

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

## **MEMOIRE**

**Pour obtenir le diplôme du  
Magister**

Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement

Thème

**Activités antibactériennes de certaines résines  
phénoliques synthétisées contenant les groupements  
fonctionnels ; -OH, -COH, -COOH**

Présenté par :

Salima LELLOU

Sous la direction de :

Mr : M.CHAIB

**Année Universitaire 2005 – 2006**

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

## MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme du

### Magister

Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement

Thème

Activités antibactériennes de certaines résines  
phénoliques synthétisées contenant les groupements  
fonctionnels ; -OH, -COH, -COOH

Présenté par :  
Salima LELLOU

Sous la direction de Mr : M.CHAIB  
Soutenu publiquement devant le jury :

**Président :** A. BOUAZZA professeur à l'université de Tiaret

**Examineurs :**

Mr : A.BEKKI                    professeur à l'université d'Oran  
Mr : L.BELARBI                Maître de conférences à l'Université de Sidi Bel Abbas  
Mr : M.MAATOUG               Maître de conférences à l'Université de Tiaret  
Mr : B.KHATEMI                Maître de conférences à l'Université de Tiaret

**Rapporteur :**

Mr : M.CHAIB                Maître de conférence à l'Université de Tiaret

# Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université « Ibn Khaldoun » de Tiaret au laboratoire de chimie pour l'environnement.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à mon directeur de thèse Dr M. CHAIB maître de conférence à l'université de Tiaret pour m'avoir initié à l'approche scientifique critique des travaux de recherches et m'avoir fait bénéficier de son expérience, de sa rigueur scientifique et sa disponibilité sans limitation aucune. Qu'il trouve ici le témoignage de ma plus vive gratitude. Qu'il sache à tout jamais, je lui en suis profondément reconnaissante

Je remercie vivement, monsieur A. BOUAZZA professeur à l'université de Tiaret pour l'honneur qu'il nous a fait pour présider le jury.

Mes profonds remerciements vont également à :  
Mr A. BEKKI professeur à l'université d'Oran, Mr L. BELARBI Maître de conférences à l'université de Sidi Bel Abbes, Mr M. MAATOUG Maître de conférences à l'université de Tiaret, Mr B. KHATEMI Maître de conférences à l'université de Tiaret

Ma gratitude va aussi à l'équipe de l'unité EPET qui m'a aidé à réaliser mes analyses microbiologiques et particulièrement ; Mr ABDELAOUI et B. Souad.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier les membres de notre labo qui m'ont soutenu durant ce travail plus particulièrement Melle S. Miloudi

# DEDICACES

A ceux qui ont fait de moi ce que je suis et qui sont toujours présents pour me soutenir à tout moment. A tout ceux qui m'ont toujours porté dans leurs cœurs.

A mon **père**. Monsieur LELLOU Mehdi pour son orientation

A ma **mère** pour ça tendresse

A mes **frères** et **sœurs** en témoignage de leur amour, compréhension et de leurs encouragements continus.

Ainsi que ma belle famille, mon beau père Mr KADI M<sup>ed</sup> Arab et mon fiancée Mr S.KADI

A toute mes amies

# Sommaire

## Introduction générale

### CHAPITRE I : L'eau et l'environnement

I- Introduction .....	1
I.1-L'eau et la santé.....	2
I.2-Les ressources hydriques.....	3
<b>II.POLLUTION HYDRIQUE</b> .....	4
II.1- Les caractéristiques des eaux résiduaires urbaines.....	5
II.1.1-Paramètres physiques.....	5
II.1.1.1-PH.....	5
II.1.1.2-La température.....	5
II.1.1.3- Les matières en suspension.....	5
II.1.2-Les paramètres chimiques .....	5
II.1.3-La pollution chimique .....	6
II.1.3.1-Pollution par les métaux lourds.....	6
II.1.3.2-Polluants organiques persistants .....	7
II.4-Les pollutions d'origine atmosphérique.....	8
II.5-La pollution industrielle et agricole.....	8
II.6-La pollution domestique.....	8
II.7-La pollution microbiologique.....	9
<b>III- L'épuration des eaux</b> .....	9
III.1- Les prétraitements.....	9
III.2- Le traitement primaire .....	10
III.3-Traitement secondaire.....	10
III.4-Un traitement tertiaire .....	12
III.5-La désinfection .....	13

## CHAPITRE II : Généralités sur la microbiologie

I- Le monde microbien.....	14
I.1-Classification .....	14
<b>II -Les bactéries.....</b>	<b>15</b>
II.1- Structure.....	15
II.1.1-Paroi et capsule.....	16
II.1.1.1-Bactéries à Gram positif.....	16
II.1.1.2-Bactérie à Gram négatif.....	17
II.1.2-La membrane cytoplasmique.....	18
II.2-Phénomène de sporulation « la spore ».....	20
II.3-Métabolisme.....	20
II.4-Actions des bactéries.....	21
II.5-Nutritions bactériennes .....	21
II.6-Croissance bactérienne.....	22
<b>III- Les Bactéries en milieux aquatiques .....</b>	<b>23</b>
III.1-Streptococcus feacalus.....	24
III.1.1-Characteristiques.....	24
III.1.2-Danger pour la santé .....	25
III.1.2.1-Patogenicité .....	25
III.1.2.2-Symptômes .....	26

## CHAPITRE III : Les résines phénoliques

<b>I- Les Polymères.....</b>	<b>27</b>
I.1-Introduction .....	27
I.2-Classification des réactions de polymérisation .....	27
I.2.1- Polycondensation .....	27
I.2.2- Polymérisation en chaîne ou par polyaddition.....	27
I.3-Techniques industrielles de polymérisation.....	27
<b>II -Les polymères synthétiques.....</b>	<b>28</b>

<b>II.1- Les résines thermodurcissables</b> .....	28
<b>II.2- Les thermoplastiques</b> .....	30
<b>II.3-Résines échangeuse d'ions</b> .....	32
<b>II.3.1-Capacité de rétention d'un échangeur d'ions</b> .....	33
<b>III- Chimie des polymères phénoliques</b> .....	33
<b>III.1-Introduction</b> .....	33
<b>III.2-Réaction phénol – formaldéhyde</b> .....	34
<b>III.2.1-Les types des catalyseurs utilisés</b> .....	35
<b>III.2.1.1-Les catalyseurs alcalins</b> .....	36
<b>III.2.1.1.1-Processus de réticulation du resol</b> .....	38
<b>III.2.1.2-Les catalyseurs acides</b> .....	38
<b>III.2.1.2.1-Le processus de durcissement du Novolaque</b> .....	40
<b>III.3-Dérivées des résines phénoliques</b> .....	40
<b>III.4-L'utilisation des résines</b> .....	41

#### **CHAPITRE IV : Rétention polymère bactérie**

Introduction.....	43
<b>I.- L'adhésion</b> .....	43
<b>I.1-Constituant de paroi et facteurs d'adhésion</b> .....	44
<b>I.2-Model d'adhésion bactérienne</b> .....	44
<b>I.2.1-Modèles prédictifs de l'adhésion bactérienne sur des supports solides</b> .....	44
<b>I.2.1.1- La DLVO</b> .....	45
<b>I.2.1.2-L'approche thermodynamique</b> .....	46
<b>II- Mécanismes d'adhérence des micro-organismes</b> .....	46
<b>II.1- Caractères macroscopiques de la surface</b> .....	46
<b>II.1.1-Energie de surface</b> .....	46
<b>II.1.2- Potentiel z</b> .....	46
<b>II.1.3- Hydrophobie des micro-organismes</b> .....	46
<b>II.2-Technique de Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces</b> .....	47

<b>III- Facteurs influençant l'adhésion bactérienne</b> .....	48
III.1-Les facteurs liés au micro-organisme.....	48
III.2-Facteurs liés à la surface solide.....	49
<b>IV- Surface polymère- bactérie</b> .....	49
IV.1-Traitements chimique & physique de la surface des polymères organiques.....	49
IV.1.1-Action des agents chimiques sur les bactéries.....	50
IV.2-La recherche d'une surface idéale .....	51
<b>V- Activité antibactérienne des résines</b> .....	52
V.1-Action des Résine phénoliques .....	53

## CHAPITRE V : Partie expérimentale

Introduction .....	55
<b>I- Synthèse et caractérisation des résines PF</b> .....	55
I.1.-Produit .....	55
I.2-Synthèse des résines phénolique .....	56
I.2.1- Novolaque .....	56
I.2.2- Resol .....	56
I.3-Synthèses des résines phénoliques substituées .....	57
I.3.1-p-cresole formaldéhyde .....	57
I.3.2- p-hydroxybenzaldehyde – formaldéhyde .....	57
I.3.3- p-hydroxybenzoïque acide- formaldéhyde .....	57
<b>II -Méthode de caractérisation des résines phénoliques</b> .....	57
II.1-Par spectroscopie RMN.....	57
II.2- Par spectroscopie IR.....	58
II.3 Analyse enthalpique différentielle (Differential scanning calorimetry DSC).....	58
II.4-Viscosité des résines.....	59
II.5-Détermination du pKa de la résine p-HBAF. ....	59
<b>III -Analyse bactériologique</b> .....	60
III.1-Etude expérimentale de l'activité antibactérienne des résines .....	60
III.1.1-Recherche des streptococcus feacalis.....	60



## Résultats et discussions

<b>IV- Caractérisation des Résines</b> .....	63
<b>IV.1- Caractérisation des résines phénoliques</b> .....	63
<b>IV.1.1-Novolaque</b> .....	63
<b>IV.1.1.1-Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H</b> .....	63
<b>IV.1.1.2-Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C</b> .....	64
<b>IV.1.1.3-Spectroscopie IR</b> .....	65
<b>IV.1.2- Résol</b> .....	67
<b>IV.1.2.1-Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H</b> .....	67
<b>IV.1.2.2-Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C</b> .....	68
<b>IV.1.2.3-Spectroscopie IR</b> .....	69
<b>IV.2- Résines phénoliques substituées</b> .....	71
<b>IV.2.1- p -crésol formaldéhyde</b> .....	71
<b>IV.2.1.1- Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H</b> .....	71
<b>IV.2.1.2-Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C</b> .....	72
<b>IV.2.1.3-Spectroscopie IR</b> .....	73
<b>IV.2.2- Para-hydroxybenzaldehyde</b> .....	75
<b>IV.2.2.1-Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H</b> .....	75
<b>IV.2.2.2-Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C</b> .....	76
<b>IV.2.3- Para-hydroxybenzoïque acides</b> .....	77
<b>IV.2.3.1- Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H</b> .....	77
<b>IV.2.3.2-Spectroscopie RMN <sup>13</sup>C</b> .....	78
<b>IV.2.3.3- Par DSC</b> .....	80
<b>IV.3-Viscosité des résines</b> .....	81
<b>1-Novolaque</b> .....	81
<b>2-Resol</b> .....	82
<b>3-p-Cresol formol</b> .....	84
<b>4-p-hydroxybenzaldehyde formol</b> .....	85
<b>5-p-hydroxybenzoïque acide formol</b> .....	87

<b>IV.4-Détermination du pKa de la résine p-HBAF</b> .....	88
<b>V- Activité antibactérienne des résines synthétisées</b> .....	89
<b>V.1-Variation en fonction de la concentration</b> .....	89
<b>A- Novolaque</b> .....	90
<b>B- Resol</b> .....	90
<b>C- p-Cresol formol</b> .....	91
<b>D- p-hydroxybenzaldehyde formol</b> .....	92
<b>E- p-hydroxybenzoïque acide formol</b> .....	93
<b>V.2-Variation en fonction du temps</b> .....	93
<b>1-Novolaque</b> .....	93
<b>2-Resol</b> .....	94
<b>3-p-Cresol formol</b> .....	95
<b>4-p-hydroxybenzaldehyde formol</b> .....	95
<b>5-p-hydroxybenzoïque acide formol</b> .....	96
Conclusion générale .....	
Annexes....	

---

## **Abstract**

In the present work, we demonstrate the activity of certain synthesised phenolic resins presenting –OH, –COH and –COOH on *Streptococcus feacalus* bacteria, synthesise was carried with phenols and formaldehyde in catalysed medium. Characterisation of these resins by IR and NMR spectroscopy shows the presence of –CH<sub>2</sub>– for novolac and substituted resins, and –CHO<sub>2</sub>– for resol resin. The study of the antibacterial activity by the membrane filtration method (Q = 0.4u) by varying resin mass and time gives a better results with the resins containing –COOH group than the others with only –OH group.

Key words: Phenolic resin, *Streptococcus feacalus*, antibacterial activity, functional group.

---

---

## Résumé

Ce travail s'intéresse à la synthèse des résines phénoliques et leurs **dérivées** à partir de la condensation du phénol (Novolaque Resol), p-Cresol, p-hydroxybenzaldehyde et l'acide p-hydroxybenzoïque avec le formaldéhyde ayant une forte activité antibactérienne pour purifier l'eau contaminée par certaines bactéries pathogènes.

Ces résines ont été caractérisées par ; IR, NMR<sup>1</sup>H, NMR<sup>13</sup>C, DSC et la viscosité.

Les résultats obtenus sont performants avec l'utilisation de la résine p-hydroxybenzoïque acide- formaldéhyde.

L'étude de l'activité antibactérienne de ces résines a été effectuée par la méthode de filtration par membrane.

**Mots clés** : résines phénoliques, synthèse, activité antibactérienne.

---

## Introduction générale

L'eau potable demeure indispensable à la vie ; humaine, animale et végétale par contre son absence constitue un goulot d'étranglement du développement économique et social de chaque pays.

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles<sup>1</sup>, provoquée par plusieurs origines qui peuvent être ; organique, minérale et microbiologique qui intervient sur notre organisme.

La grande majorité de ces microorganismes nocifs, susceptibles d'engendrer des infections humaines redoutables, diffusé dans l'environnement hydrique par l'intermédiaire de souillures fécales humaines ou animales. Ces polluants peuvent être aussi dus à des fuites de canalisation d'égouts ou à l'infiltration d'eaux superficielles

Une eau d'alimentation ne doit retenir 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).

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.

L'utilisation des polymères et des résines pour la rétention des bactéries fait l'objet de plusieurs études qui démontrent une capacité d'élimination des bactéries pathogènes<sup>2</sup> des eaux contaminées par adhésion à la surface de la bactérie.

Cette étude s'intéresse à élaborer des résines phénoliques à partir de la condensation du phénol et ses dérivés avec le formaldéhyde ayant une forte activité antibactérienne pour purifier l'eau contaminée.

---

<sup>1</sup> GAID. A. E. K, "Epuración des eaux urbaines. Tome 1, OPU, Alger, Ed, office des publications universitaires. 1984.

<sup>2</sup> Jeong, J.-H.; Byoun, Y.- S.; Lee, Y.- S. React. & Funct. Polym. 257, 2002.

Pour cela une étude bibliographique a été effectuée sur ; l'eau et l'environnement, la microbiologie, les résines phénolique et la rétention polymère bactérie et une étude expérimentale qui est consacrée à la synthèse et à la caractérisation des résines par les méthodes spectroscopique (IR, RMN), DSC, Viscosité, potentiometrique puis décrit l'étude de l'activité antibactérienne des résines synthétisées sur l'enterococcus feacalis.

# **CHAPITRE I**

## **L'eau et l'environnement**

## I- Introduction

La qualité de l'eau correspond à un ensemble de critères physico chimiques qui définissent leur degré de pureté et, en conséquence, leur aptitude aux divers usages alimentaires, domestiques, agricoles, ou industriels.<sup>3</sup>

Nous nous intéressons spécialement à l'alimentation en eau potable (A.E.P) A l'heure actuelle, la disponibilité en eau de bonne qualité est indispensable pour le bien être de l'homme. Hélas, sur la terre, nous ne trouvons pas l'eau qui réponde aux exigences qualitatives d'eau potable, qui est étroitement liée à la consommation d'eau et au développement économique une exigence essentielle pour l'état de pureté et de solubilité de l'eau, absence de matières toxique ou indésirables, microorganismes et autres paramètres.<sup>4</sup> La qualité d'eau potable s'apprécie selon différents paramètres qui sont regroupés en famille :

- La qualité physique et gustative : Claire, inodore, de saveur agréable
- La qualité microbiologique : Aussi pauvre en germes microbiens que possible
- La qualité chimique : ne pas renfermer de substances chimiques pouvant provoquer des maladies
- Ne pas contenir des substances la rendant inutilisable pour la cuisine et le blanchissage
- Les substances « indésirables » leur présence est tolérée tant qu'il reste inférieur à une certaine limite.
- Ne pas avoir des propriétés agressives vis-à-vis des canalisations (métaux, ciments)<sup>5</sup>.

L'eau doit faire l'objet également d'une information auprès du public, qui doit juger de la prestation de service et de la qualité de l'eau.

---

<sup>3</sup> RAMADE : Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ed,EDISCIENCE Paris 1998.

<sup>4</sup> Norme antipolluant manuelle sur l'environnement ; Ed vieweg ; 1996

<sup>5</sup> CEE directive du conseil, du 15 juillet 1980, relative la qualité des eaux destinée à la consommation humaine une nouvelle version 1991



## I.1-L'eau et la santé

Si selon l'adage, l'eau est le miroir de la santé, elle peut cependant devenir source de maladies et de nuisances. En fait l'alimentation en eau pose un double problème de quantité et de qualité en même temps.

Il est établi que le manque d'eau freine le développement des populations et réduit leur production alimentaire. L'eau est en passe de devenir le facteur limitant de développement de l'humanité.<sup>6</sup>

En effet, l'eau représente un facteur de salubrité et de progrès pour la population, mais aussi le véhicule le plus important pour la transmission de plusieurs types de maladies, dites maladies à transmission hydriques.

Ce groupe de maladies est relativement contrôlé dans les pays riches, au contraire, dans les pays en voies de développement, ces affections restent très répandues, avec une charge de morbidité et de mortalité très élevée particulièrement pour les enfants en bas âge.

Selon le Centre des Nations Unies pour les établissements humains, plus d'un tiers des décès sont dus, dans les pays en voie de développement, à l'ingestion d'eau contaminée.<sup>23</sup>

En terme socio – économique, le dixième du temps productif de chaque individu, est perdu à cause des maladies à l'eau.<sup>7 8,9,10</sup>

Les maladies liées à l'eau sont une tragédie humaine. On peut les répartir en trois catégories :

- Les maladies à transmission hydrique causées par les micro-organismes fécaux – oraux et les substances toxiques.
- Les maladies à support hydrique dues aux organismes aquatiques (Bilharziose).

---

<sup>6</sup> J.Avias – L'eau ... angoisse du monde – Paris 1985 .

<sup>7</sup> Mihindu – Noma P. :De l'eau propre à faible coût – santé du monde – Juillet/août 1992)

<sup>8</sup> DAVIDSON ,MYERS,D.,AND CHAKRABORTY,M,No time to Waste : Poverty and the global environment. Oxford, oxfam, 1992.

<sup>9</sup> UNITED NATION DEPARTEMENT FOR POLICY COORDINATION AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Critical trends : Global change and sustainable development. New York, UNN 1997.

<sup>10</sup> UNITED NATION DEPARTEMENT PROGRAMME(UNDP). Human development report 1998.New York, UN, 1998

- Les maladies transmises par les nombreux vecteurs vivant dans l'eau (moustique, mouche tsé-tsé ...), dont les plus graves affections sont représentées par le paludisme et la fièvre jaune.

L'organisation Mondiale de la Santé estime que plus d'un milliard de personnes à travers le monde n'ont pas accès à un approvisionnement en eau potable.<sup>27</sup>

Ces maladies peuvent être d'origine bactériennes comme certaines maladies diarrhéiques, entériques, la fièvre paratyphoïde, la dysenterie bacillaire soit d'origine parasitaire, soit d'origine virale telle que la poliomyélite, l'hépatite A, l'hépatite B, l'hépatite C.<sup>11</sup>

De manière générale, la santé de l'homme est altérée s'il ne dispose pas d'eau pour boire et se nourrir, mais aussi, si l'eau dont il dispose est de mauvaise qualité ou bien si elle est polluée par des substances toxiques ou par des agents pathogènes.

Actuellement, on remarque que les maladies liées à l'eau sont de plus en plus répandues et qu'elles présentent des variations considérables sur le plan de leur nature et de leur mode de transmission.<sup>12</sup>

## **I.2-Les ressources hydriques**

L'apport principal en eau provient des eaux superficielles. Mais les pluies sont très irrégulières et mal réparties à travers le pays et n'offrent donc qu'un très faible taux d'utilisation. L'apport total en eau de pluie dans le Nord Algérien a été estimé pour la première fois, lors du Congrès géologique d'Alger en 1952 qu'une grande proportion d'eau de pluie s'évapore (47 milliards de m<sup>3</sup>), une très faible quantité d'eau s'infiltrer vers les nappes souterraines (3 milliards de m<sup>3</sup>) et le reste, soit environ 15 milliards de m<sup>3</sup> de pluie ruissellent à la surface des terres<sup>24</sup>. Ce ruissellement important est à l'origine, à son tour, chaque année, d'une forte érosion des sols.<sup>13</sup>

---

<sup>11</sup> [BONTOUX (1993)]

<sup>12</sup> population reports : Solutions pour un monde qui manque d'eau- Baltimore – maryland- Série M , N° 14, sept. 1998.

<sup>13</sup>ARRUS(R)- l'eau en Algérie O.P.U. ,1985.

**Tableau 1 : Mobilisation des ressources en eau en Algérie (en milliards de m<sup>3</sup>)** <sup>14</sup>

	Eaux mobilisables	Eaux mobilisé
Eaux de surface	5,7	1,8 (31%)
Eaux souterraines	6,5	2,1 (32%)
Total	12,2	3,9 (32%)

## II-POLLUTION HYDRIQUE :

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles provoquées par l'homme et ses activités.<sup>15</sup>

La pollution de l'eau tue dix millions de personnes par an dans le monde d'après un communiqué de presse de la WWF (1ère organisation mondiale de protection de la nature) la formation d'eau potable salubre et la mise en place de bons dispositifs d'assainissement auraient d'importantes retombées sur la santé. En particulier, on estime qu'il y aurait 2,1 millions de morts de moins à la suite de maladies diarrhéiques, 150 millions de moins de cas de schistosomiase et 75 millions de moins de cas de trachome<sup>16,17</sup>.

Il y a beaucoup d'endroits où les eaux superficielles et les eaux souterraines sont envahies par des déchets industriels, agricoles et urbains. Selon la commission mondiale de l'eau pour le XXIe siècle plus de la moitié des grands fleuves mondiaux sont tellement appauvris et pollués qu'ils mettent en danger la santé humaine et empoisonnent les écosystèmes environnants<sup>18</sup>. Dans beaucoup de grandes villes du monde en développement l'eau potable est contaminée. La moitié seulement des 550

---

<sup>14</sup> Benabdellik et coll.- Environnement écologique et gestion intégrée des ressources hydrique- 2<sup>ème</sup> col. climat et environnement –ARCE Oran dec 1995.

<sup>15</sup> GAID. A. E. K, "Épuration des eaux urbaines. Tome 1, OPU, Alger, Ed, office des publications universitaires. 1984.

<sup>16</sup> ESRY, S.A. POASH, G.B., ROBERTS, L., and SHIFF, C. Effects of improved water supply and sanitation on ascariasis, diarrhoea, dracunculiasis, hookworm infection, schistosomiasis, and trachoma. Bulletin of the World Health Organisation 69(5).1991

<sup>17</sup> WORLD HEALTH ORGANISATION (WHO). Health and environment in sustainable development. Five years after the Earth summit. Geneva, WHO, 1997.

<sup>18</sup> INTER-PRESS SERVICE (IPS). Most rivers in the world are polluted. (Washington, D.C.). inter-press service wire service. 1999.

millions d'habitants de l'Asie du SUD-EST ont accès à une eau potable salubre<sup>19</sup>.

## **II.1- Les caractéristiques des eaux résiduaires urbaines**

L'évolution globale de la qualité d'une eau usée s'appuie sur les deux paramètres suivants :

- paramètre physique.
- paramètre chimique.

### **II.1.1- Paramètres physiques**

#### **II.1.1.1- PH**

La concentration en ion  $H^+$  exprime le degré d'activité d'un milieu, cette caractéristique est importante car les microorganismes qui sont utilisés dans un système de dépollution ne fonctionnent correctement que dans une gamme réduite de pH «  $06 < pH < 08$  »<sup>20</sup>

#### **II.1.1.2- La température**

C'est un facteur important pour la vie d'un cours d'eau elle a une influence sur la solubilité de l'oxygène et donc sur la vitesse des réaction biologiques des eaux usées.<sup>21</sup>

#### **II.1.1.3- Les matières en suspension (M.E.S)**

Ce sont des matières insolubles, fines, minérales ou organiques et leur présence dans l'eau réduit la luminosité de cette dernière.

La détermination de la matière en suspension est essentielle pour évaluer la charge polluante dans une eau usée urbaine. Prés de 50% de la pollution organique se trouve sous forme de MES.<sup>22</sup>

### **II.1.2- Les paramètres chimiques**

#### **II.1.2.1- La demande biologique en oxygène**

C'est la quantité d'oxygène exprimée mg/l en, nécessaire aux microorganismes pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau

---

<sup>19</sup> UNITEDNATIONS FOUNDATION. Water : Manila meeting highlights Southeast Asian woes. Jan. 21, 2000.

<sup>20</sup> Molleta et TRIJOS, Etude de l'eau. (Grenoble eau pure), 2001.

<sup>21</sup> Benarbia N., l'impact de la pollution de oued mina sur la potabilité d'eau et la dynamique d'azote dans le sol environnant, 1992.

<sup>22</sup> Bentoux J., introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson qualité et santé. Ed, CE Bet Doc.P :350. boumedol A., 1993.

usée. Par convention la DBO est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation à 20°C<sup>46</sup>.

### **II.1.2.2-La demande chimique en oxygène**

La DCO est un moyen d'apprécier la teneur en matière oxydable dans l'eau usée. Ces matières sont d'origines organiques ou minérales, elles sont oxydées en présence d'un oxydant dans les conditions bien déterminées.

Pour les eaux usées urbaines le rapport DCO/DBO est le plus souvent de 2 à 2,5 plus le rapport est élevé et moins la pollution organique est biodégradable.

On peut aussi évaluer la pollution organique par la mesure du carbone organique totale ou (C.O.T).<sup>23</sup>

### **II.1.2.3- Le carbone organique total**

Les matières organiques étant caractérisées par leur forte concentration en atomes de carbone. La recherche de la quantité de carbone ou d'oxyde de carbone est basée sur le dosage de ce dernier.

## **II.2-La pollution chimique**

La pollution chimique de l'eau devient de nos jours une préoccupation de santé publique, qui prend des formes multiples. Le nombre de polluants ne cesse de se multiplier, notamment les détergents et les pesticides. Ils font l'objet d'une surveillance particulière à travers le monde.

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories ;les substances chimique dites « indésirables », les pesticides et produits apparentés, les substances toxiques, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques.<sup>24</sup>

### **II.2.1 Pollution par les métaux lourds**

Des maladies imputable à des métaux lourds sont connues depuis l'Antiquité romaine, quand des ports,des conduites en plomb et des fonderies de plomb étaient tenus responsables pour la perte d'intelligence des enfants et le comportement anormal des adultes<sup>25</sup> . Aujourd'hui, les métaux lourds libérés dans l'environnement proviennent

---

<sup>23</sup> Gourgand J., Larpeut M et Sanglier j., biotechnologie principes et methodes, p 668,670.Ed, Rion Paris 1998.

<sup>24</sup> Mustapha BOUZIANI « l'eau de la pénurie aux maladies » .Ed IBN-KHALDOUN septembre 2000 Alger

<sup>25</sup> POPULATION REFERANCE BUREAU (PRB).2000 World population data sheet. Washington, D.C., 2000.

d'émissions non contrôlées de fonderies et d'autres activités industrielles, Parmi les métaux lourds dangereux pour la santé : le mercure, le cadmium, l'arsenic, le cuivre, le zinc et le chrome. Ces métaux se trouvent à l'état naturel dans le sol sous forme de traces qui posent peu de problèmes. Cependant, quand ils sont concentrés dans des aires particulières, ils constituent un vrai danger. L'arsenic et le cadmium par exemple, peuvent causer le cancer. Le mercure peut provoquer des mutations et des dégâts génétiques, tandis que le cuivre, le plomb peuvent causer des lésions au cerveau et aux os<sup>26</sup>.

**Tableau 2:** les substances chimiques toxiques dans l'eau (limites acceptables)<sup>27</sup>

<b>Substances</b> (Paramètres)	<b>Limites acceptables</b> <b>OMS</b>	<b>Limites acceptables</b> <b>U.E</b>
Plomb (pb)	50 µg/l	25 µg/l
Cadmium Cd	5µg/l	5 µg/l
Mercure Hg	1 µg/l	1 µg/l
Cyanures CN	100 µg/l	50 µg/l l
Arsenic (As)	0,05 µg/l	10 µg/l

### **II.3-Polluants organiques persistants :**

L'homme est exposé de plusieurs façons aux polluants organiques persistants (POP) sous forme de résidus de pesticides ; dans sa vie professionnelle (les ouvriers agricoles qui pulvérisent des pesticides dans les champs), et de façon accidentelle (des fuites se produisent à l'intérieure de remises<sup>28,29</sup>). Les P.O.P sont des composées organiques qui persistent longtemps dans l'environnement et subissent avec le temps des changements physiques, chimiques et biologiques.

Ce qui rend les POP particulièrement dangereux est le fait qu'ils ont tendance à s'accumuler dans les tissus lipidiques des animaux et des humains. Ils fonctionnent

<sup>26</sup> WORLD RESSOURCES INSTITUTE (WRI). World resources 1987. New York, Basic Books, 1987.

<sup>27</sup> OMS : directives de qualité de l'eau. Deuxième édition, Genève 1998 .

<sup>28</sup> AGARWAL ,A., NARAIN , S., and SHARMA, A., eds. Green politics: Global environmental negotiations. New Delhin, Centre for Science and Environment, 1999.

<sup>29</sup> . PONTING, C. A green history of the world. New York, Penguin Books, 1991.

comme des composés stéroïdes tels que des hormones provoquant des troubles du système endocrinien.

Ces troubles peuvent porter tort à la santé reproductive et entraîner entre autres effets nuisibles, la stérilité, des tares à la naissance, des cancers et des avortements spontanés<sup>30</sup>.

Les POP peuvent aussi parcourir de longues distances dans l'eau. Les Groenlandais, par exemple, vivent à des milliers de kilomètres de toute source connue du pesticide hexachlorobenzène (HCB) mais leur corps contient 70 fois plus de ce polluant que celui des habitants des zones tempérées du Canada<sup>31,32</sup>

#### **II.4-Les pollutions d'origine atmosphérique :**

Les polluants de l'atmosphère peuvent être entraînés par les eaux de pluies qui ruissellent sur le sol et s'infiltrent, rejoignant ainsi les eaux superficielles et les eaux souterraines, les principaux d'entre eux sont SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et les poussières<sup>33</sup>.

#### **II.5- La pollution industrielle et agricole**

L'industrie est une grande consommatrice d'eau il ne faut pas moins de 300 litres pour fabriquer 1Kg de papier, 1250 litres pour 1Kg d'aluminium, 40 000 litres/seconde pour refroidir une centrale nucléaire. Ces eaux polluées (chargées en métaux lourds, hydrocarbures, solvants, matières organiques...), si elles ne sont pas traitées dans une station d'épuration, entraînent une pollution physique et chimique du milieu naturel. Par ailleurs, l'utilisation excessive des pesticides et des fertilisants agricoles riches en nitrates et phosphate, peut contaminer les eaux superficielles et souterraines

#### **II.6-La pollution domestique**

Les eaux domestiques sont riches en déchets organiques, en graisses, matières minérales et hydrocarbonées, azote, phosphore et potassium, qui polluent l'eau. Si le niveau de pollution n'atteint pas le seuil critique, l'eau est capable de s'auto épurer, c'est-à-dire d'éliminer progressivement les agents polluants<sup>34</sup>

---

<sup>30</sup>147. MCGINN, A., POPS culture. Worldwatch 13(2). Mar.-Apr. 2000.

<sup>31</sup> KOCHTCHEEVA, L. and SINGH, A. An assessment of risks and threats to human health associated with the degradation of ecosystems. Nairobi, UNEP, 2000.

<sup>32</sup> LEAN, G. Poisoning the purity of the Arctic. People & the Planet 6(3): 21. 1997.

<sup>33</sup>BRISOU indicateur et niveau de pollution des eaux usées, Rapport SRETIE N°88. 1989.

<sup>34</sup> A.Dupont ; hydraulique urbaine ; Ed EYROLLES 1981.

## II.7-La pollution microbiologique

Un grand nombre de micro-organismes peuvent proliférer dans l'eau, dans les aliments et dans le milieu naturel grâce aux conditions favorables que leur crée l'homme, l'eau sert d'habitat naturel ou un simple moyen de transport. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient ou qui sont transportés dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites, les champignons et les algues. La grande majorité de ces microorganismes nocifs, susceptibles d'engendrer des infections humaines redoutables, diffusent dans l'environnement hydrique par l'intermédiaire de souillures fécales humaines ou animales.<sup>35</sup>

**Tableau 3:** les normes microbiologiques<sup>36</sup>

Paramètres	Expression des résultats	Normes de potabilité
Coliformes thermo tolérants	100ml	0
Streptocoques fécaux	100ml	0
Bactérie sulfite – réductrices	20ml	1
salmonelles	5 l	0
Staphylocoques pathogènes	100ml	0
Bactériophages fécaux	50ml	0
entérovirus	10 l	0

## III- L'épuration des eaux

Consiste à éliminer les substances indésirables pour le milieu récepteur. Les étapes soumises dans les stations d'épuration sont :

### III.1- Les prétraitements :

Les eaux usées véhiculent des matières en suspension très hétérogènes et souvent volumineuses.<sup>37</sup> Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers.

<sup>35</sup> [DUPONT (1980)]

<sup>36</sup> O.M.S : directives de qualité de l'eau. Genève, 1984.

<sup>37</sup> Direction de l'environnement. Les stations d'épuration d'effluents domestiques. 1990.



### **III.1.1-Le dégrillage**

Il s'agit de séparer les eaux brutes, les matières les plus volumineuses, en faisant passer l'effluent à travers des barreaux dont l'espacement est déterminé en fonction de la nature de l'effluent.

### **III.1.2-Le tamisage**

Est en fait un dégrillage poussé et consiste en une filtration sur toile mettant en œuvre des mailles de différentes dimensions. Il existe un macro -tamisage (mailles supérieure 0,3 mm) et micro -tamisage (mailles inférieure à 100µ).<sup>38</sup>

### **III.1.3-Le dessablage**

Consiste à extraire les eaux par sédimentation<sup>39</sup> des graviers, sable et les particules minérales afin d'éviter les dépôts dans les ouvrages et les conduites.

### **III.1.4-Dégraissage**

Consiste à séparer les graisses figées et émulsionnées dans les eaux. Les graisses surnageantes dans l'ouvrage sont récupérées par raclage puis mises en décharge ou incinérées.<sup>62</sup>

## **III.2- Le traitement primaire :**

### **III.2.1-Décantation**

Lors de cette opération les particules dont la densité est supérieure à l'eau, vont avoir tendance à s'accumuler au fond du décanteur sous l'effet de la pesanteur, cela constitue les boues fraîches qui rejoindront les boues secondaires.

## **III.3-Traitement secondaire :**

Est essentiellement une oxydation biologique des matières dissoutes. Les agents de cette oxydation sont des microorganismes, en particulier des bactéries aérobies, susceptibles de se nourrir des matières organiques présentes dans les eaux usées. Les installations de traitement secondaires se présentent donc comme de très vastes cultures bactériennes où l'on met en contact une population bactérienne et l'effluent à

---

<sup>38</sup> Gaid A., épuration biologique des eaux usées urbaines. Tome I : office des publications universitaires. .1984.

