

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Centre Universitaire 'Larbi Ben M'hidi
Oum El Bouaghi



Institut des Sciences Exactes

N ° de série:

145 exp: eH. 88 - 9

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
DE LA DEGRADATION
PYROLYTIQUE DE QUELQUES POLYMERES
Cas des résines Phénol-Formaldéhyde**

Mémoire Présenté par :
Mlle: BOUCHENE Rafika

pour l'obtention du Diplôme de Magister

Spécialité : Chimie
Option : Spectrochimie
Date de soutenance : 24/05/2003

Dirigé par:
Dr. Hafsi Said

06/A16

Résumé :

Les déchets plastiques occupent une place de plus en plus importante dans notre vie quotidienne. La protection de la biosphère exige que ces déchets soient traités et transformés en produits utiles.

L'un des procédés les plus économiques utilisés dans le traitement et la valorisation des rejets industriels et la destruction thermique où la pyrolyse sous pression réduite s'impose comme étant une solution d'avenir.

Ce travail de recherche a pour but la décomposition pyrolytique à pression réduite des résines phénol-formaldéhyde novolaque et résol qui se prêtent à de nombreuses applications industrielles.

La spectroscopie IR et l'analyse chromatographique en phase gazeuse des pyrolysats obtenus montrent que les résines ont subi une profonde modification et les produits issus de la pyrolyse ont un intérêt industriel.

Mots clés : résines phénoliques, pyrolyse, FTIR, CPG.

Abstract :

The use of polymers for various applications has increased dramatically in recent years. As these substances are used in more demanding circumstances, the behavior of the polymer under extreme conditions become increasingly important. Nowhere is this more evident than in the area of plastics recycling.

As society and industry have become more environmentally conscious, there has been a push to eliminate waste as much as possible. The current study focuses on pyrolysis at reduced pressure of phenol-formaldehyde resol and novolac resins using sealed tubes on pyrex.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to investigate the influence of temperature on the thermal behavior of resins prepared. Gas chromatography (GC) showed that pyrolyzates have an industrial import.

Key words : Phenol-formaldehyde resin, pyrolysis, FTIR, GC.

ملخص

لحماية البيئة من التلوث الذي تسببه النفايات البلاستيكية، اقترحت عدة مناهج اقتصادية امعالجة هذه الاخيرة واعادة استعمالها، من بينها المعالجة الحرارية تحت ضغط منخفض حيث يتم تكسير البنية البوليمرية بتاثير الحرارة والحصول على مركبات ذات وزن جزيئي منخفض.

انصب الهدف من هذا البحث على محاولة تطبيق هذا المنهج على البوليميرين المحضرين فينول-فورمالدهيد الخطي (novolaque) والشبكي (résol).

الطرق التحليلية المستعملة (FTIR, CPG) أكدت ان بنية البوليميرين طراً عليها تغير واضح وان المواد المتحصل عليها من التكسير الحراري لها أهمية صناعية.

Avant-Propos

La protection de l'environnement a pris, ces dernières années, une ampleur considérable. Ce problème est étroitement lié à la technologie chimique et le développement des besoins qui s'accompagnent d'une production accrue de déchets plastiques.

Une part importante des efforts actuels porte sur la valorisation de ces déchets par recyclage, qui doit réduire de manière considérable les matières finalement admises en décharge.

C'est dans cette direction qu'on a réalisé ce travail de recherche dont les expériences ont été effectuées au laboratoire du centre universitaire Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi. Et cela par le guide et avec les orientations de Dr. S.Hafsi que je tiens à remercier pour sa disponibilité tout le long de l'exécution de ce travail.

J'ai aussi le grand plaisir d'exprimer le témoignage de mes sincères remerciements à Mr. M. Guemini et Mr. Y. Rezgui pour leurs conseils, leurs encouragements et leur attribution à la réalisation des analyses CPG au niveau du laboratoire de cinétique chimique de l'université de Lille (France).

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à Mr. Malik. R. Y. H qui a montré beaucoup de sollicitude pour l'accomplissement de ce mémoire.

Je remercie aussi tout le personnel des différents services du laboratoire de chimie: Mr L. Ramoul, Mr. L. Maamri, Mr. M. Msabhia, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|---|---|
| I Introduction générale..... | 1 |
| <i>Chapitre I .</i> | |
| La pollution atmosphérique | |
| I.1. Introduction | 3 |
| I.2. Principales sources de pollution | 4 |
| I.3. principale direction de la protection de la biosphère contre les rejets industriels | 4 |
| I.4. Pollution atmosphérique..... | 5 |
| I.4.1 Pollution atmosphérique causée par les polymères synthétiques | 6 |
| I.4.1.1 Produits émis lors de la dégradation thermique des polymères..... | 6 |
| I.4.1.2 Risques liés aux produits de dégradation thermique des matières plastiques..... | 7 |
| a-Inflammabilité | 7 |
| b-Asphyxie | 7 |
| c-Toxicité | 8 |
| I.4.2 Polluants gazeux majeurs..... | 8 |
| I.4.2.1 Dioxyde de carbone..... | 8 |
| I.4.2.2 Monoxyde de carbone..... | 8 |
| I.4.2.3 Cyanure d'hydrogène..... | 8 |
| I.4.2.4 Dioxyde de soufre | 8 |
| I.4.2.5 Oxydes d'azote..... | 9 |
| I.4.2.6 Hydrocarbures | 9 |
| I.4.2.7 Composés oxygénés | 9 |

| | |
|---|----|
| 1.5. Pollution atmosphérique en Algérie | 10 |
| 1.5.1 Dégradation de la qualité de l'air en milieu urbain | 10 |
| 1.5.2 Réglementation nationale en matière de pollution atmosphérique..... | 10 |

Chapitre II:

La dégradation thermique des matières plastiques

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 11 |
| II.2. Polymères synthétiques..... | 12 |
| II.3. Synthèse des hauts polymères..... | 12 |
| II.3.1 Polymérisation | 13 |
| II.3.2 Réaction de polycondensation..... | 13 |
| II.4. Polymères et les plastiques..... | 14 |
| II.4.1 Classification des matières plastiques | 15 |
| II.4.1.1 Thermoplastiques..... | 15 |
| II.4.1.2 Thermodurcissables..... | 16 |
| II.5. Utilisation des matières plastiques..... | 16 |
| II.6. Déchets plastiques..... | 17 |
| II.7. Dégradation des matières plastiques | 17 |
| a. Biodégradation..... | 18 |
| b. Photodégradation..... | 18 |
| c. Érosion environnementale..... | 18 |
| d. Dégradation chimique | 18 |
| II.7.1 Dégradation thermique des matières plastiques..... | 18 |
| II.7.1.1 Réaction de réarrangement..... | 18 |
| II.7.1.2 Réaction de réticulation..... | 19 |
| II.7.1.3 Réaction de décomposition par pyrolyse..... | 19 |
| II.7.1.3.1 Définition..... | 19 |

| | |
|--|----|
| II.7.1.3.2 Chimie de la pyrolyse..... | 19 |
| II.7.1.3.3 Pyrolyse sous pression réduite | 19 |
| II.8. Recyclage des déchets plastiques | 20 |
| II.8.1 Valorisation des déchets plastiques par le procédé de la pyrolyse sous pression réduite..... | 20 |
| II.8.2 Pyrolyse sous vide des résines phénol- formaldéhyde | 21 |
| II.9. Phénoplastes ou phénols-formols..... | 22 |
| II.9.1 Matières premières..... | 22 |
| II.9.1.1 Phénol | 22 |
| II.9.1.2 Formol (formaldéhyde) | 22 |
| II.9.2 Polycondensation phénol formol..... | 23 |
| II.9.2.1 Polycondensation en milieu alcalin | 23 |
| II.9.2.2 Polycondensation en milieu acide | 23 |
| II.9.3 Aspects économiques | 26 |
| II.9.4 Application | 27 |

Chapitre III

Protocole expérimentale et discussion des résultats

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 28 |
| III.2. Préparation des résines..... | 28 |
| III.2.1 Préparation de la novlaque | 28 |
| III.2.2 préparation de la résine phénol-formaldéhyde résol..... | 28 |
| III.3. Identification des deux résines préparées..... | 29 |
| III.4. pyrolyse sous pression réduite..... | 33 |
| III.4.1 Préparation des tubes..... | 34 |
| III.4.2 pyrolyse sous pression réduite de la novlaque..... | 34 |

| | |
|---|----------|
| III.4.3 pyrolyse sous pression réduite de la résine | |
| phénol-formaldéhyde résol | 40 |
| <i>Conclusion</i> | 4 |
| <i>Références Bibliographiques.</i> | |

Introduction Générale

Introduction générale :

Les matières plastiques occupent une place prépondérante dans notre vie quotidienne et sont désormais présentes partout. Aussi est-il primordial de savoir leur danger et leur comportement lorsqu'elles sont rejetées dans la nature, portées à des températures élevées et lorsqu'elles sont impliquées dans un feu. La dégradation thermique de ces matériaux, qu'elle soit accidentelle ou préméditée (incinération des décharges publiques) produit des gaz. Ces derniers sont souvent très toxiques et largement responsables des cas de mort causés par les incendies.

Le rejet de ces gaz dans l'atmosphère va induire un ensemble d'effets néfastes non seulement sur les espèces vivantes exposées, homme inclus, mais également sur l'ensemble des écosystèmes et même à l'échelle globale en perturbant les grands cycles biogéochimiques.

Compte tenu de l'intérêt représenté par le recyclage de certaines composantes de déchets industriels et ménagers, diverses solutions de valorisation sont en développement ou encore à l'étude.

La valorisation des déchets est avant tout un choix politique, un choix de société. A chaque époque correspond un choix de traitement des déchets. Comme certains ont préféré mettre leurs déchets en décharge plutôt qu'ils s'entassent et pourrissent à proximité de nos villes, nous pensons que l'époque aujourd'hui appelle un changement d'attitude, plus positive, plus économe et plus responsable.

Les méthodes traditionnelles d'élimination de ces déchets, l'enfouissement et l'incinération, sont de plus en plus onéreuses et critiques. Les législations deviennent plus sévères et rendent ces solutions problématiques. La pyrolyse sous pression réduite permet la valorisation et le recyclage d'une grande variété de déchets plastiques, ces conditions de fonctionnement permettent d'un côté la production de combustibles (huiles et charbon pyrrolique) et d'autre côté, l'extraction d'une grande variété de composés d'un grand intérêt industriel tels que les résines et les solvants.

La réalisation de ce genre de travail nécessite une étude à l'échelle du laboratoire qui va nous permettre d'une part d'approfondir l'étude des mécanismes de formation des divers produits issus de la pyrolyse et d'autre part la valorisation de ces produits.

Dans notre travail qui a été réalisé au laboratoire du centre, on a proposé l'étude de la pyrolyse sous pression réduite des résines phénol-formaldéhyde qui ont une large gamme d'utilisation. Après réticulation, les résines phénoliques ne présentent plus les propriétés des matières de départ : phénol et formol. Elles résistent bien à la chaleur et ne commencent à se décomposer qu'aux environs de 300°C et c'est la base de notre choix de cette température pour commencer notre étude.

Le présent mémoire est structuré en trois chapitres : dans le premier, on a présenté le problème actuel de la pollution atmosphérique. Le deuxième a été consacré à l'étude bibliographique sur les matières plastiques, les résines phénoliques et leur dégradation pyrolytique. Le troisième chapitre inclut le protocole expérimental et discussions des résultats.

*

Premier Chapitre

La Pollution Atmosphérique

1.1. Introduction :

La crise de l'environnement est devenue en quelques décennies un sujet d'actualité. Ceci résulte de la conjonction entre l'explosion démographique, le gaspillage des ressources naturelles et les désordres écologiques induits en particulier par la pollution.

Bien que l'usage banal à l'heure actuelle, le terme de pollution recouvre des acceptions fort diverses et qualifie une multitude d'actions qui dégradent d'une façon ou d'une autre le milieu naturel. Cependant, ce vocable désigne également les effets des innombrables composés toxiques rejetés dans la nature.

La pollution de l'air est un problème important de l'hygiène du milieu, qui affecte les pays développés aussi bien que les pays en voie de développement. Des quantités croissantes de gaz et de particules potentiellement nuisibles sont émises dans l'atmosphère et entraînent des dommages aux êtres vivants et à l'environnement.

