	50
V.2.1.2 Habitat.....	51
V.2.2. Pouvoir pathogène.....	51
V.2.2.1 Pouvoir pathogène pour l'homme.....	52
V.2.2.2 Pouvoir pathogène pour l'animal.....	52
Chapitre IV : Le phénomène d'adsorption.....	
IV.1. Notion d'adhésion.....	53
IV.1.1. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces.....	54
IV.2. Caractérisation de la surface polymère- bactérie.....	57
IV.2.1. Préparation de la surface du polymère organique	57
IV.2.2. Mode d'action de la bactérie	58
IV.3. Model d'adhésion polymère-bactérie.....	59
IV.3.1. Modèle Thermodynamique.....	60
IV.3.2. Théorie de DLVO.....	63
VI.4. Activité antibactérienne des polymères.....	65
IV.4.1. Polymères phénoliques antibactériens.....	65
Conclusion Générale.....	