<sup>39</sup> MEMENTO, technique de l'eau ,tome II.Neuvieme édition Ed ,Cinquantenaire ,1989.

traiter en présence d'oxygène. Deux types de procédés sont utilisés pour ce mode de traitement : le procédé des lits bactériens et celui des boues activées.

### **III.3.1-Lits bactériens :**

cette technique de traitement qui s'inspire de la filtration par le sol a été réalisée pour la première fois au début du siècle à BIRMINGHAM.<sup>41</sup> Un lit bactérien est constitué d'une couche de matériau dit de granissage inerte servant de support à la biomasse, il se développe, fixée au support, une culture de microorganismes qui forme un véritable film biologique appelé « zooglé » le développement de zooglé peut s'obtenir soit par ensemencement direct, soit en faisant ruisseler l'effluent à épurer pendant un temps suffisant.<sup>40</sup>

L'effluent s'écoule sur un empilement de matériaux en grains ou en fragments sur lesquels se développent les colonies microbiennes, en présence d'un contre-courant d'air (ces dispositifs présentent quelques analogies, au moins physiques, avec les sols qui possèdent un important pouvoir épurateur).

**III.3.2- Les 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).<sup>41</sup>

Les colonies microbiennes se développent au sein même du liquide à épurer, qui doit être constamment agité et surtout abondamment aéré (ce dispositif présente quant à lui des analogies avec l'auto-épuration se déroulant dans les rivières).

Quel que soit le procédé utilisé, lits bactériens ou boues activées les bactéries cassent les molécules organiques complexes en molécules plus simples, en métabolisant une partie et en adsorbant une autre sur leur surface. Ces amas de bactéries et de molécules adsorbées constituent les boues qui se déposent dans le décanteur secondaire et seront éventuellement recyclées au niveau du décanteur primaire.

Les boues, issues des traitements primaire et secondaire, sont des matières contenant une forte proportion d'eau et de matières organiques vivante ou morte. Ces matières

---

<sup>40</sup> T BAOUNI, « épuration logique sur lit bactérien des eaux » l'institut national organique D'ELHARRACH, 1987.

<sup>41</sup> Le Roch, (1991).

doivent à leur tour être traitées, par oxydation (en milieu aérobie) ou par digestion (en milieu anaérobie) puis séchées ou incinérées. La valorisation de ces boues, notamment par l'agriculture, demeure problématique et il faut le plus souvent, lorsqu'elles n'ont pas été incinérées, les stocker dans des décharges.

### **III.4-Un traitement tertiaire :**

Ce traitement vise à éliminer l'azote et le phosphore par des méthodes physico-chimiques telles que ;

#### **III.4.1-Coagulation – floculation :**

La coagulation – floculation est un procédé physico-chimique de clarification des eaux. Il réside dans la formation par addition de coagulation, trames floconneuses appelées « flocs ». Cette prise en masse suivie d'une décantation rapide, vise les particules colloïdales et les dispersions fines.

La floculation n'étant qu'une partie du processus : transport et mise en contact des particules déstabilisées<sup>42</sup>.

#### **III.4.2-La décantation :**

La décantation a pour but de :

Retenir une fraction importante de la pollution organique.

-Réduire le risque de colmatage des systèmes de traitement Biologique.

-Éliminer 30 à 35% de la DBO5 , 60% des MES et 90% des matières décantables (pour une eau usée domestique ).

#### **III.4.3-Filtration :**

C'est un procédé de séparation solide- liquide de finition par excellence. La méthode consiste à faire passer l'eau chargée des matières solides sur une colonne remplie d'un matériaux inerte comme : le sable, du gravier.

#### **III.4.4-L'adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau en les fixant et les faisant s'accumuler à la surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant.

---

<sup>42</sup> THEBAULT P : Elimination des matières organiques et des micros- polluants dans les eaux de surface. Lorraine 1978.

Il se présente sous deux formes : en poudre, et en granulé.<sup>43</sup>

#### **III.4.5-Résine échangeuses synthétiques :**

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

Ce procédé est considéré comme une étape finale de traitement des eaux chargées en cation métallique, après un traitement de précipitation à la chaux par exemple, les eaux présentent de fortes concentrations en calcium, sodium au magnésium qui vont saturer la résine.<sup>44</sup>

La capacité d'échange est exprimée en  $m_{eq}$  par gramme ou par litre d'échangeur. Une évaluation préliminaire de la capacité d'échange des variation saisonnières entre les capacité minimale et maximale d'échange peuvent atteintes 10%de la capacité nominale de l'échangeur.<sup>45</sup> La régénération est suivie d'un lavage à l'eau claire. Une part de cette eau de lavage peut être gardé pour emploi préliminaire à la transition d'une saumure lors d'une régénération ultérieure.<sup>46</sup>

#### **III.5-La désinfection**

La désinfection complète l'élimination des bactéries coliformes, des bactéries pathogènes et détruit une fraction encore mal définie des virus. En principe, une bonne coagulation devrait satisfaire aux besoins et la désinfection finale ne serait alors qu'une mesure de sécurité.

Les agents des désinfection les plus utilisés sont le chlore et ses dérivés ainsi que l'ozone et l'UV ces substances ont un double rôle : elles sont bactéricides, mais ont aussi des propriétés oxydantes<sup>47</sup>.

---

<sup>43</sup> D.E.S Jarhuis R., le traitement des eaux Ed, l'école phytotechnique de Montréal .p :3,11.1988.

<sup>44</sup> MARIN Jérôme.– Elimination de Cation Métalliques en solutions aqueuses - Thèse de Doctorat de Chimie et Microbiologie de l'eau. –France 2001.

<sup>45</sup> H.chevolet ; processus unitaire de traitement de l'eau potable p 481-485 ;1996.

<sup>46</sup> Anonyme water, service 550.141,1975.

<sup>47</sup> Lenntech., traitement de l'eau et de l'air Ed : Copyright ©.2003.

# **CHAPITRE II**

## **Généralités sur la microbiologie**

## I- Le monde microbien

### I.1-Classification :

Avant la découverte des microorganismes (plus de 100 000 espèces connues actuellement), tous les êtres vivants étaient classés à l'intérieur du règne animal ou du règne végétal. Les organismes animaux tirent leur énergie de l'oxydation de matériaux organiques, accumulent des substances de réserve sous forme de graisses ou de glycogène, sont animés de mouvements actifs ils sont aussi dépourvus de parois cellulaires. Les végétaux, au contraire, sont photosynthétiques, utilisant la lumière comme source d'énergie ; ils synthétisent de l'amidon comme réserve nutritive, sont dépourvus de mouvement et possèdent une paroi cellulaire.

Un microbe fait partie d'un groupe large et extrêmement divers d'organismes. Ces organismes sont regroupés sur la base d'une seule propriété : ils sont si petits qu'il ne peuvent être visualisés sans l'aide d'un microscope qu'on utilise pour désigner Les virus, Les bactéries, Les mycètes, Les protozoaires, Les algues

Leurs natures et leurs tailles respectives sont présentées dans le tableau (5). Cependant, il existe quelques exceptions, par exemple les corps bourgeonnants de nombreux mycètes, tels que les mycètes comestibles, sont fréquemment visibles à l'œil nu ; de même, certaines algues peuvent avoir une longueur de plus d'un mètre. Généralement, les microbes peuvent être considérés comme des organismes simples. La plupart des bactéries et protozoaires et certaines algues et mycètes sont des microorganismes uni- cellulaires, et même les microbes pluricellulaires n'ont pas un nombre important de types cellulaires. Les virus ne sont pas des cellules mais simplement un matériel génétique entouré d'un manteau protéique ; ils sont incapables de mener une existence indépendante.<sup>48</sup>

Les formes des bactéries sont extrêmement différentes, on distingue la forme sphérique ou coccoïde, cylindrique ou en bâtonnet, spiral ou hélicoïdale.

---

<sup>48</sup> J.NICKLIN, K. Graeme- cook, T. Paget & R. killington. "l'Essentiel en microbiologie" Ed, BERTI PARIS 2000.

**Tableau 4:** les différents types de microbes, leurs tailles et leurs natures cellulaires

Microbe	Taille approximative	Nature des cellules
Virus	0,01-0,25 <i>um</i>	Acellulaire
Bactérie	0,1-10 <i>um</i>	Procaryote
Mycètes	2 <i>um</i> - 1 <i>um</i>	Eucaryote
Protozoaires	2-1000 <i>um</i>	Eucaryote
Algues	1 <i>um</i> – plusieurs mètres	Eucaryote

## II - Les bactéries :

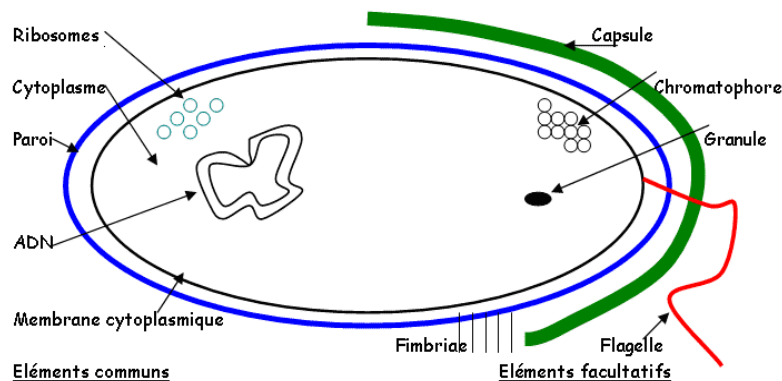
Les bactéries sont les plus petits organismes connus, doués de métabolisme et capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives.

### II.1- Structure

Il existe une très grande variété de bactéries se développant dans tous les milieux et qui diffèrent par leur forme, leur fonction, leur métabolisme<sup>49</sup>.

La cellule apparaît entourée d'une enveloppe rigide, la paroi, qui lui donne sa forme, sa résistance et la membrane cytoplasmique, beaucoup plus mince et plus délicate, avec ses dispositifs d'amplification ou mésosomes.

La connaissance des différentes structures des bactéries est nécessaire pour comprendre leur métabolisme. Certaines de ces structures sont permanentes, d'autres temporaires



**Figure 1 :** schéma d'une cellule bactérienne

<sup>49</sup> Madigan, M., J. Martinko, and J. Parker, *Biology of microorganisms*. ninth edition ed. Prentice hall Inc. 2000:

### **II.1.1-Paroi et capsule :**

La paroi est formée d'un polymère (le peptidoglycane (encore appelé mucopeptide ou muréine ou mucocomplexe). La distinction entre bactérie Gram positif et Gram négatif repose sur une différence de composition partielle.

La paroi joue un rôle essentiel dans la division cellulaire tout en servant de vecteur primaire à sa propre biosynthèse. La paroi représente 20% du poids sec de la cellule bactérienne. Quelques bactéries synthétisent des polymères organiques qui se déposent en une couche plus ou moins épaisse et visqueuse au-dessus de la paroi (on appelle cette couche capsule).

Les composés organiques externes (polysaccharides, protéines) vont permettre à la bactérie d'interagir avec l'environnement et notamment avec les surfaces<sup>50</sup>.

On classe les bactéries en deux groupes principaux selon leurs réactions à la coloration de Gram qui proviennent des différences essentielles de la structure des parois cellulaires<sup>51</sup> :

#### **II.1.1.1 Bactéries à Gram positif : « paroi épaisses et denses »**

Les bactérie Gram positif protègent leur membrane avec une paroi épaisse. Sa composition majeure est d'un polymère complexe de sucres et d'acides aminés, appelé muréine ou peptidoglycane qui donne à la bactérie sa forme et sa rigidité.

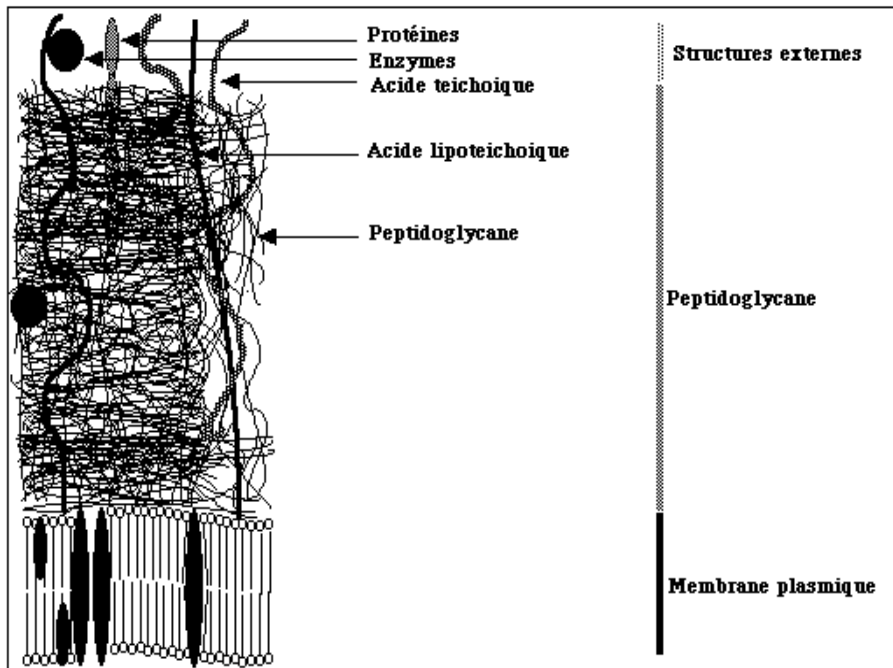
Les acides teichoïques représentent le deuxième composant essentiel de la paroi des bactéries Gram positif il constituent jusque 50% du poids sec de la paroi et 10% du poids sec de la cellule totale, ce sont des polymères constitués d'unités glycérol-phosphate dans lesquelles le glycérol ou le ribitol sont associés à des sucres comme le glucose, le galactose ou la N-acétylglucosamine. Ils contiennent souvent de grandes quantités de D- alanine attachée au glycérol. La paroi des bactéries Gram positif tellement épaisse qu'elle empêche le passage de composés hydrophobes.

---

<sup>50</sup> . Oliveira, D.R., Physico-chemical aspects of adhesion, in Biofilms; science and technology, L.F., Kluwer academic: Dordrecht. p. 45-58. Melo, et al., Editors. 1992

<sup>51</sup> R. J. OLDS « Atlas en couleurs de microbiologie » Ed ; Maloine s. a. 1979.





**Figure 2 :** paroi gram positif

### II.1.1.2-Bactérie à Gram négatif : « paroi fine »

Outre le peptidoglycane de base, elle comprend trois autres structures polymériques externes reliées à ce peptidoglycane.

- Une couche phospholipidique dite « membrane externe »
- Un lipopolysaccharide (LPS).
- Une lipoprotéine assurant la liaison entre la membrane externe et le peptidoglycane et conférant une certaine solidité à l'ensemble.<sup>52</sup>

<sup>52</sup> . Larpent, J.P. and M. Larpent-Gourgaud, Eléments de microbiologie. Paris: Hermann, 1985

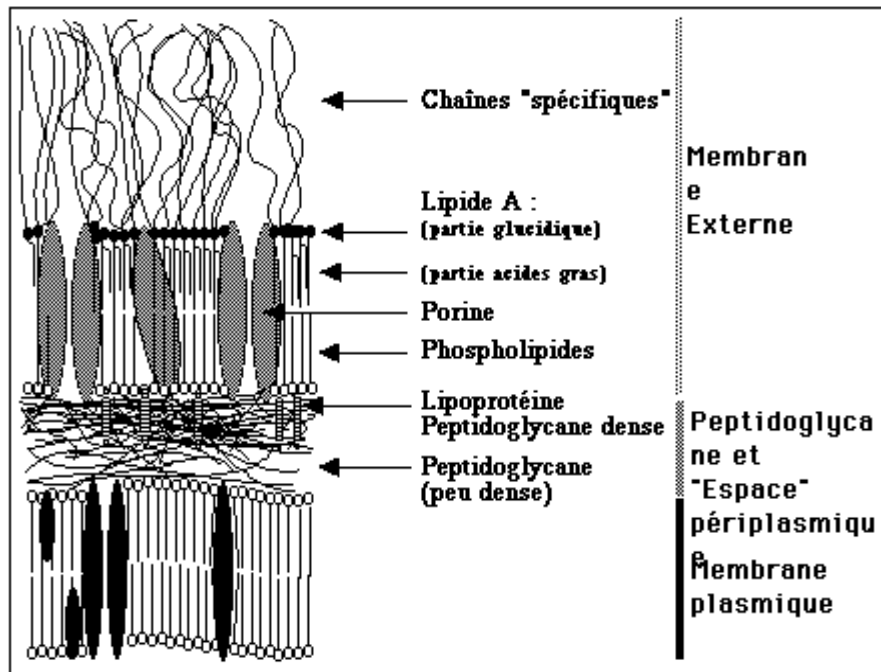
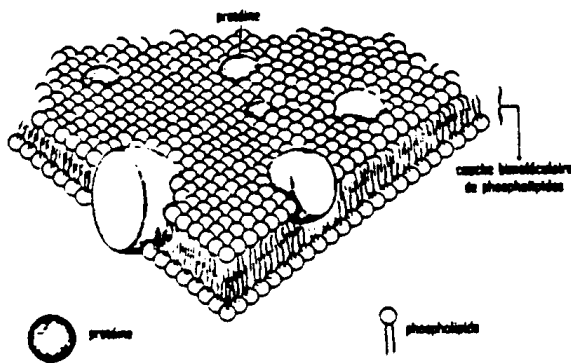


Figure 3 : paroi gram négatif

### II.1.2-La membrane cytoplasmique :

La membrane cytoplasmique entoure le cytoplasme, elle a la structure lipidoprotidique. Les molécules qui la constituent sont mobiles et « flottent » dans son épaisseur qui lui donne une grande plasticité.



La membrane est la cible des antibiotiques polypeptidiques, elle contrôle donc les entrées et sorties de la cellule

### II.1.3-Le cytoplasme :

Il contient essentiellement les ribosomes qui assurent les synthèses protéiques en traduisant le m- RNA, ils sont en étroit contact avec le matériel nucléaire, on constate que les ribosomes des bactéries sont différents des ribosomes des eucaryotes<sup>53</sup>.

<sup>53</sup> ALBERT L. LEHNINGER "principles of biochemistry" Ed, Worth publishers, inc. 1982.

#### **II.1.4-Le matériel nucléaire**

Les cellules procaryotes ne possèdent pas de noyau mais possèdent du matériel nucléaire sous forme d'un chromosome unique, circulaire, d'une longueur voisine de 1 mm. Ce chromosome est constitué d'un filament hélicoïdal d'acide désoxyribonucléique (ADN) bicaténaire.

#### **II.1.5-Flagelles et pili**

Les flagelles sont des appendices extracellulaires constitués de flagelline ancrée sur un corps basal dont la structure dépend du type de paroi du micro-organisme. Leur longueur est variable et peut atteindre jusqu'à dix fois le diamètre de la cellule bactérienne. Les flagelles permettent à la bactérie de se mouvoir dans son environnement et donc de se déplacer vers des milieux où les conditions sont plus favorables. La disposition des flagelles peut être polaire (à une extrémité), amphitriche (aux deux extrémités) ou péritriche (tout autour de la bactérie). Les bactéries à flagellation polaire et amphitriche peuvent encore se subdiviser en bactéries monotriches (un seul flagelle à chaque point d'ancrage) et en bactéries lophotriches (une touffe de flagelles).

Les pili ou fimbriae sont des appendices extracellulaires plus minces et plus petits que les flagelles. Ils sont constitués de piline (protéine) et sont ancrés dans la membrane cytoplasmique. Deux types de pili sont à ce jour décrits, les pili communs qui ont un rôle dans l'adhésion des bactéries et les pili sexuels dont le rôle est le transfert génétique d'ADN au cours de la conjugaison.

Ces deux types d'appendices exocellulaires peuvent permettre les interactions entre les bactéries et les surfaces, ceux-ci permettant le passage du minimum secondaire évoqué plus loin dans la théorie de la DLVO<sup>54,4</sup>.

#### **II.1.6-Les plasmides**

Les plasmides sont de petits éléments circulaires constituant du matériel génétique extra-chromosomique. Ils sont faits d'ADN et portent, comme le chromosome, des informations génétiques. Ils sont autonomes et capables de se

---

<sup>54</sup>. Neu, T.R., Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. Microbiological reviews, p. 151-166, Mar: 1996.

répliquer indépendamment du chromosome. Ces plasmides sont transmissibles à d'autres bactéries.

## **II.2-Phénomène de sporulation « la spore »**

Si on place les bactéries dans des conditions défavorables de survie, pour certaines d'entre elles (bacilles Gram + Bacillus et Clostridium) il y a formation de spores (c'est la sporulation)

Si on place des spores dans des conditions favorables, elles retournent à l'état de bactéries végétatives (c'est la germination).

La spore contient, sous forme condensée, le génome et une partie du cytoplasme déshydraté autour d'une enveloppe très résistante.

On peut observer au microscope les spores en voie de formation dans les corps bactériens. La situation de la spore est caractéristique de l'espèce.

Les spores constituent une forme de résistance des bactéries et sont la cause de certaines contaminations d'origine tellurique (tétanos, charbon).

## **II.3-Métabolisme**

Pour assurer sa croissance et par conséquent sa reproduction, la cellule est le siège d'une intense activité. En effet, elle synthétise ses propres constituants organiques, grâce aux aliments mis en sa présence et qu'elle dégrade. L'ensemble des échanges chimiques qui se produisent alors au niveau cellulaire constitue le métabolisme.<sup>55</sup>

Dans un milieu favorable, la cadence de reproduction est, par ailleurs, extrêmement rapide<sup>56,8</sup>.

Il existe une grande variété de métabolismes chez les bactéries, certaines n'ont besoin que de [dioxyde de carbone](#) comme source de carbone ([autotrophes](#)). Parmi celles-ci, certaines tirent leur énergie de la lumière ([photoautotrophes](#)), d'autres utilisent des composés chimiques qu'elles dégradent ([chémoautotrophes](#)). Les bactéries dépendantes de sources organiques de carbone sont dites [hétérotrophes](#). Les bactéries réduisant des composants minéraux (eau, ammoniac...) sont des [lithotrophes](#), et

---

<sup>55</sup> LECLERC.H ; IZARD.D ; HUSSON.M.O ; WATTRE.P ; JAKUBCZAK.E « Microbiologie générale ». Ed. Dion .Paris .1983.

<sup>56</sup> GREEN. N. P.O ; STOUT. G. W ; TAYLOR.D.J “ BIOLOGICAL SCIENCE” . Ed. Cambridge LOW Price. U.K. 1995.

s'opposent aux [organotrophes](#). Parmi les photolithotrophes se trouvent les [cyanobactéries](#), qui sont les plus anciens organismes connus à l'état fossile, et qui ont probablement joué un rôle important dans la production de l'oxygène de l'[atmosphère](#).

Selon leur mode de vie vis-à-vis de l'oxygène, les bactéries peuvent être classées en trois groupes :

- Les aérobies stricts uniquement en présence de dioxygène
- Les aérobies facultatifs peuvent vivre en présence ou en absence de dioxygène ;
- Les [anaérobies](#) ne peuvent vivre qu'en absence de dioxygène.

Des bactéries peuvent également vivre dans des milieux très défavorables à la vie qui sont appelées [extrêmophiles](#) elles occupent des milieux comme les sources chaudes et les eaux très acides, alcalines, ou très salées.

#### **II.4-Action des bactéries**

Les bactéries sont à la fois dangereuses et utiles pour l'environnement, les humains et les animaux. Certaines bactéries ont une action [pathogène](#) et sont à l'origine de plusieurs maladies comme le [tétanos](#), la [syphilis](#), le [choléra](#) ou la [tuberculose](#). Les pathogènes sont traités par des [antibiotiques](#), qui peuvent être classés en [bactéricides](#) ou [bactériostatiques](#), selon qu'ils tuent les bactéries où qu'ils empêchent leur croissance.

Les bactéries sont souvent utilisées par l'homme dans les processus de [fermentation](#) et pour synthétiser des médicaments comme l'[insuline](#), dans les fosses septiques pour en assurer l'épuration.

#### **II.5-Nutritions bactériennes :**

Comme tous les êtres vivants, les micro-organismes se nourrissent des substances minérales et organiques se trouvant dans l'environnement. Ces substances sont nécessaires à la synthèse des constituants cellulaires assurant ainsi la croissance et la multiplication.<sup>57</sup>

Certains éléments sont nécessaires à la croissance des micro-organismes tel que :

- Le carbone qui peut être d'origine organique (bactéries hétérotrophes) ou provenir du CO<sub>2</sub> (bactéries autotrophes).<sup>3</sup>

---

<sup>57</sup> SCIBAN.R « Biotechnologie ». Ed. Tec & Doc - Lavoisier. Paris. 1984.

- L'azote dont l'origine peut être variée. Certaines bactéries sont capables d'assimiler l'ammoniac, les nitrates, l'azote atmosphérique et d'autres vont assimiler des acides aminés.

- Le phosphate et le soufre nécessaires aux bactéries pour synthétiser respectivement les acides nucléiques et les acides aminés soufrés sont principalement d'origine inorganique<sup>3</sup>.

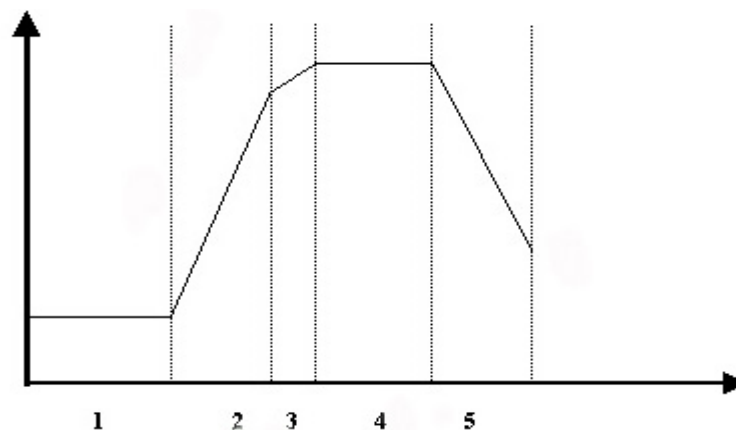
-Les facteurs de croissance sont des composés organiques non synthétiser mais qui sont indispensables pour certaines souches bactériennes et qui sont : les acides-aminés, les bases et les vitamines.

## II.6-Croissance bactérienne

La croissance bactérienne est l'accroissement ordonné de tous les composants de la bactérie qui aboutit à l'augmentation du nombre de bactéries. La croissance et le métabolismes des bactéries sont propres à chaque genre bactérien, permettant ainsi de les différencier<sup>3,6</sup>.

Au cours de la croissance qui peut être étudiée en milieu liquide ou solide, il se produit, d'une part, un appauvrissement du milieu de culture en nutriments et d'autre part, un enrichissement en sous- produits du métabolisme, éventuellement toxiques.

**II.6.1- Courbe de croissance :** la croissance d'une bactérie s'étudie en milieu liquide en 5 phases qui dont l'ensemble constitue la courbe de croissance, comme le montre la figure (4)



**Figure 4 : Courbe de croissance bactérienne<sup>58</sup>.**

<sup>58</sup> Cunin, R., Introduction à la génétique bactérienne, ed. Vigot., Paris,1993

**1-phase de latence** : C'est le temps nécessaire à la bactérie pour synthétiser les enzymes adaptées au nouveau substrat ou le taux de croissance nul ( $u = 0$ ) et la durée de cette phase dépend de l'âge des bactéries et de la composition du milieu.

**2-Phase de Croissance exponentielle** : C'est Le temps de doublement des bactéries est le plus court la masse cellulaire est représentée par des cellules viables (mortalité nulle) et le taux de croissance atteint un maximum ( $u = \max$ ), cette phase dure tant que la vitesse de croissance est constante.

**3-Phase de ralentissement** : la vitesse de croissance régresse. Il y a un épuisement du milieu de culture et une accumulation des déchets. Il existe un début d'autolyse des bactéries.

**4-Phase stationnaire** : le taux de croissance devient nul ( $u = 0$ ). Les bactéries qui se multiplient compensent celles qui meurent.

**5-Phase de déclin** : le taux de croissance est négatif ( $u < 0$ ). Toutes les ressources nutritives sont épuisées. Il y a accumulation de métabolites toxiques. Il se produit une diminution d'organismes viables et une lyse cellulaire sous l'action des enzymes protéolytiques endogènes. Cependant, il persiste une croissance par libération de substances libérées lors de la lyse (croissance cryptique).

### **III- Les Bactéries en milieux aquatiques :**

L'état de la cellule bactérienne est un état dynamique qui lui permet de s'adapter aux modifications des facteurs de l'environnement.

Dans les milieux aquatiques (eaux souterraines, eaux de surface) les eaux potables distribuées avec ou sans traitement contiennent une variété infinie de bactéries.

Les principaux groupes de bactéries rencontrées dans l'eau peuvent avoir trois origines différentes :

- Origine purement aquatique : germes aquicoles, dont le métabolisme est parfaitement adapté aux conditions de température et aux concentrations en différents nutriments minéraux ou organiques ;
- Origine terrestre, avec des propriétés d'adaptation ou de résistance, qui leur permettent de survivre, et même de se développer dans le milieu aquatique ;

- Origine animal ou humaine : ce sont des germes de contamination, le plus souvent fécale, parfois rhino-pharyngée (baignades et piscines), dont la température normale de développement est aux alentours de 37°C, et qui sont accoutumés à un milieu nutritif (matières fécales, ou mucus des voies respiratoire), riche en matières organique.

En milieu aquatique certaines bactéries pathogènes comme salmonella typhi, les shigella, parasites de l'homme, pourront survivre plus ou moins longtemps, mais en aucun cas se multiplier. D'autres, au contraire, comme les legionella, sont des espèces aquaphiles ; elles se multiplient abondamment dans l'eau du robinet stérilisée et, à partir des cultures ainsi obtenues en fin de croissance exponentielle, de très nombreux transferts successifs peuvent être opérés. Parmi les indicateurs de contamination fécale, certains comme l'E.coli, particulièrement adaptés au tube digestif de l'homme ou des animaux à sang chaud, survivront plus ou moins durablement.

D'autre, comme les klebsilla pneumoniae, sont connus pour se multiplier abondamment dans les eaux riches en matière organique. Les bactéries hétérotrophes que l'on comptabilise sous forme de colonies sont pour la plupart des bactéries non identifiables. Elles appartiennent en effet à des espèces et des groupes, dont la classification n'est pas suffisamment connue. Dans ces conditions, toute description des conditions dans lesquelles elles vivent ou survivent, ne peut être extrapolée au niveau de l'espace<sup>59</sup>.

Parmi les micro-organismes indicateurs de pollution

### **III.1-Streptococcus faecalis<sup>60</sup> :**

#### **III.1.1-Caractéristiques:**

Bactérie de forme ovale appartenant à la famille des streptocoques du groupe D, résidant habituellement dans l'intestin de l'homme non malade (saprophyte de l'intestin surtout). Ces synonymes [entérocoque, streptocoques du groupe D, *Streptococcus faecalis*, enterococcus faecalus]. C'est des Coques à gram positif, anaérobies

---

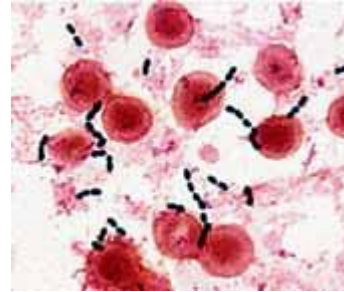
<sup>59</sup> C. HASLAY, H.LECLERC « Microbiologie des eaux d'alimentation » Ed, technique & et documentation – LAVOISIER, 1993.

<sup>60</sup> Joël IGNASSE. Article, Comment les bactéries « voient » leur environnement 12/2004.



facultatifs, de couleur rouge claire, se présentant de manière isolée, en paires ou en courtes chaînes, aucune hémolyse sur gélose au sang après 24 heures (une hémolyse peut survenir après 48 heures)

Les entérocoques sont connus pour être de nature "robuste" (grâce à ces propriétés d'adhésion remarquables). Ils sont capables de s'adapter à plusieurs conditions environnementales. Ces caractéristiques font donc de cette bactérie un modèle de choix dans l'étude des résistances induites par le milieu. Ces considérations nous ont conduit jusqu'à présent à analyser les réponses vis-à-vis de certains de ces stress environnementaux d'un point de vue physiologique (survie- adaptation- résistance), biochimique (protéines impliquées dans ces réponses) et génétique (gènes impliqués mais aussi régulation globale ou spécifique). Ces dernières années, des entérocoques (multirésistants aux antibiotiques) et particulièrement *Enterococcus faecalis*, ont émergé comme agents principaux d'infections nosocomiales principalement opportunistes. Perçus comme peu pathogènes jusqu'à il y a dix ans, leur rôle en tant que pathogènes nosocomiaux est dû à leur capacité à survivre dans l'environnement hospitalier mais aussi à la possession de facteurs de virulence.<sup>61</sup>



### **III.1.2 Danger pour la santé**

#### **III.1.2.1-Pathogénicité :**

Le pouvoir pathogène, c'est la propriété qui possède certains germes de provoquer une maladie, est en effet la résultante de l'action d'un micro-organisme sur l'hôte.

Les espèces entérocoques faecalis et entérocoques faecium sont des espèces à l'origine d'infections chez les patients âgés, fragilisés, mais également ayant une diminution de la barrière de défense.

---

<sup>61</sup> Benoit, S., Benachour, A., Taouji, S., Auffray, Y., et Hartke, A. Induction of vap genes encoded by the virulence plasmid of *Rhodococcus equi* during acid tolerance response. Univ. Caen (2001)

### III.1.2.2-Symptômes

- Diminution des défenses immunitaires de l'organisme.
- Déséquilibre de la flore intestinale (ensemble des microbes vivant à l'intérieur des intestins) et plus spécifiquement lors de la prise d'antibiotiques, avec infections intestinales.
- Infection urinaire due à la transmission du germe dans l'urètre.

Les infections des voies urinaires dues aux entérocoques sont relativement fréquentes et surviennent tout particulièrement chez les patients qui ont reçu des traitements à base d'antibiotiques ou qui ont subi des explorations des voies urinaires (endoscopie etc.).

- Septicémie (présence de germes dans le sang) accompagnée de diarrhée, d'éruptions cutanées et d'arthralgies (douleurs articulaires)
- Abscesses situés dans l'abdomen
- Infections des plaies secondaires à des interventions chirurgicales tout abdominales
- Plaies et les ulcères survenant sur les pieds des diabétiques
- Une endocardite (10 à 20 %). L'endocardite correspond à l'inflammation de l'endocarde qui est la tunique interne du cœur tapissant les cavités cardiaques et participant à la constitution des valvules qui sont les structures empêchant le sang de refluer vers les cavités cardiaques.

Cette bactérie est sensible à la pénicilline ou à l'ampicilline en association avec un aminoglycoside et à la chaleur humide (121 °C pendant au moins 15 minutes) et à la chaleur sèche (160-170 °C pendant au moins 1 heure), avec une multirésistance à la vancomycine, chloramphénicol, tétracycline, etc.

Cette bactérie est extrêmement robuste, peut survivre pendant des semaines sur des surfaces du milieu; fromage - 180 jours; sol - jusqu'à 77 jours; linge souillé - jusqu'à 90 jours; cultures à -70 °C - plusieurs années.

# CHAPITRE III

## Les résines phénoliques

# I- Les Polymères

## Introduction

### I.1.-Définition :

Le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive (motif simple) comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes<sup>62</sup>.

### I.2-Classification des réactions de polymérisation :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères : la polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

#### I.2.1- Polycondensation

La polycondensation est une réaction chimique qui s'effectue sur des composés polyfonctionnels. Elle conduit à la formation de longues chaînes qui se construisent par l'intermédiaire de réaction de condensation entre les groupements fonctionnels des monomères et ceux des molécules de polymères en formation par une série de réaction de condensation successives, la macromolécule s'édifie progressivement. Dans la polycondensation, il y'a toujours élimination de composés secondaires.