Sous la pression de l'opinion publique, de plus en plus sensible à l'écologie, les pays industrialisés tendent à promouvoir des réglementations pour limiter les atteintes à l'environnement. Leur richesse et leur maîtrise technologique permettent la mise en place de nouvelles techniques ou l'élaboration de produits de substitution, qui réduisent considérablement les rejets polluants sans affecter les modes de vie.

Les pays en voie de développement, quand à eux, estiment n'avoir que peu de responsabilités sur certaines évolutions, comme l'accroissement de l'effet de serre ou la dégradation de la couche d'ozone. Confrontés par ailleurs à des difficultés financières, leur souci majeur reste la croissance économique même au prix d'une dégradation profonde de l'environnement.

*

La prise en compte des aspects écologiques ne peut se faire qu'avec l'assistance financière et technique des pays développés, assistance dont la mise en place est lente et difficile.

1.2. Principales sources de pollution :

A l'encontre d'une opinion fort répandue, le problème de pollution n'est pas un phénomène récent ou accidentel, mais compte en réalité parmi les plus antiques. Ses origines remontent aux époques protohistoriques lorsque se constituèrent les premières cités, avec leurs ruisseaux d'écoulement des effluents domestiques et l'entassement dans les rues de débris divers. Depuis ces temps reculés, on peut affirmer que la pollution urbaine a toujours sévi [1].

Avec le développement de la civilisation technologique contemporaine se sont ajoutées aux anciennes causes de contamination de l'environnement par les résidus des activités humaines, des causes nouvelles liées à l'urbanisation accélérée, la technologie moderne et la spectaculaire croissance de l'industrie chimique qui, en permettant une expansion continue de la production industrielle, ont engendré des quantités énormes de déchets contenant des multitudes de substances minérales ou organiques non biodégradables, parfois très toxiques [1,2].

Par ailleurs, il faut de nos jours compter avec un nouvel état d'esprit du consommateur, tout au moins dans la majorité des pays capitalistes, qui le pousse au rejet des objets non seulement usés mais aussi lorsqu'ils sont démodés. En fait, il y a eu gaspillage d'énergie y compris de force de travail humaine et de matières premières, ce qui rapproche le moment où le déficit en ressources naturelles risque d'entraîner l'économie humaine vers son déclin.

1.3. La principale direction de la protection de la biosphère contre

les rejets industriels :

La protection de la biosphère contre la pollution par les rejets de toutes sortes est un grand problème de notre temps. Le nombre de substances d'origine chimique qui polluent la biosphère croît sans cesse. L'influence incontrôlée des hommes sur les processus globaux dans l'air et dans l'eau peut provoquer une modification catastrophique de la biosphère entière. La nécessité urgente d'étudier d'une façon approfondie les problèmes écologiques et de trouver les voies optimales du progrès technique qui épargneraient l'environnement est une évidence.

Chaque année, on rejette dans l'eau et à la surface terrestre des millions de tonnes de déchets industriels, agricoles et ménagers qui renferment beaucoup de substances toxiques.

L'atmosphère reçoit des milliards de tonnes de différentes substances qui nuisent aux hommes, aux plantes, aux animaux et aux micro-organismes utiles. Une pollution toujours croissante de l'atmosphère est particulièrement caractéristique des pays industriellement développés [3,4].

Le développement de l'industrie et la croissance de la consommation par la population, toujours plus nombreuse de notre planète, conduisent à la pollution de la surface terrestre par les déchets solides y compris les déchets plastiques. L'étude des méthodes de valorisation et de détoxification de ces derniers, est le procédé le plus répandu de réduction des rejets industriels.

De nombreux organismes de recherche et d'étude et pratiquement toutes les usines qui ont des rejets nuisibles élaborent des mesures visant à réduire les déchets et à épurer les effluents. On pratique souvent une valorisation totale ou partielle des déchets par leur transformation chimique. Parfois, on les détruit, dans certains cas, on les soumet à un traitement biologique imitant les conditions naturelles. Ici intervient une notion importante, celle de dégradabilité. Il apparaît, de façon fort opportune, qu'un grand nombre de substances dispersées dans l'environnement sont instables. L'action des facteurs physico-chimiques les décomposera très vite en dérivés peu ou pas toxiques. Dans bien des cas, les micro-organismes (bactéries) joueront un rôle actif dans cette décomposition ; on dit alors que la substance est biodégradable [5].

1.4. La pollution atmosphérique :

La pollution atmosphérique est définie par la présence dans l'atmosphère d'une ou de plusieurs substances qui présentent un effet mesurable sur les êtres vivants et leur environnement [2,3].

Dans l'évaluation des risques de santé de la pollution de l'air, il convient de tenir compte également des espaces intérieurs qui sont des micro-environnements importants.

L'air intérieure de nos résidences n'est à l'abri de la pollution. L'utilisation régulière dans nos maisons de multiples produits synthétiques que ce soit pour la construction, la rénovation, le nettoyage ou le bricolage, provoque la libération de composés chimiques dans l'air.

Les processus de combustion au bois et au gaz, avec des appareils et équipements endommagés ou mal entretenus, de même que la fumée de cigarette, libère dans l'air une multitude de gaz et de particules pouvant affecter la santé des résidents [6].

1.4.1 La pollution atmosphérique causée par les polymères synthétiques :

On a depuis longtemps reconnu le danger mortel associé aux produits toxiques issus de la combustion de beaucoup de matériaux, mais jusqu'à maintenant on a jugé peu pratique de réduire ce risque en limitant l'utilisation des matériaux qui ont une forte propension à dégager des produits dangereux.

Au cours de ces dernières années, divers nouveaux matériaux et en particulier les polymères synthétiques s'utilisent de plus en plus dans les meubles et leur avènement a sensibilisé davantage les autorités en matière d'incendies vis-à-vis des produits toxiques de la combustion de ces matériaux. La difficulté d'en évaluer les dangers possibles sont à l'origine de cette préoccupation croissante [7,8].

1.4.1.1 Produits émis lors de la dégradation thermique des polymères:

Pour chaque famille de polymères, sont recensés dans le tableau I.1, les principaux produits dégagés au cours de la dégradation thermique [9].

Aucune indication de pourcentage ne peut être donnée, en effet, certains produits sont formés en quantités importantes, d'autres en quantité minime, suivant les conditions réelles rencontrées. Indépendamment des proportions de chaque constituant, les quantités totales des mélanges gazeux engendrés augmentent généralement avec la température. Certains de ces produits étant combustibles, leur concentration peut baisser en cas de feu déclaré [10].

Tableau I.1 : Principaux produits dangereux issus de la décomposition thermique de quelques matériaux à usage courant.

| Gaz | Source |
|-----------------------|--|
| CO et CO ₂ | Tous les combustibles qui contiennent le carbone, Cellulose |
| NO ₂ | polyurethane, polyacrylonitrile. |
| HCl | Les polymères chlorés comme le PVC. |
| HCN | Soie, laine, nylon, polyuréthane. |
| Aldéhyde | Laine, coton, papier, polyester, Nylon, bois, phénol-formaldéhyde. |
| Benzène | Polycarbonate, polystyrène. |
| Ammoniac | Mélamine, Nylon, polyamide, polyacrylonitrile. |
| SO ₂ | Caoutchouc, polysulfone. |
| Phénol | Résines phénol-formaldéhyde. |
| Acrolein | Papier, bois. |

1.4.1.2 Les risques liés aux produits de dégradation thermique des matières plastiques :

Les effets des gaz engendrés en cas de dégradation de matières plastiques sont principalement de trois types [11] :

a-Inflammabilité :

Sous l'effet de la température, les matières plastiques, comme tous les combustibles, se décomposent en émettant des gaz inflammables, principalement des hydrocarbures légers (méthane, pentane), mais aussi de l'hydrogène en faible quantité, cette émission favorise la propagation de l'incendie.

b-Asphyxie :

Il faut souligner également, dans le cas d'un incendie, la raréfaction de l'oxygène. Dans l'air respiré, la baisse de concentration de l'oxygène présente des dangers et le manque d'oxygène provoque l'asphyxie.

La principale gaz contribuant, du fait de sa présence, à abaisser la teneur atmosphérique en oxygène est le dioxyde de carbone.

c-Toxicité :

On peut distinguer deux grands types de gaz présents dans les fumées de décomposition des matières plastiques :

- Ceux qui perturbent la distribution ou l'utilisation de l'oxygène dans l'organisme.
- Ceux qui ont une action corrosive sur les voies respiratoires.

1.4.2 Les polluants gazeux majeurs [12,13] :

Les principaux polluants gazeux sont :

1.4.2.1 Le dioxyde de carbone :

C'est un constituant normal de l'atmosphère, son taux n'est pas stable mais augmente sans cesse depuis la fin du siècle dernier. Cela résulte de la croissance ininterrompue des quantités de combustibles fossiles que brûle la civilisation industrielle

Outre son rôle asphyxiant, le dioxyde de carbone provoque des effets perturbateurs des fonctions respiratoires. Lorsque sa teneur dépasse 25%, on peut observer une dépression du système nerveux centrale, avec coma parfois convulsif et la mort.

1.4.2.2 Le monoxyde de carbone :

C'est le plus abondant et le plus largement répandu de tous les polluants atmosphériques, le moteur à combustion interne, les incendies des forêts et l'incinération des déchets représentent la principale source d'émanation de ce gaz.

Le monoxyde de carbone se combine avec l'hémoglobine et inhibe le transport de l'oxygène dans le sang et quelques mille de parties par million sont mortelles.

1.4.2.3 Le cyanure d'hydrogène :

C'est un produit de la dégradation thermique de nombreux matériaux qui contiennent l'azote, comme le polyuréthane, le polyacrylonitrile et la laine. L'inhalation de vapeurs de cyanure d'hydrogène provoque une stimulation de la respiration. La victime

1.4.2.4 Le dioxyde de soufre :

C'est le produit majeur de la combustion des matériaux contenant le soufre. Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est un gaz lourd, d'odeur piquante et toxique. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution acide particulièrement irritante pour les muqueuses de l'œil et des voies respiratoires. L'exposition à de fortes concentrations entraîne la mort par asphyxie.

1.4.2.5 Les oxydes d'azote :

Sont plus particulièrement dégagés par la combustion des végétaux (feu de forêt). Ce sont des dérivés irritants et toxiques pour les muqueuses et leur inhalation provoque des lésions tissulaires du tractus respiratoire.

Les concentrations de dioxyde d'azote dans l'air doivent rester inférieures à 5 ppm. Une concentration de 250 ppm provoque la mort en très peu de temps.

1.4.2.6 Les hydrocarbures :

Les hydrocarbures formés par la combustion des matières plastiques sont des aliphatiques (méthane, éthane, ... etc.) ou des aromatiques (benzène, toluène, ... etc.). Les aliphatiques de faible poids moléculaire sont plus dangereux que les autres et provoquent une narcose.

Les aromatiques ont des propriétés irritantes et toxiques pour l'ensemble de l'organisme. Plusieurs d'entre eux peuvent être absorbés non seulement par voie respiratoire, mais encore par voie percutanée. A partir d'une concentration de 100 ppm, ces composés sont considérés comme dangereux.

Les goudrons produits en abondance au cours de la combustion des matières plastiques sont riches en hydrocarbures polycycliques aromatiques, dont certains présentent à long terme, un risque cancérogène.

1.4.2.7 Les composés oxygénés :

Les composés oxygénés les plus fréquemment rencontrés sont des cétones et des aldéhydes. ils sont généralement très irritants pour les voies respiratoires.

De plus certains aldéhydes (en particulier le formaldéhyde) peuvent provoquer des réactions asthmatiformes

1.5. La pollution atmosphérique en Algérie :

Notre pays, à l'instar de tous les pays en voie de développement, connaît au même titre que les pays industrialisés des problèmes liés à la pollution atmosphérique, mais ne dispose pas de moyens de lutte technologiques et juridiques appropriés. Par ailleurs et par manque d'études scientifiques fiables, le pays ne possède pas de données relatives à l'ampleur du phénomène [2].

L'essentiel des activités étant concentré dans le Nord du pays, les estimations portent sur les régions où sont implantés les grands centres urbains et les industries importantes. Bien que certaines régions du sud soient concernées par des activités, à priori grandes génératrices de polluants atmosphériques, comme la production pétrolière et gazière, elles n'ont pas été prises en considération pour diverses raisons, dont une faible densité d'habitants et l'étendu en superficie de ces régions.