#### I.2.2- Polymérisation en chaîne ou par polyaddition

La polymérisation par polyaddition est une réaction dans laquelle les molécules d'un monomère se soudent les unes aux autres en nombre très grand, sans aucune élimination, pour donner un polymère dont le poids moléculaire est un multiple entier de celui du composé initial (monomère)<sup>2</sup>. Les réactions de polymérisation font intervenir les centres actifs (radicaux, anions, cation) présents en faibles concentrations ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  mole/l en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs additionnent en un temps très court (généralement inférieure à une seconde) un grand nombre de molécules de monomère ( $10^3$  à  $10^5$  molécules/ seconde)<sup>2</sup>

### I.3-Techniques industrielles de polymérisation<sup>63</sup>

Quel que soit le type de polymérisation (polyaddition ; polycondensation) auxquelles se rattachent. Les réactions de synthèses industrielles des polymères sont effectuées selon quatre techniques principales.

---

<sup>62</sup> J.P.Mercier, E. Maréchal, Traité des matériaux, Chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation. Diffusion Lavoisier Tec&Doc.1992.

<sup>63</sup> G.Champetier, L.Monnerie « Introduction à la chimie macromoléculaire »,p 19,75,76, Ed ;Masson et Cie, 1969.

- Polymérisation en masse
- Polymérisation en solution
- Polymérisation en suspension
- Polymérisation en émulsion

## II- Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux plastiques qui sont de plus en plus utilisés, et ce dans un nombre toujours croissant d'applications. Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer, chaque plastique répondant à des besoins spécifiques en terme de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques. Deux grandes catégories de polymères sont utilisées pour élaborer des composites : les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leur température suffisamment élevée (PP, PE, PVC).

### II.1-Les résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables représentent la grande majorité des résines adhésives, les colles sont largement utilisées pour le collage du bois ou dans les composites à base de bois<sup>64</sup> en particulier ceux à base de fibres cellulosiques<sup>65</sup>. Ces résines servent à lier les fibres entre elles dans les panneaux reconstitués afin d'assurer la cohésion de l'ensemble. L'essentiel des colles employées sont l'urée formaldéhyde<sup>66</sup>, les résines phénoliques (phénol formaldéhyde PF) et les colles isocyanates<sup>67</sup>

La nature de la distribution des résines thermodurcissables sur les fibres revêt différents aspects selon le type de colle utilisée et selon la nature des matériaux encollés. une distribution de petits paquets de colle dispersés sur les fibres (moins de

---

<sup>64</sup> Pizzi A : Wood Adhesives chemistry and technology. Edited by A. Pizzi, Marcel Dekker Inc, NY (1983)

<sup>65</sup>. Gillespie Robert. H : Adhesives for wood, research, applications and needs. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, (1984)

<sup>66</sup>UF ; *Dunky, 1998*

<sup>67</sup>pMDI, *Kawai et Sasaki, 1986 ; Zhuang et Steiner, 1993 ; Rosthauser et al, 1997.*

5% de recouvrement <sup>68</sup>). La résine PF se distribue de façon beaucoup plus uniforme sur des fibres similaires<sup>69</sup>.

**Tableau 5:** Caractéristiques des résines thermodurcissables<sup>70</sup>.

résine	$\rho$ (densité)	E (GPa) Module élastique	$\nu$ Poison	Tmax (°C)	$\alpha_d$ (10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )
époxyde	1,2	4,5	0,4	90-200	0,3-1,6
Phénolique	1,3	3	0,4	120-200	1,0-2,3
Uréthane	1,1	0,7-7	-	100	-
Polyester	1,2	4	0,4	60-200	-
UF	1,2-1,5	6-10	-	140	
PF	1,1-1,3	3-4	0,36	80-300	-
pMDI	1,24	-	-	230	-

$\alpha_d$  : coefficient de dilatation thermique, Tmax : température maximale d'utilisation.

L'aspect primordial concernant les résines thermodurcissables est principalement dû à leur mise en œuvre. Lors de cette mise en œuvre ou lors de l'usage d'un agent durcisseur, ce sont les effets couplés de la température, de l'humidité et du temps qui régissent la qualité des liaisons créées par réticulation<sup>71</sup>. En effet, la polymérisation de la colle n'aboutira pas aux mêmes propriétés pour une réticulation à 110°C pendant 15 minutes et pour une autre à 180°C pendant 5 minutes bien qu'elle soit considérée comme complète dans les deux cas. La réticulation chimique permet la formation d'un réseau tridimensionnel amorphe irréversible par multiplication et fusion d'agrégats. Les effets induits par l'humidité doivent aussi être pris en compte bien qu'ils diminuent fortement avec l'augmentation de la température. Un autre aspect important des résines thermodurcissables est l'effet de la masse moléculaire moyenne de ces

<sup>68</sup>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).

<sup>69</sup>Donaldson L.A et Lomax T.D : Adhesive/fibre interaction in medium density fibreboard. *Wood Sci. Tech.*, 23, 371-379, (1989)

<sup>70</sup>Gay D : Matériaux composites. *3ème édition revue et augmentée, Hermès*, Paris, (1991)

<sup>71</sup>Humphrey et Ren, 1989 ; Steiner, 1987 ; Wang et al, 1995 ; Pratt et al, 1985 ; Harper et al, 2001.

polymères sur les performances des composites<sup>72</sup>. Ainsi la cinétique thermique de réticulation des résines montre que l'énergie thermique totale de prise et l'énergie d'activation de la polymérisation diminuent avec l'augmentation de la masse moléculaire de la résine. De plus, la taille des molécules affecte la viscosité de la colle et sa capacité de pénétration dans les fibres naturelles. De nombreux travaux traitent des composites à base de bois utilisant une résine thermodurcissable comme agent liant<sup>73</sup>.

## **II.2- Les thermoplastiques**

Les thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés qui forment le motif de base d'une chaîne où ils sont maintes fois répétés. Sous l'action de la chaleur, le thermoplastique se ramollit conduisant à l'apparition de mouvements à longue portée dans les chaînes moléculaires. Le thermoplastique peut alors être solidifié par refroidissement en prenant la forme souhaitée. Ce processus de ramollissement par excitation thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété indéfiniment car, contrairement aux résines thermodurcissables, quasiment aucune modification chimique ne vient altérer les thermoplastiques. Il s'agit plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire (le volume libre). Cette aptitude confère aux déchets thermoplastiques des propriétés de recyclage très intéressants

---

<sup>72</sup>Park B-D : Cure acceleration of phenol-formaldehyde (PF) adhesives for three-layer medium density fiberboard (MDF), Thèse Foresterie et géodésie (Ph. D.) , Université Laval, (1999)

<sup>73</sup> Park et al, 1998, 1999, 2001ab ; Park, 1999 ; Amen-Chen et al, 2002 .

**Tableau 6:** Caractéristiques des thermoplastiques<sup>74</sup>.

Polymère	Tg (°C)	Tf (°C)	Thermoformage (°C)	Densité	Module élastique (GPa)	αd à 20°C (10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )
PP	5	165	150-195	0,92	1,2	9
HDPE	-100	134	130-205	0,95	1,1	3,4-4,0
PVC	75-105	160- 220	100-180	1,39	2,9	1,6-7,7
PS	90-100		130-155	1,05	3,2	1,8-2,4
PET	70	255- 265	120-170	1,30	2,6	
ABS	90-120		130-200	1,05	2,5	
PMMA	100		150-190	1,18	3,3	1,6-2,8

**PP** : Polypropylène à l'état semicristallin

**HDPE** : Polyéthylène à haute densité

**PVC** : Polychlorure de vinyle amorphe

**PS** : Polystyrène à l'état amorphe

**PET** : Polyéthylène téréphtalique semi cristallin

**ABS** : Acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe

**PMMA** : Poly méthacrylate de méthyle à l'état amorphe

Les principales familles des thermoplastiques sont les polyoléfines<sup>75</sup> (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes. Certains polymères cellulosiques ayant fait l'objet de modification chimique se retrouvent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose. La chaîne élémentaire de l'essentiel des thermoplastiques vinyliques est constituée d'un axe carbone-carbone (polymère vinylique) dont les radicaux changent

<sup>74</sup>Osso D, Tillement O, Fleurentin P, Guichard J-L: Physico-chimie de l'interface bois polymère. Rapport CST 99/001 *CAP Sciences & Techniques*, Dombasle, France, (1999)

<sup>75</sup>Nechwatal A, Mieck K-P, Reußmann T : Developments in the characterization of natural fibres properties and use of natural fibers for composites. *Compos. Sci. Tech.*, 63, 1273-1279, (2003)



en fonction des différentes familles, cette structure conduit à différentes propriétés notamment en ce qui concerne le polypropylène. Ce dernier est, de par sa composition et sa structure chimiquement inerte résiste à l'humidité (hydrophobe), il possède aussi une bonne résistance à la fissuration ou aux chocs. Sa plage de thermoformage, située entre 110-130°C<sup>14</sup>, est assez élevée pour un polyoléfine mais elle convient toutefois aux fibres cellulosiques qui se dégradent réellement à partir d'une température supérieure à 200°C.

### **II.3-Résines échangeuses d'ions**

L'échange d'ions est un procédé par lequel une résine attire un ion positif ou négatif d'une solution pour rejeter un autre ion de même signe. La plupart des résines sont fabriquées à partir d'un polymère. Elles ont l'aspect de granules ou de billes. On peut les classer comme suit :

- résines échangeuses de cations
- résines échangeuses d'anions.

On peut subdiviser les résines échangeuses de cations en deux groupes selon que l'échange s'effectue en milieu fortement ou faiblement acide. Semblablement, les résines échangeuses d'anions se distinguent selon que le milieu est fortement ou faiblement basique.

L'échange d'ions est la base de procédés utilisés pour des usages bien précis comme l'adoucissement de l'eau, l'action des résines pouvant être perturbée par toutes sortes d'impuretés, il faut d'une part que l'eau à traiter ne contienne pas de solides en suspension et que sa turbidité soit faible. La turbidité de l'eau est provoquée par des particules de matières inorganiques (alors que sa couleur tient à la présence de particules de matières organiques); alors que la régénération des résines est assurée avec un sel (chlorure de sodium) d'une grande pureté.

L'adoucissement de l'eau consiste à échanger les ions calcium et magnésium contre les ions sodium fixés sur la résine. Lorsqu'il n'y en a plus, il faut recharger la résine. Cette phase de régénération est essentielle. La solution obtenue à partir de chlorure de sodium assure un échange ionique inverse.

Un adoucisseur comportant des résines échangeuses d'ions permet de réduire la dureté de l'eau qui résulte de la présence d'ions calcium et magnésium. Elle se mesure par son titre hydrotimétrique (TH) exprimé en °f. Par exemple, 1°f correspond à  $\text{Ca}^{++}$  4,008 mg. Une eau dont le titre se trouve entre 15 et 25°f mérite d'être adoucie. Au delà de 25°f, l'adoucissement est fortement conseillé.

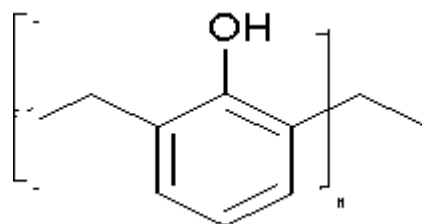
### II.3.1-Capacité de rétention d'un échangeur d'ions :

C'est le nombre de millimoles (mmol) d'ions que la résine peut échanger par unité de masse. On l'exprime par gramme de résine sèche (ou moins souvent par unité de volume : par ml de résine humide).

## III- Chimie des polymères phénoliques

### III.1-Introduction

Les résines phénolique sont faites par réaction de condensation du phénol et de formaldéhyde, qui leur donne un autre nom ; résines de phénol – formaldéhyde<sup>76</sup>.



**Figure 5 :** Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique

Le caractère général du phénol formaldéhyde était probablement en premier identifié par Baeyer en 1872<sup>77</sup>. Baeyer a apparemment produit sa première résine de type de phénol- formaldéhyde en réagissant le phénol avec de l'acétate de méthylène en présence de l'acide chlorhydrique. Suivant la production commerciale du formaldéhyde en 1889, Klee berg<sup>78</sup>, à la suggestion d'Emil Fischer, a étudié sa réaction à des divers phénols et a édité le résultat en 1891, en 1892 Hosaeus<sup>79</sup> se

<sup>76</sup> : journal of applied polymer science, Vol.89,2589-2596(2003)

<sup>77</sup> Abel, J., Ber., 25,3477 (1892).

<sup>78</sup> Klee berg, W. ann.263, 283(1891)

<sup>79</sup> Hosaeus, H. Ber.,25,3213-4(1892)

apporte au travail non publié traitant l'action du formaldéhyde sur le phénol, résorcinol, pyrogallol, phloglacinolin en présence des catalyseurs acides<sup>80</sup>.

Les applications commerciales des résines phénol-formaldéhyde étaient développées dans la première décennie du vingtième siècle. Elles n'ont pas été connues comme produit commercial, cependant, jusqu'à ce qu'on ait accordé le brevet à Baekeland en 1909.<sup>81,82,83</sup>

Aujourd'hui, ces résines sont principalement employées dans la fabrication de bois fibreux et granulé, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits.<sup>84</sup>

### III.2-Réaction phénol – formaldéhyde :

Ce type de réaction résulte à une substitution électrophile (milieu acide, milieu alcalin)<sup>85</sup> où l'attaque sur la position para est favorisée par le solvant polaire et les conditions acides alors que l'attaque sur la position ortho est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu alcalin<sup>86</sup>.

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)).

Novolacs sont dérivés d'un excès du phénol, sous les conditions acides, tandis qu'avec les réactions dans des conditions basiques en utilisant un excès du formaldéhyde (résols)<sup>87</sup>.

En plus, le rapport molaire entre phénol/ formaldéhyde joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques. Comme le montre (tableau 7).

---

<sup>80</sup> Division of Chemical Education, Inc., American Chemical Society, Copyright © 2001.

<sup>81</sup> A. Knop, L. A. Pilato: Phenolic resins, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

<sup>82</sup> H. Pasch, M. Schrod, Macromol. Rapid Commun. 2004.

<sup>83</sup> J. E. Shafizadeh, S. Guionnet, M. S. Tillman, J. C. Seferis, *J. Appl. Polym.*, 73 (4), 505–514. *Sci.* 1999

<sup>84</sup> *Plastique moderne* 21(1), janv. (1991) p.58.

<sup>85</sup> Tatjana Malavašič Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins, Aškerčeva 5, P. O. Box 537, SI-1001 Ljubljana, 06-2005

<sup>86</sup> J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 (1994)

<sup>87</sup> Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc., (2003). 365.

**Tableau 7:** variation du rapport molaire du formol/ phénol (résine Phénolique<sup>88</sup>)

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

- Résol (condition alcalin) : F > P.
- Novolaque (condition acide) : F < P.

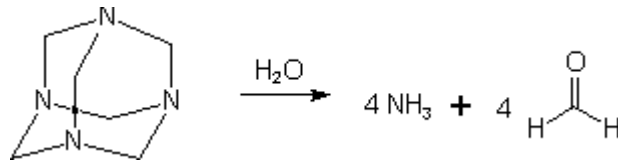
### III.2.1-Les types des catalyseurs utilisés

La catalyse est exigée pour synthétiser le polymère. Quand la base est employée, les matériaux sont connus comme des "résols," et quand des acides sont employés, les matériaux sont connus comme "Novolaque " <sup>89</sup> Quand la réaction est effectuée à une conversion élevée le résultat est fortement réticulée, souvent noir, solide, dur, imperméable. Dans les conditions de réaction, le phénol est trifonctionnel et le formaldéhyde est bifonctionnel, par conséquent formes un réseau.

Le mécanisme de la polymérisation implique la substitution électrophile aromatique, suivie des réactions de condensation qui mènent à la réticulation. Le formaldéhyde est fourni comme une solution aqueuse ("formaline") ou comme de HMTA, qui se décompose en formaldéhyde et ammoniac dans les conditions de réaction

<sup>88</sup> Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis Young-Kyu Lee, (2002).

<sup>89</sup> R. W. Martin, "The Chemistry of Phenolic Resins", New York, John Wiley & Sons, 1956

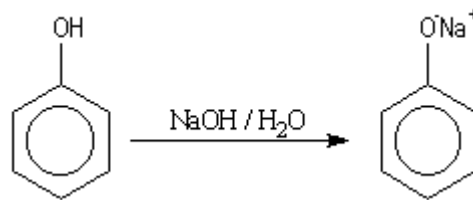


**III.2.1.1-Les catalyseurs alcalin :** en trouve généralement ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

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

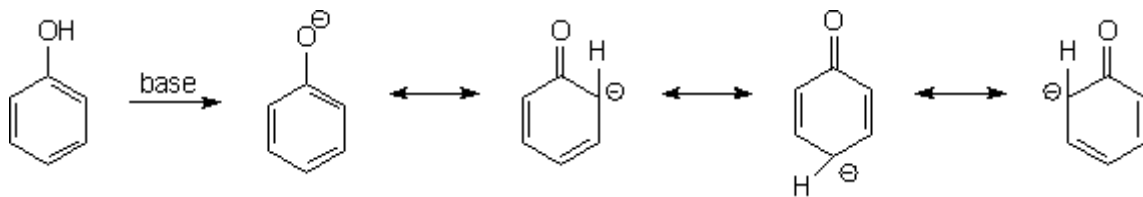
Il y a deux voies par lesquelles les prépolymères du résol peuvent être formés. Le premier se produit sous des conditions neutre ou faiblement acides et aux températures moins de  $130^\circ\text{C}$ , structures de dihydroxydibenzylether sont prédominant. La seconde se produit sous des conditions alcalines et aux températures entre  $130$  et  $150^\circ\text{C}$ , où le hydroxydiphénylméthane est un produit principal.

La réaction commence quand le phénol est déprotonée par le catalyseur basique.



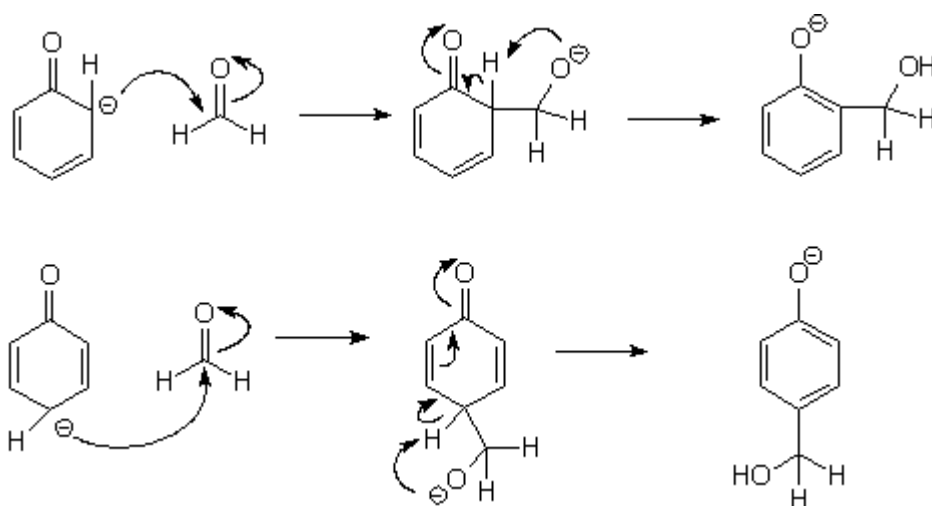
**Figure 6 :** formation de phenoxyde

Puis la charge négative est adaptée par des formes de résonance avec la charge sur deux positions ortho- et la position Para de l'anneau.(phénol trifonctionnel).

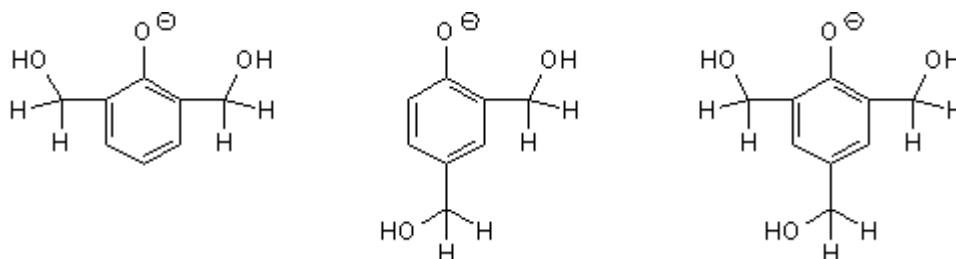


**Figure 7:** déprotonation du phénol (formes mésomères du phénolate)

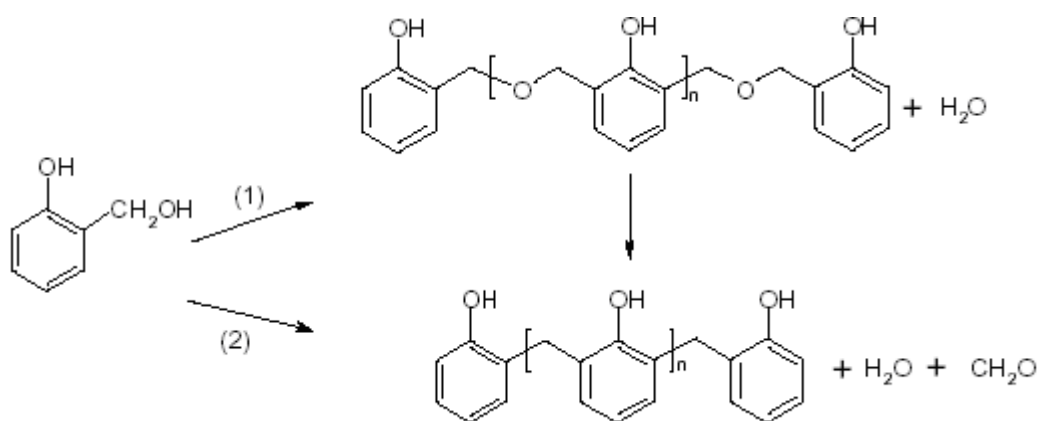
Le phenoxyde attaque alors le formaldéhyde par l'intermédiaire des positions ortho- ou de Para



La réaction peut se produire encore aux positions activées restantes. Le résultat est un mélange de tous les composés possibles de "methylol", mono -, Di -, et tri-substitué

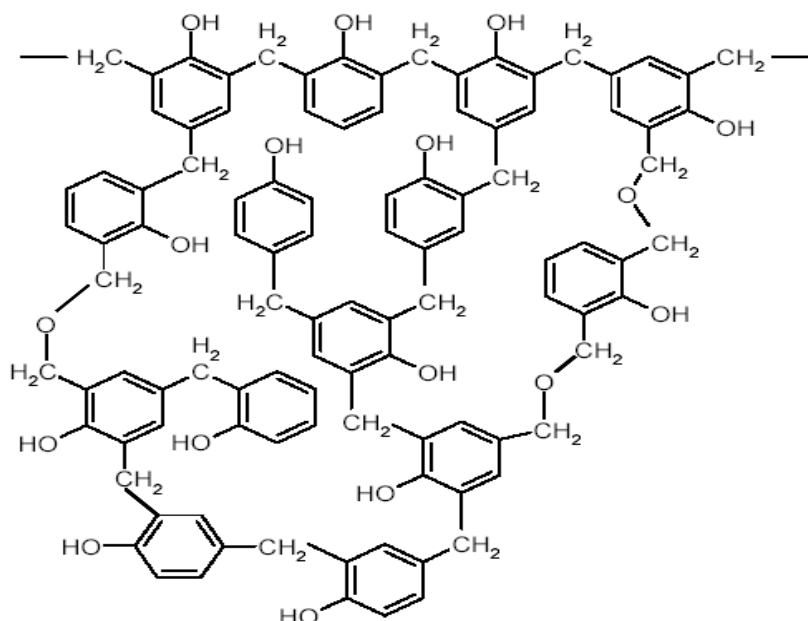


D'autres réactions produisent des ponts en méthylène ou en éther à toutes les positions possibles, en premières parties de la réaction les composés fortement embranchés et oligomères formés sont toujours soluble. Un fort chauffage accompli la réaction.



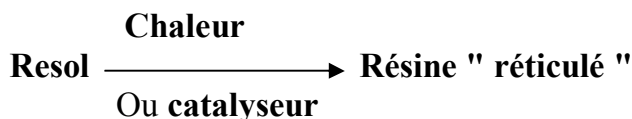
**Figure 8** : formation du résol (prépolymère)

Le résultat est une structure insoluble fortement réticulée et irrégulière.



**Figure 9 : Réseau réticulé**

### III.2.1.1.1-Processus de réticulation du resol<sup>90</sup> ..

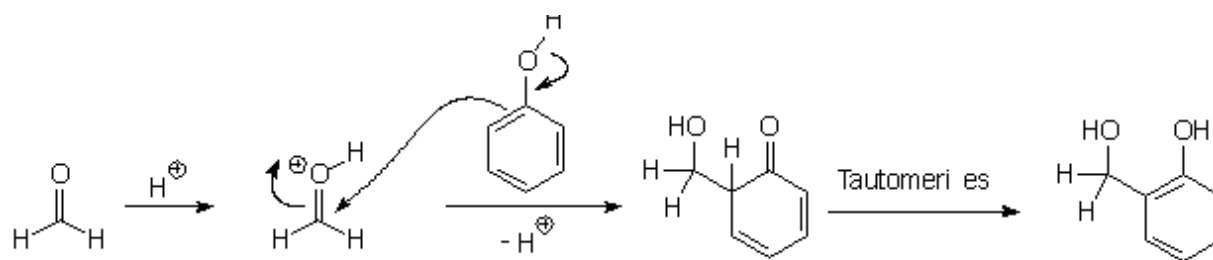


**III.2.1.2-les catalyseurs acides :** sont ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La réaction est une substitution électrophile en ortho / para sur un aromatique activé. Une série de réactions analogues se produit dans des conditions acides. D'abord, des dérivés de méthylol sont formés

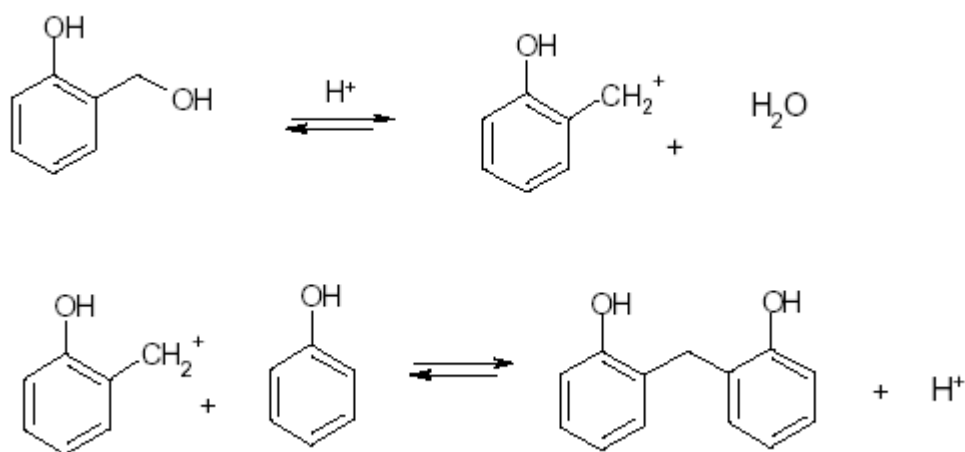
Le novolaque est produit à partir de la réaction de condensation du phénol et Formaldéhyde en utilisant un catalyseur acide.

En milieu acide la protonation du formol donne un électrophile

<sup>90</sup> Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks. In *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc.; (2003). 365.

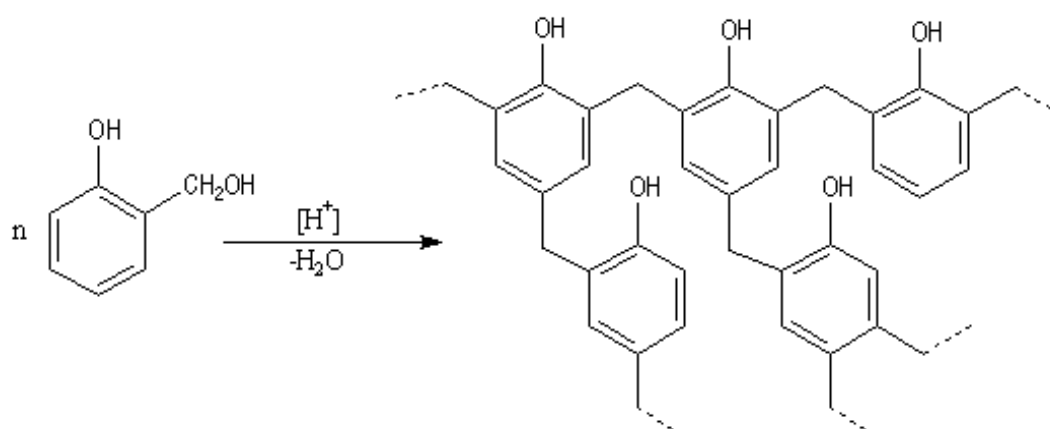


Les réactions de condensation catalysées par un acide construisent des ponts en méthylène.



**Figure 10 :** Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu acide

Comme il y a trois positions de substitution on obtient un édifice dimensionnelle rigide. Ce composé est thermodurcissable<sup>91</sup>, il a été commercialisé sous le nom de Bakelite<sup>92</sup>.



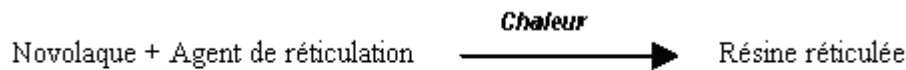
**Figure 11 :** résine tridimensionnelle (Bakélite)

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

<sup>92</sup> Le cour de C<sub>42</sub>Reactivité de la fraction organique (2000).



### III.2.1.2.1-Le processus de durcissement du Novolaque



### III.2.1.3 Mousse phénolique :

Les mousses 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.<sup>93</sup>

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 supérieure à 100°C.

### III.3-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 et le p-HBAF.

### Schématisation des dérivées des résines phénoliques :

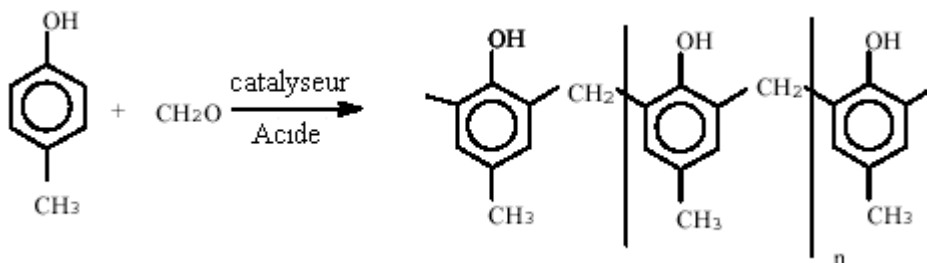
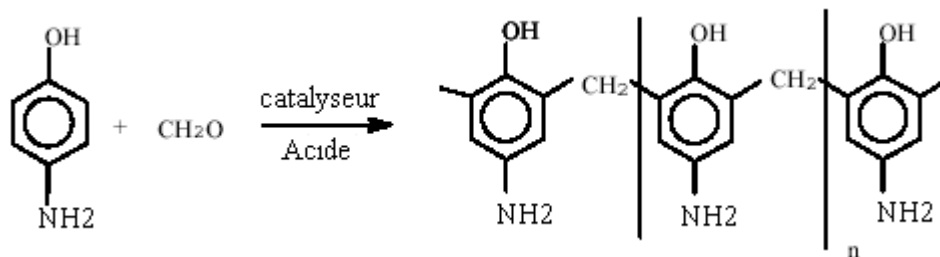
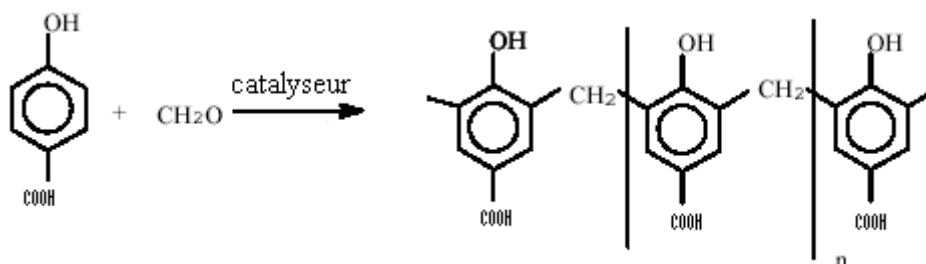


Figure 12 : la résine (PCF)

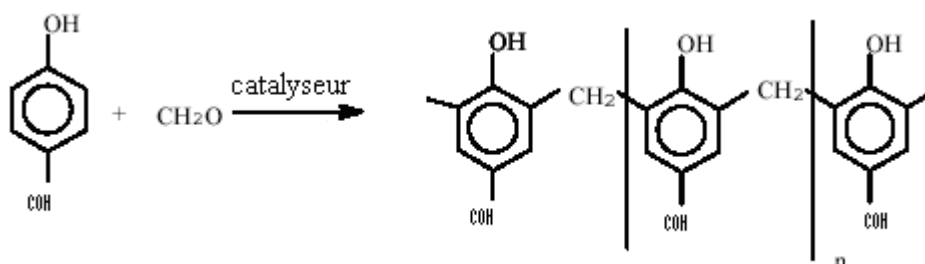
<sup>93</sup> Guide to plastics, by the editor of modern plastics Encyclopedia, Mc Graw-Hill Inc, New York, 1976



**Figure 13:** la résine p-aminophenol/formol



**Figure 14 :** résine p-hydroxybenzoïque acide/formol



**Figure 15 :** résine p-hydroxybenzaldehyde/formol

### III.4-L'utilisation des résines

Les polymères ont pris depuis 1 siècle une importance de plus en plus grande dans les objets qui nous entourent. On pourrait qualifier le 20<sup>ième</sup> siècle "d'âge du plastique"<sup>94</sup>. On retrouve les polymères justement dans ce qu'on appelle les plastiques, mais aussi les textiles, les peintures, les colles..., jusqu'aux matériaux composites ultra performants<sup>95</sup>.

Lorsque les molécules de polymères sont reliées entre elles on des ponts autres que leur extrémités, les polymères sont dits réticulés<sup>96</sup>. La réticulation peut être provoquée pendant le processus de polymérisation par l'utilisation de monomères

<sup>94</sup> "Le plastique, c'est fantastique", Elmer Footbeat, mars 1990

<sup>96</sup> Wikipedia, l'encyclopédie. Résine de formaldéhyde de phénol, [copyright](#), octobre 2005.

approprié. Elle peut également être provoquée après l'achèvement de la polymérisation par l'emploi de diverses réactions chimiques. Les longueurs des chaînes comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie et les conditions expérimentales utilisées. On peut également faire varier le nombre de points de jonction afin d'obtenir des polymères plus ou moins réticulés

Ces polymères ont de nombreuses applications<sup>97</sup>, particulièrement comme adhésive<sup>98</sup> ou comme reliures dans le contre-plaqué, le panneau de particules, et les roues de meulage abrasives, faire cuire-sur des enduits sur des boîtes ou des pipes, les couvercles chimique-résistants de fiole, les poignées ou les boutons sur des pots et des casseroles, fabrication de bois fibreux et granulé, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits, Saturation de papier, Composants des véhicules à moteur, Matériaux ablatifs, Produits de mousse,...etc. Les résines de Novolaque sont employées comme vernis photosensible dans le microlithography dans la fabrication des puces.

---

<sup>97</sup>webmaster@psu.edu ; 2004

<sup>98</sup> Anthony H. Conner, Linda F. Lorenz, Kolby C. Hirth, Accelerated Cure of Phenol-Formaldehyde Resins: Studies With Model Compounds, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 53705-2398. February 2002.

# CHAPITRE IV

Rétention polymère- bactérie

## Introduction

### I- L'adhésion

L'adhésion est un phénomène d'une portée générale qui régit l'évolution des micro-organismes et leur interaction dans tous les milieux où ils se trouvent, c'est-à-dire dans la globalité de la biosphère. L'élucidation des mécanismes au niveau moléculaire de l'adhérence bactérienne sur les surfaces pleines n'a pas été entièrement accomplie<sup>99</sup>.

Dans les milieux naturels comme l'eau, les populations de bactéries « libres » ne constituent qu'une fraction infime de la population totale ; la plupart des micro-organismes, qu'il s'agisse des bactéries, des algues, des champignons, ou des protozoaires, sont en effet fixés sur des supports organiques (phytoplancton ou zooplancton, végétaux...), ou inorganiques (argiles, oxydes métalliques...).

Le phénomène d'adhésion met en jeu des facteurs non spécifiques de différents types (liaisons ionique, dipolaire, hydrophobe, liaisons hydrogène) entre les macromolécules qui se trouvent à la surface des micro-organismes et celles du support<sup>100,101</sup> et d'autres facteurs spécifiques d'ordre stéréochimique font intervenir des groupements chimiques complémentaires interactifs.

La surface des bactéries (procaryotes), de même que celle des autres cellules (eucaryotes), est chargée négativement. Ce potentiel de surface qui résulte de l'ionisation de divers radicaux chimiques, représente une force de répulsion ; toute diminution de ce potentiel facilite le processus d'adhésion. Dans un système modèle représenté par deux sphères, les énergies de répulsion et d'attraction vont varier en fonction de la distance entre les deux surfaces (l'énergie est maximale au contact des surfaces) et du rayon de courbure de chacune des surfaces (plus le rayon est petit, plus les forces d'attraction sont grandes) donc la théorie de l'adhésion fait aussi appel à la notion d'énergie de surface<sup>102</sup>. Les adhésines, par exemple, sont capables de réduire la

---

<sup>99</sup> GLEEN BURKS; direct measurement of bacterial adhesion to solide surfaces; American chemical society; 2001.

<sup>100</sup> ROSENBERG P. D, basic and Applied Aspects of Microbial Adhesion at the Hydrocarbon / water interface, Critical Rev. microbial.,18,2. 1991.

<sup>101</sup> VAN LOOSDRECHT M.C.M., LYKLEMA J., NORDE W., ZEHNDER A. J.B., influence of interfaces on microbial activity, Microbial. Rev., March, 1990.

<sup>102</sup> Mittal K. L; Contact angle, wettability and adhesion – Festschrift in honor of professor Robert J. Good; Ed K.L Mittal, Utrecht: VSP. I11; 1993.

distance entre la bactérie et son support, permettant alors aux forces d'attraction de se développer.<sup>103,104</sup>

### **I.1-Constituant de paroi et facteurs d'adhésion**

Les constituants structuraux de la paroi, en particulier le peptidoglycane et les acides téchoïques, possèdent des effets biologiques démontrés *in vitro*<sup>105</sup>, notamment l'induction de la sécrétion de cytokines par les cellules lymphomonocytaires

Les récepteurs de surface (adhésines) permettent à *Staphylococcus aureus* de fixer des molécules plasmiques ou tissulaires et jouent un rôle dans la colonisation et l'invasion des tissus. La capsule polysaccharidique est impliquée dans le phénomène d'adhérence et la résistance à la phagocytose.<sup>106</sup>

### **I.2-Model d'adhésion bactérienne**

Sous l'effet de la gravité, de la convection, de la diffusion ou encore par un mouvement actif, la cellule en suspension dans le milieu est transportée vers la surface pour faire contact à ce moment, grâce aux interactions qui s'établissent lors du contact entre les deux éléments (surface-bactérie), la cellule peut adhérer à la surface de manière « réversible » (temporaire) ou « irréversible » (permanente).

Adhésion réversible<sup>107,108</sup> fait appel à un phénomène physique généralement non spécifique et précaire, qui peut s'achever en quelques dizaines de secondes. Les forces d'attraction qui entrent en jeu varient selon le type de support, mais celles qui interviennent généralement dans ce processus sont soit chimiques (liens de Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions hydrophobes), soit électrostatiques.

#### **I.2.1-Modèles prédictifs de l'adhésion bactérienne sur des supports solides**

L'adhésion des micro-organismes sur une surface solide est un processus s'effectuant en plusieurs étapes : transport vers la surface, adhésion réversible, adhésion irréversible. Le transport vers la surface solide peut s'effectuer soit grâce à la mobilité propre des bactéries soit grâce au mouvement du fluide (mouvement brownien,

---

<sup>103</sup> C. HASLAY, H. LECLERC, “microbiologie des eaux d'alimentation”, technique & documentation – Lavoisier, paris cedex, 1993.

<sup>104</sup> VAN DER WENDE E. and CHARACKLIS W. G., biofilms in potable Water Distribution Systems, in Drinking Water Microbiology (MCFETERS G.A., Ed.), Springer Verlag publish., New York, NY, USA, 1990.

<sup>105</sup> Larpent, J.P. and M. Larpent-Gourgaud, *Eléments de microbiologie*. Paris: Hermann. 1985

<sup>106</sup> JEAN PIERRE FLANDROIS, *bactériologie médicale*, presses universitaires de Lyon, 1997.

<sup>107</sup> Van Loosdrecht, M.C.M. ;Zehnder, A.J.B. *Experientia* ;46,817,1990.

<sup>108</sup> Marshall, K. C., R. Stout, and R. Mitchell. Mechanisms of the initial events in the sorption of marine bacteria to surfaces. *J. Gen. Microbiol.* 337-348. 1971.

sédimentation, écoulement) dans lequel la bactérie est en suspension. Les deux phases suivantes, qui correspondent à l'adhésion bactérienne sont très étudiées et deux théories permettent de prédire l'attachement des micro-organismes sur différents types de surfaces solides.

Il existe deux approches de l'adhésion des micro-organismes sur les surfaces solides basées toutes deux sur la physico-chimie des interfaces.

### **I.2.1.1- La DLVO.**

Cette théorie du nom de ces fondateurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, de la stabilisation colloïdale<sup>109,110</sup>, prend en considération les forces électrostatiques et les forces de Van der Waals, sans tenir compte des interactions de Lewis. L'attachement réversible de la bactérie sur la surface, ou « adsorption », dépend des forces d'attraction ou de répulsion existant entre la couche ionique autour de la bactérie (qui possède une charge extérieure négative)<sup>111</sup>, et la charge de la surface. Autrement dit, si une surface est chargée positivement et qu'une bactérie l'est négativement, les deux s'attireront facilement<sup>112</sup>

Lors d'une adhésion irréversible, la bactérie s'adsorbe d'abord sur la surface<sup>113</sup> avant de s'y fixer activement par son activité métabolique. La cellule sécrète une substance - un polysaccharide appelé glycocalyx - qui lui permettra ensuite de s'encapsuler littéralement sur la surface. Ce type de bioattachement est beaucoup plus lent et dépend du type de bactérie, de l'importance de sa population dans le milieu et de la durée de sa phase de croissance. Cette dernière dépend également du milieu dans lequel se trouve la bactérie : température de la solution, pH, concentration en électrolyte et disponibilité de nutriments. Enfin, la force d'attachement dépendra aussi de la charge de la surface et de la durée du contact. Tous ces facteurs influenceront grandement sur l'efficacité de la désinfection.

---

<sup>109</sup> Derjaguin, B.V. ; Landau, L.T. Acta Phys. Chim. USSR, 14,633,1941.

<sup>110</sup> Verwey, E.J.W. ; Overbeek, J.T.G. Theory of stability of Lyophobic Colloids, Elsevier: Amsterdam, 1984.

<sup>111</sup> Annachlatre et Bhamidimarri ; 1992.

<sup>112</sup> Garry, P., Propriétés physico-chimiques de surfaces en polyuréthane et conséquences sur l'encrassement et l'adhésion de *Bacillus subtilis* et *Bacillus cereus*, in thèse de doctorat de l'université Claude Bernard-Lyon I. Claude Bernard-Lyon I: Lyon. p. 124, 1997.

<sup>113</sup> Characklis, W. G. Fouling biofilm development: a process analysis. Biotechnol. Bioeng. 1923-1960. 1981.

### **I.2.1.2-L'approche thermodynamique**

Cette approche considère l'adhésion bactérienne comme un état d'équilibre prenant en compte le point de contact et en négligeant les interactions électrostatiques<sup>114</sup>. Si les énergies de surface des différents partenaires, molécules, échantillons et milieu suspendant sont connues, on peut déterminer la variation d'énergie libre d'adhésion.

## **II- Mécanismes d'adhérence des micro-organismes.**

### **II.1- Caractères macroscopiques de la surface :**

Ils sont au nombre de trois : énergie de surface, potentiel zeta ( $\zeta$ ) et hydrophobie.

#### **II.1.1-énergie de surface :**

La tension critique de surface (ou énergie libre interfaciale de surface) fournit la force motrice nécessaire à l'adhérence initiale des bactéries aux surfaces solides; elle dépend des angles de contact entre substrat et bactérie. In vitro, l'adsorption ne se produit que si la tension de surface du substrat est moyenne (une surface trop hydrophile ou trop hydrophobe inhibe l'adhérence).

#### **II.1.2- potentiel $\zeta$ :**

Ce potentiel a une valeur maximale à la surface de la particule et décroît avec la distance à partir de la surface. Cette décroissance est affectée par les caractéristiques de la couche diffuse, ainsi que par le nombre et le type d'ions dans la solution chargée. A une force ionique élevée, le potentiel électrique décroît vers zéro dans une courte distance<sup>115</sup>.

Il est déterminé par la nature et le nombre de groupements ionisants en surface des bactéries et dépend du pH et de la forme ionique du milieu. Une charge négative faible favorise l'adhérence.

**II.1.3- Hydrophobie des micro-organismes :** elle conditionne leur attirance pour les surfaces minérales, par répulsion de la phase aqueuse. Les liaisons ioniques, bipolaires ou hydrogène, sont stabilisables par des liaisons hydrophobes : la capacité de pontage (entre bactéries et une surfaces) relève de ce phénomène. L'acide lipothéïcoïque (ALT)

---

<sup>114</sup>. Bos, R., H.C. Van der Mei, and H.J. Busscher, Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions- its mechanisms and methods for study. FEMS Microbiological Revue., p. 179-230. 1999.

<sup>115</sup> A. KETTAB, traitement des eaux, Ed ; office des publications universitaires,12-1992.



peut lui aussi conférer cette hydrophobie à la surface des bactéries : les streptocoques hydrophobes (comme *S. mutans*) adhèrent mieux (in vitro) à l'hydroxyapatite que les souches moins hydrophobes.

## **II.2- techniques de caractérisation de l'adhésion de l'interface et des surfaces**

L'adhésion va être déterminée avant ou après l'avoir modifiée. Les techniques microscopiques sont nombreuses et nous renseignent sur la nature physique de l'adhésion qui se situe à l'interface entre les constituants. La microscopie confocale, par exemple, a permis de visualiser et quantifier la distribution d'une résine thermodurcissable sur des fibres de panneaux<sup>116</sup>. Elle peut aussi, nous procurer une idée de la rugosité des surfaces<sup>117</sup>, ou alors tout simplement fournir une information dans un plan unique, et ce, grâce à son principe de fonctionnement<sup>118</sup>.

La microscopie électronique, comme la 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 polymères<sup>119</sup>.

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 de l'adhésion (FTIR, RMN ; RAYON X)<sup>120</sup>. La spectroscopie a mis en évidence les particularités des surfaces composant nos polymères. Les analyses thermiques de type DSC et TG sont précieuses en ce qui

---

<sup>116</sup> Xing C : characterization of urea- formaldehyde resin efficiency affected by four factors in the manufacture of medium density fibreboard. Thèse de doctorat. Départements des sciences du bois et de la forêt de l'université LAVAL, Québec, Canada, 2003.

<sup>117</sup> Demarty C-H, Grillon F, Jeulin D ; Study of the contact permeability between rough surfaces from confocal microscopy. Microscopy, microanalysis, microstructures, 1996.

<sup>118</sup> Schmidt M. A et Compton R. D ; Confocal Microscopy. Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM Handbook, Volume 18, ASM International, Metals Park, OH, 1992.

<sup>119</sup> 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. 2002.

<sup>120</sup> Matuana L. M, Balatinecz J. J, Sodhi R.N.S, Park C.B : Surface characterization of esterified cellulosic fibres by XPS and FTIR spectroscopy. Wood Sci. Tech. 2001.

concerne l'évaluation des liaisons créées lors d'une cinétique de température. La compréhension de la réticulation des adhésifs, utilisés, s'inspire de ces techniques<sup>121</sup>.

La caractérisation des possibilités de liaison à l'interface peut aussi s'effectuer via des techniques plus spécifiques comme l'angle de contact ou la chromatographie gazeuse inversée (IGC)<sup>122</sup>. Dans ce cas particulier, il s'agit de technique de caractérisation de surface, par d'interface. Les grandeurs mesurées sont celles qui sont présentées dans l'expression du travail d'adhésion. Selon Riedl et Matuana<sup>123</sup>, 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.

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 nécessitent cette diversité qui peut, à l'occasion, ne pas s'avérer totalement efficaces.

### **III- Facteurs influents l'adhésion bactérienne.**

Tout comme pour l'adsorption de molécules organiques, de nombreux facteurs peuvent influencer l'adhésion bactérienne par modification des caractéristiques du microorganisme ou de la surface solide.

Les différents facteurs qui peuvent modifier l'adhésion bactérienne sont ;

#### **III.1-Les facteurs liés au micro-organisme.**

Chaque famille de micro-organisme possède des propriétés physico-chimiques qui lui sont propres. Toute modification des caractéristiques énergétiques de surface des microorganismes peut entraîner une augmentation ou une diminution de l'adhésion bactérienne<sup>124</sup>. Grivet et al ont par exemple mis en évidence que l'adhésion de quatre

---

<sup>121</sup> He G ; Characterization of reaction and curing behavior of phenol- formaldehyde resins ; These de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de l'université Laval, Québec, Canada, 2003.

<sup>122</sup> Schreiber H. P et Loyd D. R : O verview of inverse gas chromatography. ACS Symposium series, American Chem. Soc., chap1, 1-10, Washington DC, USA; 1989.

<sup>123</sup> Riedl Bet Matuana L.M: Inverse Gas Chromatography of fibres and polymers. Encyclopedia of Surface and Colloid Sci. 14p; 2001.

<sup>124</sup> Grivet, M., et al., Effect of hydrophobicity on in vitro streptococcal adhesion to dental alloys. journal of material science : materials in medicine, p. 637-642. 2000.

souches de Streptococcus dépend de leurs caractéristiques énergétiques, la souche la plus hydrophile présentant les plus faibles taux d'adhésion.

### **III.2-Facteurs liés à la surface solide.**

Pour étudier l'adhésion bactérienne sur les matériaux, il est important de prendre en compte le type de matériau, l'hydrophobicité, la rugosité de surface, les procédures de nettoyage<sup>125</sup> et la présence ou non d'un film organique.

La composition chimique de la surface solide étudiée (chrome, fer, nickel, Cuivre, verre, PTFE...), les différents types de matériaux présentant des caractéristiques physico-chimiques dissemblables, peut conduire à d'importantes différences d'adhésion bactérienne<sup>33, 126</sup>

## **IV- Surface polymère- bactérie**

### **IV.1-Traitements chimique & physique de la surface des polymères organiques**

Cette stratégie permet la création de groupements Chimiques réactifs en surface du polymère sans modifier ses propriétés de masse. L'adhésion peut être faite sur des surfaces synthétiques.<sup>127</sup>

Les méthodes utilisées vont de l'exploitation de groupements masqués (déprotection) à la conversion (réduction, oxydation) de motifs structuraux. Il est possible aussi de traiter le polymère par déposition de plasma ou "track-etching".

La modification chimique en surface est applicable sur différents polymères. Par exemple, la fonctionnalisation du polyuréthane se fait par déprotonation du carbamate puis réaction avec la propiolactone. Par cette voie, une fonction carboxylique est générée en surface.

Un aspect important qui fait cependant l'objet de peu de commentaires est le solvant utilisé.

---

<sup>125</sup> Boulangé-Petermann, L., Process of bioadhesion on stainless steel surfaces and cleanability : a review with special reference to food industry. *Biofouling*, p. 275-300. 1996.

<sup>126</sup> Ong, Y.L., et al., Adhesion forces between E.coli bacteria and biomaterial surfaces. *Langmuir*, p. 2719-2725. 1999.

<sup>127</sup> D. Cunliffe, C. A. Smart, C. Alexander and E. N. Vulfson , *Bacterial Adhesion at Synthetic Surfaces*, Macromolecular Science Department, Institute of Food Research, Reading Laboratory, Reading RG6 6BZ, United Kingdom, American Society for Microbiology. 1999.

Si l'on veut appliquer la chimie organique en surface, il faudra tenir compte du solvant.

La chimie organique classique en solution favorise l'emploi de solvant "solubilisant" les réactifs.

#### **IV.1.1-Action des agents chimiques sur les bactéries**

##### **a- Action des ions H et OH (acidité et alcalinité) :**

Les micro-organismes agissent le mieux lorsque le milieu présente une certaine concentration en ions hydrogène que l'on exprime le plus simplement en pH. Ils sont inactifs lorsque le pH est trop élevé (réaction trop alcaline) ou trop bas (réaction trop acide).

Les enzymes possèdent donc chacun un pH optimum, minimum et maximum. Comme pour la température, cela signifie que selon le genre de métabolisme présenté par une espèce microbienne, elle aura un pH minimum, optimum et maximum. La vie du microbe en question est impossible lorsque le milieu est plus acide que le pH minimum de son enzyme le plus sensible à l'acidité, ou plus alcalin que le pH maximum de son enzyme le plus sensible à l'alcalinité. C'est ainsi que s'explique la notion du pH optimum, maximum et minimum des bactéries. Le protoplasme des bactéries contient des substances qui peuvent être modifiées d'une manière irréversible par une acidité ou par une alcalinité exagérée. C'est pourquoi les acides et les alcalis forts sont des désinfectants. Les acides agissent par coagulation et les alcalis par solubilisation partielle ou complète des protéines microbiennes.

##### **b -Action des coagulants.**

Les sels de métaux lourds se combinent avec les protéines des bactéries en les coagulant. Ces sels sont d'autant plus actifs qu'ils sont plus ionisés. Tous les moyens qui diminuent cette ionisation, comme l'addition d'un sel inoffensif ayant le même anion (effet tampon), du sel de cuisine Na Cl à côté du sublimé HgCl<sub>2</sub>, par exemple, diminuent l'effet toxique. Cependant, même sous leur forme élémentaire, les métaux lourds et les métaux précieux sont doués d'un pouvoir bactéricide marqué.

Les alcools et les aldéhydes ont également, à des degrés variables, la propriété de coaguler les protéines. C'est ainsi que l'alcool éthylique et le formol (aldéhyde

formique) sont des désinfectants énergiques dont l'action est basée sur la coagulation des protéines. Les divers alcools sont dans la règle inactifs à très haute concentration. Ils agissent alors simplement en extrayant l'eau des bactéries. Comme la coagulation des protéines ne se fait pas sans eau, l'alcool ne peut agir comme désinfectant que s'il est assez dilué.

### **c-Action des substances oxydantes sur les bactéries**

Les substances à pouvoir oxydant (eau de javel, chlorure de chaux), les peroxydes (eau oxygénée, ozone), les sels fortement oxygénés comme les permanganates, perborates, chlorates, bromates, etc., modifient le potentiel d'oxydo-réduction d'une manière défavorable et finissent par oxyder une partie vitale de la cellule microbienne, ce qui la tue comme la chaleur à sec en présence d'oxygène.

### **IV.2-la recherche de la surface idéale**

Les bactéries affectionnent particulièrement les surfaces poreuses, comme le bois ou la céramique, à cause de leurs micro-cavités . Si on tente d'établir une certaine hiérarchie, on classera, en ordre croissant de porosité, le verre, l'acier inoxydable, l'aluminium, le caoutchouc et les matières plastiques. Un examen au microscope électronique à balayage révèle qu'une surface en acier inoxydable retient une faible population de *Escherichia coli*, agent de la maladie du hamburger, comparativement à une surface de plastique, qui en retient davantage.

Si la porosité joue un rôle clé, la mouillabilité de la surface (propriété qui permet aux liquides de s'étaler plutôt que de perler) semble aussi revêtir une importance primordiale. En effet, les matériaux hydrophobes, peu chargés (téflon, polyéthylène, polystyrène, etc.) fixeraient plus facilement les bactéries que ceux de nature hydrophile, comme le verre, peu importe leur charge. En outre, la présence de certaines molécules organiques ou de certains ions dans le milieu d'immersion peut modifier considérablement les propriétés d'adhésion. Ainsi, dans la plupart des cas, les ions monovalents ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), bivalents ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) ou trivalents ( $\text{Al}^{+++}$ ) augmentent les chances de voir une bactérie adhérer à la surface, alors que l'absence de

ces éléments peut empêcher l'adhésion de se produire, voire entraîner le détachement de la cellule bactérienne<sup>128</sup>

## V-Activité antibactérienne des résines

Les résines 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<sup>129</sup>.

Actuellement, il existe un grand nombre de résines synthétiques présentant des propriétés assez variées pour des applications médicales. Les polymères synthétiques offrent un grand nombre de possibilités, bien spécifiques pour chacune des applications requises, concernant : rigidité, souplesse, dureté, mollesse, stabilité à court-terme ; long-terme, Toutefois, il réside toujours un problème général lié à l'interaction entre le polymère et les cellules du milieu qui entrent en contact avec sa surface. Cette approche vise à contrôler les interactions entre les cellules et le support polymère.<sup>130</sup> Une des méthodes est le recouvrement du matériau par des protéines d'adhésion cellulaire<sup>131</sup>.

Cependant. Il est nécessaire de purifier les protéines considérées,. De plus, les protéines sont très sensibles à la dégradation protéolytique par les enzymes du milieu biologique, impliquant une recharge fréquente de la surface et limitant les applications à long-terme. En ce qui concerne l'activité même des protéines, leur orientation correcte à l'interface n'est pas garantie et les propriétés de la surface (charge, mouillabilité, topographie) influencent considérablement la conformation des macromolécules adsorbées.

---

<sup>128</sup> Mafu Akier Assanta, Derjagouin - Landau - Verwey – Overbeek, Attachement aux surfaces, *Centre de recherche et de développement sur les aliments d'Agriculture et Agroalimentaire Canada*, à Saint-Hyacinthe. -11-17-2003

<sup>129</sup> Bull. Korean Chem. Young-Sik Lee, vol. 23, No. 12, 2002.

<sup>130</sup> S.-G.Hu, C.-H.Jou, M.-C.Yang\*.taipie, 10672. Biocompatibility and antibacterial activity of chitosan and collagen immobilized poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid)carbohydrate polymers,science@direct®.23 July 2004.

<sup>131</sup> "Cell growth on immobilized cell growth factor." Liu, S. Q.; Ito, Y.; Imanishi, Y.Biomaterials, , 13, 50-58. 1992

Pour contourner ces problèmes, le greffage de petits peptides de reconnaissance cellulaire est devenu une alternative importante<sup>132</sup>.

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.

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<sup>133</sup>.

Ils ont également essayé de quaternisés des polymères pour obtenir des sels d'ammonium par des liaisons ioniques<sup>134</sup>, ou covalentes<sup>135</sup>. 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. Présument que les sels insolubles d'ammonium quaternaire ont eu l'activité microbicide, ils ont insolubilisés un sel d'ammonium quaternaire sur de divers matériaux.

### **V.1-Action des Résine phénoliques**

La majorité des composé phénolique on une activité antibactérienne .<sup>136,137</sup> Due a la présences du groupement hydroxyles<sup>138</sup>. Certains produits chimiques qui sont bases sur le phénol sont parmi les désinfectants les plus utilisé, mais aujourd'hui il est

---

<sup>132</sup> What can surface chemistry do for cell biology?" Mrksich, M. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 6, 1-4. 2002

<sup>133</sup> 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.

<sup>134</sup> 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.

<sup>135</sup> Antimicrobial characteristic of insoluble alkylpyridinium iodide. *Appl. Environ. Microbiol.* 43:1041-1050; 1982.

<sup>136</sup> Denyer, S.P; Stewart, G. S. A. *Intl. Biodet. Biodeg.*, 41, 261, 1998.

<sup>137</sup> Denyer, S.P. *Intl. Biodet. Biodeg.* 227, 1995.

<sup>138</sup> Nonaka, T.; Uemura, Y.; Ohse, K.; Jyono, K.; Kurihara, S. *J. Appl. Poly. Sci.* 66, 1621. 1997.

plus commun d'employer un mélange des composés phénoliques fortement substitués pour réaliser leur activité antibactérienne.<sup>139</sup>

Récemment, Jeong, Jet AL. Ont synthétisés le poly (styrène- alt- anhydride maléique) conjugué avec 4- aminophenol (AP),<sup>140</sup> acides 4- hydroxyphenol et 4 aminobenzoic<sup>141</sup>.

Les polymères qui contiennent quaternary ammonium salt (QAS) avec une longue chaîne de carbone (nombre de carbone  $\geq 8$ ) ont une activité antibactérienne très remarquable<sup>142,143</sup>.

Les propriétés antibactériennes (activités bactériostatique et bactéricide, altérations cellulaires) de composés phénoliques et d'alcools aromatiques ont été étudiées, ainsi que le rôle de la synthèse des protéines et de l'ARN dans l'activité bactéricide<sup>144</sup>. Tous les composés étudiés ont des propriétés létales et une aptitude à altérer les membranes, notamment chez les bactéries à Gram négatif. Mais les concentrations nécessaires pour obtenir ces effets se sont révélées très variables. Ces résultats sont en accord, avec des travaux antérieurs, suggérant que l'activité antibactérienne de ces composés est fonction de leur lipophilie. Cependant, lorsque la synthèse protéique des bactéries est inhibée, l'activité bactéricide de 2 alcools aromatiques (alcool phényléthyle et alcool benzylique) ne peut être observée. Il est probable que ces 2 composés présentent un mécanisme d'action spécifique indépendant de leurs propriétés physico-chimiques<sup>145</sup>.

---

<sup>139</sup> Livonia, MI48150©De Copyright Bockstanz, Inc 1999- 2004.

<sup>140</sup> Jeong, J.-H.; Byoun, Y.- S.; Lee, Y.- S. *React. & Funct. Polym.* 50, 257, 2002.

<sup>141</sup> Jeong, J.-H.; Byoun, Y.- S.; Lee, Y.- S. *J. Ind. Eng. Chem.* 7, 310, 2000.

<sup>142</sup> Tashiro, T. *Macromol Mater. Eng.* 286, 63, 2001.

<sup>143</sup> Nurdin, N.; Helary, G.; Sauvet, G. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 663, 1993.

<sup>144</sup> Nilgün Göktürk Baydar, Gülcan Özkan, and Osman Sağdıç. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts, Agricultural Faculty, Department of Horticulture, Süleyman Demirel University, 32260, Isparta, Turkey, June 2003

<sup>145</sup> J. J. Lucchini, J. Corre and A. Cremieux. Antibacterial activity of phenolic compounds and aromatic alcohols, Laboratoire de Microbiologie, Hygiène Microbienne, Immunologie, Faculté de Pharmacie, Marseille Cedex, Éd, scientifiques et médicales Elsevier, France. December 2002.



# CHAPITRE V

Partie expérimentale

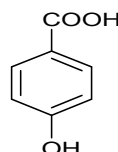
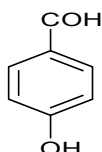
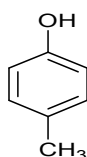
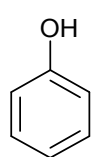
## Introduction

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 nitrique<sup>146</sup>. Leur comportement sous irradiation a été étudié par WILSKI dans le cadre d'une étude à long terme.<sup>147</sup>

Ce chapitre est consacré à la :

- Synthèses des différentes résines
- Caractérisations des résines
- Activité antibactérienne de ces résines

Ces copolymères sont synthétisés par condensation des monomères suivant :



HCHO

Phénol   p-cresol   p-hydroxybenzaldehyde   p-hydroxybenzoïque acide  
Formaldéhyde

## I-SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA RESINE PHENOL-FORMALDEHYDE (PF) :

### I.1.-Produits

- Le phénol (des cristaux blancs qui fondent à 41°C pour la fabrication des résines synthétiques, le phénol est employé sous forme d'un mélange de 90% de phénol et de 10% d'ortho-crésol.).

- Le formaldéhyde est un gaz qui lorsqu'on le réfrigère se condense pour devenir un liquide bouillant à -19°C. Les vapeurs d'eau et le formaldéhyde se condensent pour donner du formol, présent dans les détergents, savons, shampooings, désinfectants et

<sup>146</sup> M.Chevalier « Monographie Techniques de l'ingénieur-les phénoplastes » Vol3,A 3435,p10.

<sup>147</sup> H.P GILFRSH S.ROSINGER H.WILSKI ; radiation physics chemistry, vol 38 , n°5, p431 ; (1991)

cuir) pour la fabrication de résines, nous avons employé des solutions contenant 36 % en poids de formaldéhyde.

- Le p-hydroxybenzoïque acide ; p-HBA est une poudre (cristaux) blanche de point de fusion 215 - 217 °C faiblement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, éther.

PHBA est utilisé dans la préparation des biocides, antiseptiques, agents pharmaceutiques

- Le p-hydroxybenzaldehyde produit marron de point de fusion 116 - 118 C, utilisé comme intermédiaire dans la fabrication des produits pharmaceutiques (Itopride, Trimethobenzamide, sulfanilamide medicines, ampicillin, semi-synthetic penicillin, p-hydroxybenzoate glycosides), parfumerie..

- L'acide oxalique ; acide chloridrique ; hydroxyde de sodium ;  $\text{NH}_4\text{OH}$  ; le HMTA ; et les solvants : DMSO, éthanol.

#### **\*-Matériels utilisés :**

Ballon tricol ; réfrigérant ; ampoule à addition ; un thermocouple.

#### I.2-Synthèse de la résine PF

##### **-Mode opératoire**

##### **I.2.1- Novolaque :**

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant (montage à reflux) on introduit 1 mole de phénol et 0,9mole de formaldéhyde (36%) avec une quantité catalytique d'acide oxalique (1g), le mélange est chauffé à 100°C, on agite pendant 160mn jusqu'à l'obtention d'un mélange visqueux incolore, l'eau restante sera éliminée par distillation sous vide.

##### **I.2.2- Résol :**

On ajoute 1 mole de phénol à 1,1 mole de formaldéhyde et à l'aide d'une ampoule à brome on ajoute chaque 10 mn le 1/3 de la solution d'hydroxyde de sodium. Le mélange est chauffé au reflux à 100°C environ 10 mn. On refroidit à 65°C qu'on maintient durant 60 mn jusqu'à l'apparition d'une phase visqueuse. Par la suite on refroidit à 30-40°C, la deuxième quantité d'hydroxyde de sodium est ajoutée. Le temps total de réaction est d'environ 150mn

### **I.3-Synthèse des résines phénoliques substituées :**

#### **I.3.1-P-crésol formaldéhyde (PCF) :**

On ajoute 1 mole de P-crésol à 0,9 mole de formaldéhyde et 1,5g de l'acide oxalique

Le mélange chauffée à reflux à 100°C pendant 3h. On obtient un mélange séparé en couche visqueuse est décanté autant que possible. Puis l'eau restante est enlevée par condensation sous vide. La résine PCF encore chaude a été versée dans un bécher.

#### **I.3.2- p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde :**

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant (montage à reflux) on introduit 0,05moles de p-hydroxybenzaldehyde et 0,075moles de formaldéhyde 36% et 10 ml d'eau distillée, le mélange chauffé à 90°C. Après 10mn et à l'aide d'une ampoule on ajoute 3,5g de NH<sub>4</sub>OH 34% on agite pendant 3h Jusqu'à l'obtention d'un mélange marron visqueux et une solution trouble où on récupère la résine.

#### **I.3.3- p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde (PHBAF)**

La procédure pour synthétiser la résine (PHBAF) est semblable a celle du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde.

On ajoute 0,05moles de PHBA à 0,075 moles de formaldéhyde et 10ml d'eau distillée  
Le mélange chauffée à reflux à 90°C pendant 3h. On obtient un mélange ;un précipité jaune claire visqueux et une solution transparente.

En récupère La résine PHBAF en suite on le lave plusieurs fois avec de l'eau froide et puis une seconde fois avec l'eau chaude pour éliminer les traces de p-hydroxybenzoïque acide.

La résine est séchée a l'air libre et broyée et tamisée.

### **II- Méthode de caractérisation des résines phénoliques :**

#### **II.1-Par spectroscopie RMN:**

La spectrophotométrie de R.M.N. (résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. C'est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques des polymères.

Cette technique permet de donner :

- Une bonne connaissance de la microstructure.
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation , polymérisation, dégradation ...) qui peuvent gouverner la polymérisation d'une part et d'autre part permette l'établissement de relations fiables microstructures / propriétés physiques et propriétés mécaniques, compte tenu de la grande sensibilité de détection et de la grande résolution spectrale des spectromètres à haut champ.

L'étude des polymères nécessite l'utilisation de spectromètre supérieur à 200 MHz pour avoir une bonne résolution du spectre.<sup>148</sup>

Le type d'appareil qu'a été utilisé :Brucker 400MHz à l'université d'ORAN au laboratoire de la chimie des polymères

## **II.2-Par spectroscopie IR**

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

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

Les spectres de la résine est effectués à partir d'échantillons solides réduits en poudre, mélangés au KBr ( 2mg de produit pour 150mg de KBr) puis compactés sous forme de pastille ( $\Phi=8\text{mm}$ , épaisseur=0,5mm) sur un appareil de marque schimadzu à l'université d'IBN KHALDOUN TIARET

---

<sup>148</sup> N.OUIS mémoire de magistère, université d'Oran 2001.

### **II.3-Par analyse enthalpique différentielle (Differential scanning calorimetry DSC)**

Cette technique permet une analyse quantitative des transitions en termes énergétiques en mesurant le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique variant linéairement en fonction du temps.

Cette technique est la plus courante, pour la caractérisation des polymères selon leurs différents états morphologiques on distingue généralement deux états :

- L'état amorphe (désordonné et isotrope)
- L'état cristallin (ordonné).

Cette méthode « DSC » permet de déterminer les températures conventionnelles de transition vitreuse des polymères amorphes ou partiellement cristallisés à partir du diagramme d'un flux de chaleur en fonction de la température.

Le thermogramme des résines est effectué sur un appareil de type *SETARAM DSC131* au laboratoire de physique à l'université d'IBN KHALDOUN TIARET

### **II.4-Viscosité des résines**

#### **II.4.1-Détermination de la viscosité des résines**

La viscosité est une méthode de caractérisation liée directement aux propriétés hydrodynamiques des macromolécules en solution. La viscosité de la solution augmente avec la concentration en polymère.<sup>149</sup>

#### **II.4.2- Expérimentation :**

Dans la présente manipulation on déterminera l'indice limite de viscosité  $\eta$  des polymères étudiés dans un solvant pour lequel la relation de *Mark et Houk* est connue. A partir de ces résultats on déterminera la masse moléculaire moyenne viscosimétrique pour l'échantillon, la durée moyenne de la manipulation est de 25 mn pour cela nous avons étudié un viscosimètre capillaire type Ubbelohde.

#### **1-Préparation des solutions :**

---

<sup>149</sup> G.Champetier et L. Monnerie, " introduction à la chimie macromoléculaire", Masson, Paris, 1969

En choisi comme solution mère un échantillon de 0.01g/ml ou 0.02g/ml dans (DMSO), ou (éthanol), le choix de cette solution est important car la précision des résultats en dépend. A partir de cette solution on fait les dilutions souhaitées en utilisant des fioles jaugées de 50 ml. 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,

Les mesure sont effectuées dans l'ordre suivant : on introduit dans le tube environ 18.5ml de solvant pur et on laisse la solution environ 20mn pour que la solution atteint l'équilibre thermique en effectue 5 déterminations du temps d'écoulement. Après chaque essai le tube sera nettoyer et séché.