1.5.1 Dégradation de la qualité de l'air en milieu urbain :

La pollution atmosphérique en milieu urbain a comme cause principale des émissions dues au trafic routier.

La mauvaise et même très souvent l'absence, de gestion des déchets solides est sans doute l'une des grandes cause de la dégradation de l'air au niveau urbain [1,3,15]. Le cas de la décharge de Oued-Smar où sont entassés les déchets de la région d'Alger est un exemple édifiant. Cette situation se retrouve à une échelle moindre, mais tout aussi préoccupante au niveau de toutes les agglomérations du pays.

Une autre cause non négligeable de détérioration de la qualité de l'air en milieu urbain est l'implantation des grandes industries fortement polluantes, ce problème ne se pose pas en Algérie avec autant d'acuité que dans les pays industrialisés. Cependant les nuisances à l'échelle local sont inquiétantes en raison de la relative absence de maîtrise des émissions à l'heure actuelle d'une part, et des fortes probabilités d'accroissement de la production industrielle, du volume des déchets urbains et de l'intensification de la circulation routière d'autre part.

1.3.2 Réglementation nationale en matière de pollution atmosphérique :

Au plan juridique et en ce qui concerne les dispositions relatives à la limitation de la dégradation de la qualité de l'air, le décret du 10 juillet 1993, n° 93-165, réglementant les émissions atmosphériques de fumées, gaz, poussières, odeur et particules solides des installations fixes, ne répond que partiellement aux principes généraux énoncés dans la loi du 5 février 1983, n° 83-03, relative à la protection de l'environnement. En outre, bien que ce texte exclu de son champ d'application de nombreuses causes de pollution de l'air, comme celles dues aux véhicules automobiles, son application reste tributaire de moyen donc aucune institution ou organisme ne dispose à l'heure actuelle, ce qui explique en partie l'absence de résultats d'évaluation fiable de la pollution atmosphérique.

*

Deuxième Chapitre

La Dégénération Thermique des Matières Plastiques

II.1. Introduction :

Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, la chimie organique de synthèse a mis à notre disposition une multitude de substances nouvelles. Parmi lesquelles, les matières plastiques et les fibres synthétiques, par exemple, apporté de nouveaux éléments de confort à la vie quotidienne.

Malheureusement, cette industrie chimique et les secteurs industriels connexes sont responsables d'une quantité importante de déchets qui polluent et empoisonnent le sol, l'air et l'océan. La protection de la biosphère et le souci de l'efficacité économique exigent que ces déchets soient transformés en produits utiles ou au moins rendu inoffensifs.

II.2. Les polymères synthétiques :

Pour comprendre le comportement des plastiques, il est nécessaire d'examiner les substances en constituent la base, c'est-à-dire, les polymères organiques. Ces derniers proviennent des substances comportant des molécules relativement petites qui s'ajustent les unes aux autres dans certaines conditions en formant un motif de groupement d'atomes répété dans la structure de la grosse molécule, de la même façon que les maillons forment une chaîne.

Les substances dont proviennent les polymères sont appelées monomères, le processus de production est une réaction de polymérisation et le nombre de motifs formant la macromolécule est ce qu'on appelle degré de polymérisation.

Il existe plusieurs critères de classement des composés macromoléculaires : origine, composition chimique de la chaîne principale, structure des macromolécules, procédé de préparation, etc) point de vue de l'origine, on distingue entre les polymères naturels, artificiels et synthétiques.

Les polymères artificiels résultent du traitement chimique des polymères naturels. Les synthétiques sont préparés par synthèse à partir de corps à bas poids moléculaire.

L'objectif initial de la chimie des polymères synthétiques était d'imiter les polymères naturels importants sur le plan commercial. Une grande variété de textiles

de nouveaux a fait suite au nylon et le cuir synthétique est apparu après le caoutchouc synthétique. Ces progrès ont eu une influence énorme sur notre vie quotidienne [5, 16].

Une caractéristique importante des composés macromoléculaires est leur comportement à températures élevées. A ces températures, un polymère est toujours le siège de réactions chimiques qui provoquent la destruction de sa structure macromoléculaire, ce qui s'accompagne de la perte de ses qualités mécaniques. L'environnement du polymère intervient fréquemment dans le processus de dégradation ce qui conduit à des dégagements gazeux différents. La connaissance de ces émissions est essentielle pour l'évaluation des risques aux postes de travail, en cas d'incendie et au cours du traitement des déchets plastiques [11,12].

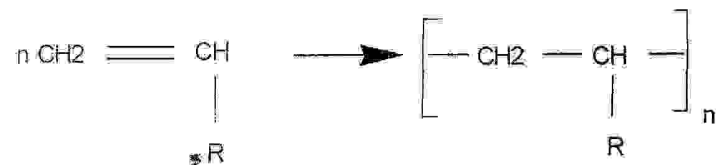
II.3. Synthèse des hauts polymères :

En ce qui concerne les techniques de préparation des macromolécules, on distingue les polymères de polymérisation et les polymères de polycondensation [4,17].

II.3.1 La polymérisation :

On appelle polymérisation la réaction au cours de laquelle les monomères à liaisons multiples ou à cycles contraints se réunissent en macromolécule.

La polymérisation se produit soit par rupture des liaisons multiples (réaction a) soit par ouverture de cycle (réaction b) sans libérer aucun corps à bas poids moléculaire



Réaction a



Réaction b

Où R = CH₃, Cl, OH, CN, ...etc.

Le mécanisme de la polymérisation est celui d'une réaction en chaîne ou d'une réaction d'addition.

La caractéristique commune de ces réactions, qui les distingue des polycondensations, est la formation des centres actifs ne préexistant pas dans le monomère. Ces centres actifs ont une réactivité très différente de celle des monomères, ils fixent en général de nombreuses molécules de ces derniers, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives.

II .3.2 La réaction de polycondensation :

La polycondensation est le processus de formation d'une macromolécule par combinaison de différents monomères s'accompagnant de libération de corps à bas poids moléculaire (H₂O, NH₃, HCl, CO₂...).

Les réactions de polycondensation ont un certains nombre de caractéristiques communes. Les réactions des groupements fonctionnels par étape successive sont toutes identiques. Les espèces intermédiaires ont donc la même réactivité que les monomères eux-mêmes. La masse moléculaire du polymère peut s'accroître par réaction des macromolécules entre elles et certains catalyseurs peuvent élever la vitesse de la réaction.

Les polymères de polycondensation peuvent avoir une structure linéaire (a), ramifiée (b) ou tridimensionnelle (c) (figure II 1).

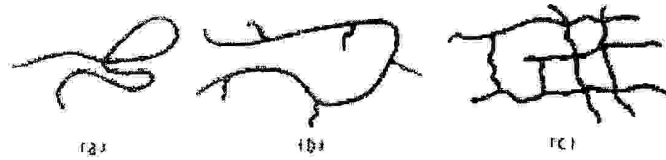


Figure II.1. Représentation schématique des différentes structures macromoléculaires.

II.4. Les polymères et les plastiques :

Bien que la grande variété de polymères fournisse une gamme étendue de propriétés; cela n'est pas suffisant pour répondre aux exigences des diverses applications. L'incorporation de diverses substances aux polymères augmente l'intervalle des propriétés, réduit la détérioration au cours de la fabrication et de l'utilisation, et facilite aussi la mise en forme. C'est ordinairement ce mélange physique de polymères et d'adjuvants qui constitue un plastique [4].

Il convient aussi de parler du terme «résines» initialement utilisé pour désigner certains produits naturels. Quand on eut reconnu la nature polymère de ces substances, on a accordé aux «polymères synthétiques» le nom de «résines synthétiques».

Couramment, les termes «résines» et «résines de base» servent souvent à désigner un polymère commercial, c'est-à-dire, une substance qui ne contient aucun adjuvant. La nature précise et la proportion des substances à ajouter dépend du polymère, de la méthode de traitement utilisée pour convertir le plastique, et des propriétés exigées pour la pièce finie.

Le terme adjuvant peut servir à désigner toute substance incorporée aux résines de base : charges, plastifiants, stabilisants, lubrifiants, pigments et colorants, durcissants... etc. Chacun de ces constituants confère aux plastiques une propriété déterminée.

II.4.1 Classification des matières plastiques :

L'une des définitions acceptables des matières plastiques est la suivante [18] :

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base qui est susceptible d'être moule ou qui a été moule. La matière de base est, en général, un mélange de macromolécules ou hauts polymères organiques ou semi-organiques à caractère résineux, résultants le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de « polymérisation ».

Voilà donc une première différence entre les matières plastiques qui nous permet d'établir une distinction entre les plastiques de polycondensation et ceux de la polymérisation selon deux classes devenues maintenant classiques :

11.4.1.1 Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques sont dérivés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés, résultants d'un enchaînement de motifs simples. Sous l'action de la chaleur, le matériau thermoplastique se ramollit et les chaînes moléculaires s'écoulent les unes sur les autres, la matière se solidifie par refroidissement en prenant une nouvelle forme. Le processus de ramollissement par chauffage et de durcissement par refroidissement peut être répété un nombre indéfini de fois, car les thermoplastiques ne subissent aucune modification chimique. Par conséquent, les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et réutilisés.

Les pièces fabriquées à partir des résines thermoplastiques constituent toute une gamme de produits, allant des épingles et capteurs à des grands réservoirs et peuvent inclure des formes complexes tel que les revêtements et les adhésifs.

11.4.1.2 Les thermodurcissables:

Les thermodurcissables sont des produits de polycondensation. Une fois qu'il a reçu une forme définitive, ordinairement sous l'action de la chaleur et de la pression, un plastique thermodurcissable ne peut plus être fondu ou moulé, parce que le constituant polymère a subi une modification chimique irréversible. L'opération par laquelle la matière première est transformée en produit rigide, insoluble et infusible, est appelée réticulation ou pontage et correspond à l'étape finale de la polycondensation.

La réticulation d'une résine thermodurcissable peut être amorcée à l'aide de la chaleur, de l'irradiation, des catalyseurs ou par leur action conjuguée. Cette structure confère aux matériaux une dureté élevée, une résistance mécanique, une tenue adéquate à la chaleur, une insolubilité, ainsi qu'une bonne résistance aux agents chimiques.

11.5. Utilisation des matières plastiques :

La résolution de beaucoup de problèmes économiques actuels : amélioration de la qualité, élévation de la fiabilité et accroissement de la durabilité des produits fabriqués, lutte contre la corrosion des métaux, ...etc, est intimement liée à l'emploi des composés macromoléculaires synthétiques.

Il est juste de dire que nous vivons à, à l'heure actuelle, dans un environnement de polymères synthétiques, puisque nous les trouvons, sous forme de biens de consommations dans tous les domaines de notre civilisation :

- * **Emballage** : bouteilles, sacs, barquettes, tubes, flacons...
- * **Bâtiment** : profilés, revêtements muraux et de sols, tuyaux, isolation, mobilier...
- * **Transport** : carrosserie, bateaux, tableaux de bord, pare-chocs, réservoirs, ailes et intérieur d'avion, pale d'hélicoptère...
- * **Médical** : prothèses, cathéters, compte-gouttes, seringues jetables...
- * **Electronique/Electrique** : boîtiers d'ordinateur, téléphones, électroménagers...
- * **Agriculture** : films, serres, auge...
- * **Sport/Loisir** : patins, skis, jeux, jouets...

11.6. Les déchets plastiques :

L'accroissement de la population et le développement des besoins s'accompagnent d'une production accrue de déchets.



Au delà des atouts majeurs des polymères synthétiques (résistants, durables, légers, hygiéniques, isolants...), les déchets de ces matières sont volumineux par rapport à leur poids léger. Ils prennent donc beaucoup de volume dans les points de collecte, dans les centres d'enfouissement technique et leur dissémination dans la nature est durable et esthétique. De plus, les matières macromoléculaires éliminées en centre d'enfouissement

technique subissent à long terme une dégradation qui génère d'autres nuisances. Leur élimination illégale est génératrice de rejets incontrôlés et éventuellement nocifs [2].

II.7. La dégradation des matières plastiques :

Le terme de « polymères dégradables » est lié aux matériaux polymères qui se décomposent sous des conditions environnementales et dans une période de temps raisonnable [19]. La dégradation des polymères peut se produire par l'un des mécanismes suivants [20] :

a. La biodégradation :

Elle est provoquée par les enzymes et peut être aérobie ou anaérobie. Elle prévoit une élimination complète du polymère de l'environnement.

b. La photodégradation :

Elle est provoquée par une irradiation (les rayons solaires) et elle conduit rarement à l'élimination totale du polymère. Cependant, les petits fragments peuvent être produits pour une biodégradation ultérieure.

c. Erosion environnementale :

Celle-ci se produit sous l'action des agents atmosphériques, comme la pluie et la température.

d. Dégradation chimique :

Ce genre de dégradation est provoqué par les réactions chimiques par l'intermédiaire des additifs comme les métaux et les groupements fonctionnels.

*

II.7.1 La dégradation thermique des matières plastiques :

Dans des domaines récents, les polymères synthétiques ont rapidement remplacé les métaux non ferreux, aussi bien que les polymères naturels, tels que le bois, le coton et le caoutchouc.

Il semble toute fois, jusqu'à une date encore approchée, que le métal conservait sur le produit organique un avantage indiscutable pour l'emploi aux températures élevées.

La décomposition thermique des composés macromoléculaires est généralement une séquence d'une série de processus chimiques et physiques complexes. Plusieurs paramètres contribuent à la qualité et la quantité des produits de la dégradation, comme le type du polymère et la température à laquelle est soumis le matériau.

Les processus de la dégradation thermique des macromolécules peuvent être regroupés selon trois classes de réactions [21,22] :

II.7.1.1 Réaction de réarrangement :

Elle provoque la cyclisation du polymère dont la chaîne est à l'origine non cyclique

II.7.1.2 Réaction de réticulation:

Elle conduit à la formation d'un polymère à structure bi ou tridimensionnelle par création de nouvelles liaisons chimiques entre chaînes.

II.7.1.3 Réaction de décomposition par pyrolyse :

II.7.1.3.1 Définition :

La pyrolyse consiste à soumettre, en absence de l'oxygène, un matériau à l'action de la chaleur ce qui provoque la rupture de certaines liaisons et l'apparition de composés ayant des masses moléculaires plus faibles que celles du matériau de départ.

II.7.1.3.2 La chimie de la pyrolyse :

La dégradation thermique d'une substance organique a lieu en deux étapes successives. Premièrement, la rupture de la chaîne macromoléculaire au niveau des liaisons de plus faible énergie, et deuxièmement, des réactions entre les produits actifs, libérés en première étape, menant à un mélange de gaz, liquides et des résidus solides.

II 7.1.3.3 La pyrolyse sous pression réduite :

Quand la pyrolyse est effectuée sous une pression réduite, la variété et la qualité des produits de la dégradation thermique sont très différentes de celles des produits obtenus d'autres procédés pyrolytiques qui sont réalisés sous pression atmosphérique [23].

Les conditions opérationnelles, notablement plus douces que celles de la pyrolyse classique, permettent d'obtenir de grandes quantités d'huiles pyrolytiques, ainsi qu'un résidu solide utile, comme par exemple du charbon de bois et du noir de carbone. Le niveau de vide maintenu dans le réacteur est l'un des principaux facteurs influençant la qualité et la proportion des produits obtenus.

II.8. Le recyclage des déchets plastiques :

La production croissante des déchets plastiques à l'échelle planétaire requiert la mise en place d'initiatives efficaces afin de prévenir la pollution.

La décharge sauvage des déchets est devenue contrôlée, mais elle est restée tout aussi inacceptable pour le public si l'y on dépose des produits présentant un risque potentiel.

Les matières plastiques sont, en général, combustibles et impliquent un risque de feu quand ils sont chauffés en air. Dans les feux actuels, la plupart des fatalités sont dues aux produits toxiques de la dégradation thermique des matières synthétiques qui contiennent une grande quantité de fumées et gaz pénétrants.

Aujourd'hui, les déchets plastiques sont devenus un grand problème, la protection de l'environnement et la conservation des matières premières exigent leur recyclage et valorisation au lieu d'être stockés ou incinérés.

Les prix élevés du contrôle de la pollution causée par les incinérateurs et l'acceptation décroissante de cette méthode nécessitent un traitement alternatif des rejets macromoléculaires où ils sont considérés comme une source supplémentaire de matières premières.

II.8.1 La valorisation des déchets plastiques par le procédé de la pyrolyse sous pression réduite :

Le procédé de valorisation par fusion s'est avéré l'approche la plus simple au recyclage des déchets de matières plastiques non contaminées et relativement pures comme les bouteilles de boissons gazeuses. Cependant la présence de différents types de matières plastiques ainsi que ceux de produits polymères dégradés et de contaminant, présente un obstacle économique et technique majeur à ce genre de recyclage nouvelle technologie, la pyrolyse sous pression réduite, pourrait s'avérer une technologie plus appropriée pour le recyclage des déchets de matières plastiques.

Les principaux avantages de cette technologie sont les suivants [24] :

- Aucune poussière, émission toxique ou pollution secondaire.
- Les déchets sont transformés en huiles et en résines solides valorisantes.
- Le Procédé de cette technique respect les normes environnementales actuelles.
- Des revenus peuvent être retirés de la vente des produits de la pyrolyse.
- Le procédé ne nécessite pas la mise en place d'un système coûteux d'épuration des gaz.

Fruits de la recherche scientifique, cette technologie relève maintenant de plusieurs compagnes privées comme le PYROVAC international qui poursuit ses activités de RD (recherche et développement) en étroite collaboration avec l'université LAVAL (Canada), pyrovac international compte déjà une trentaine des brevets aux Etats-Unis, au Canada, en Australie et en Europe.

Le procédé de la pyrolyse sous vide permet la valorisation d'une grande variété de déchets industriels, comme les résidus de biomasse, les résidus de broyage d'automobiles, les déchets biomédicaux, les résidus pétroliers et les pneus usés.

La pyrolyse sous vide transforme les pneus usagés en noir de carbone et en huile pyrolytique qui peut être séparée en différentes fractions. L'huile lourde peut être vendue comme charge pour la production de coke.

II.8.2 la pyrolyse sous vide des résines phénol- formaldéhyde :

La raison pour laquelle les thermodurcissables sont le sujet d'une recherche approfondie est due aux problèmes spéciaux qui peuvent présenter lors de leur recyclage. Les matériaux thermodurcissables ne peuvent pas être simplement remoulés comme les thermoplastiques purs. Dans notre travail, on se propose d'étudier la pyrolyse sous pression réduite des résines phénol formaldéhydes ou phénoplastes.

II.9. Les Phénoplastes ou phénols-formols [4, 25] :

Les phénoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde avec élimination d'eau et formation d'un réseau tridimensionnel. Le phénol et le formol sont deux produits de base couramment utilisés, mais certains phénols substitués à des résines particulières.

Le Belge Léo Baekeland fit, en 1907, aux Etats-Unis l'étude systématique de la polycondensation du phénol et du formol en fonction du pH et du rapport molaire des deux réactifs. Il a le mérite de modifier les propriétés du condensât obtenu par adjonction de charges et d'en prévoir les utilisations.

Les résines phénol-formaldéhyde commerciales peuvent être obtenues soit en milieu alcalin (résol), soit en milieu acide (novolaque), et elles sont utilisées par de nombreuses industries sous forme de résines liquides, en solution ou solides.

II.9.1 Les matières premières :

II.9.1.1 Le phénol :

Il se présente sous forme de prismes incolores qui deviennent progressivement rose au contact de l'air et fondent à 41°C. Il n'est que partiellement miscible à l'eau à température ambiante.

Il possède trois liaisons C-H réactives : deux en position ortho et une en position p-ra. Si l'une des positions réactives est bloquée par un substituant, il ne peut y avoir formation d'un réseau tridimensionnel.

Autrefois, le phénol était obtenu par distillation des goudrons de houille. Maintenant, il est préparé par synthèse en fixant un groupement OH sur un noyau benzénique.

11.9.1.2 Le formol (formaldéhyde) :

C'est un gaz à la température ambiante (température d'ébullition -21°C). Le formol commercial utilisé pour la fabrication des phénoplastes est une solution aqueuse contenant un certain pourcentage de formol stabilisé par du méthanol.

Le formol est préparé en oxydant les vapeurs de méthanol provenant du gaz naturel par l'air, en présence de cuivre ou d'argent.

11.9.2 La polycondensation phénol formol :

Comme l'a démontré Baekeland, la réaction dépend du pH et du rapport molaire des réactifs. Des résines commerciales peuvent être obtenues soit en milieu alcalin, soit en milieu acide.

11.9.2.1 La polycondensation en milieu alcalin :

En milieu alcalin, les résines phénoliques pouvant se polycondenser uniquement sous l'action de la chaleur et en présence de plus d'une mole de formol pour une mole de phénol. La réaction aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Et les résines obtenues sont dénommées résols.

En milieu basique le phénol réagit avec le formaldéhyde selon un mécanisme catalytique suivant [26].

*

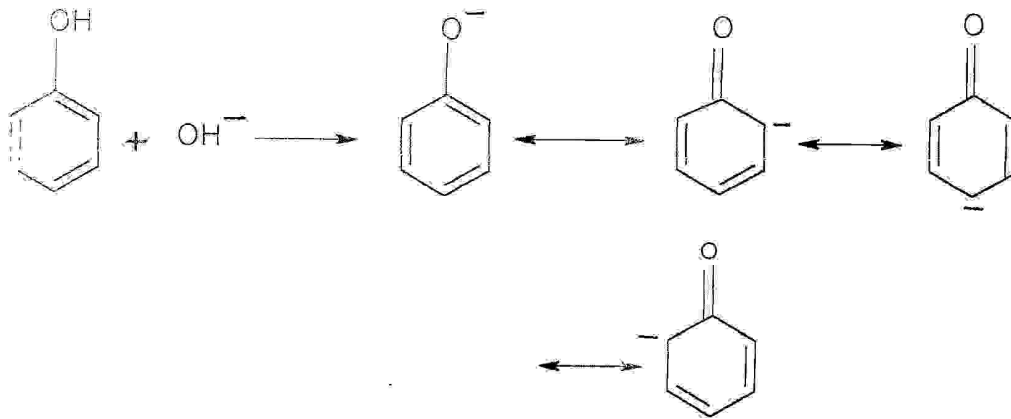


Schéma 1 : La conversion du phénol en ion phénoxyde le plus réactif (plus nucléophile).

Les trois formes de résonance de l'ion phénoxyde illustrent une triple fonctionnalité avec deux sites *ortho* et un site *para*.

La résine phénol formaldéhyde type résol est formée suivant deux étapes : la première est la méthylation, qui additionne le formol au phénol pour former plusieurs formes des méthylolphénols. C'est une réaction exothermique (schéma 2).

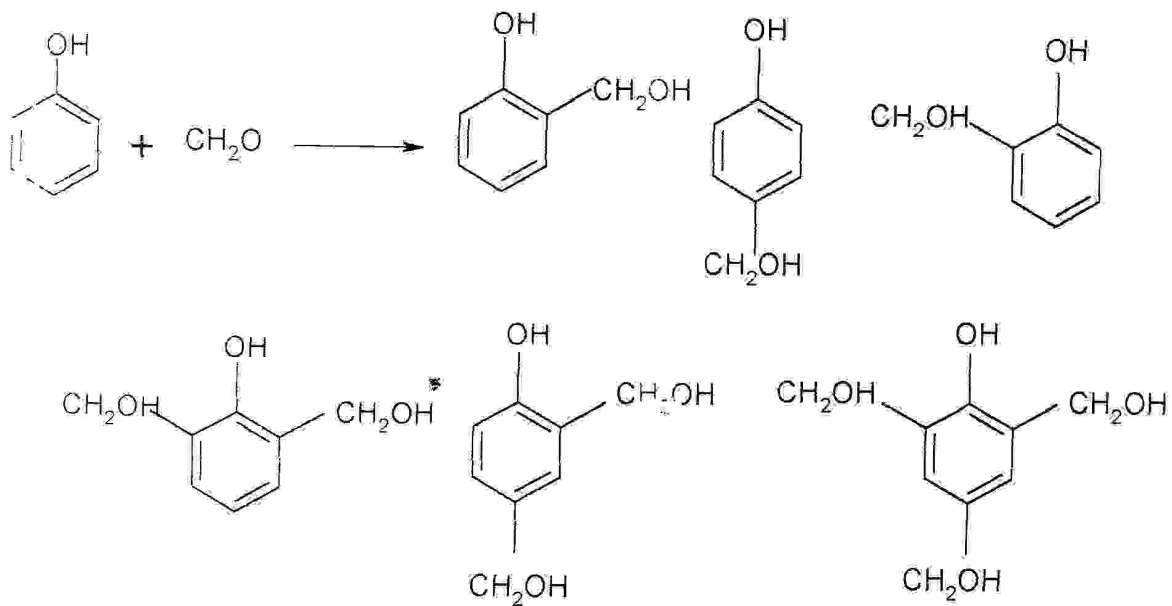


Schéma 2

La deuxième étape comprend la condensation du phénol avec les unités méthylolphénols et la production d'une molécule d'eau pour former des ponts méthylène entre les cycles phénoliques (schéma 3). Cette réaction est toujours exothermique.