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire type « Ubbelohde » 'Iic ' de diamètre (1.50mm) à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ . La viscosité absolue est très sensible au changement de la température

## **II.5-Détermination du pKa de la résine p-HBAF**

Pour les résines acides faibles, comme la résinepHBAF la courbe de titrage étant située à des valeurs de pH plus élevées que pour une résine acide fort dans les mêmes conditions, ce qui rend le point équivalent moins net. L'addition d'un sel est alors nécessaire, d'autant plus que ces résines réagissent souvent très lentement

Le dosage des fonctions acides qui existent dans la résine se fait par la méthode de Gran<sup>150</sup>qui consiste a mettre 25ml de la résine PHBAF dans un erlen meyer contenant une solution de l'électrolyte  $\text{NaNO}_3$  0.01M ,pour assurée la déprotonation des groupement carboxylique de notre résine on laisse la solution sous agitation pendant 24h, en suite en dose avec une solution de  $\text{HNO}_3$  0.01N, les fonctions carboxylique sont protonés, et l'excès des protons libres est dosé avec une solution de  $\text{NaOH}$  0.01N.les mesures sont effectuées à une température  $25^\circ\text{C}$

---

<sup>150</sup> Gran G.,1952. Determination of the equivalence point in potentiometric. Part II.Analyst 77,661-671.

III- analyse bactériologique :

### **III.1-Études expérimentales de l'activité antibactérienne des résines :**

#### **III.1.1-Recherche et dénombrement des streptocoques fécaux**

Deux techniques peuvent être utilisées pour la recherche des streptocoques fécaux

- Technique de tubes multiples
- Technique sur membrane filtrante.

##### **A- technique des tubes multiples :**

###### **\* matériel :**

- flacon de 50 ml de milieu de Roth (bouillon à l'azote de sodium double concentration).
- 5 ml tubes de 10 ml de milieu de Roth double concentration.
- 5 ml tubes de 10 ml de milieu de Roth double concentration.

###### **\* Méthode:**

Le teste présomptif est effectué sur le milieu de Roth.

Le teste confirmatif sur le bouillon de litsky.

L'ensemencement du milieu de Roth se fait selon la méthode du nombre le plus probable. On ensemence :

- 1 flacon de 50 ml de milieu de Roth double concentration avec 50 ml d'eau.
- 5 tubes de 10 ml de milieu de Roth double concentration avec 10 ml d'eau.
- 5 tubes de 100 ml de milieu de Roth double concentration avec 1 ml d'eau.

Incubation à 37°C.

La lecture se fait après 48h, tous les tubes présentant un trouble sont retenues et confirmés.

La confirmation est réalisée sur milieu de litsky, quelques gouttes sont prélevées du milieu de Roth et ensemencée dans le milieu de litsky, puis incubées à 37°C.

La lecture se fait après 48h, les tubes présentant un trouble et où l'apparition d'une pastille violette au fond du tube traduisent la présence de streptocoques fécaux.

On note le nombre de tube positif dans chaque série et on se reporte au tableau NPP pour obtenir le nombre de streptocoques fécaux présents dans 100 ml d'eau.

##### **B- technique sur membrane filtrante :**



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 FTM<sup>151-152</sup>, 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 48 heures puis à dénombrer les colonies.

**\* Matériel :**

- Rampe de filtration
- Trompe à eau ou à vide assurant au moins 50KPA (0.5 Kg/cm<sup>2</sup>)
- un flacon aspirateur
- Boîte de pétri
- Membrane filtrant (pore 0.45 µm)
- Pincettes
- Alcool
- Bec benzène
- Gélose Slanetz + TTC (Chlorure de triphényl 20305- tétrazolium)

**\* Méthode<sup>153</sup> :**

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.

---

<sup>151</sup>Clark, H.F., Gelderaich, E.E., Jeter, H.L. et Kabler, P.W. the Membrane filter in sanitary Microbiology ;(1951).

<sup>152</sup> Goetz, A and Tsumeishi; N. application of molecular filter membrane to analysis water ;( 1958).

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

<sup>153</sup> Jean Rodier, « l'analyse de l'eau » 8<sup>ème</sup> édition©DUNOD.1996.

- 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

Après filtration les membranes sont disposées sur le milieu puis incubé à 37°C pendant 48h. Les colonies roses à marrons avec un diamètre de 0.5 à 2 mm seraient celles de streptocoques fécaux.

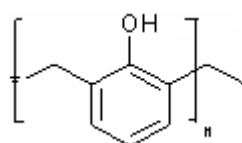
## IV- Caractérisation des résines

### IV.1- Résines phénoliques FP

#### IV.1.1- Novolaque

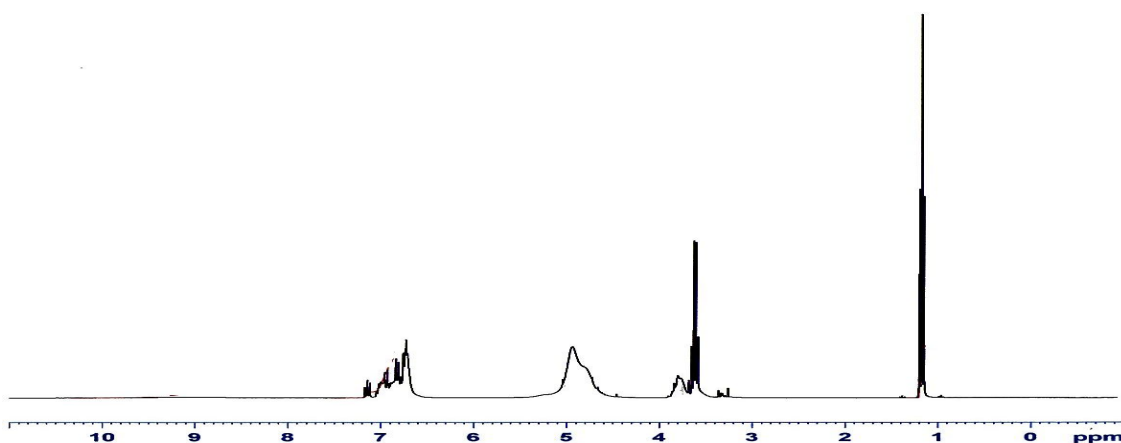
##### IV.1.1.1- Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du Novolaque montre l'existence d'un singulier vers ( $\delta = 5\text{ppm}$ ) qui correspond au proton hydroxyde et d'un multiplet vers ( $\delta = 3,3\text{-}3,9\text{ ppm}$ ) qui correspond au (o-o, o-p, p-p) du pont méthylène (Tableau A1, figure A<sub>1</sub>), dont l'unité structurale est comme suite



**Tableau A1** : l'attribution et le déplacement chimique des différents protons présent dans le Novolaque en solution de  $\text{CDCl}_3$ .

structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	3.3-3.9	Multiplication correspond au (ortho-ortho) ; (ortho -para) et (para - para) Du Pont méthylène
	5.0	Singulet ; Proton d'hydroxyde
	6,65-7,2	Multiplet correspond au Proton du cycle phénolique

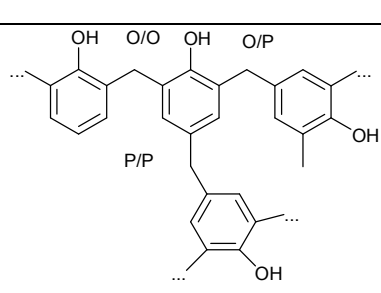


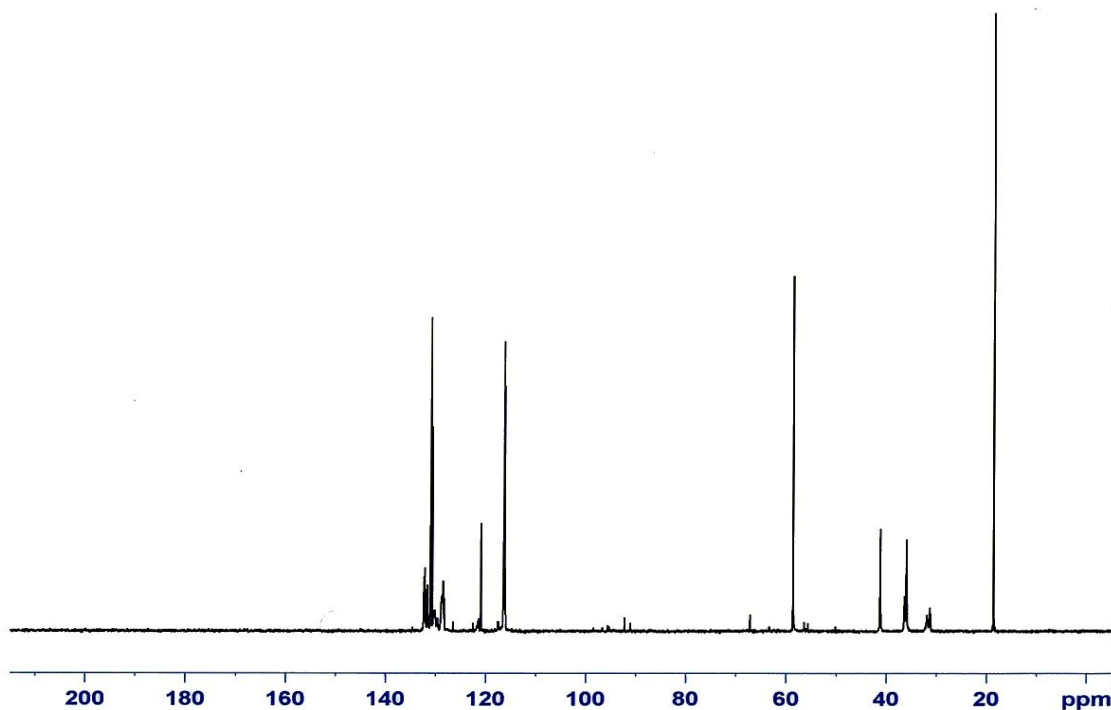
**Figure A<sub>1</sub>**: Spectre RMN  $\text{H}^1$  Novolaque

#### IV.1.1.2- Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Les résultats de l'RMN  $^{13}\text{C}$  du Novolaque montre sont établis conformément au tableau A2, et le spectre apparaisse dans la figure A<sub>2</sub>

**Tableau A2 :** déplacement chimique des différents carbones présent dans le Novolaque en solution dans  $\text{CDCl}_3$ .

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	30-40 118-120 130,1	Carbone du Pont méthylène Carbones non protonnés du cycle Aromatique lier au $\text{CH}_2$ ; carbones protonés du cycle



**Figures A<sub>2</sub> :** Spectre  $^{13}\text{C}$  du Novolaque

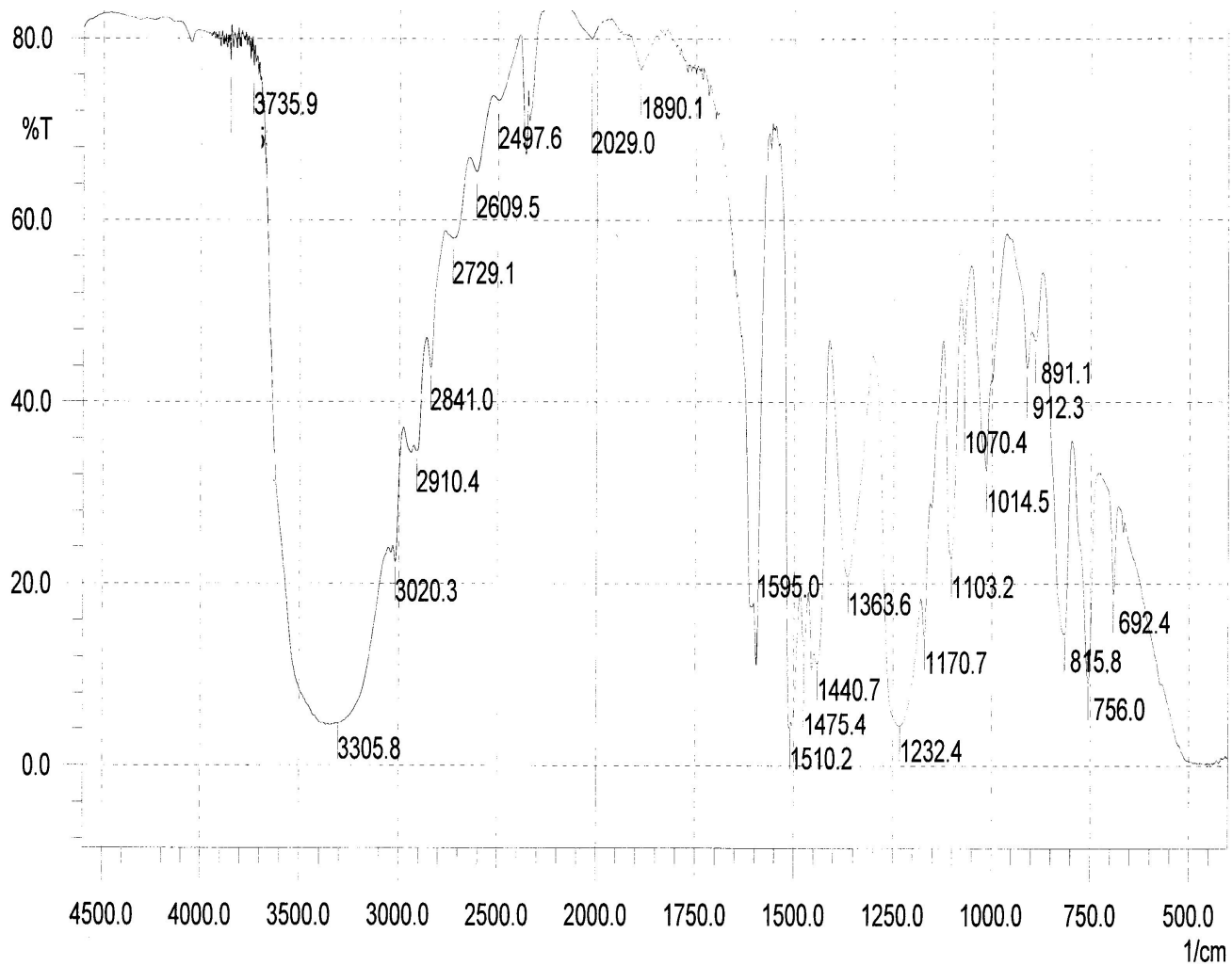
### IV.1.1.3-Spectroscopie IR du Novolaque :

Le spectre IR dans la figure montre des bandes d'absorptions caractéristiques du Novolaque

Et leurs attributions sont représentées dans le tableau A3

**Tableau A3** : différentes bandes d'absorption IR du Novolaque et leurs attributions

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
$\nu_{OH}$	3430-3305.8	Bande de OH libre
$\nu_{CH}$	3020.3	Aromatique
$\nu_{CH_2}$	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



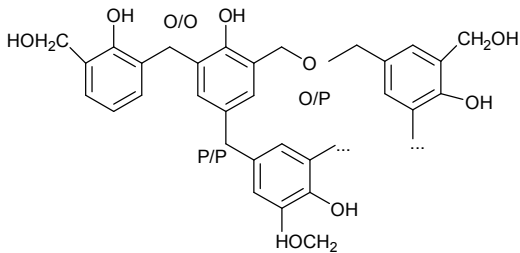
**FigureA<sub>3</sub>** : spectre IR du Novolaque

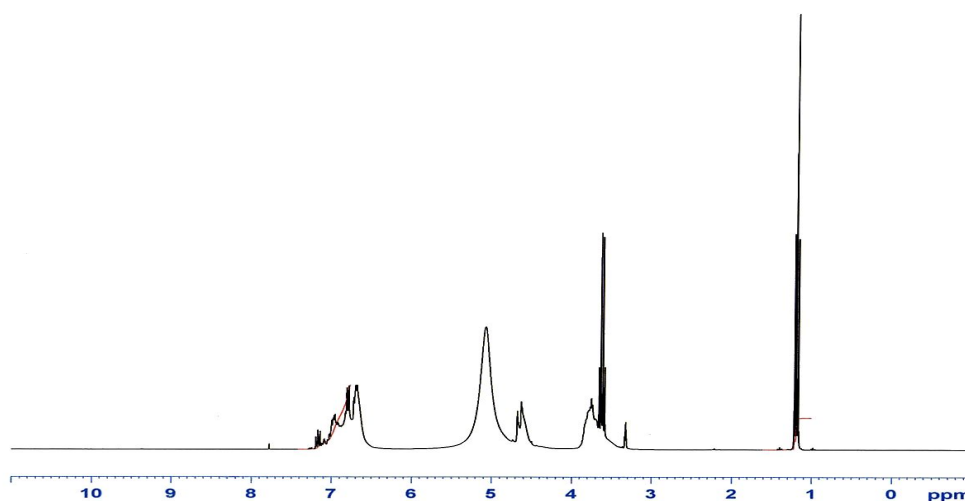
## IV.1.2 – Resol

### IV.1.2.1- Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du resol montre l'existence d'un singulier vers  $\sigma = 5,2$  qui correspond au proton hydroxyde et d'un multiplet vers  $\sigma = 3,4-3,9$  qui correspond au (o-o, o-p, p-p) du pont méthylène;

**Tableau B1** : l'attribution et le déplacement chimique des différents protons présent dans le resol en solution de MeOD.

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	3,4-3.9	Multiplet ; Combinaison entre (o-o) ; (o-p) et (p-p) du Pont méthylène
	4,7	Singulier ; le proton de méthylol
	5.1	Singulier ; correspond au proton d'hydroxyde
	6,6-7,3	Multiplet ; Proton du cycle phénolique

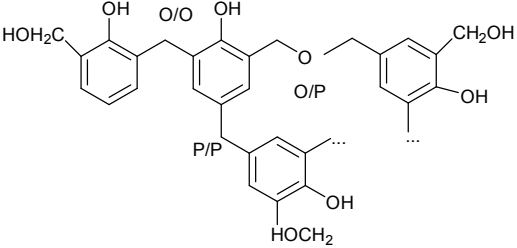


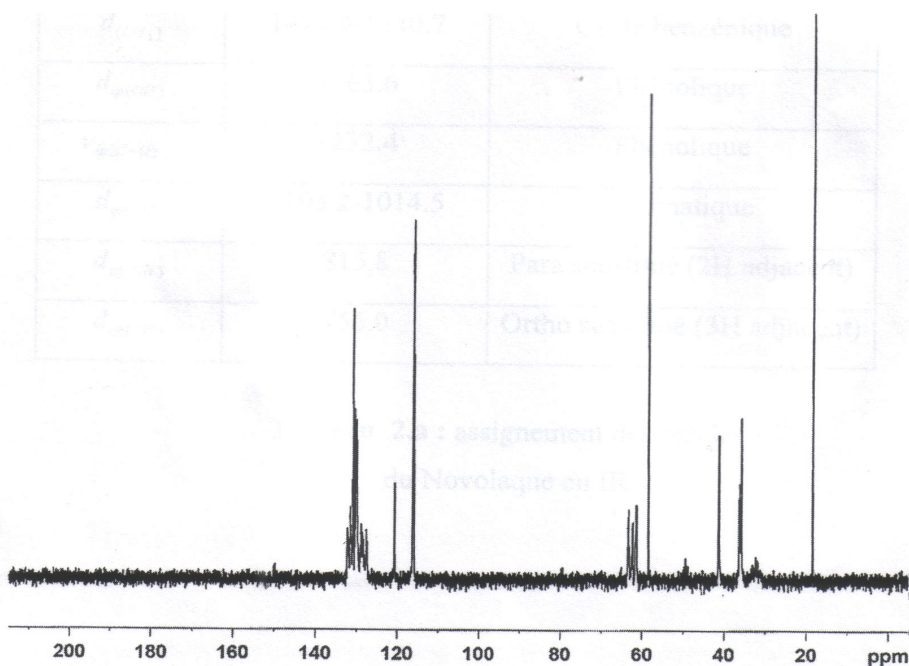
**Figure B<sub>1</sub>** : Spectre RMN  $\text{H}^1$  Resol

#### IV.1.2.2- Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Les résultats de l'RMN  $^{13}\text{C}$  du resol sont établis conformément au tableau B2, et le spectre apparaisse dans la figure B2

**Tableau B2 :** déplacement chimique des différents carbones présent dans le resol en solution dans  $\text{CDCl}_3$  .

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	35-40	Carbone du pont Méthylène
	65	Carbone du pont méthoxy
	118	Carbones non protonnés du cycle
	120-135	Aromatique lier à $\text{CH}_2$ et ceux protonés



**Figure B2 :** Spectre  $^{13}\text{C}$  du Résol

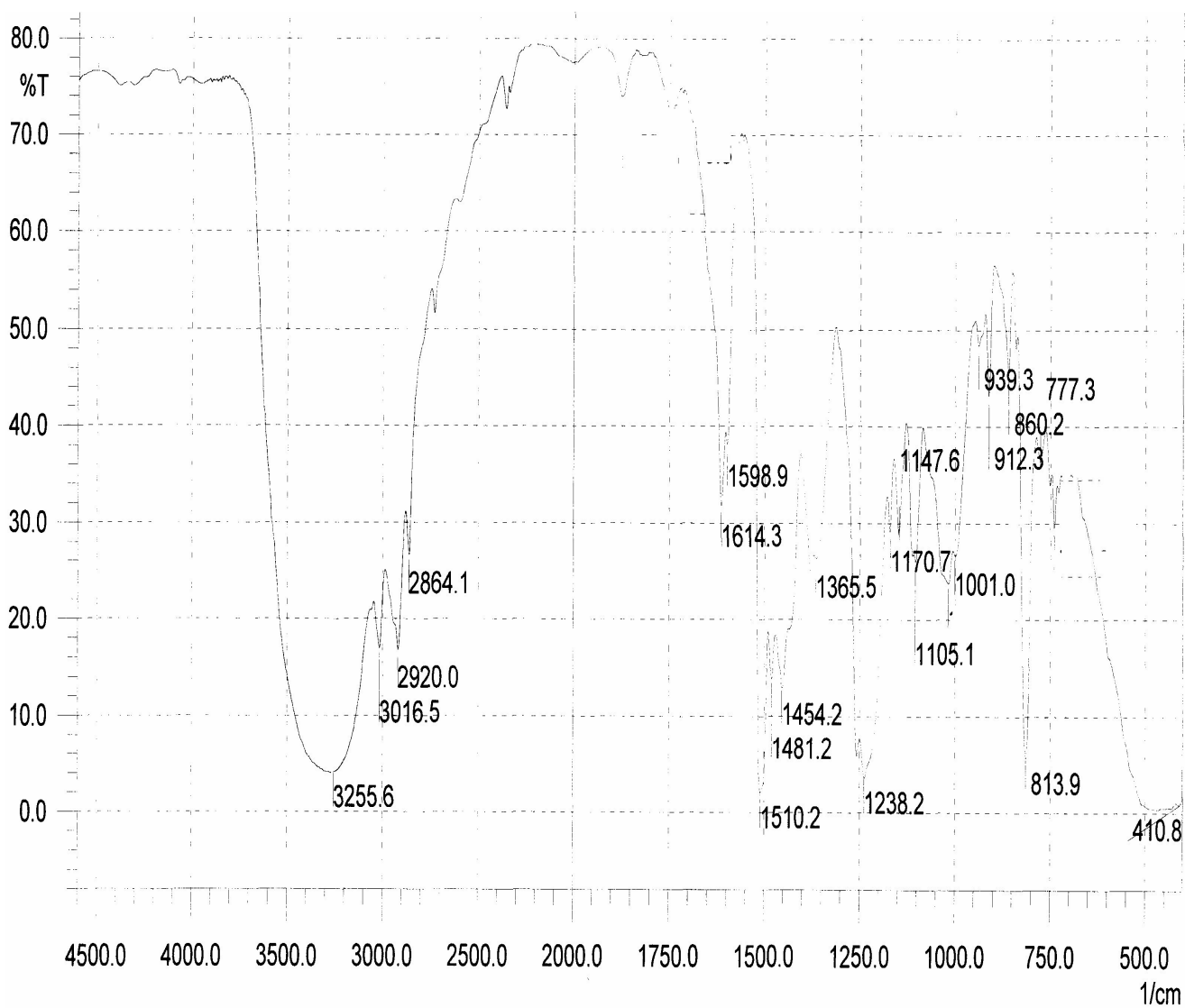


### IV.1.2.3-Spectroscopie IR du Resol :

Le spectre IR dans la figure montre des bandes d'absorptions caractéristiques du Resol et leurs attributions sont représentées dans le tableau B3

**Tableau B3** : Différentes bandes d'absorption IR du Resol et leurs attributions

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
$\nu_{OH}$	3465-3255.6	Bande de OH libre
$\nu_{CH}$	3008,7	Aromatique
$\nu_{CH_2}$	2920	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



**Figure B<sub>3</sub>:** spectre IR du Resol

## IV.2- Spectroscopie RMN des résines phénoliques substituées

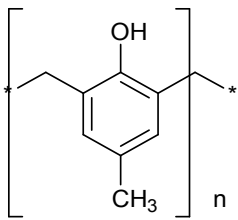
### IV.2.1- p-crésol formol :

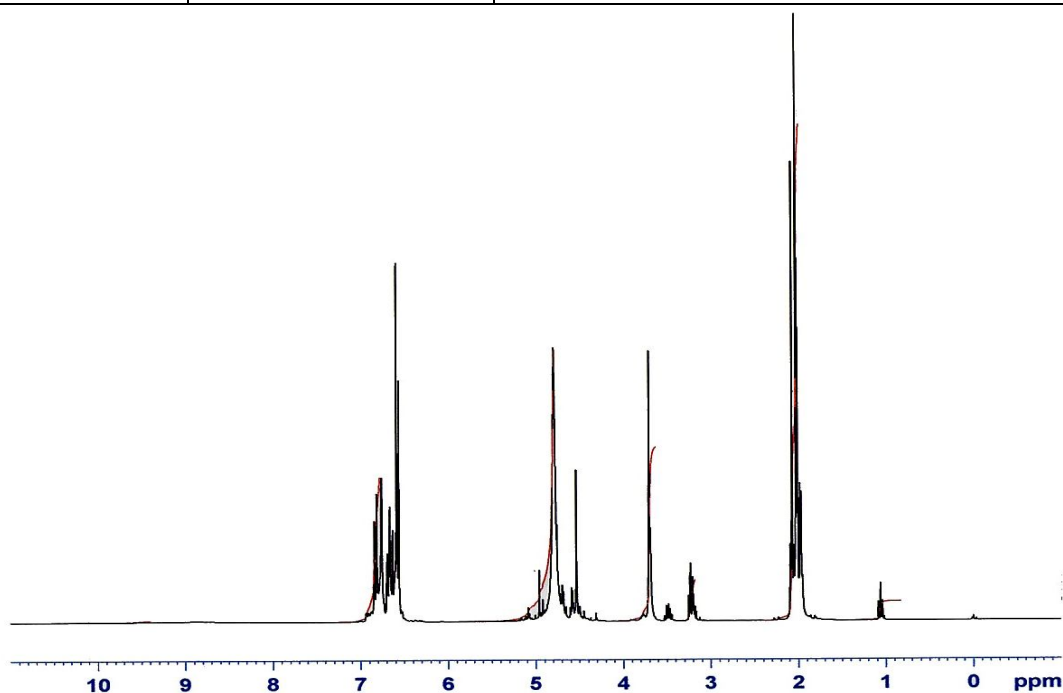
#### IV.2.1.1- Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du p-crésol formol montre l'existence d'un singulier vers  $\sigma = 2,2$  ppm qui correspond Para ( $-\text{CH}_3$ ) et un singulier vers  $\sigma = 4,8$  ppm qui correspond au groupement hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) et un multiplet vers  $\sigma = 6,6-7,1$  due au Cycle phénolique

(Voir tableau a1 et le figure a<sub>1</sub>)

**Tableau a1** : déplacement chimique des différents protons présent dans le p- Crésol formol en solution dans MÉOD.

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	2,2	Singulier ; Para : $-\text{CH}_3$
	3,8	Singulier ;Ortho- $\text{CH}_2$ -Ortho(Pont methyl)
	4,8	Singulier ; groupement hydroxyle ( $-\text{OH}$ )
	6,6-7,1	Cycle phénolique

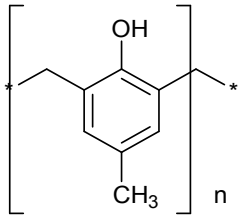


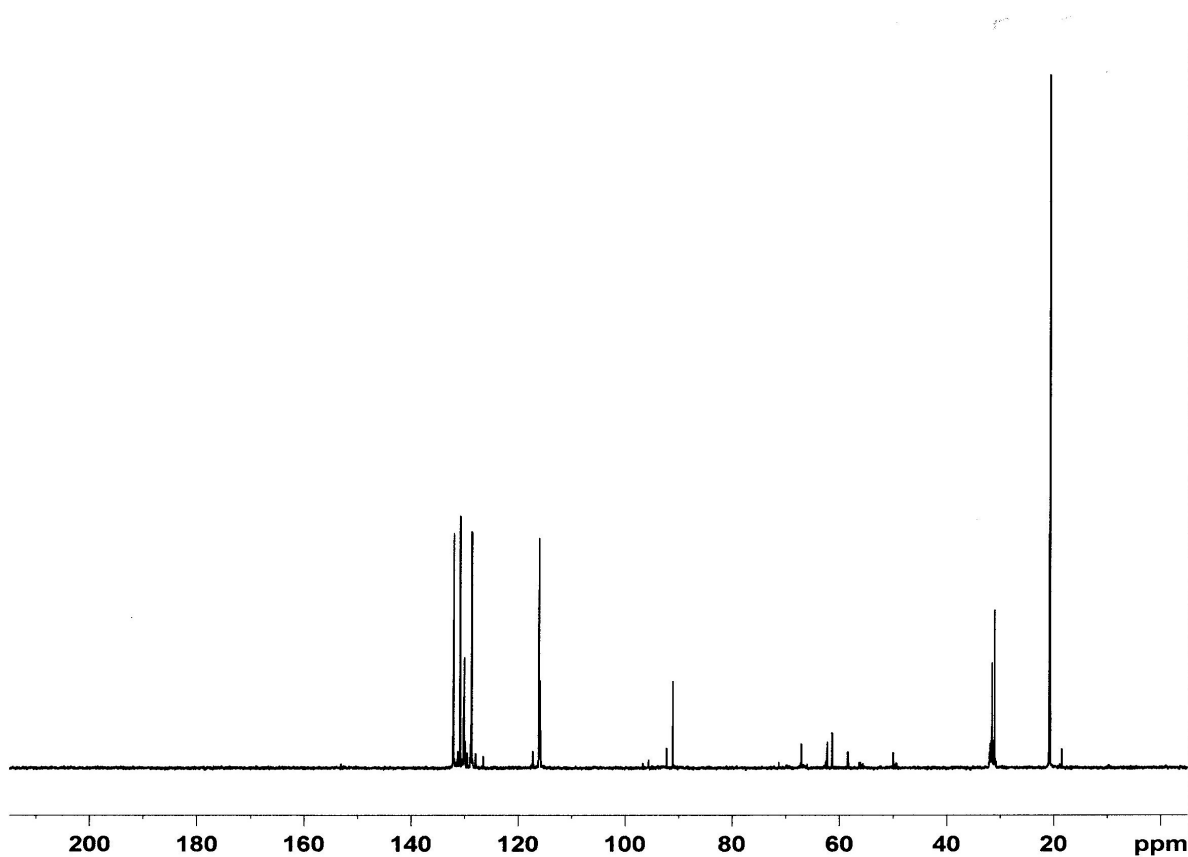
**Figures a<sub>1</sub>** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du p- crésol Formol

#### IV.2.1.2- Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Les résultats de l'RMN  $^{13}\text{C}$  du p-CF sont établis conformément au tableau a2, et le spectre apparaisse dans la figure a2

**Tableau a2** : déplacement chimique des différents carbones présent dans le p-CF en solution dans  $\text{CDCl}_3$ .

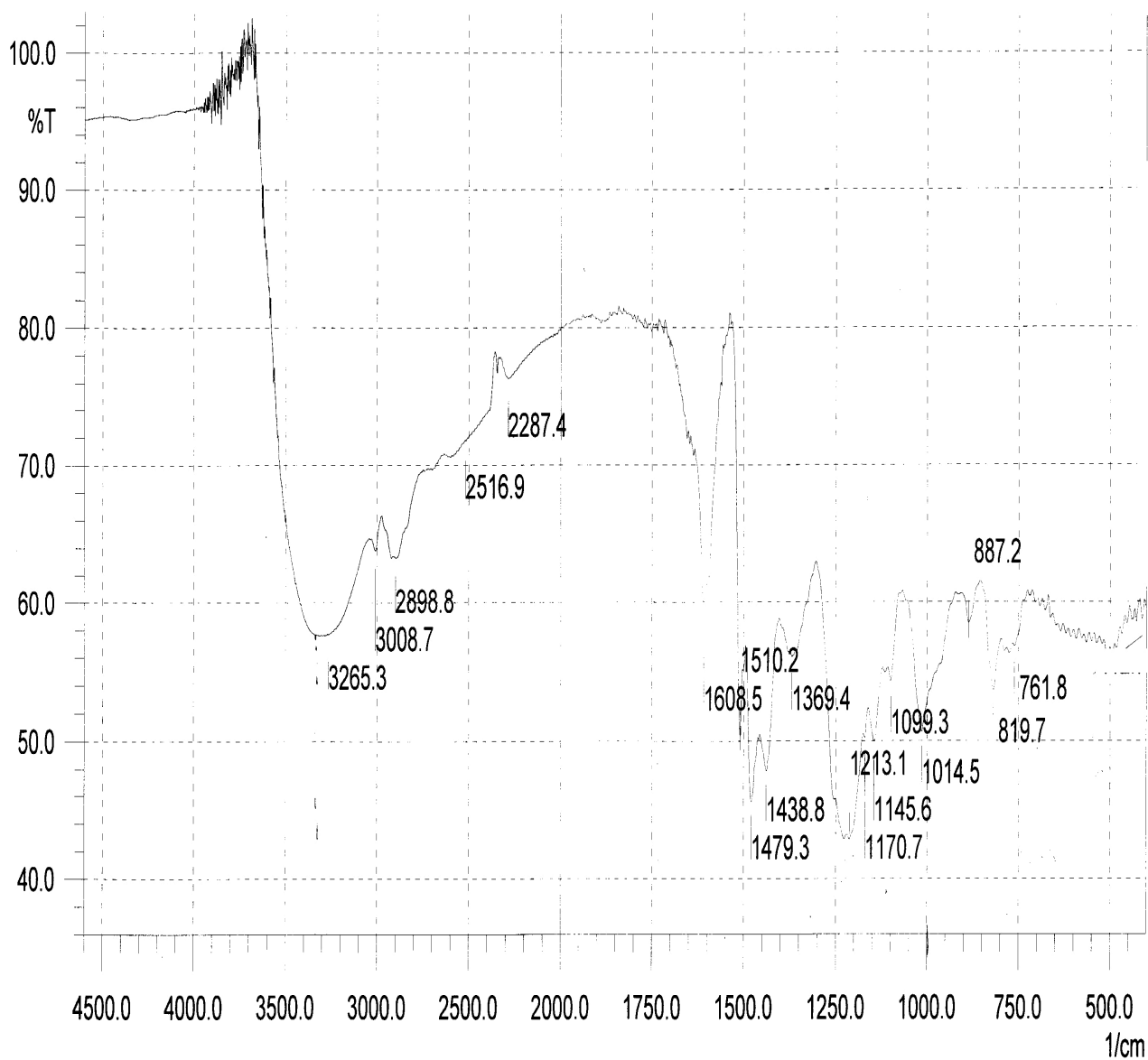
Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	30	Carbone du pont : $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$
	21,5	para ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )
	60	Des impuretés
	120-135	Carbones du cycle aromatiques



Le spectre IR dans la figure a<sub>3</sub> montre des bandes d'absorptions caractéristiques du p-CF. Et leurs attributions sont représentées dans le tableau a3

**Tableau a3** : Différentes bandes d'absorption IR du p-CF et leurs attributions

Déplacement	Bande d'absorption	Nature
$\nu_{OH}$	3265.3	Bande de OH libre
$\nu_{CH}$	3008.7	Aromatique
$\nu_{CH_2}$	2920	Aliphatique
$\nu_{CH_3}$	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



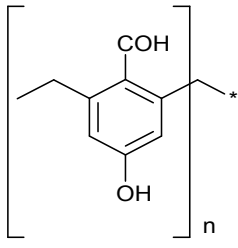
**Figure a<sub>3</sub> :** spectre IR du p-CF

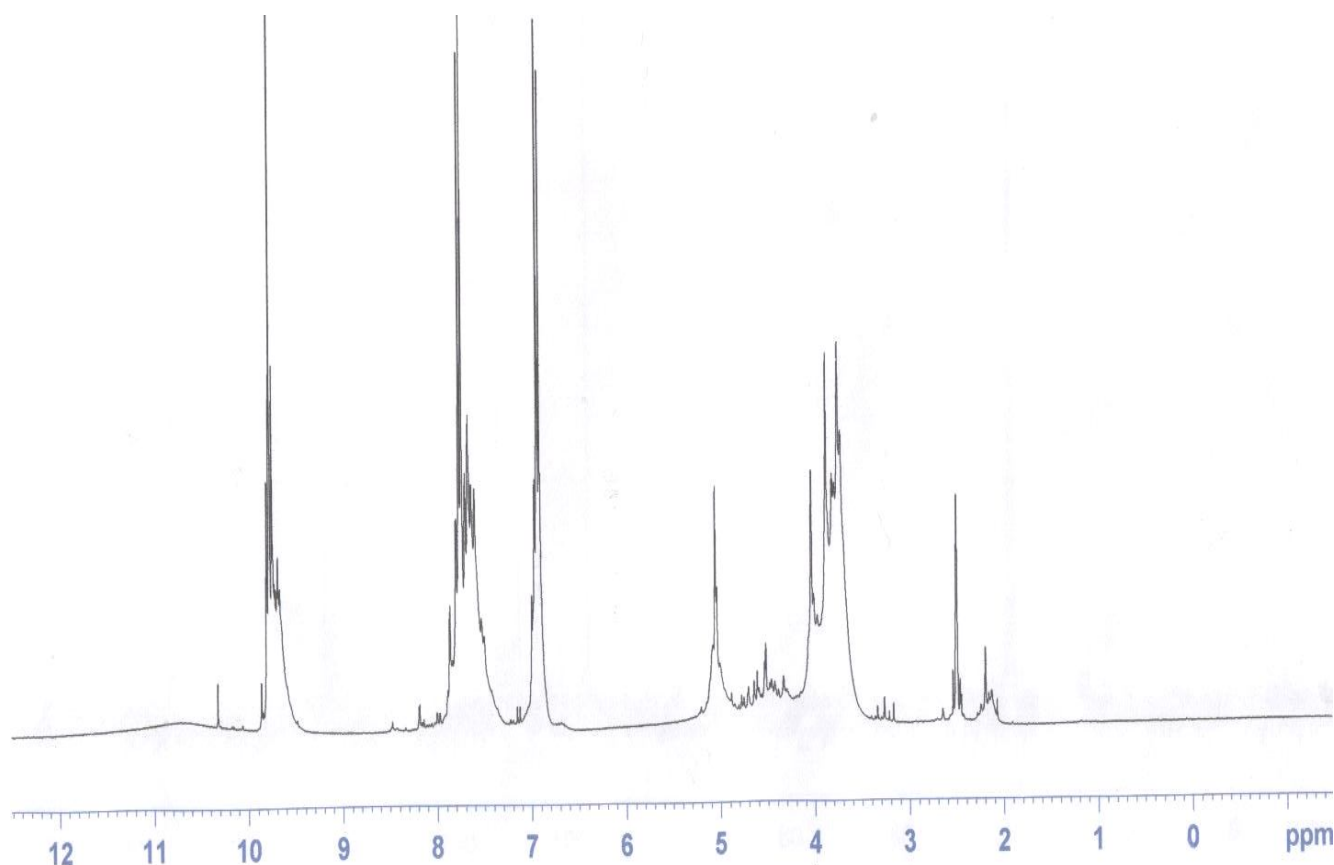
**IV.2.2 - p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde :**

#### IV.2.2.1- Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde montre l'existence d'un singulier vers  $\sigma = 5\text{ppm}$  qui correspond au proton hydroxyde et l'existence du pont méthylène vers  $\sigma = 3,5-4,1\text{ppm}$  (tableau B1)

**Tableau b1 :** l'attribution et le déplacement chimique des différents protons présent dans le p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde en solution dans DMSO.