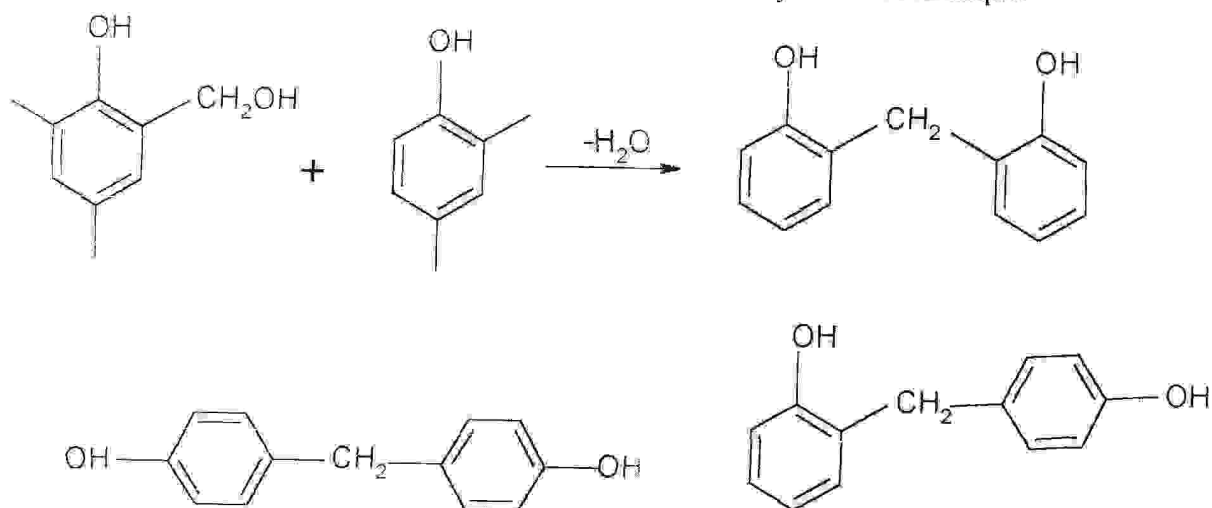


Schéma 3

En plus au cours de la formation des méthylolphénols, le groupe méthylol peut réagir avec un autre pour former des fonctions diméthyléther avec la formation d'une molécule d'eau (schéma 4). C'est un chemin réactionnel prédominant, si le rapport molaire F/P est élevé

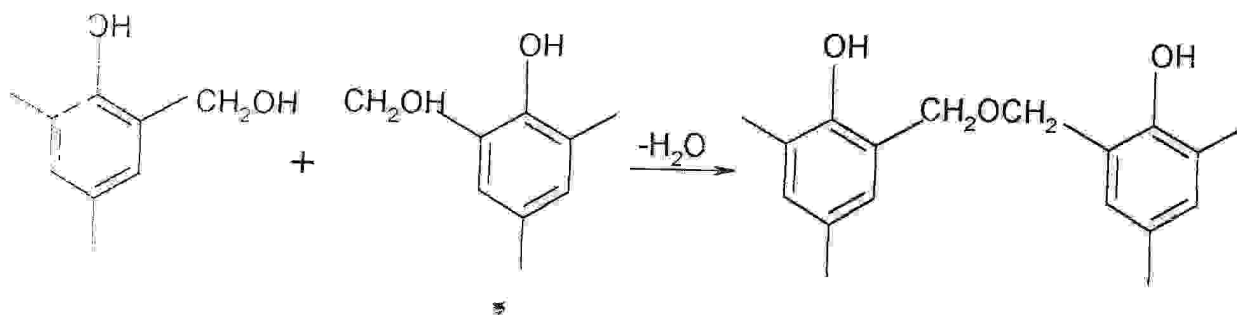


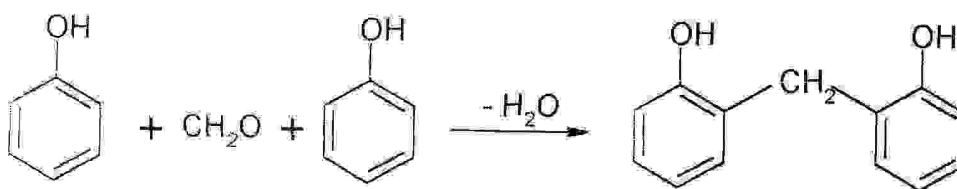
Schéma 4

Les positions *ortho* et *para* sont toutes impliquées par polycondensation, on obtient une résine thermodurcissable de structure tridimensionnelle.

II.9.2.2 La polycondensation en milieu acide :

Les résines produites en milieu acide avec moins d'une mole de phénol sont synthétisées par une réaction complète. La masse moléculaire ne continue pas à croître. L'état final thermodurcissable ne peut pas être atteint uniquement par l'action de la chaleur : il est nécessaire d'utiliser un agent de réticulation comportant des groupements CH_2 . Le plus utilisé est l'hexaméthylènetétramine. Sous l'action d'un chauffage ultérieur, l'hexaméthylènetétramine se décompose avec libération de formol et d'ammoniac. L'aldéhyde formique provoque la réticulation et l'ammoniaque joue le rôle d'un catalyseur basique.

Ces résines ont été dénommées novolaques, elles ne renferment que des ponts méthylène et lors de l'élaboration de la résine, à la polycondensation, il y a libération d'eau.



II.9.3 Aspect économiques :

- i- **Résines liquides** : les résols faiblement condensés se présentent sous forme aqueuse et pouvant contenir de la soude. Leur durée de conservation est limitée (quelques semaines), ils doivent être stockés en chambre froide.
- ii- **Résines en solution** : les résines en solution sont, soit des résines novolaques en solution dans des alcools, des cétones ou des hydrocarbures, leurs conditionnements sont de même type que ceux des résines liquides, leur durée de conservation est également limitée (quelques semaines à quelques mois), il est aussi recommandé de conserver ces résines en chambre froide.

ii- **Résines solides** : les résines solides sont commercialisées sous forme de poudre, d'écailles, de pastilles ou en morceaux. Elles peuvent également être vendues sous forme de poudre contenant de l'hexaméthylènetétramine et des démoulants.

ii.9.4 Application :

Les phénoplastes ont des applications dans des domaines très variés :

- En fonderie.
- Dans l'industrie du bois (contre-plaqué, panneaux de particules).
- Dans l'industrie du papier (stratifiés, filtres).
- En isolation.
- Dans les abrasifs.
- Dans les matériaux de friction.
- Dans l'industrie du caoutchouc et des adhésifs.
- Dans les revêtements (peinture, couche de protection).
- Dans des applications nouvelles de haute technologie (obtention de carbone et de graphite...)

Troisième Chapitre

Protocole Expérimentale et Discussion des Résultats

III.1. Introduction :

L'objectif de notre travail est l'étude par spectroscopie IR de la décomposition pyrolytique des résines phénol-formaldéhyde. Les propriétés physiques et chimiques de ces résines dépendent du rapport F/P et de la nature du catalyseur. En milieu acide et pour un rapport pondéral F/P inférieur à 1, on obtient une résine appelée novolaque. Par contre, en milieu basique et avec un rapport F/P supérieur à 1, la résine obtenue est appelée résol.

La dégradation thermique de ces résines a été suivie par spectroscopie IR et les produits issus de la pyrolyse (de la novolaque à 450°C et résol à 500°C) ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

III.2. Préparation des résines:

III.2.1 Préparation de la novolaque:

On mélange dans un bêcher le phénol avec le formaldéhyde (37%) dans un rapport molaire F/P = 0,83, en utilisant comme catalyseur acide l'HCl concentré (37%).

La réaction de polycondensation s'amorce et on a obtenu une pâte blanche qu'on l'a séparée de la phase aqueuse par une simple décantation. Pour achever la polycondensation, on a placé cette pâte dans l'étuve portée à 100°C. Sous l'effet de la chaleur, le produit initial de la polycondensation se transforme en une masse solide insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, sauf l'acétone. Le produit final obtenu ne fond pas mais se ramollit à une température de 110°C en devenant élastique facilement moulable.

Les résines phénoliques contiennent généralement une certaine teneur en phénol libre, pour minimiser cette dernière, on a purifié le polymère préparé par un lavage 3 fois successives en utilisant le dichlorométhane dont le phénol est soluble, suivi d'un autre lavage avec l'eau distillée. Enfin, la novolaque est séchée et broyée en granulée.

III.2.2 préparation du résol [27]:

On introduit dans un ballon de 100 ml, le phénol, le formol et NaOH (0.2N) comme catalyseur. Dans cette préparation, on a utilisé un rapport molaire F/P = 1,6. Après l'ajout

Avec une quantité d'eau distillée, le mélange est chauffé à une température de 110°C pendant 6 heures.

Afin d'éliminer les traces de NaOH, le produit obtenu (masse de couleur marron claire) est lavé avec l'acétate d'éthyle puis placé dans l'étuve portée à une température de 205°C. Le produit initial se transforme en une masse solide de couleur marron foncée insoluble et infusible.

III.1. Identification des deux résines préparées:

La résine phénol-formaldéhyde novolaque préparée est un solide blanc qui devient progressivement rose au contact de l'air.

L'analyse de la composition de cette résine par chromatographie sur couche mince (CCM) a montré la présence d'une seule tache.

Pour la deuxième résine phénolique préparée par l'action d'un catalyseur basique, elle se présente comme un matériau marron foncé totalement insoluble, ce qui confirme la structure tridimensionnelle rigide du résol.

L'analyse par spectroscopie IR (Fig.1, Fig.2) montre clairement la différence de structure pour les deux résines.

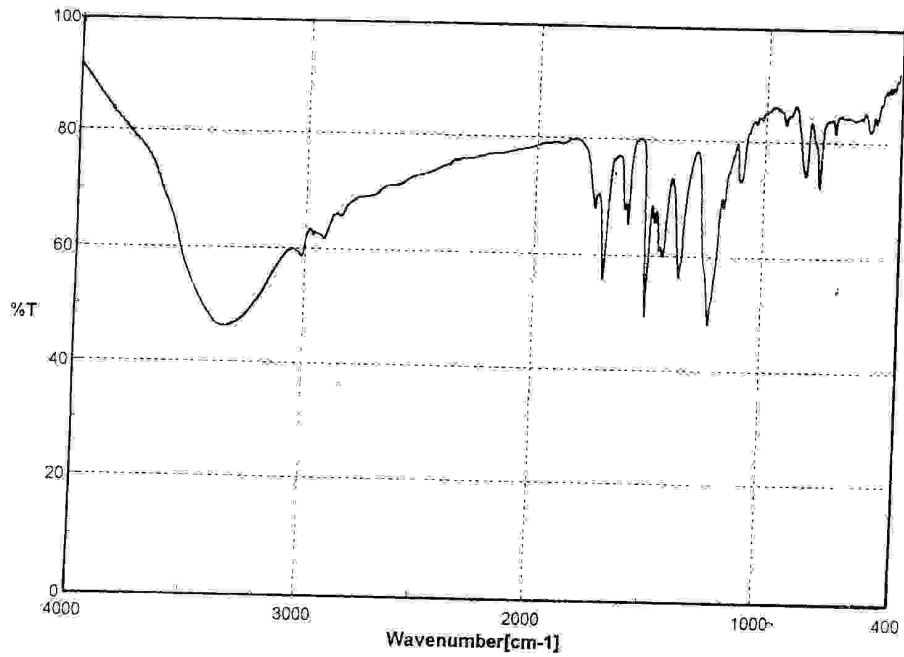


Figure 1 : Spectre IR de la novolaque

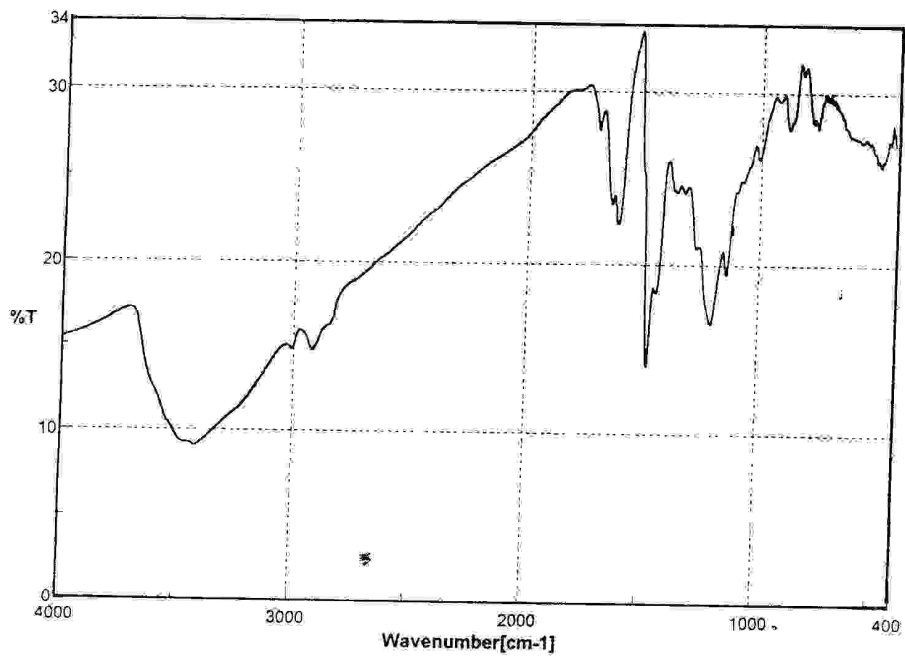


Figure 2 : Spectre IR du résol

Les tableaux III.1 et III. 2 rassemblent les fréquences de vibration IR et leur attribution pour les deux résines (novolaque et résol).

Tableau III.1 :Les bandes d'absorption caractéristiques de la novolaque

| Nombre D'onde(cm^{-1}) | Attribution |
|-----------------------------------|---|
| 3347 | Vibration de valence du groupement OH |
| 1594 | Vibration de valence du cycle benzénique |
| 1230 | Vibration de valence du groupement C-O |
| 3018 | Vibration de valence du groupement CH aromatique |
| 755 | Vibration de déformation hors du plan du groupement CH |
| 692 | Vibration de déformation du cycle Benzénique hors du plan |

Tableau III. 2 :Les bandes d'absorption caractéristiques du résol

| Nombre D'onde(cm^{-1}) | Attribution |
|-----------------------------------|---|
| 3415 | Vibration de valence du groupement OH |
| 1610 | Vibration de valence du cycle benzénique |
| 1205 | Vibration de valence du groupement C-O |
| 3008 | Vibration de valence du groupement CH aromatique |
| 877 | Vibration de déformation hors du plan du groupement CH |
| 696 | Vibration de déformation du cycle Benzénique hors du plan |

Dans le spectre d'absorption infrarouge d'une molécule, on retrouve les fréquences de vibration de ses groupements fonctionnels. L'environnement de ces groupements influ bien évidemment sur la valeur des fréquences d'absorption.

Bien qu'une macromolécule possède un nombre très important d'atomes, son spectre IR est en fait celui de son motif de répétition [28]. Pour les deux résines phénoliques novolaque et résol, on trouve le cycle benzénique ou phénolique substitué.

Le benzène étant une molécule très symétrique. Dans les benzènes substitués, les règles de sélection sont le plus souvent levées ainsi que les dégénérescences.

Parmi les fréquences du benzène, certaines sont peu affectées par la présence de substituants et sont donc utilisées pour mettre en évidence le cycle aromatique:

- Vibration de valence du cycle vers 1600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1}
- Vibration de valence du groupement CH entre 3100 et 3000 cm^{-1} .
- Déformation du cycle hors du plan $730-665\text{ cm}^{-1}$.

Pour la vibration de valence du cycle, le benzène a normalement dans la zone $1650-1450\text{ cm}^{-1}$, deux modes normaux associés aux vibrations du groupement C=C : à 1596 cm^{-1} et à 1486 cm^{-1} . Mais chez les dérivés substitués, la dégénérescence est levée et c'est ce qu'on a remarqué pour la novolaque et le résol.

Pour le groupement COH, il possède deux vibrations de valence caractéristiques : le massif OH associé se situe dans la zone 3600 et 3200 cm^{-1} et la bande C-O apparue vers $1260-1180\text{ cm}^{-1}$. Le déplacement de la bande de vibration de valence du groupement OH de 3347 cm^{-1} pour la novolaque à 3415 cm^{-1} pour le résol est dû à l'encombrement stérique.

On peut mentionner aussi que les fréquences de vibration de déformation hors du plan du groupement CH se distinguent par le nombre des atomes d'hydrogènes adjacents, comme le montre le tableau III.3.

Tableau III.3 : Vibration de déformation γ CH hors du plan des dérivés benzéniques substitués

| Hydrogènes Adjacents | Substitution | γ CH (hp) cm^{-1} |
|----------------------|--------------|-----------------------------------|
| 5H monosubstitué | 1 | 751 \pm 15 |
| 3H trisubstitué | 1, 2, 3 | 810-750 |
| 1H tétrasubstitué | 1, 2, 3, 5 | 880-840 |

Cette propriété peut nous aider à confirmer la structure linéaire de la novolaque puisque sa fréquence de vibration de déformation hors du plan du groupement CH se situe dans la zone de vibration du cycle benzénique trisubstitué. Alors que celle de la résine phénol-formaldéhyde résol, elle se situe dans la zone du cycle aromatique sans hydrogène adjacent ce qui peut nous signaler l'activité de la position para et la présence d'une structure bidimensionnelle.

III.4. La pyrolyse sous pression réduite:

Une étude récente par Chan et Balkc [29,30,31] admet une approche fondamentale sur la dégradation thermique des polymères. Une poudre de polypropylène a été placée dans des tubes en pyrex qui sont purgés préalablement avec l'argon, les extrémités ouvertes des tubes ont été scellées en utilisant un robinet en teflon.

Les tubes sont soumis à des différentes températures et pendant des temps variés. Une analyse des contenus des tubes a été soigneusement réalisée pour détecter les changements dans la distribution des poids moléculaires.

Pour la réalisation de notre travail expérimental et conformément aux moyens du laboratoire, nous avons fait recours à cette méthode, c'est-à-dire l'utilisation des tubes scellés en pyrex et, pour le chauffage, un four électrique qui peut atteindre des températures jusqu'à 1000°C avec une stabilité suffisante.

III. 4.1 Préparation des tubes:

On introduit dans un tube en pyrex, suffisamment long et fermé d'un coté à l'aide de la flamme du bec BUNZEN, 0,2g de l'échantillon à analyser. Pour l'autre coté du tube et un peu plus loins de l'extrémité, on a réduit le diamètre du tube par un chauffage en utilisant toujours la flamme du bec BENZEN.

Avec une pompe à vide, on a retiré l'air du tube jusqu'à une pression de 520 mmHg, après un certain temps de vidage, le tube est scellé sans aucun risque et rapidement en chauffant la zone réduite du tube.

III. 4.2 La pyrolyse sous pression réduite de la novolaque:

En suivant la procédure détaillée ci-dessus, on a utilisé des tubes contenant 0,2g chacun de la resine phénol-formaldéhyde novolaque. Les tubes sont placés dans un four à des températures variées: 300, 350, 400, 450 et 500°C pendant 20 mn à chaque température.

Après refroidissement, on a remarqué des gouttelles d'un liquide sur les parois des tubes et un résidu solide noir au fond de chacun.

Pour récupérer le contenu des tubes, on a cassé chacun dans un ballon contenant une quantité d'acétone. Le mélange de chaque ballon est resté sous une agitation magnétique pendant quelque minute avant qu'il soit filtré.

Le résidu solide noir (insoluble dans tous les solvants usuels) est récupéré sur le papier filtre: alors que l'évaporation des filtrats a donnée des produits liquides de nature, masse et couleur citées dans le tableau 4.

Tableau III. 4: Résultats expérimentaux de la pyrolyse sous pression réduite de la novolaque

| T(°C) | 300 | *350 | 400 | 450 | 500 |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| Masse (g) | 0,13 | 0,11 | 0,10 | 0,08 | 0,06 |
| Nature et couleur du produit | visqueux rose clair | huileux jaune foncé | huileux jaune | huileux jaune clair | huileux jaune clair |

D'après les résultats du tableau III.4, on remarque que le produit de la dégradation thermique de la novolac devient au fur et à mesure que la température augmente et donc sa masse moléculaire sera plus faible et peut être on peut y arriver à un produit plus proche de la structure du motif de répétition et donc un produit plus utilisable industriellement.

La figure III.3 montre l'évolution des spectres IR des produits issus de la pyrolyse de la novolac à différentes températures, et leur comparaison avec le spectre IR du phénol.

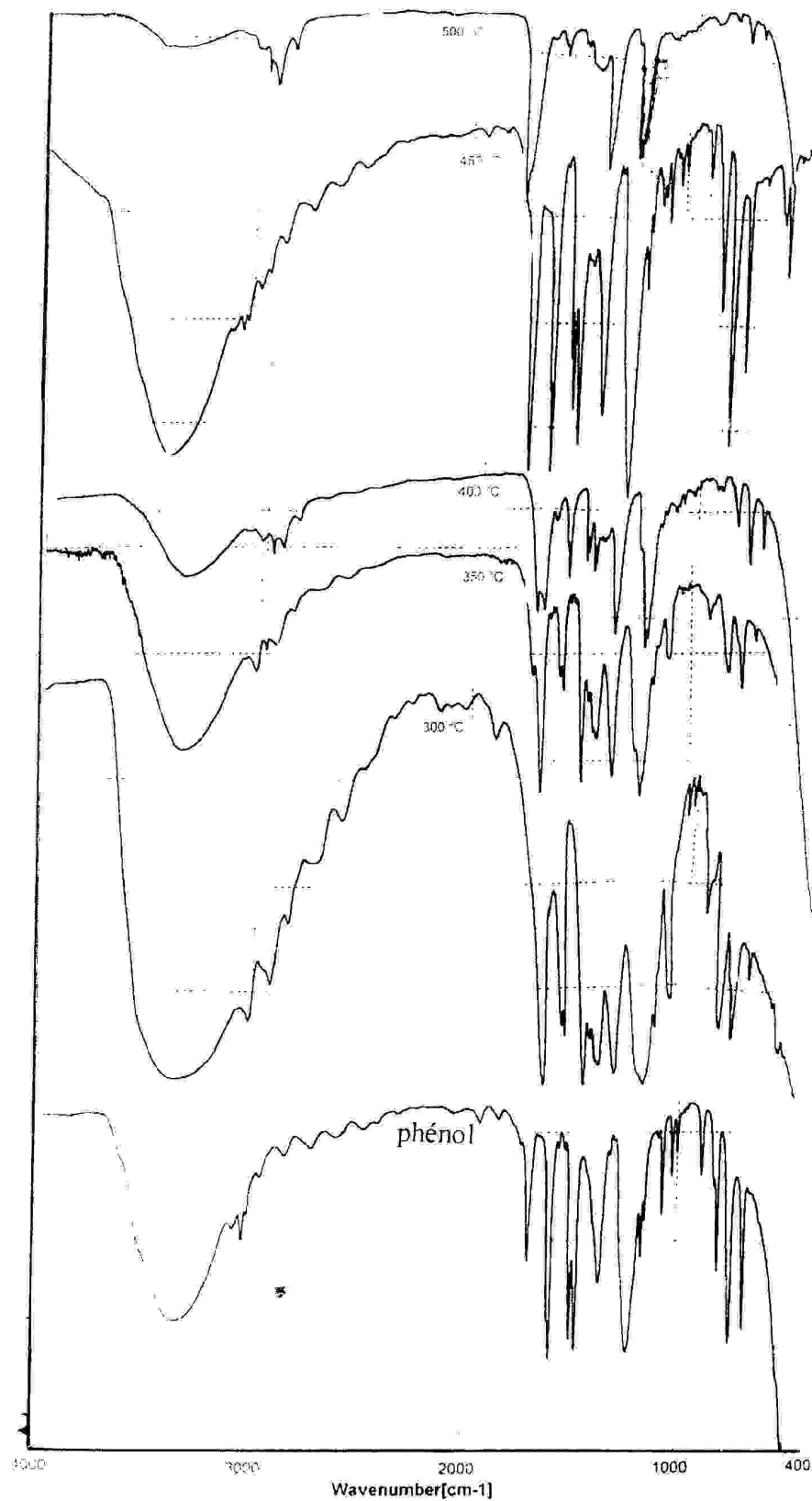


Fig. III-3 : Comparaison entre les spectres IR du phénol et les différents produits issus de la pyrolyse de la Novolaque à différentes températures