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	6.6- 7.9	Multiplet ; Proton de cycle aromatique
	5	Singulier ; Proton d'hydroxyde
	3.5- 4.1	Pont méthylène
	9.5- 9.9	Proton de l'aldéhyde

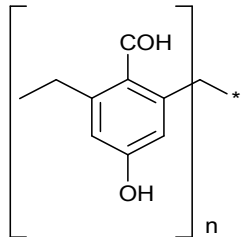


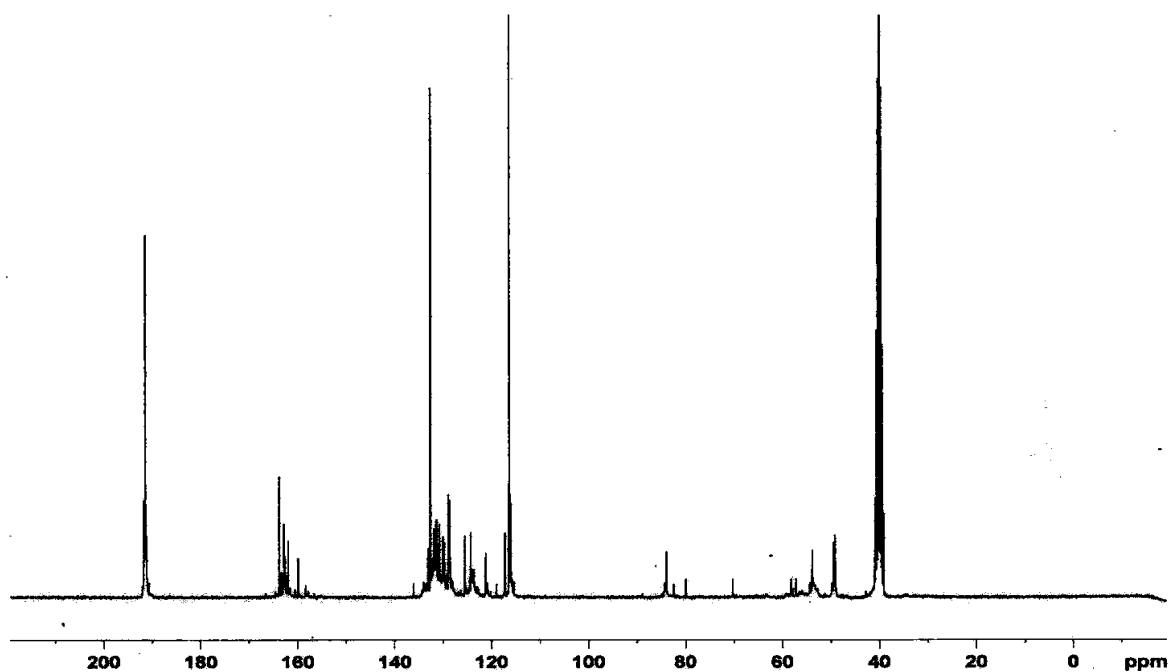
**Figures b<sub>1</sub> :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde

#### IV.2.2.2- Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Les résultats de l'RMN  $^{13}\text{C}$  du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde sont établis conformément au tableau b2, et le spectre apparaisse dans la figure b2

**Tableau b2 :** déplacement chimique des différents carbones présent dans le p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde en solution dans DMSO.

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	49	Carbone du pont méthylène
	115	Carbone ortho substitué
	128	Carbone lié à l'aldéhyde
	131-133	Carbone méta substitué
	163	Carbone lié au -OH
	191	Carbone lié à l'aldéhyde



Figures b2 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du p-hydroxybenzaldehyde

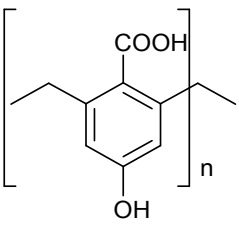
#### IV.2.3 - p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde :

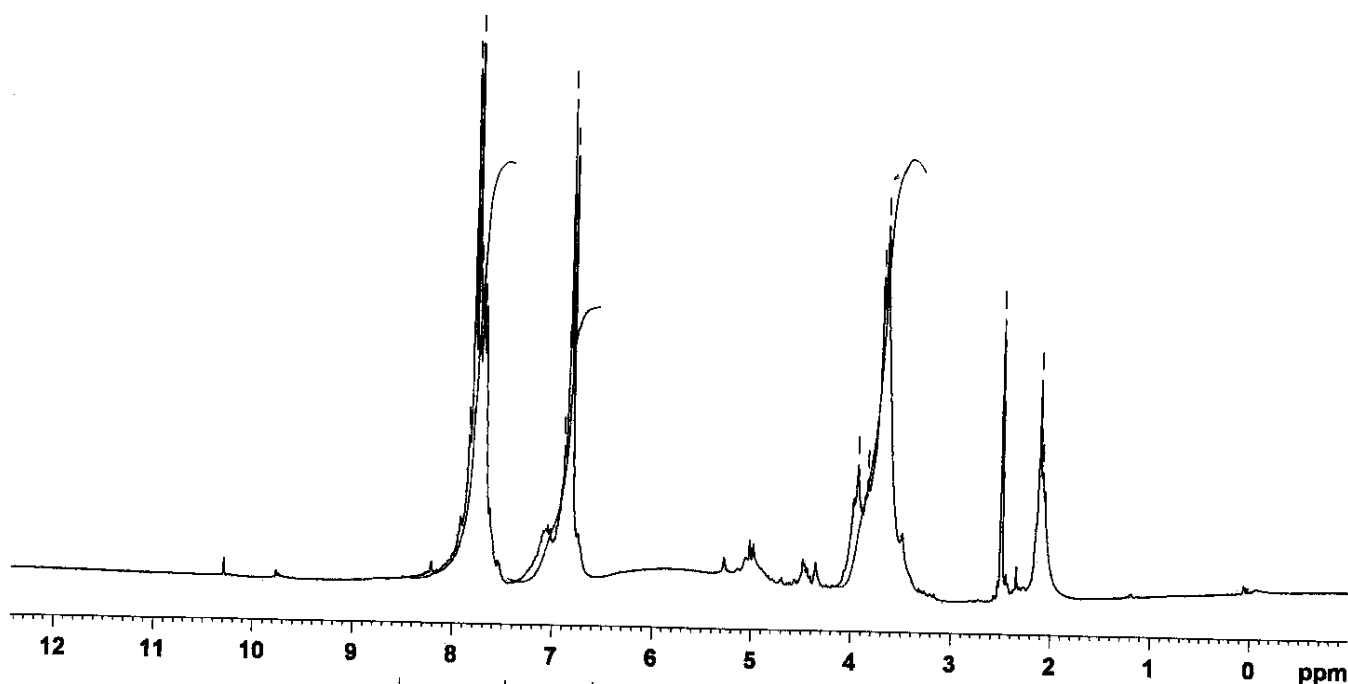


### IV.2.3.1- Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde montre l'existence d'un singulier du proton hydroxyde vers  $\sigma = 3,7\text{ppm}$ , et pont méthylène vers  $\sigma = 3,4\text{ppm}$  (tableau c1)

**Tableau c1 :** l'attribution et le déplacement chimique des différents protons présent dans le p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde en solution dans DMSO.

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	3.4	Proton du pont méthylène
	3.7	Proton d'hydroxyde
	6.5- 7.7	Proton du cycle aromatique



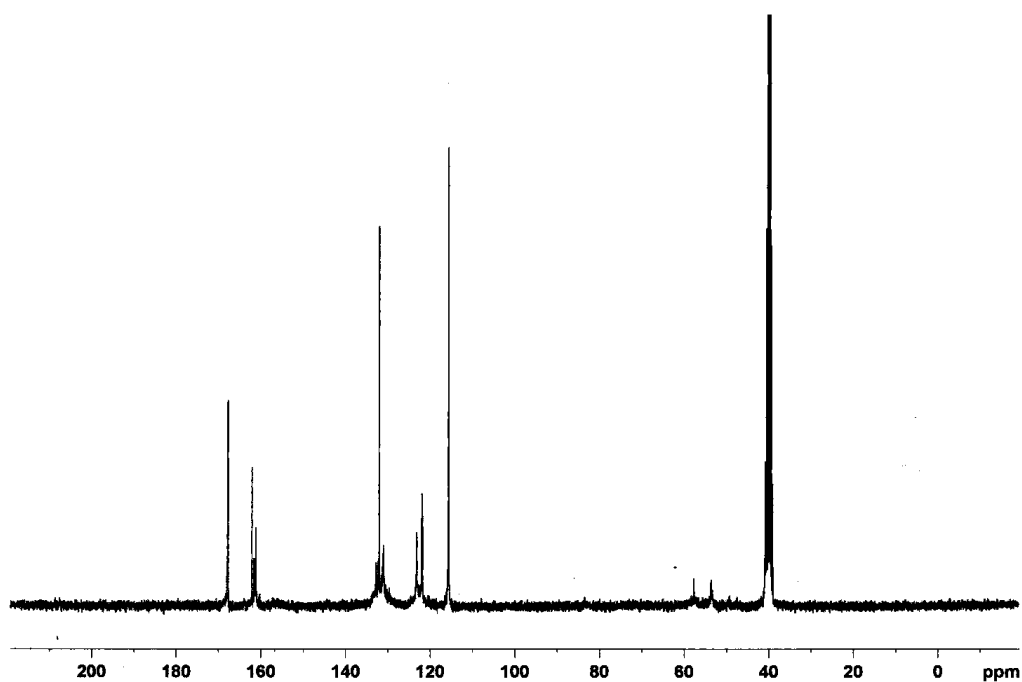
**Figures c<sub>1</sub> :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du P-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde

### IV2.3.2- Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ :

Les résultats de l'RMN  $^{13}\text{C}$  du P-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde sont établis conformément au tableau c2, et le spectre apparaisse dans la figure c2

**Tableau c2 :** déplacement chimique des différents carbones présent dans le du P-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde en solution dans DMSO.

Structure	$\delta$ (ppm) intensité	Attribution
	53	Carbone du pont méthylène
	115.5	Carbone ortho substitué
	121- 123	Carbone para substitué ( <u>C</u> -COOH)
	130-132	Carbone meta substitué
	161- 162	Carbone lier au hydroxyde ( <u>C</u> -OH)
	168	Carbone de l'acide (- <u>C</u> OOH)



**Figures c2 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du p-hydroxybenzoic acide formaldéhyde

**Discussion :**

La caractérisation des résines phénoliques et ses dérivés par la spectroscopie (RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C) montre par comparaison que tous les spectres signalent presque dans la même région un multiplet ( Novolaque ( $\delta = 6,7- 7,2$  ppm), Resol ( $\delta = 6,5- 7,3$  ppm), p-Cresol- formaldéhyde ( $\delta = 6,6- 7,1$  ppm), p-hydroxybenzaldehyde-formaldéhyde ( $\delta = 6,6- 7,9$  ppm), p-hydroxybenzoïque acide – formaldéhyde ( $\delta = 6,7- 8$  ppm) ) qui correspond au proton du cycle aromatique. Dans la région de ( $\delta = 4- 5$  ppm) on a l'apparition d'un singulier qui correspond au proton d'hydroxyle.

La principale différence entre les spectres de Resol, Novolaque et les autres résines est l'existence de plusieurs types de liaisons (ortho-ortho, ortho-para, para-para) en plus le Resol contient le méthylol (singulier ( $\delta = 4,7$ ppm) et un pont méthylène par contre on a le ortho-ortho pont méthylène pour les autres résines.

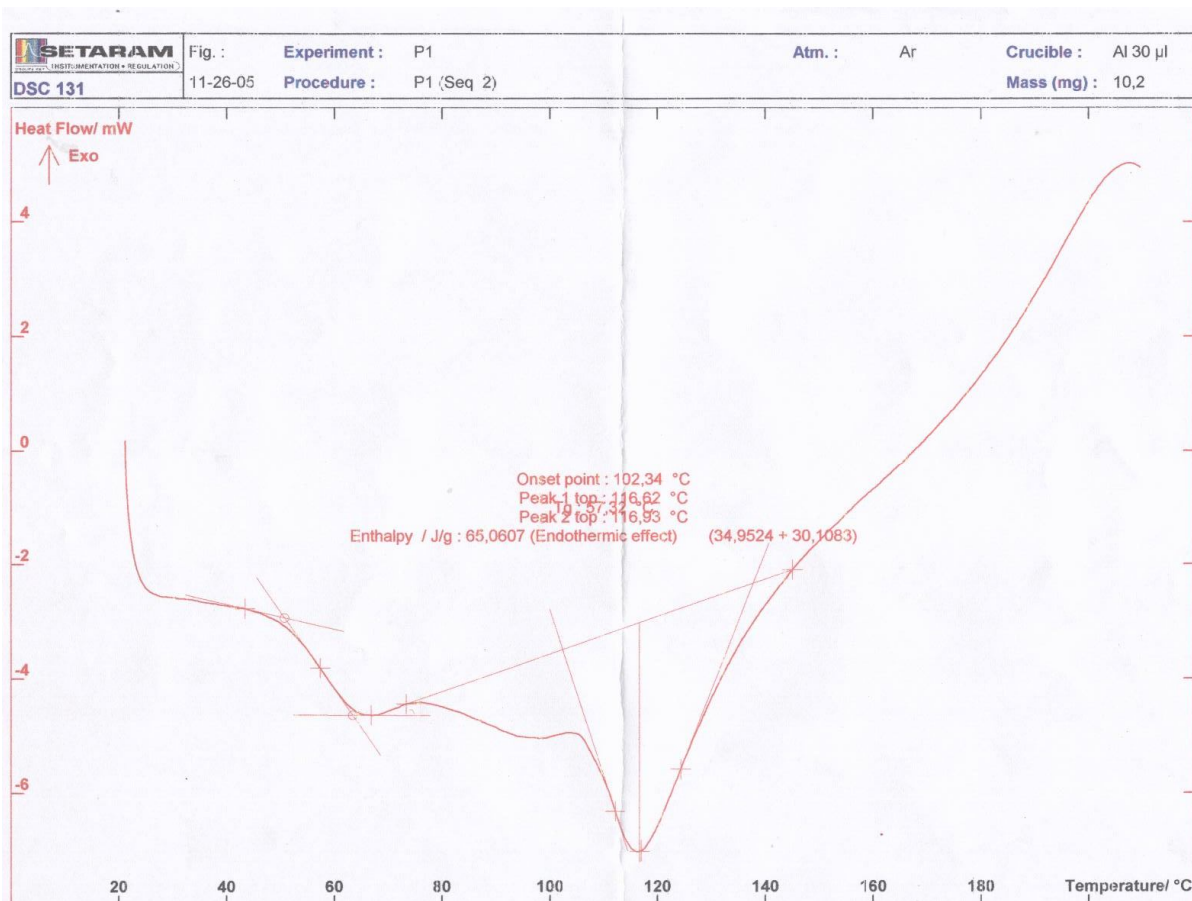
On a aussi l'existence d'un singulier dans le spectre du p-Cresol- formaldéhyde et p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde qui correspondent respectivement au  $-CH_3$  (para) et l'aldéhyde.

On peut donc dire que l'analyse spectroscopique confirme la structure moléculaire des résines synthétisées.

#### **IV.2.3.3-Par la DSC :**

- **-p-hydroxybenzoic acide formaldéhyde**

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet de caractériser l'état physique de notre résine en mesurant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui se trouve sur un grand domaine de température qu'on détermine par extrapolation des parties linéaires avant et après  $T_g$  et la température de fusion ( $T_f$ ) de notre résine.



**Figure A** : Thermogramme DSC de la résine p-hydroxybenzoic acide formaldéhyde

### Interprétation

Après extrapolation des parties linéaires dans deux régions du thermogramme qui présente un pic endothermique on a constaté que le 1<sup>er</sup> point correspond à la température de transition vitreuse  $T_g=57,32^{\circ}\text{C}$  et le second correspond à la température de fusion  $T_f=116,62^{\circ}\text{C}$ .

### IV.3-Viscosité des résines :

On détermine ( $\eta_0$ ) du solvant premièrement par 05 essais on aura  $\eta_0$ , en suite on calcul la viscosité spécifique ( $\eta-\eta_0/\eta_0$ ) pour diverses concentrations de polymère et le tracé de la courbe de ( $\eta-\eta_0/\eta_0*c$ ) donne par extrapolation à  $C = 0$  la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ . (Voir p 64)

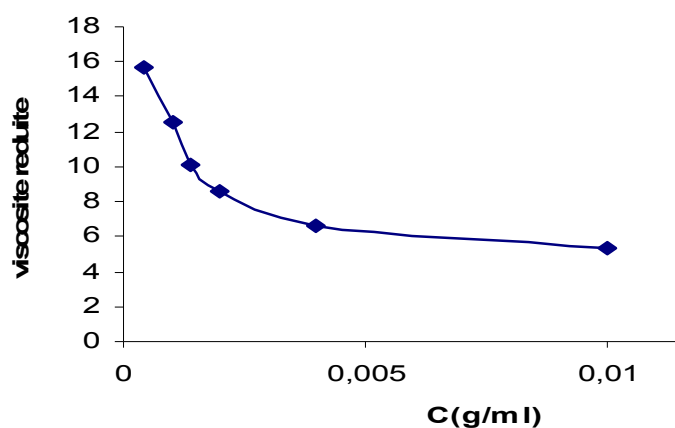
• **Viscosités des résines phénoliques :**

**1-Viscosité du Novolaque**

On détermine la viscosité spécifique du solvant utilisée (éthanol) on aura  $\eta_0$  (6,38), on a pris comme solution mère un échantillon de polymère de 0.01g/ml et à partir de cette solution on fait les dilutions souhaitées ensuite on calcul la viscosité spécifique ( $\eta-\eta_0/\eta_0$ ) pour diverses concentrations en suite on calcule la viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ).

**Tableau 01:** Viscosité réduite du polymère en fonction de Cp( concentration en polymère ).

$C_{\text{polymère}}$ (g/ml)	0.01	0.004	0.002	0.0014	0.001	0.0004
$\eta_{\text{spécifique}}$	0.0532	0.0266	0.0172	0.0141	0.0125	0.0141
$\eta_{\text{red}}$	5.3291	6.6614	8.6206	10.0761	12.5391	15.6739



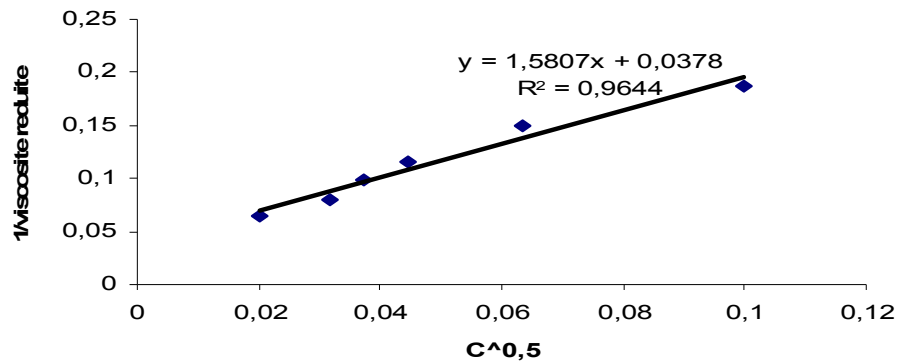
**Figure 01 :** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

D'après FUOSS et STRAUSS on trace  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$  suivant

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

Le tableau suivant représente l'inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction de la racine carré de sa concentration.

$C^{1/2}$	0.1	0.0632	0.0447	0.0374	0.0316	0.02
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.18764706	0.1501	0.116	0.0992	0.0797	0.0638



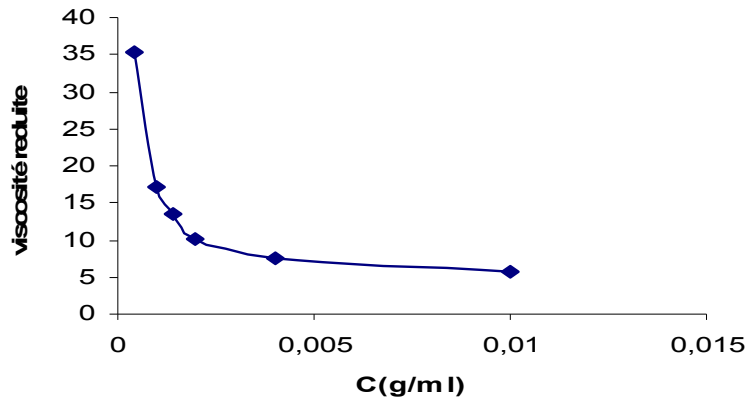
**Figure 1 :** Variation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$

D'après la figure on peut tirer par extrapolation à concentration nulle la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine Novolaque  $\eta_{intr} = 26.45$  ml/g.

## 2- Viscosité du Resol :

**Tableau 02 :** Viscosité réduite du polymère en fonction de Cp (concentration en polymère).

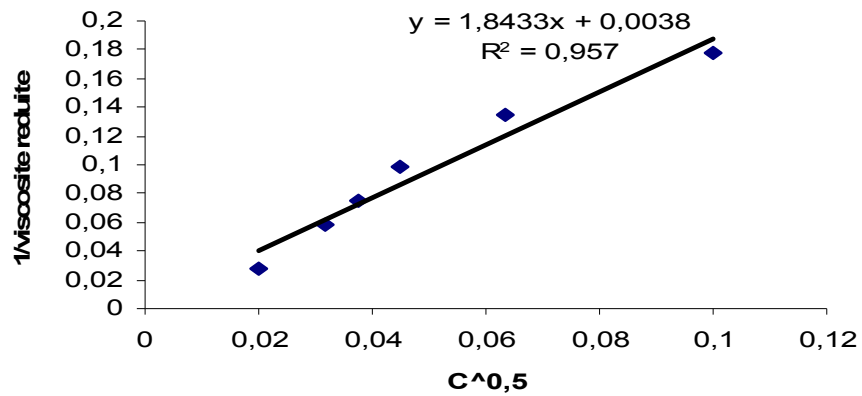
$C_{polymère}$ (g/ml)	0.01	0.004	0.002	0.0014	0.001	0.0004
$\eta_{spécifique}$	0.0564	0.0297	0.0203	0.0188	0.0172	0.0141
$\eta_{red}$	5.6426	7.4451	10.1880	13.4348	17.2413	35.2664



**Figure 02 :** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

Le tableau suivant représente l'inverse de la viscosité réduite du polymère

$C^{1/2}$	0.1	0.0632	0.0447	0.0374	0.0316	0.02
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.1772	0.1343	0.0981	0.0744	0.058	0.0283



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

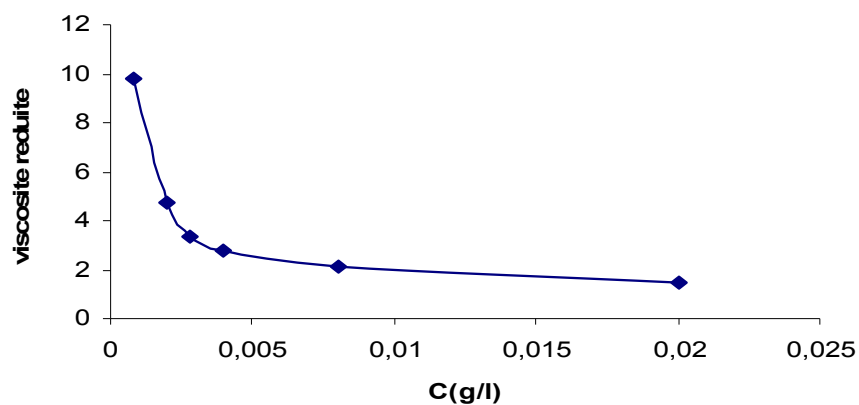
Par extrapolation à concentration nulle on tire la valeur de la viscosité intrinsèque du resol  $\eta_{intr} = 263.15 \text{ ml/g}$ .

### 3- Viscosité du p-Cresol:

On a déterminé la viscosité spécifique de l'éthanol  $\eta_0$  (6,38), et on choisi comme solution mère un échantillon de 0.02g/l.

**Tableau 03 :** Viscosité réduite du polymère en fonction de Cp( concentration en polymère ).

$C_{\text{polymère}}$ (g/ml)	0.02	0.008	0.004	0.0028	0.002	0.0008
$\eta_{\text{spécifique}}$	0.0297	0.0172	0.0109	0.0094	0.0094	0.0078
$\eta_{\text{red}}$	1.4890	2.1551	2.7429	3.3571	4.7021	9.7962

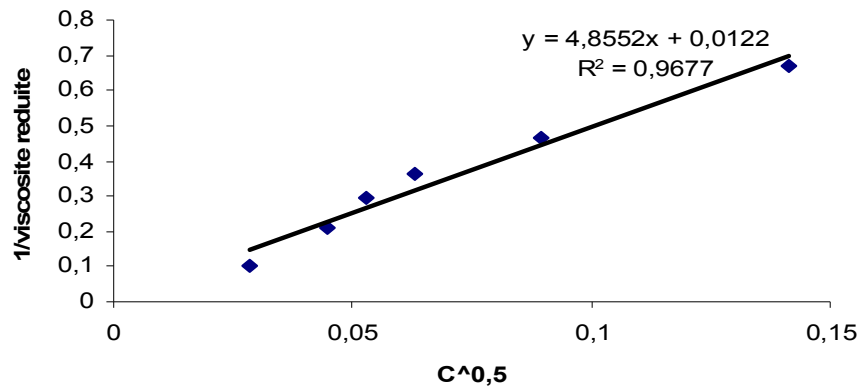


**Figure 03:** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

Le tableau eprésente l'inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction de la racine carré de sa concentration.

$C^{1/2}$	0.014142136	0.08944272	0.06324555	0.05291503	0.04472136	0.0282842
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.067157895	0.464	0.36457143	0.29773333	0.21266667	0.10208





**Figure 3 : Variation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$**

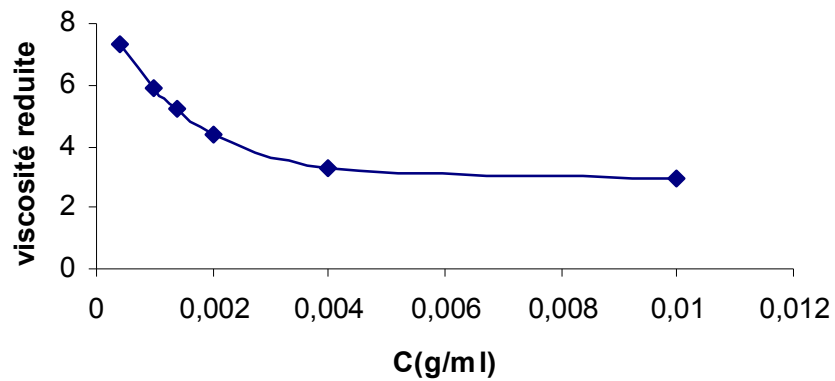
Par extrapolation à concentration nulle on tire la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine p-cresol  $\eta_{intr} = 81.96$  ml/g.

#### 4- Viscosité du p- Hydroxybenzaldehyde formaldéhyde :

Utilisation la même procédure de détermination de la viscosité tout en modifiant la viscosité spécifique du solvant utilisée (DMSO) on aura  $\eta_0$  (6.81), et on choisi comme solution mère un échantillon de polymère de 0.01g/ml, et à partir de cette solution on fait les dilutions souhaitées ensuite on calcul la viscosité spécifique  $(\eta - \eta_0 / \eta_0)$  pour diverses concentrations et en calcule la viscosité réduite :  $(\eta_{sp}/c)$ .

**Tableau 04 :** Viscosité réduite du polymère en fonction de  $C_p$  (concentration en polymère).

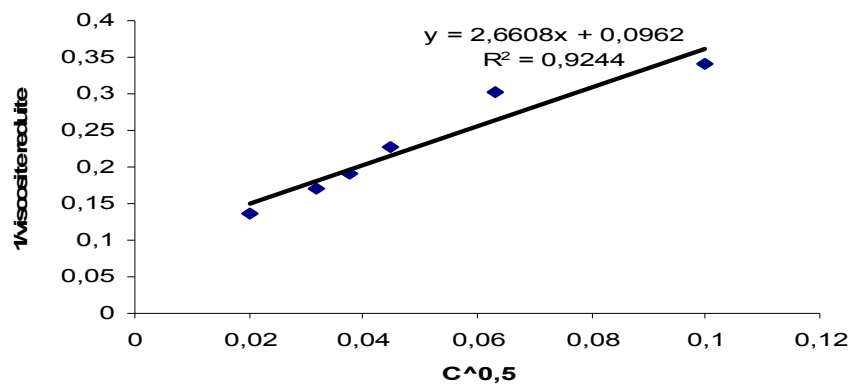
$C_{polymère}$ (g/ml)	0.01	0.004	0.002	0.0014	0.001	0.0004
$\eta_{spécifique}$	0.0293	0.0132	0.0088	0.0073	0.0058	0.0029
$\eta_{red}$	2.9368	3.3039	4.4052	5.244	5.8737	7.3421



**Figure 04:** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

Le tableau suivant représente l'inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction de la racine carré de sa concentration.

$C^{1/2}$	0.1	0.0632	0.0447	0.0374	0.0316	0.02
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.0340	0.3026	0.227	0.1906	0.1702	0.1362



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

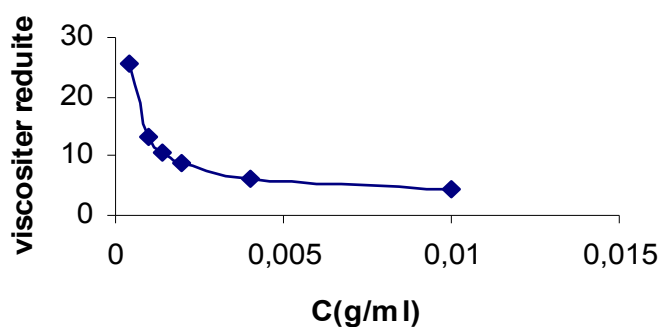
Par extrapolation à concentration nulle la valeur de la viscosité intrinsèque de la résine p- hydroxybenzaldehyde est  $\eta_{intr}=10.39$  ml/g.

### 5- Viscosité du p- Hydroxybenzoïque acide formaldéhyde :

La viscosité spécifique du solvant utilisée (DMSO) est 6.81.