La comparaison entre les fréquences de vibration de la novolaque, le phénol et les différents produits de la dégradation thermique montre que la résine a subi une modification importante (tableau III.5)

Tableau III.5: Comparaison entre les fréquences de vibration du phénol, de la novolaque et ses produits pyrolytiques aux différentes températures

| | Fréquence de vibration (cm ⁻¹) | | | | |
|-------------------|--|---------------|----------------|----------------------|------------------------|
| | Valence du cycle | Valence de OH | Valence de C-O | Valence de CH | Déformation (HP) de CH |
| Phénol | 1594 | 3349 | 1226 | 3093 3045 3023 | 752 |
| novolaque | 1594 | 3347 | 1230 | 3018 | 755 |
| Pyrolysat à 300°C | 1594 | 3347 | 1232 | 3018 | 757 |
| Pyrolysat à 350°C | 1594 | 3347 | 1230 | 3016 | 757 |
| Pyrolysat à 400°C | 1594 | 3367 | 1228 | 3073,3023 | 758 |
| Pyrolysat à 450°C | 1594 | 3367 | 1232 | 3093 3045 3023 | 755 |
| Pyrolysat à 500°C | 1594 | 3388 | 1228 | 3016,3004 | 755 |

*

D'après le tableau III.5, on remarque un déplacement des bandes de vibration de valence du groupement OH vers les courtes longueurs d'ondes par suite de l'effet stérique qui favorise la formation des liaisons hydrogènes.

Comme on a mentionné précédemment, la vibration de valence du cycle benzénique et celle des fréquences peu affectées par la présence de substituants, elle reste constante vers 1500 cm^{-1} .

Concernant la vibration de déformation du groupement CH aromatique c'est la seule fréquence qui dépend du nombre d'hydrogènes adjacents, pour la novolaque elle est située dans la zone du cycle benzénique trisubstitué et dans la zone du cycle benzénique monosubstitué pour le phénol. Mais pour les différents produits pyrolytiques, elle peut être classée dans les deux zones et cela dû à la complexité du mélange.

On peut signaler que les dérivés monosubstitués du benzène donnent généralement dans la zone 3100 et 3000 cm^{-1} , un triplet (seul la bande la plus intense est attribuée à une vibration fondamentale) qui est apparus pour le phénol et aussi pour le produit de la dégradation pyrolytique à 450°C . L'analyse chromatographique de ce produit (Fig 4) montre l'existence du phénol. Elle illustre aussi la complexité du mélange et l'existence d'autres autres phénoliques substituées mentionnées dans le tableau 6.

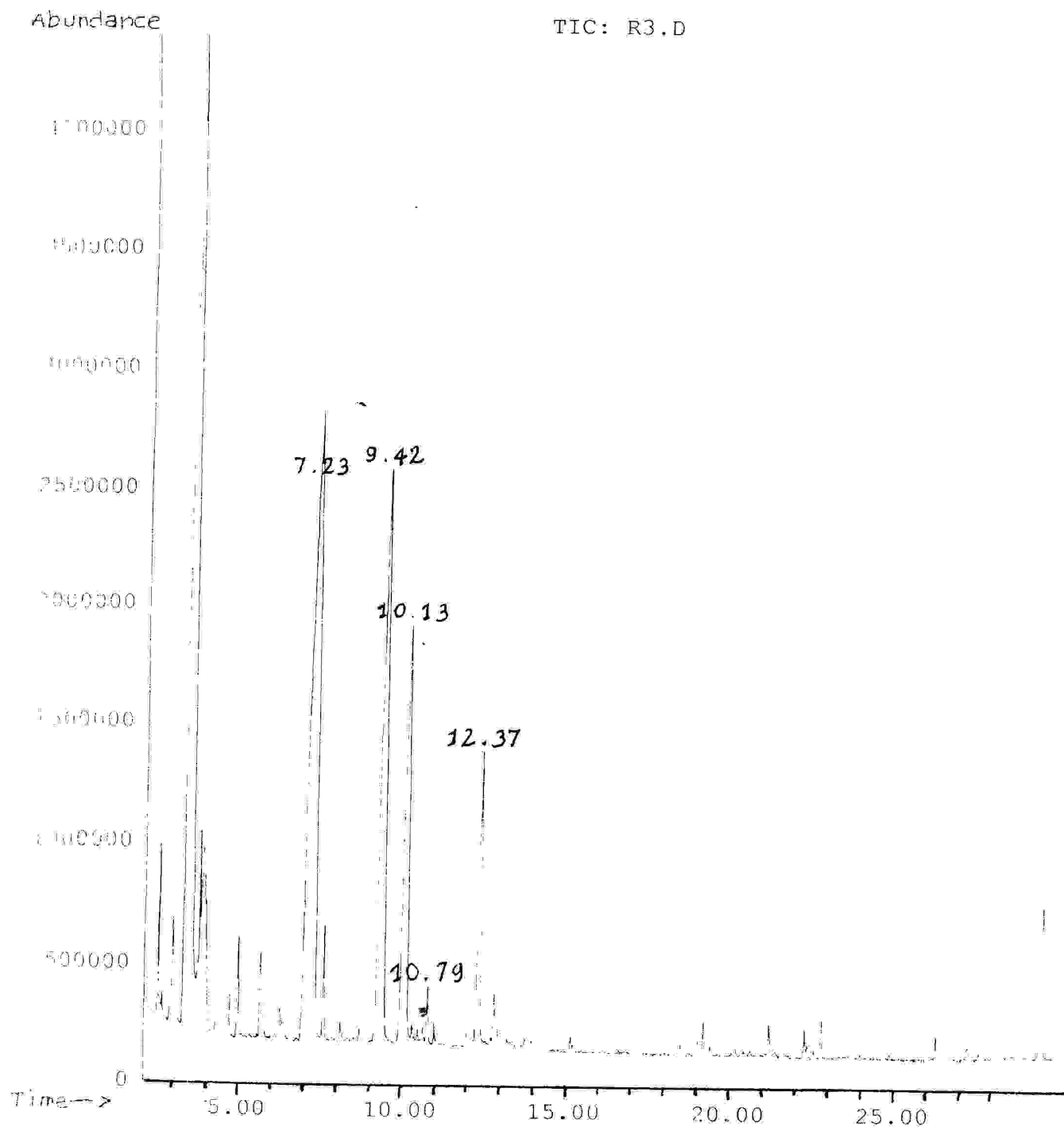


Figure III.4 - Chromatogramme du produit issu de la pyrolyse de la novolaque à 450°C

Tableau III.6 : les différents composés phénoliques identifiés sur le chromatogramme du produit pyrolytique de la novolaque à 450°C

| Temps de Rétention (mn) | Composé | Air du pic % |
|-------------------------|---------------------------|--------------|
| 7.234 | Phénol | 19,944 |
| 9.424 | Méthyl phénol (2 ou 3) | 17,528 |
| 10.134 | Méthyl phénol (4, 3 ou 2) | 11,036 |
| 10.786 | Diméthyl phénol | 0,612 |
| 12.372 | Diméthyl phénol | 4,792 |

A partir de ces résultats expérimentaux, on peut confirmer qu'on a pu arriver à la décomposition pyrolytique de la résine phénol-formaldéhyde novolaque au niveau des points méthylènes.

III.4.3 la pyrolyse sous pression réduite de la résine résol :

Toujours avec la même technique et les mêmes étapes utilisées pour la novolaque, la dégradation thermique de 0.2g du résol à 450°C et pendant 20mn a donné des traces d'un produit visqueux jaune clair et un résidu solide noir insoluble. Avec l'augmentation de la température à 500°C (en conservant le temps de 20mn) la quantité du produit liquide a augmentée à 0.06g pour la même quantité de la résine pyrolysée.

La comparaison entre les spectre IR (Fig III.5) de la résine et son produit pyrolytique à 500°C montre que la résine a subi une modification très importante

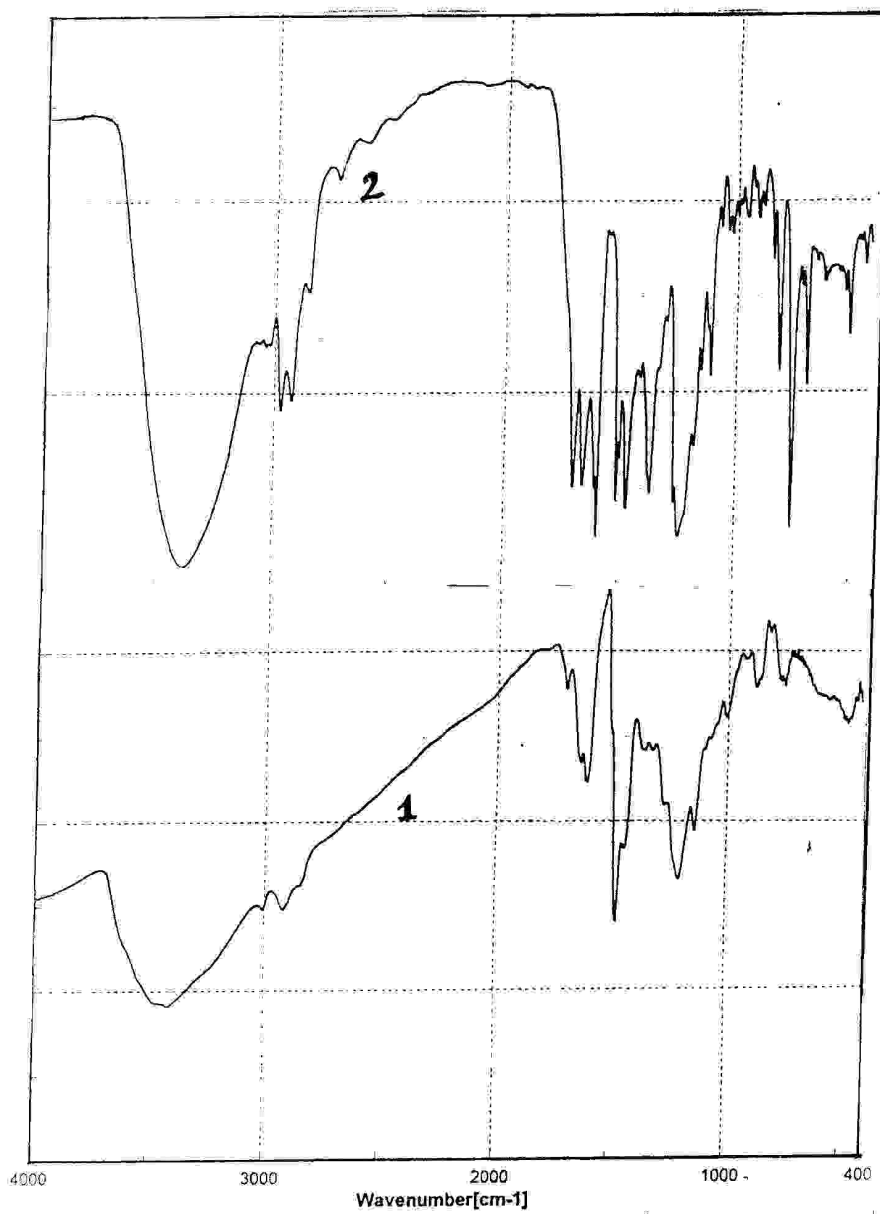


Figure III.5 : Comparaison entre les spectres IR 1 et 2

1- Spectre IR du résol

2- Spectre IR de son produit pyrolytique à 500°C.