**Tableau 05 :** Viscosité réduite du polymère en fonction de Cp (concentration en polymère).

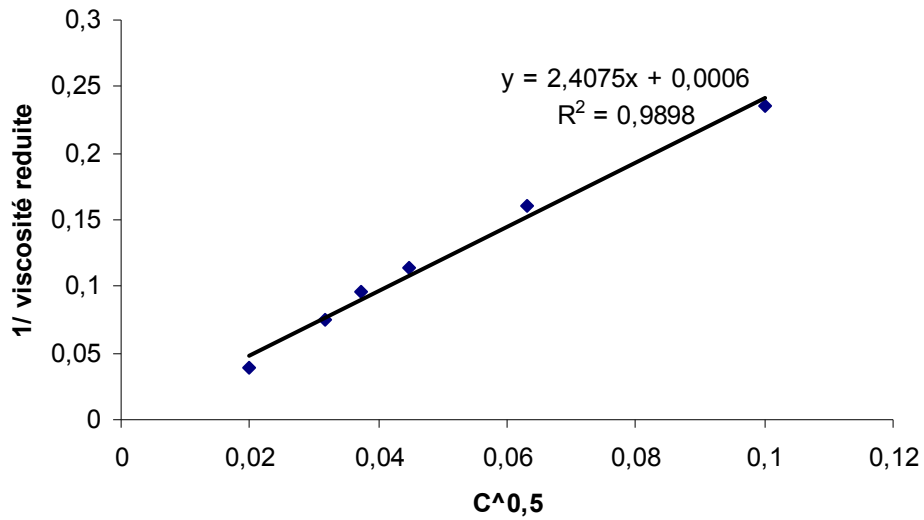
$C_{\text{polymère}}$ (g/ml)	0.01	0.004	0.002	0.0014	0.001	0.0004
$\eta_{\text{spécifique}}$	0.0425	0.0249	0.0176	0.0146	0.0132	0.0102
$\eta_{\text{red}}$	4.2584	6.2408	8.8105	10.4887	13.2158	25.6975



**Figure 05 :** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère

Le tableau représente l'inverse de la viscosité réduite du polymère en fonction de la racine carré de sa concentration.

$C^{1/2}$	0.1	0.06324555	0.04472136	0.03741657	0.03162278	0.02
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$	0.23482759	0.16023529	0.1135	0.09534	0.07566667	0.03891429

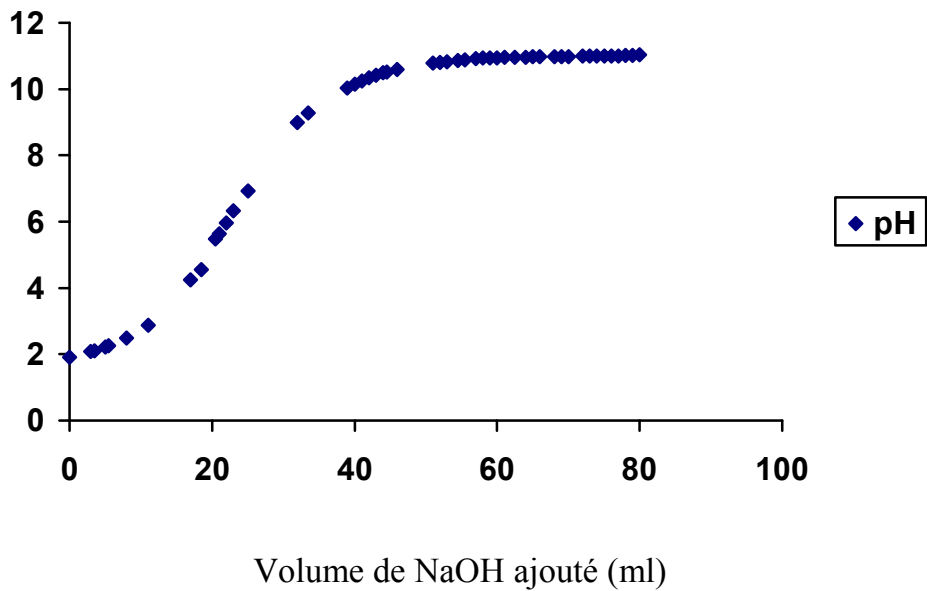


**Figure 5 :** Variation de  $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$  en fonction de  $C^{1/2}$

D'après la figure la viscosité intrinsèque de la résine p-hydroxybenzoïque acide

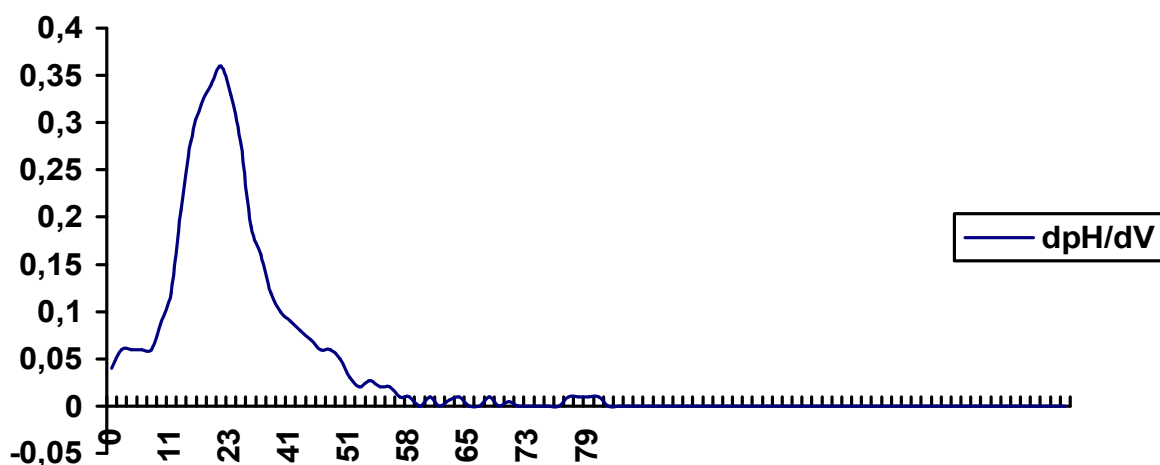
$$\eta_{intr} = 1666.66 \text{ ml/g.}$$

#### IV.4- Détermination du pKa de la résine p-HBAF



**Figure 06:** courbe de titrage acido-basique de la résine PHBAF

Pour déterminer la valeur de pKa de la solution on trace la courbe dpH/dV en fonction du volume de NaOH ajouté.



**Figure 07 :** Variation de dpH/dV en fonction du volume de NaOH ajouté

#### **Interprétation :**

Le sommet de la courbe de titrage représente le point d'équivalence et le pKa correspond au volume de demi-équivalence égale 2.87

### **V- l'étude de l'activité antibactérienne des résines synthétisées**

On compte le nombre de colonie et le pourcentage de réduction des cellules bactérienne ce dernier est calculé selon la formule suivante <sup>154</sup>:

$$\% \text{ réduction} = \frac{(\text{Nb}-\text{Nt})}{\text{Nb}} \times 100$$

Où

**Nb** : nombre de cellules bactériennes avant l'utilisation du polymère.

**Nt** : nombre de cellules bactériennes après l'utilisation de polymère.

#### **V.1-Variation de l'activité antibactérienne des résines en fonction de la concentration**

On fait réagir les différentes concentrations des résines dans 100 ml d'eau avec témoin (l'eau brute).

On agite le mélange par centrifugation pendant 15mn, on obtient des résultats qui sont représentés dans les tableaux: **A1, B1, C1, D1, E1**.

<sup>154</sup> Bull.Korean Chem.Soc(2002),Vol23,No.12

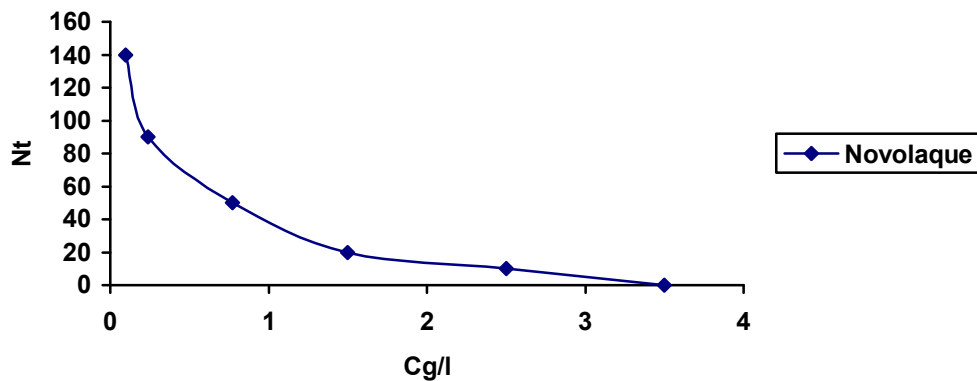
### A- Novolaque :

L'eau brute : date de prélèvement 29/01/2006 à 13h ;  $N_b = 200$

**Tableau A1** : activité antibactérienne en fonction de la concentration du Novolaque

C (g/l)	0.096	0.24	0.77	1.5	2.5	3.5
$N_t$	140	90	50	20	10	00
% de réduction	30 %	55 %	75 %	90 %	95 %	100 %

Le tracé de la figure  $N_t = f(C)$  est montré dans la courbe suivante :



**Figure A1**: activité antibactérienne du Novolaque en fonction de sa concentration.

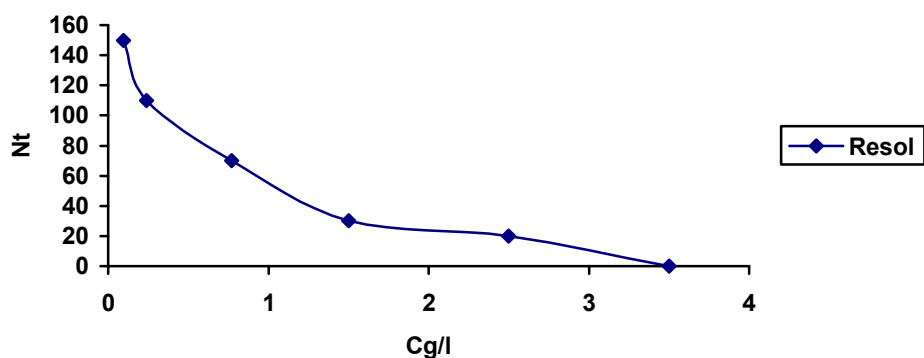
La décroissance de la courbe montre une diminution progressive de la population bactérienne supérieure à 50% du taux de concentration 0.24g/l.

### B- Résol

$N_b=200$

**Tableau B1** : activité antibactérienne en fonction de la concentration du Résol

C (g/l)	0.096	0.24	0.77	1.5	2.5	3.5
$N_t$	150	110	70	30	20	00
%de réduction	25 %	45 %	65 %	85 %	90 %	100 %



**FigureB<sub>1</sub>** : activité antibactérienne du Resol en fonction de sa concentration

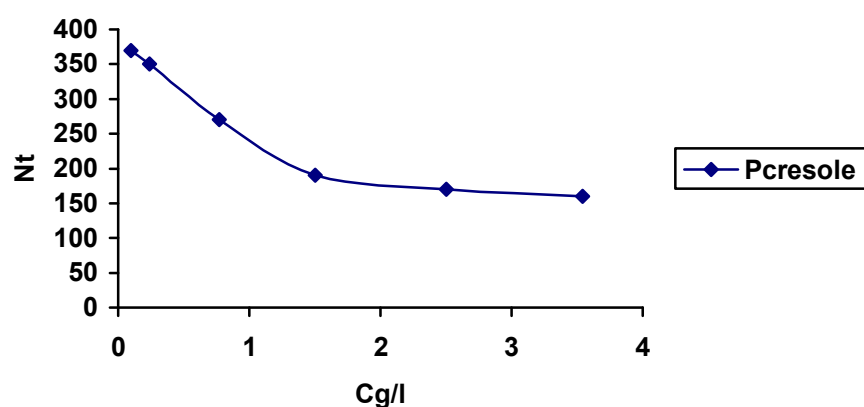
La courbe de l'activité antibactérienne du Resol en fonction de la concentration montre que le resol à dépasser 50% de réduction bactérienne qu'avec la concentration 0.77g/l et un temps de contacte 15mn.

**C- p-Cresole :**

L'eau brute : date de prélèvement 04/02/2006 à 10h ;  $N_b = 400$

**Tableau C1** : activité antibactérienne en fonction de la concentration du p-cresole

C (g/l)	0.096	0.24	0.77	1.5	2.5	3.54
$N_t$	370	350	270	190	170	160
% de réduction	7.5 %	12.5 %	32.5 %	52.5 %	57.5 %	60 %



**FigureC<sub>1</sub>** : activité antibactérienne du p-cresol en fonction de sa concentration

### Discussion :

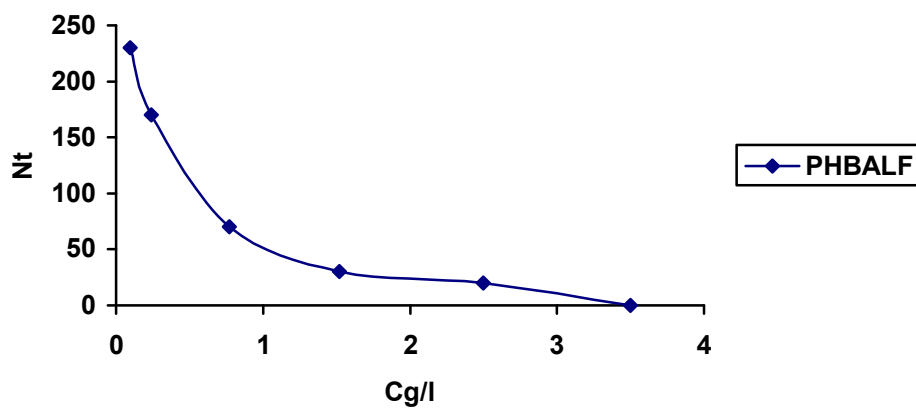
La figure de l'activité antibactérienne du p-cresol-formaldéhyde en fonction de la concentration montre qu'il y a une décroissance progressive de la mortalité cellulaire jusqu'à 1.5g/l, de cette concentration le pourcentage de réduction reste presque constante ceci due à la résistance de la bactérie vis-à-vis ce polymère.

### D- P-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde :

Nb = 400

**Tableau D1** : activité antibactérienne en fonction de la concentration du P-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde

C (g/l)	0.096	0.24	0.77	1.52	2.5	3.5
N <sub>t</sub>	230	170	70	30	20	00
% de réduction	42.5 %	57.5 %	82.5 %	92.5 %	95 %	100



**Figure D<sub>1</sub>** : activité antibactérienne du p-hydroxybenzaldehyde en fonction de sa concentration

L'activité antibactérienne du p-hydroxybenzaldehyde-formaldéhyde diminue rapidement à des intervalles de faible concentration jusqu'à la mortalité totale (3.5 g/l).

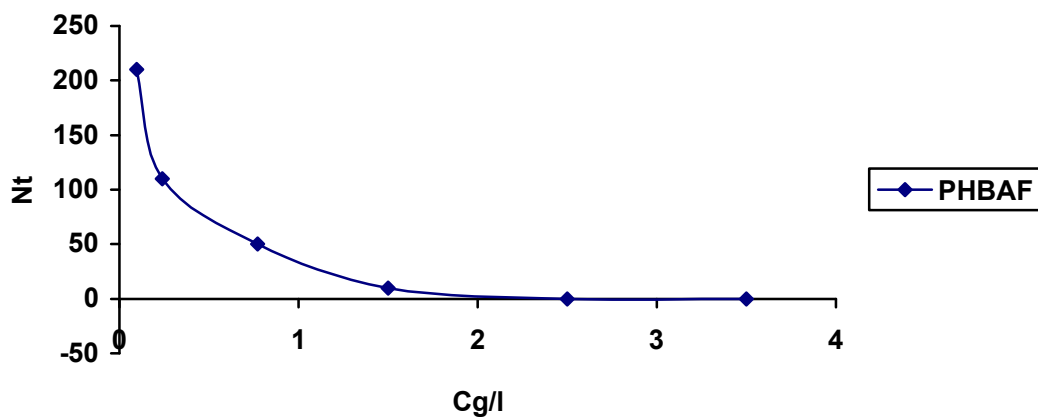


**E- p-hydroxybenzoique acide formaldéhyde :**

$N_b = 400$  .

**Tableau E1 :** activité antibactérienne en fonction de la concentration du p-hydroxybenzoique acide formaldéhyde

C (g/l)	0.096	0.24	0.77	1.5	2.67	3.5
$N_t$	210	110	50	10	00	00
% de réduction	47.5 %	72.5 %	87.5 %	97.5 %	100	100



**Figure E<sub>1</sub> :** activité antibactérienne du p-hydroxybenzoique acide formaldéhyde en fonction de sa concentration.

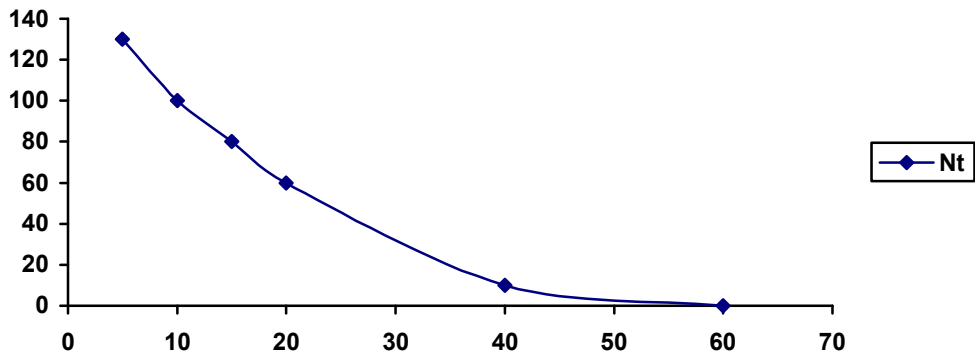
D'après la figure la réduction de la mortalité bactérienne présente une allure caractérisée par une forte diminution de la population cellulaire à partir de la première concentration (47.5%) et atteint un effet biocide total à  $C \approx 2.5$  g/l.

**V.2-Variation de l'activité antibactérienne des résines en fonction du temps**

**1- Novolaque :**

C : 0.28g/l.  $N_b = 200$

Temps (mn)	5	10	15	20	40	60
$N_t$	130	100	80	60	10	00
%réduction	35 %	50 %	55 %	70 %	95 %	100 %



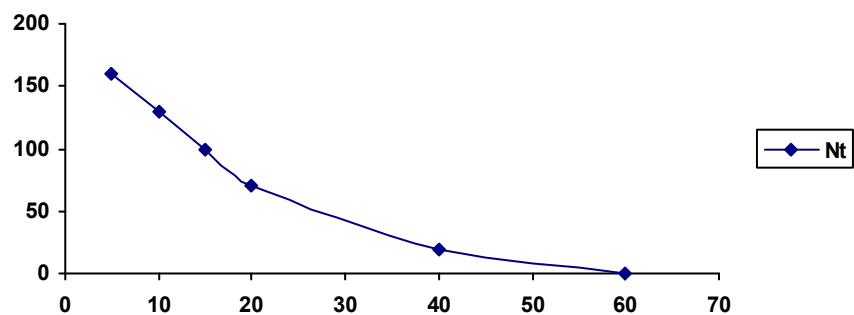
**Figure 1** : activité antibactérienne du Novolaque en fonction du temps.

L'activité antibactérienne du Novolaque en fonction du temps montre une diminution progressive dans l'intervalle de [5- 40] mn. Or on remarque une mortalité totale à partir de  $T \approx 50$ mn.

## 2- Résol

C : 0.27g/l. Nb= 200

Temps (mn)	5	10	15	20	40	60
Nt	160	130	100	70	20	00
%réduction	20 %	35 %	45 %	65 %	90%	100%



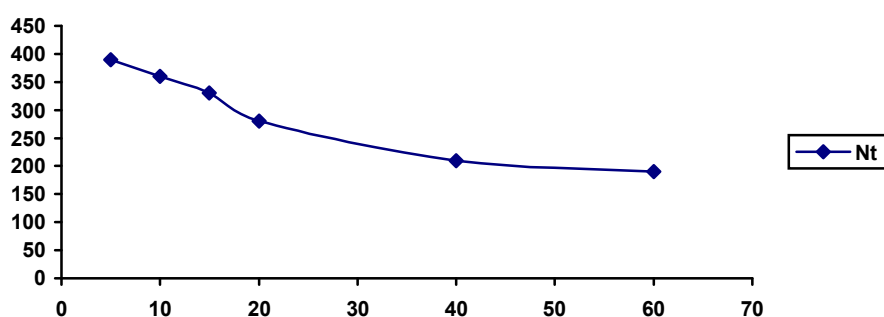
**Figure 2** : activité antibactérienne du Resol en fonction du temps

La figure de l'activité antibactérienne du Resol en fonction temps montre qu'il y a une décroissance progressive de la mortalité cellulaire jusqu'à la mortalité total à ( $T= 60$  mn).

### 3- p-Cresole

C: 0.27g/l Nb = 400

Temps (mn)	5	10	15	20	40	60
Nt	390	360	330	280	210	190
%réduction	2.5 %	10 %	17.5 %	30 %	47.5 %	52.5 %



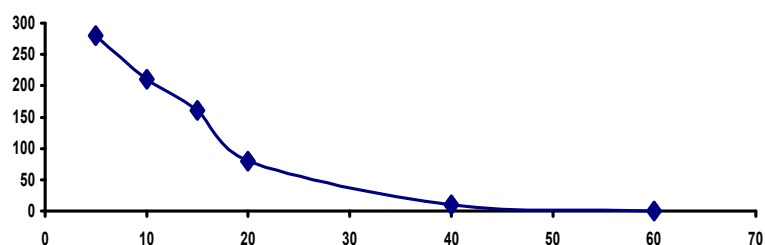
**Figure 3** : activité antibactérienne du p-cresol en fonction du temps

On remarque un retard de l'activité antibactérienne de cette résine a partir de T = 20 mn.

### 4-p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde :

C : 0.27g/l. Nb = 400

Temps (mn)	5	10	15	20	40	60
Nt	280	210	160	80	10	00
%réduction	30 %	47.5 %	57.5 %	80 %	97.5 %	100 %



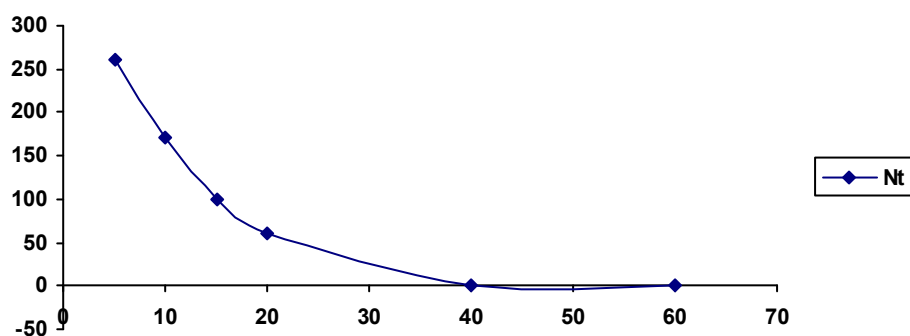
**Figure 4** : activité antibactérienne du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde en fonction du temps

Le temps nécessaire pour une bonne rétention bactérienne est de 15 mn ou on remarque une mortalité totale après un temps de contact de 60mn.

### 5-p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde :

C : 0.27g/l. Nb = 400

Temps (mn)	5	10	15	20	40	60
Nt	260	170	100	60	00	00
%réduction	35%	57.5%	75%	85%	100%	100%



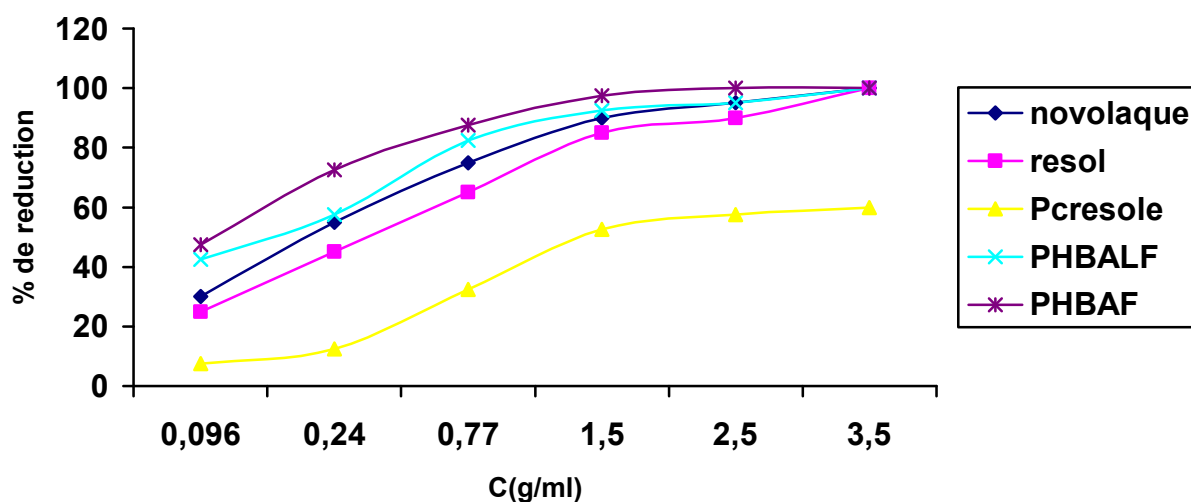
**Figure 5** : activité antibactérienne du p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde en fonction du temps

L'activité antibactérienne de ce polymère a montré une forte capacité de réduction cellulaire (effet biocide) à partir de T=10mn (57.5%) et une mortalité total à T = 40mn(100%).

## VI- Tableaux récapitulatifs des pourcentages de la mortalité bactérienne

\* En fonction de la concentration des polymères :

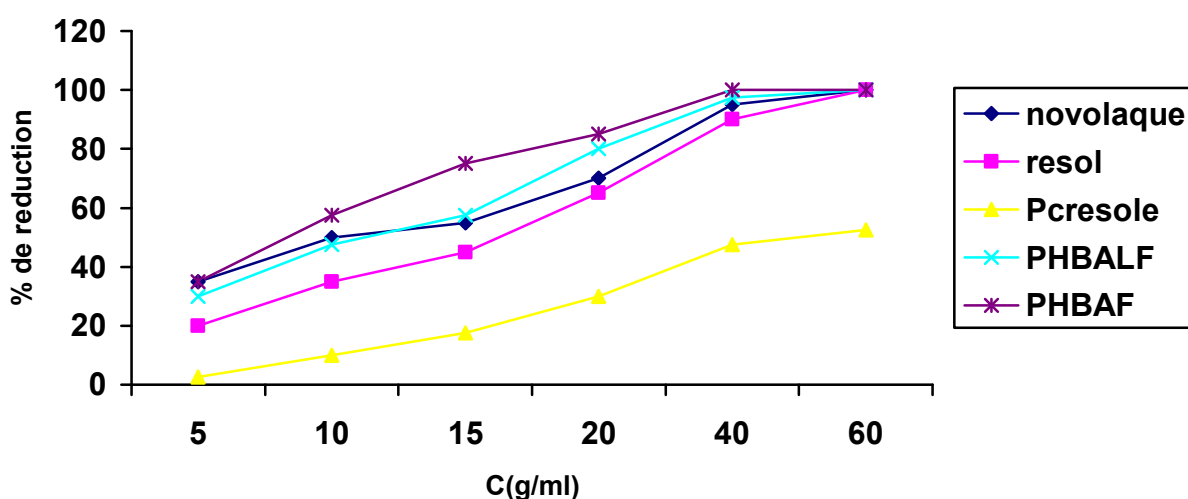
C g/l	0.096	0.24	0.77	1.5	2.5	3.5
Novolaque	30%	55%	75%	90%	95%	100%
Resol	25%	45%	65%	85%	90%	100%
p-cresol formaldéhyde	7.5%	12.5%	32.5%	52.5%	57.5%	60%
p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde	42.5%	57.5%	82.5%	92.5%	95%	100%
p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde	47.5%	72.5%	87.5%	97.5%	100%	100%



**Figure F:** Courbe de déclin de mortalité bactérienne en fonction de la concentration.

\* En fonction du temps :

Temps	5	10	15	20	40	60
Novolaque	35%	50%	55%	70%	95%	100%
Resol	20%	35%	45%	65%	90%	100%
p-cresol formaldéhyde	2.5%	10%	17.5%	30%	47.5%	52.5%
p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde	30%	47.5%	57.5 %	80%	97.5%	100%
p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde	35%	57.5%	75%	85%	100%	100%



**Figure G:** histogramme de mortalité bactérienne en fonction du temps.

Le classement de l'activité antibactérienne des polymères selon l'ordre croissant est :

**PCF < Resol < Novolaque < p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde < p-HBAF**

## Conclusion générale

Pour obtenir un nouveau matériau destiné à la dépollution des eaux contaminées possédant une activité antibactérienne nous avons synthétisé les résines ; Novolaque, Resol, p-Cresol- formaldéhyde, p-hydroxybenzaldehyde- formaldéhyde, acide p-hydroxybenzoïque- formaldéhyde à partir d'une réaction de condensation du phénol et ses dérivés avec le formaldéhyde en milieu acide ou basique. Afin de les purifier.

Les résultats spectroscopique (RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, IR) utilisés confirment la structure des résine (l'existence des pont méthylène, groupement hydroxyle, cycle aromatique, aldéhyde...)

La détermination de la viscosité intrinsèque des résines synthétisées nous indique que l'acide p- hydroxybenzoïque formaldéhyde à une viscosité plus élevée par rapport au autre résine ( $\eta_{\text{intr}}=1666.66$  ml/g) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC) nous donne la température de transition vitreuse ( $T_g = 57,32C$  ) et la température de fusion ( $T_f = 116,62C^\circ$  )

L'étude potentiométrique acido- basique de la résine acide p-hydroxybenzoïque formaldéhyde nous a permis d'identifier le pKa de cette résine (pKa = 2,87).

L'étude de l'activité antibactérienne de ces résines montre que pour un temps de contact de 15 mn et un taux de concentration de 0.77g/l la majorité des résines à dépasse les 70% de mortalité bactériennes tandis que pour une faible concentration de 0.28 g/l est un temps de contact de 20 mn la plupart des résines à dépasse 65% du réduction cellulaire.

Ces résultats nous ont permis de conclure que toutes les résines qui possèdent dans leurs structures le groupement fonctionnel hydroxyle ont une activité antibactérienne surtout envers l'enterococcus feacalis.

L'étude comparative de l'activité antibactérienne de ces résines nous a donné une forte capacité de réduction bactériennes avec p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde par rapport au ; Novolaque, Resol, p-Cresol- formaldéhyde, p-hydroxybenzaldehyde- formaldéhyde.

## Liste des abréviations

- ABS** : Acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe
- ADN** : Acide désoxyribonucléique
- A.E.P** : Alimentation en eau potable
- ALT** : L'acide lipothéïcoïque
- AP** : Aminophenol
- C.O.T** : Carbone organique total
- D-ALA** : D-Alanine
- DBO** : Demande biologique en oxygène
- DCO** : Demande chimique en oxygène
- DSC** : Differentiel Scanning Calorimetry
- E.coli** : Escherichia coli
- E. faecalis** : Enterococcus faecalis
- HDPE** : Polyéthylène à haute densité
- IR** : Infra- rouge
- LPS** : Lypopolysaccharides
- MES** : Matière en suspension
- OMS** : Organisation mondiale de la santé
- p-CF** : Para cresole formaldéhyde
- PET** : Polyéthylène téréphtalique semi cristallin
- PF** : Phénol- formaldéhyde
- p-HBA** : Para hydroxybenzoïque acide
- PHBAF** : Para hydroxybenzoïque acide formaldéhyde
- PMMA** : Poly méthacrylate de méthyle à l'état amorphe
- POP** : Polluants organiques persistants
- PP** : Polypropylène à l'état semicristallin
- PVC** : Polychlorure de vinyle amorphe
- PS** : Polystyrène à l'état amorphe
- RMN <sup>1</sup>H** : Résonance Magnétique Nucléaire du proton
- RMN <sup>13</sup>C** : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
- U** : Taux de croissance



## Liste des figures

<b>Figure 01</b> : Schéma d'une cellule bactérienne.....	15
<b>Figure 02</b> : Paroi gram positif .....	17
<b>Figure 03</b> : Paroi gram négatif .....	18
<b>Figure 04</b> : Courbe de croissance bactérienne .....	22
<b>Figure 05</b> : Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique .....	33
<b>Figure 06</b> : Formation de phenoxyde .....	36
<b>Figure 07</b> : Déprotonation du phénol (formes mésomères du phénol .....	36
<b>Figure 08</b> : Formation du résol (prépolymère .....	37
<b>Figure 09</b> : Réseau réticulé .....	38
<b>Figure 10</b> : Réaction d'Hydroxyméthylation en milieu acide .....	39
<b>Figure 11</b> : Résine tridimensionnelle (Bakélite .....	39
<b>Figure 12</b> : La résine (p-CF) .....	40
<b>Figure 13</b> : La résine p-aminophenol/formol .....	41
<b>Figure 14</b> : La résine p-hydroxybenzoïque acide/formol.....	41
<b>Figure 15</b> : La résine p-hydroxybenzaldehyde/formol.....	41
<b>Figure A<sub>1</sub></b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H Novolaque .....	63
<b>Figures A<sub>2</sub></b> : Spectre <sup>13</sup> C du Novolaque .....	64
<b>FigureA<sub>3</sub></b> : Spectre IR du Novolaque .....	66
<b>Figure B<sub>1</sub></b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H Resol .....	67
<b>Figure B<sub>2</sub></b> : Spectre <sup>13</sup> C du Résol .....	68
<b>Figure B<sub>3</sub></b> : Spectre IR du Resol .....	70
<b>Figures a<sub>1</sub></b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du p- crésol Formol .....	71
<b>Figures a<sub>2</sub></b> : Spectre RMN <sup>13</sup> C du p-CF .....	72
<b>Figurea<sub>3</sub></b> : Spectre IR du p-CF .....	74
<b>Figures b<sub>1</sub></b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde .....	75
<b>Figures b<sub>2</sub></b> : Spectre RMN <sup>13</sup> C du p-hydroxybenzaldehyde.....	76
<b>Figures c<sub>1</sub></b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du P-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde.....	77
<b>Figures c<sub>2</sub></b> : Spectre RMN <sup>13</sup> C du p-hydroxybenzoic acide formaldéhyde.....	78

<b>Figure A</b> :Thermogramme DSC de la résine p-hydroxybenzoic acide formaldéhyde.....	80
<b>Figure 01</b> : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère .....	81
<b>Figure 1</b> : Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ .....	82
<b>Figure 02</b> : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère .....	83
<b>Figure 2</b> : Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ .....	83
<b>Figure 03</b> : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère .....	84
<b>Figure 3</b> : Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ .....	85
<b>Figure 04</b> : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère .....	86
<b>Figure 4</b> : Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ .....	86
<b>Figure 05</b> : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère .....	87
<b>Figure 5</b> : Variation de $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)^{-1}$ en fonction de $C^{1/2}$ .....	88
<b>Figure 06</b> : Courbe de titrage acido-basique de la résine PHBAF .....	88
<b>Figure 07</b> : Variation de dpH/dV en fonction du volume de NaOH ajouté .....	89
<b>Figure A<sub>1</sub></b> : Activité antibactérienne du Novolaque en fonction de sa concentration .....	90
<b>Figure B<sub>1</sub></b> : Activité antibactérienne du Resol en fonction de sa concentration .....	91
<b>Figure C<sub>1</sub></b> : Activité antibactérienne du p-cresol en fonction de sa concentration .....	91
<b>Figure D<sub>1</sub></b> : Activité antibactérienne du PHBALF en fonction de sa concentration.....	92

<b>Figure E<sub>1</sub></b> : Activité antibactérienne du p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde en fonction de sa concentration .....	93
<b>Figure 1</b> : Activité antibactérienne du novolaque en fonction du temps .....	94
<b>Figure 2</b> : Activité antibactérienne du resol en fonction du temps.....	94
<b>Figure 3</b> : Activité antibactérienne du p-cresol en fonction du temps .....	95
<b>Figure 4</b> : Activité antibactérienne du p-hydroxybenzaldehyde formaldéhyde en fonction du temps .....	95
<b>Figure 5</b> : Activité antibactérienne du p-hydroxybenzoïque acide formaldéhyde en Fonction du temps .....	96
<b>Figure F</b> : Courbe de déclin de mortalité bactérienne en fonction de la concentration.....	97
<b>Figure G</b> : Histogramme de mortalité bactérienne en fonction du temps.....	98

## Liste des tableaux :

<b>Tableau 1 :</b>	
Mobilisation des ressources en eau en Algérie.....	4
<b>Tableau 2 :</b>	
Les substances chimiques toxiques dans l'eau.....	7
<b>Tableau 3:</b>	
Les normes microbiologiques.....	9
<b>Tableau 4 :</b>	
Les différents types de microbes, leurs tailles et leurs natures cellulaires.....	15
<b>Tableau 5 :</b>	
Caractéristiques des résines thermodurcissables.....	29
<b>Tableau 6 :</b>	
Caractéristiques des thermoplastiques.....	31
<b>Tableau 7 :</b>	
Variation du rapport molaire du formol/ phénol du résine Phénolique.....	35
<b>Tableau A1 :</b>	
Déplacement chimique des protons du Novolaque d'après RMN $^1\text{H}$ .....	63
<b>Tableau A2 :</b>	
Déplacement chimique des carbones du Novolaque d'après RMN $^{13}\text{C}$ .....	64
<b>Tableau A3 :</b>	
Différentes bandes d'absorption IR du Novolaque et leurs attributions ...	65
<b>Tableau B1 :</b>	
Déplacement chimique des protons du résol d'après RMN $^1\text{H}$ .....	67
<b>Tableau B2 :</b>	
Déplacement chimique des carbones du résol d'après RMN $^{13}\text{C}$ .....	68
<b>Tableau B3 :</b>	
Différentes bandes d'absorption IR du résol et leurs attributions.....	69
<b>Tableau a1 :</b>	
Déplacement chimique des protons du p-cresol-formol d'après RMN $^1\text{H}$ ....	71

<b>Tableau a2 :</b>	
Déplacement chimique des carbones du p-crésol-formol d'après RMN <sup>13</sup> C.....	72
<b>Tableau a3 :</b>	
Différentes bandes d'absorption IR du p-crésol-formol et leurs attributions.....	73
<b>Tableau b1 :</b>	
Déplacement chimique des protons du p-hydroxybenzaldehyde-formol d'après RMN <sup>1</sup> H.....	75
<b>Tableau b2 :</b>	
Déplacement chimique des carbones du p-hydroxybenzaldehyde-formol d'après RMN <sup>13</sup> C.....	76
<b>Tableau c1 :</b>	
Déplacement chimique des protons du p-hydroxybenzoïque acide-formol d'après RMN <sup>1</sup> H.....	77
<b>Tableau c2 :</b>	
Déplacement chimique des carbones du p-hydroxybenzoïque acide-formol d'après RMN <sup>13</sup> C.....	78
<b>Tableau 01 :</b>	
Viscosité réduite du Nvolaque en fonction de Cp.....	81
<b>Tableau 02 :</b>	
Viscosité réduite du Rsol en fonction de Cp.....	82
<b>Tableau 03 :</b>	
Viscosité réduite du p-Cresolen fonction de Cp.....	84
<b>Tableau 04 :</b>	
Viscosité réduite du p-hydroxybenzaldehyde formol en fonction de Cp.....	85
<b>Tableau 05 :</b>	
Viscosité réduite du p-hydroxybenzoïque acide formol en fonction de Cp.....	87
<b>Tableau A<sub>1</sub> :</b>	
Activité antibactérienne en fonction de la concentration du Novolaque.....	90
<b>Tableau B<sub>1</sub> :</b>	
Activité antibactérienne en fonction de la concentration du Resol.....	90

**Tableau C<sub>1</sub> :**

Activité antibactérienne en fonction de la concentration du p-cresole.....91

**Tableau D<sub>1</sub> :**

Activité antibactérienne en fonction de la concentration du P-hydroxybenzaldehyde  
formaldéhyde.....92

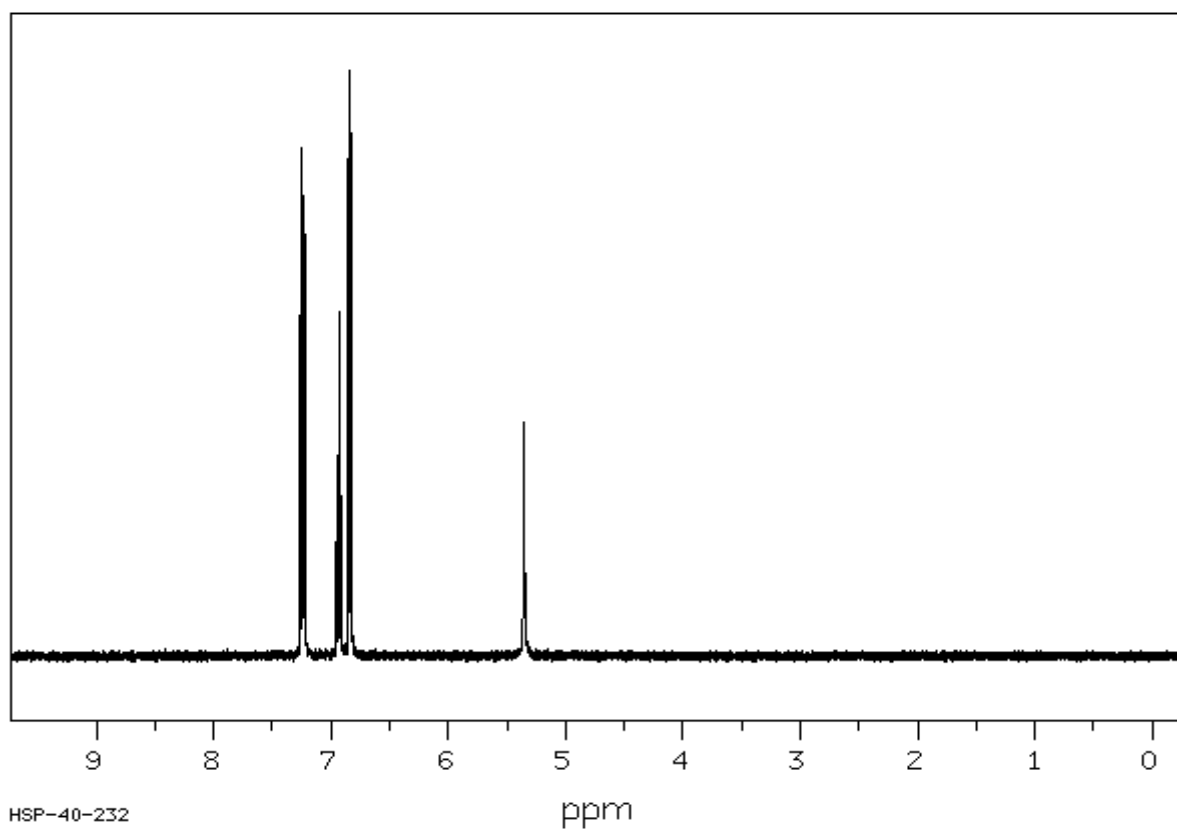
**Tableau E<sub>1</sub> :**

Activité antibactérienne en fonction de la concentration du p-hydroxybenzoïque acide  
formaldéhyde.....93

**Tableaux récapitulatifs des pourcentages de la mortalité bactérienne :**

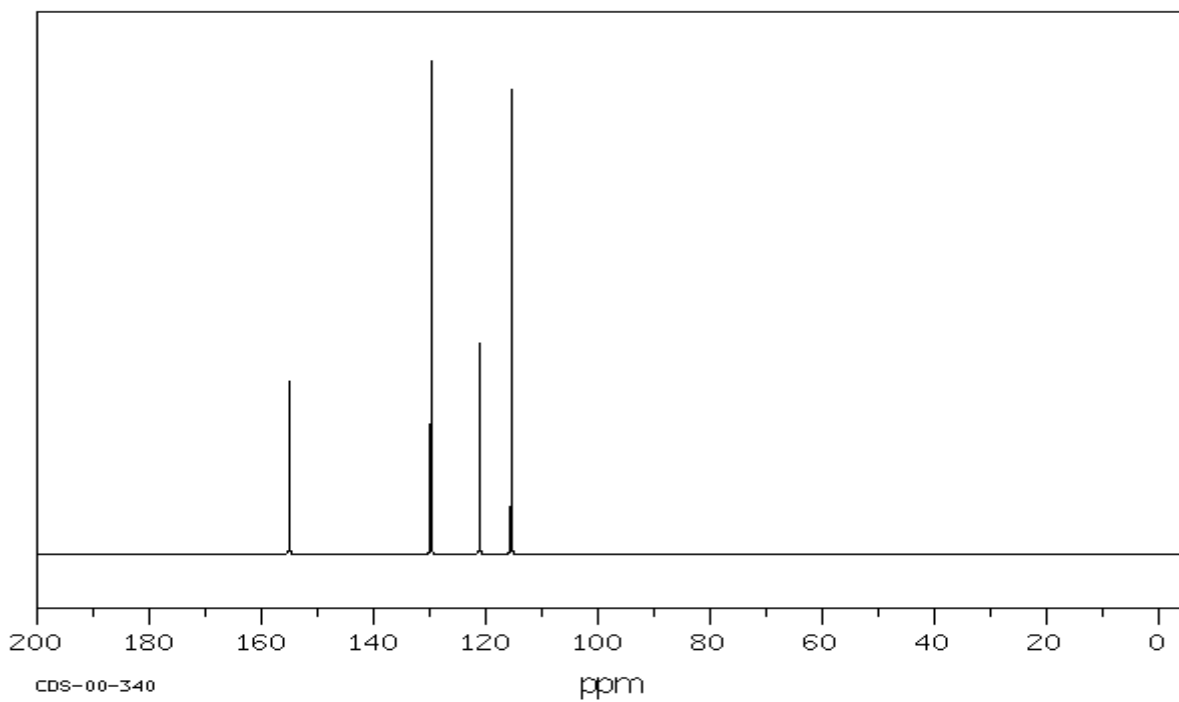
En fonction de la concentration des polymères.....97

En fonction du temps.....98

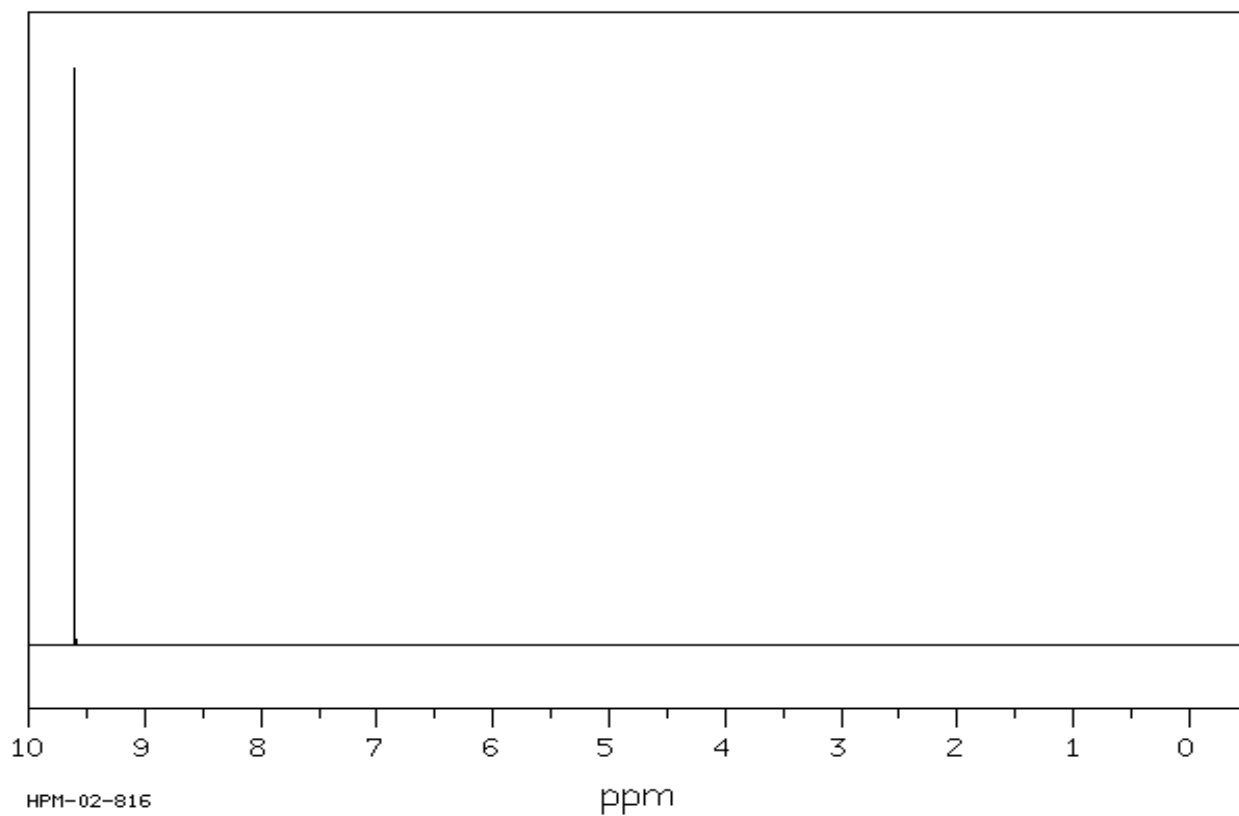
**$^1\text{H}$  NMR du phenol**

HSP-40-232

 **$^{13}\text{C}$  NMR du phénol**

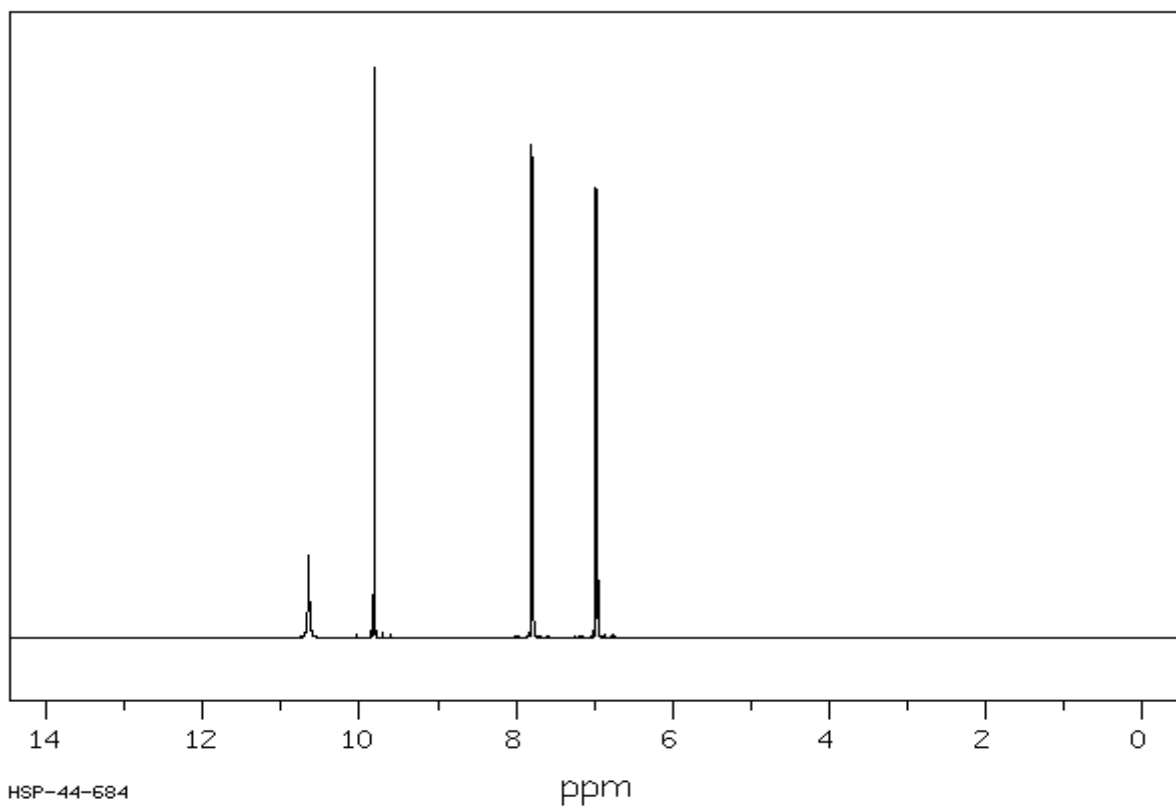


**<sup>1</sup>H NMR de formaldehyde**

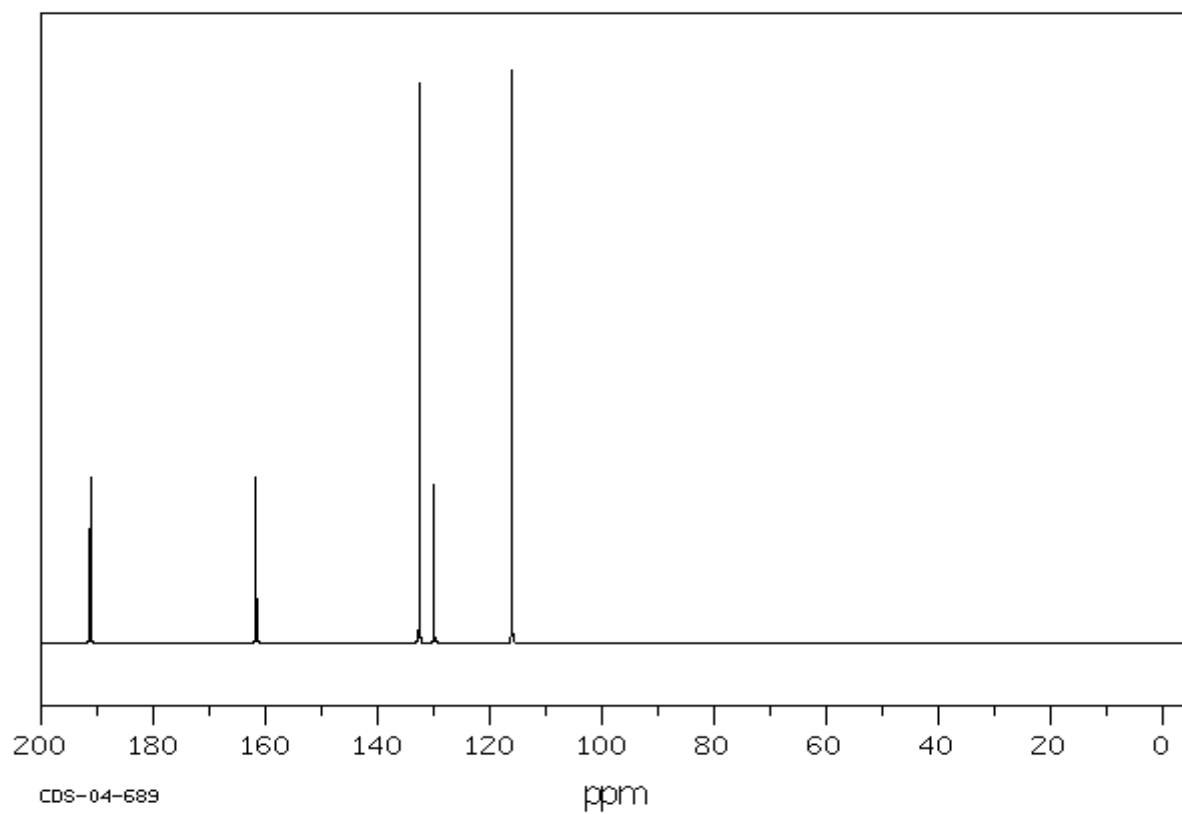


**<sup>1</sup>H NMR de p-hydroxybenzaldehyde**

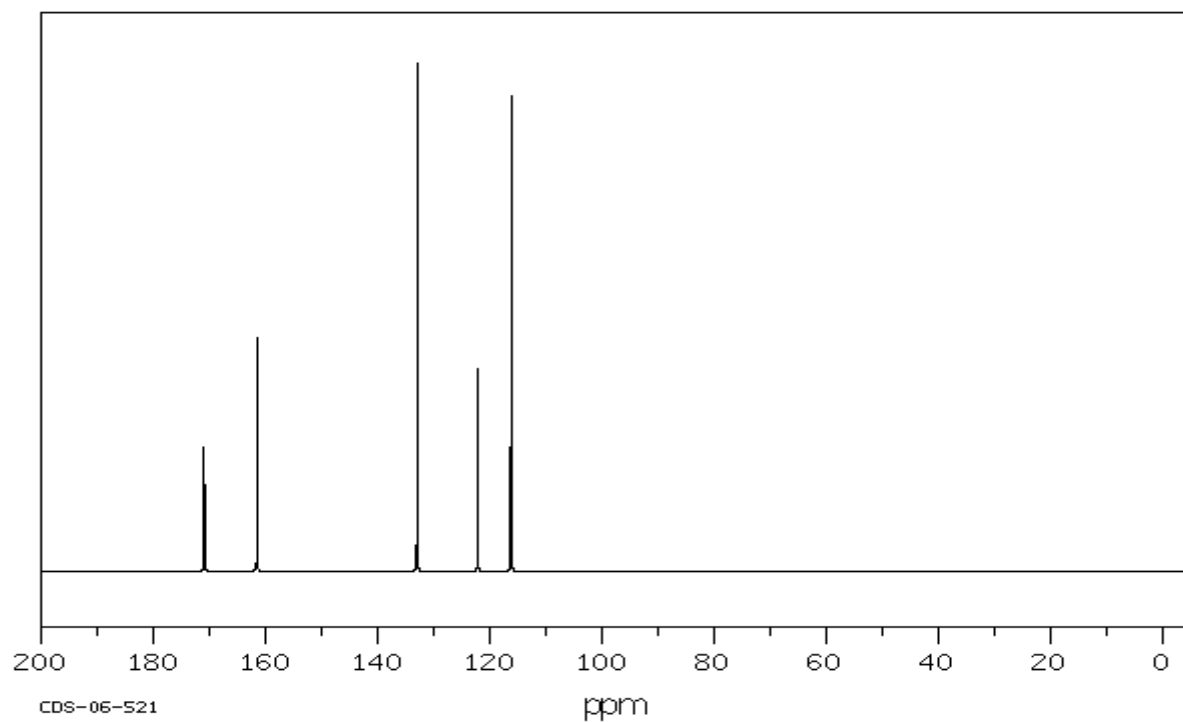




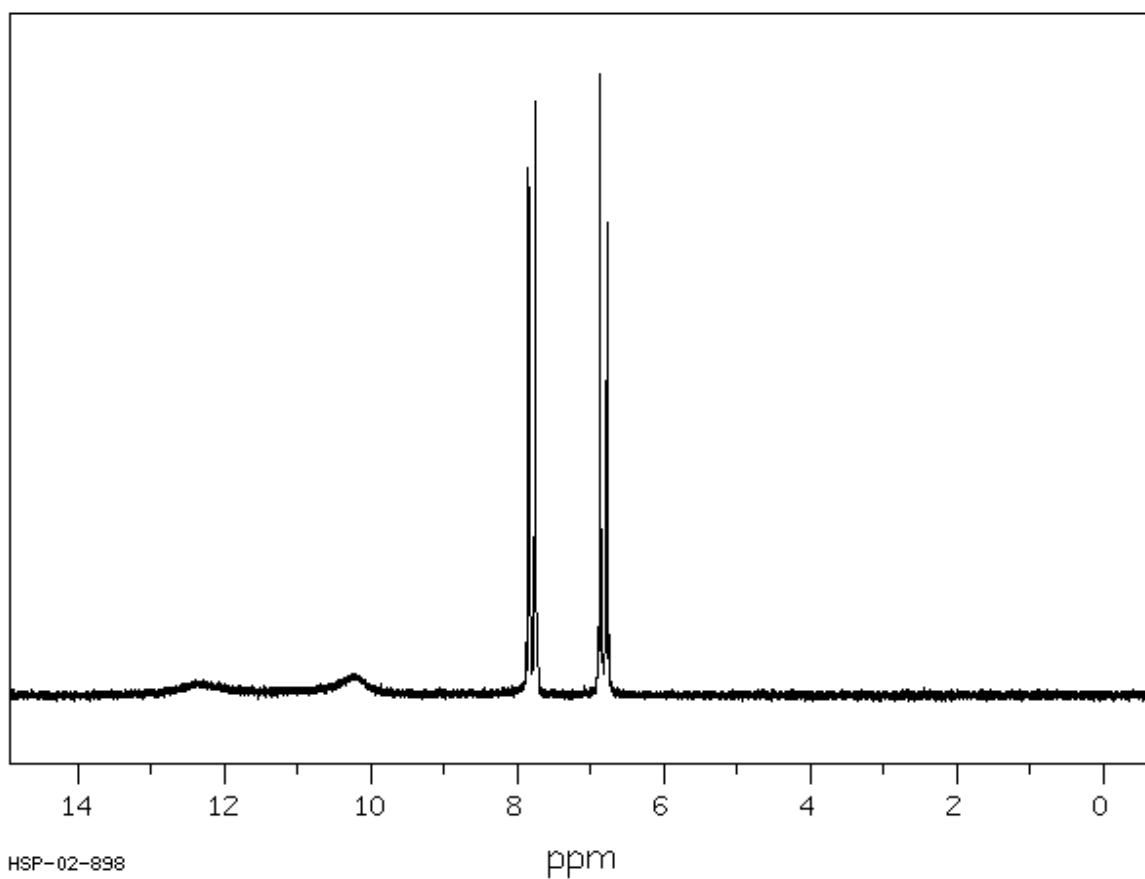
**$^{13}\text{C}$  NMR de p-hydroxybenzaldehyde**

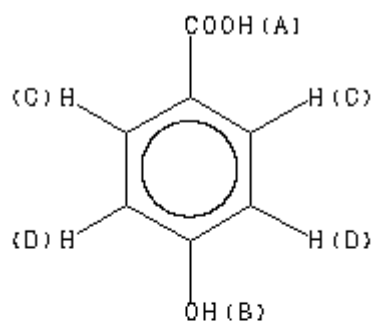


**$^{13}\text{C}$  NMR de p-hydroxybenzoic acid**



**<sup>1</sup>H NMR de p-hydroxybenzoic acide**





Assign. Shift(ppm)

A \*1 12.4

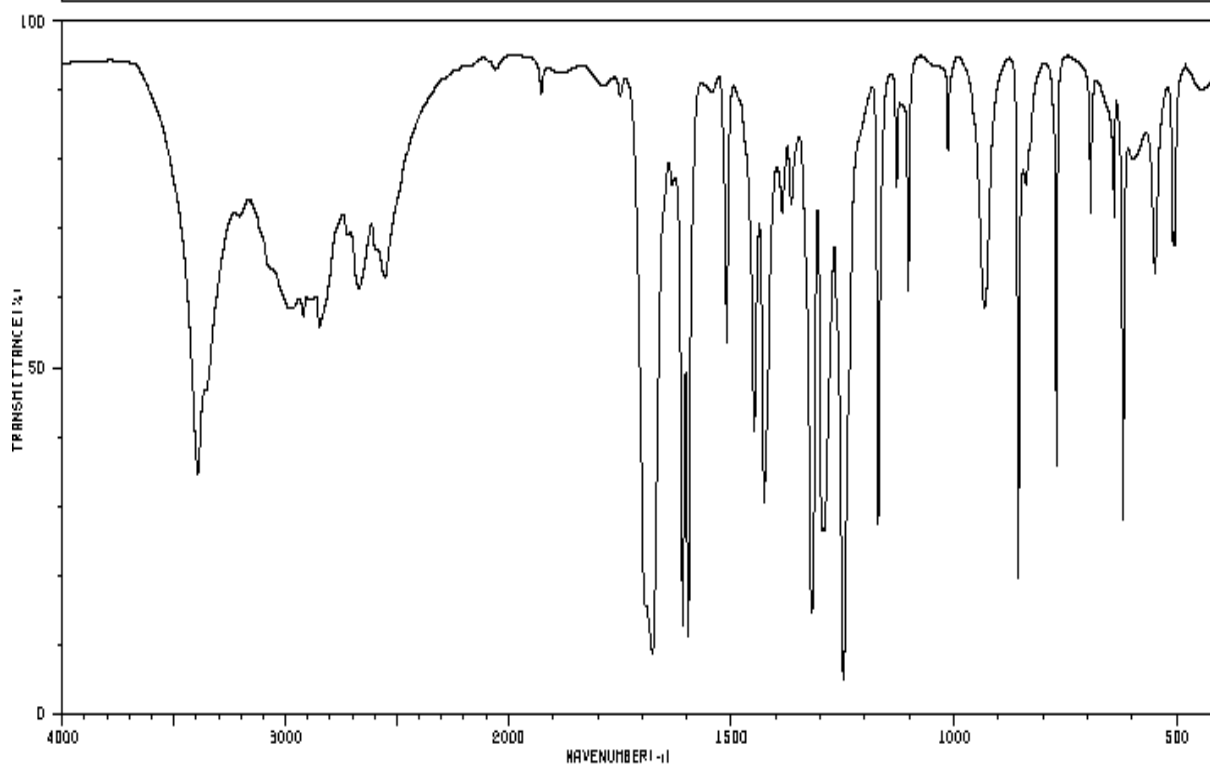
B \*1 10.2

C 7.80

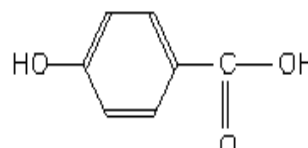
D 6.84

### IR de p-hydroxybenzoic acid

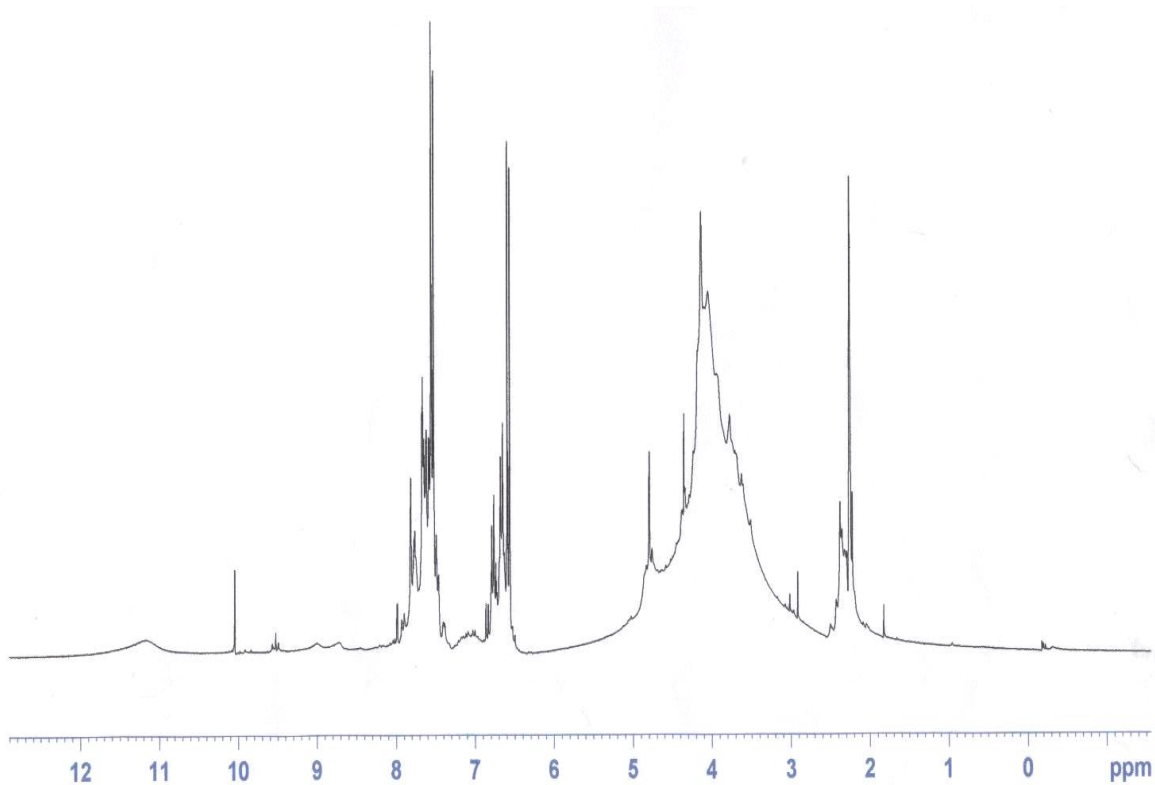
HIT-NO=1424	SCORE= ( )	SDBS-NO=1376	IR-NIDA-03314 : KBR DISC
P-HYDROXYBENZOIC ACID			
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>			



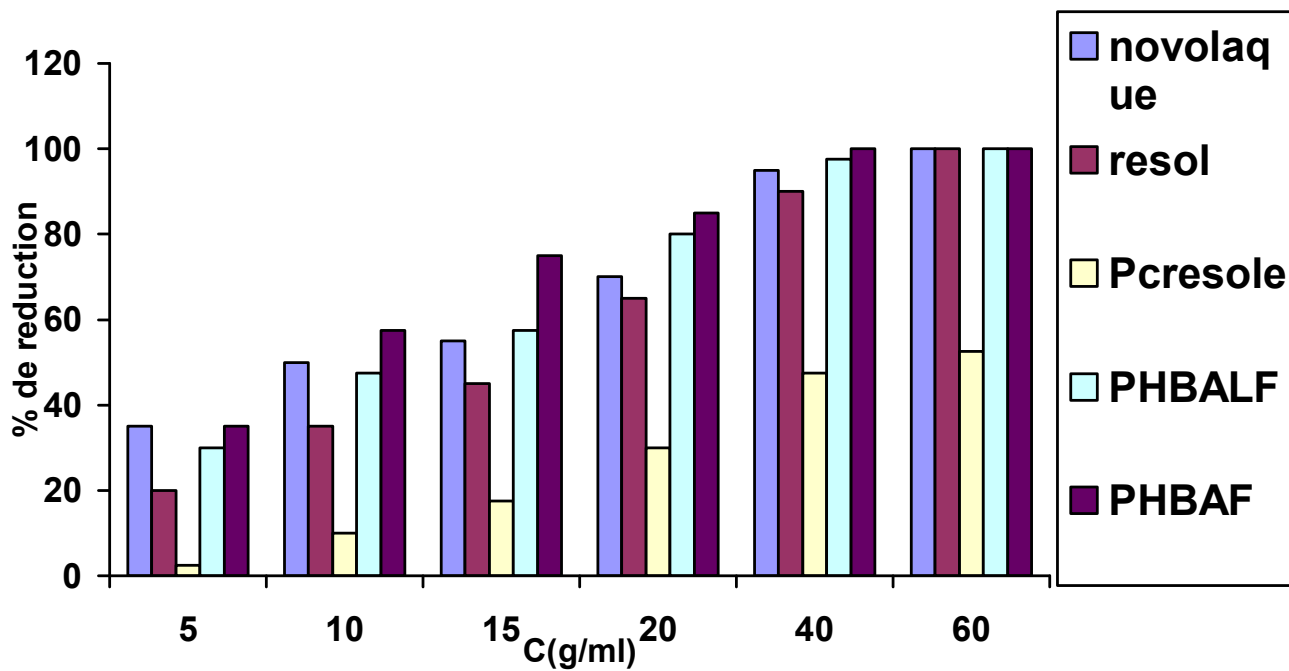
3393	33	2564	60	1449	38	1248	4	770	34
2979	57	1694	14	1426	29	1171	26	693	70
2969	57	1677	8	1366	70	1129	72	641	66
2968	57	1633	74	1366	70	1102	68	621	26
2919	55	1609	12	1320	13	931	57	591	77
2849	53	1597	10	1297	25	856	18	550	60
2670	68	1510	62	1292	26	838	74	606	64



**Spectre RMN <sup>1</sup>H de PHBA+ une goûte de DHF**



**Histogramme de mortalité bactérienne en fonction du temps.**



**Les photos de l'activité antibactérienne de la résine PHBAF :**



**Eau brute**

\*Variation de la rétention de la résines en fonction du la concentration :



0.096g/ml (T= 15mn)



0.24g/ml(T= 15mn)



1.5g/ml(T= 15mn)

\*Variation de la rétention de la résines en fonction du temps à (0,027 g/ml):



T=5mn (C=0.027g/l)



T=10mn (C=0.027g/ml)



T=20mn (C=0.027g/l)



T=40mn (C=0.027g/l)