L'analyse chromatographique (Fig III.6) du produit de la dégradation thermique du résol à 500°C confirme la rupture des liaisons au niveau des ponts méthylènes et la formation de plusieurs unités phénoliques. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III. 7.

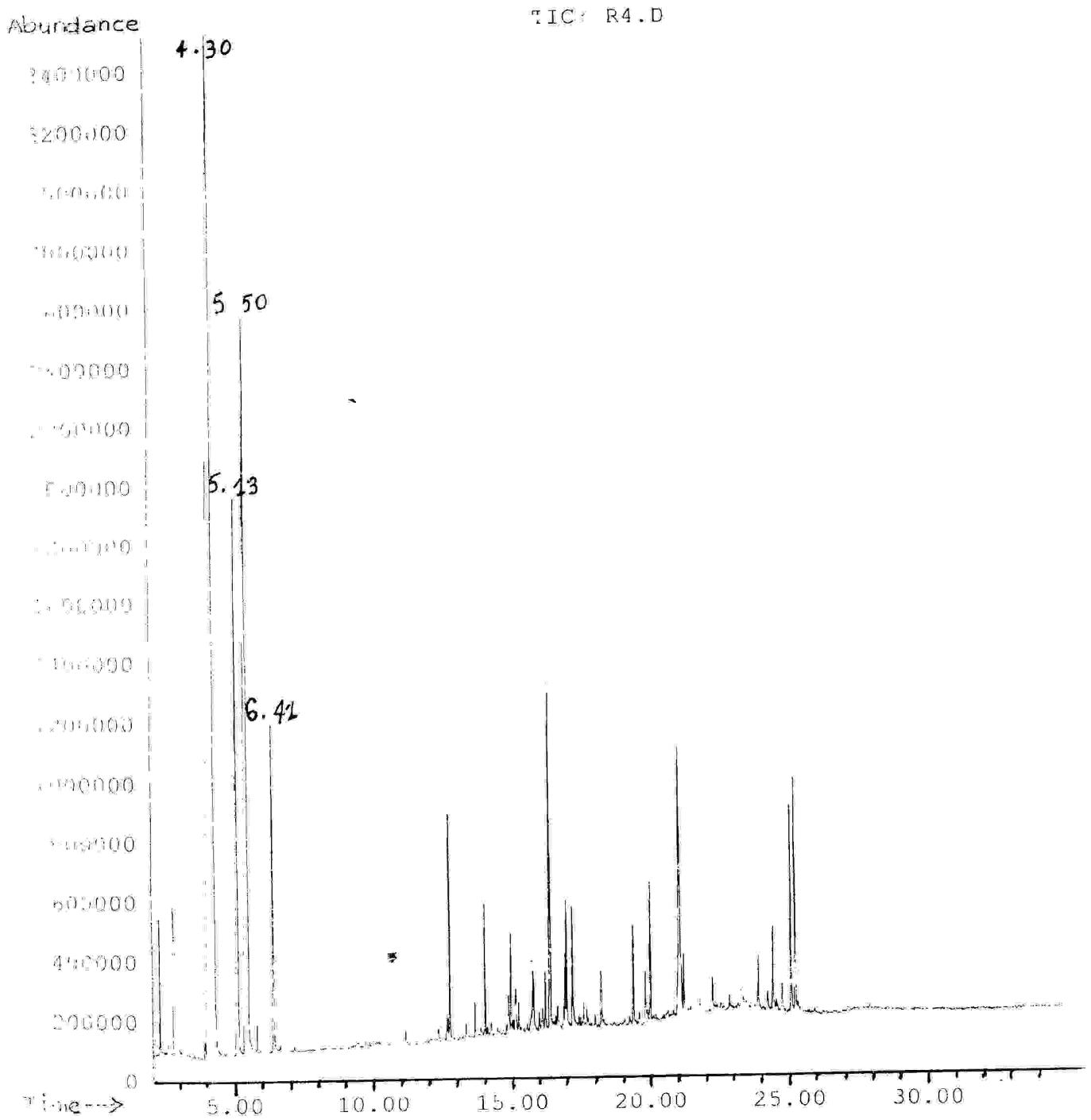


Figure III.6 :Chromatogramme du produit issu de la pyrolyse du résol à 500°C

Tableau III.7 : les différents composés phénoliques identifiés sur le chromatogramme du produit issu de la pyrolyse du résol à 500°C

| Temps de Retention (mn) | Composé | Aire du pic(%) |
|-------------------------|-----------------|----------------|
| 4,304 | Phénol | 47,288 |
| 5,129 | Méthyl 2 phénol | 7,021 |
| 5,498 | Méthyl 4 phénol | 17,741 |
| 6,411 | Diméthyl phénol | 2,772 |

D'après les résultats de ce tableau, il faut signaler un résultat très important : c'est la possibilité de la décomposition thermique des résines réticulées. Donc on a pu aboutir à la décomposition pyrolytique de la résine phénol-formaldéhyde résol qui à une structure tridimensionnelle rigide, ce résultat peut nous aider à résoudre le problème causé par les déchets des matières plastiques thermodurcissables et c'est le problème actuel dans le domaine du recyclage et traitement des déchets.

La complexité du mélange pyrolytique nécessite une continuité du travail pour séparer les constituants et l'obtention des produits réutilisables industriellement.

Conclusion

Conclusion :

La résine phénol-formaldéhyde est formée soit par l'action d'un catalyseur acide ou basique. Ainsi la réaction du phénol sur le formaldéhyde avec un rapport molaire F/P inférieur à 1 en présence d'un catalyseur acide donne une résine appelée novolaque, si par contre ce rapport (F/P) est supérieur à 1 et en présence d'un catalyseur basique, on aboutit à la résine appelée résol.

La dégradation pyrolytique de ces deux résines solides sous une pression réduite et en utilisant le procédé des tubes scellés en pyrex, a donné des produits huileux. L'évolution des spectres IR, en fonction de la température, des deux polymères phénoliques préparés ainsi que leurs produits pyrolytiques a montré que les résines ont subi une modification très importante

L'analyse chromatographique en phase gazeuse du produit issu de la dégradation thermique de la novolaque à 450°C et du résol à 500°C a confirmé la rupture des liaisons au niveau des ponts méthyliques et la formation de plusieurs composés phénoliques substitués. La complexité du mélange pyrolytique nécessite une nouvelle approche pour aboutir à une séparation des différents constituants susceptibles d'être réutilisés comme des matières premières dans un nouveau cycle industriel.

Le résultat important de ce travail est la possibilité de la décomposition thermique de la résine résol qui a une structure tridimensionnelle rigide. Il est juste de dire que le procédé de la pyrolyse sous pression réduite peut être utilisé comme une technique de traitement et valorisation des déchets plastiques thermodurcissables.

✱

Références Bibliographiques

REFERENCES

- 1- F. Ramade, *Eléments D'écologie : écologie appliquée*, Mc Graw-Hill, Paris 1982, pp 45-150.
- 2- J. F. Beaux, *L'environnement : Repère Pratique*, Nathan, Paris 1998, pp 124-131.
- 3- C. Faurie, C. Ferra, P. Médori and J. Devaux, *Ecologie : Approche Scientifique et Pratique*, Tec et Doc, Paris 1998.
- 4- I. Moukhlenov, *Principes de la Technologie Chimique*, Mir-Moscou 1986.
- 5- R. A. Bailey, H. M. Clark, J. A. Ferris, S. Krause and R. L. Strong, *Chemistry of the environment*, ACADEMIC PRESS, New York 1978, pp 301-317.
- 6- R. Borghi and M. Destriau, *La combustion et les flammes*, TECHNIP, Paris 1995, pp 349-365.
- 7- K. Sumi and Y. Tsuchiya, *Evaluating Toxicity of Decomposition Products from Analytical Data*, Proceedings, International Symposium on Flammability and Fire Retardants 1976, p 241.
- 8- *Fire Toxicologie : Methods for Evaluation of Toxicity of Pyrolysis and Combustion Products*, National Academy of Sciences, Report N°2, August 1977, p 29.
- 9- D. H. Napier, *Hazardous Material and the Gases they Produce*, Medicine, Science and the Law, Vol 17, 1977, pp83-90.
- 10- *Matières Plastiques et Adjuvants-Higiène et Sécurité*, Paris INRS 1995, ED 638.
- 11- D. Lafon, R. Garnier, *Toxicité des produits de dégradation thermique des matières plastiques*, Techniques, Paris 1993, p8.
- 12- *Les gaz toxiques dans les incendies de matières plastiques*, Paris INRS 1979, ND 1181.
- 13- B. Bretschneider and J. Kurfurst, *Air pollution control*, Elsevier, New York 1987, p 37.
- 14- R. F. Simmons and E. Metcalfe, *Toxic combustion products*, Chemistry in Britain 1987, p 230.
- 15- A. Rabl, J. V. Spadaro and P. D. Mc Garran, *Effets sur la santé de la pollution atmosphérique due aux incinérateurs : Une perspective*, Déchets, Science and Technique, N°9 (1998), pp 35-40.
- 16- Allinger, Cava, Johnson, Dejongh, Le Bel and Stevens, *Chimie Organique*, Vol 3, McGraw-Hill 1983, pp 693-701.

- 17- R. Buvet, J. Néel. P. Sigwalt, Chimie Macromoléculaire I , HERMANN, Paris 1970.
- 18- J. Bost, Matières Plastiques I, Chimie Application, Technique & Documentation, Paris 1985.
- 19- S. A. Barengerg, J. L. Brash, R. Narayan and A. E. Redpath, Introduction in Degradation Materials : Perspectives, Issues and Opportunities, Eds CRC Boston, 1990, pp 1-37.
- 20- J. E. Glass, G. Swift, Degradability of Commodity Plastics and Speciality Polymers : An Overview in Agricultural and Synthetic Polymers Biodegradability and Utilisation, Eds American Chemical Society Press, Washington, DC, Chapter 1, 1990, pp 2-12.
- 21- J. Chamberg and C. B. Reese, Polym. Journal, 1976, 8, p 8.
- 22- I. Mita, Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978, p 690.
- 23- C. Roy, B. Labrecque, B de Caumia, Recycling of Scrap Tires to Oil and Carbon Black by Vacuum Pyrolysis, Ressources Conservation and Recycling 4, 1990, PP 203-213.
- 24- HARRYM. FREEMAN, Standard Hand Book of Hazardous Waste Treatment and Disposal. Mc Graw-Hill, 1997, p 8.204.
- 25- M. Chevalier, Phénoplastes ou Phénols- Formols, Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques, Paris 1991.
- 26- B. D. Park, B. Riedl, Y. S. Kim, W. Tec So, Effets of Synthesis Parameters on Thermal Behavior of Phenol-Formaldehyde Resol Resin, Journal of Applied Polymer Science, Vol 83, 2002, pp 1415-1424.
- 27- K. Lenghaus, G. G. Qiao, D. H. Solomon, The Effect of Formaldehyde to Phenol Ratio on the Curing and Carbonisation Behaviour of Resole Resins, Polmer 42, 2001, pp 3355-3362.
- 28- M. Chabanel, Spectrochimie de Vibration Moleculaire, Tec & Doc, Paris 1977.
- 29- J. H. Chan and S. J. Balkc, Polym. Degrad. And Stab., 57, 113, 1997.
- 30- J. H. Chan and S. J. Balkc, Polym. Degrad. And Stab., 57, 127, 1997.
- 31- J. H. Chan and S. J. Balkc, Polym. Degrad. And Stab., 57, 135, 1997.

Annexe

Les spectres IR sont obtenus par un spectrophotomètre FTIR modèle JASCO 460 plus du laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux du centre universitaire Larbi Ben M'hidi , Oum El Bouaghi

Le four utilisé pour la pyrolyse est un four de modèle L3/P(Nabertherm) situé au niveau du hall Technologique du centre universitaire Larbi Ben M'hidi , Oum El Bouaghi

Les chromatogrammes sont obtenus par un GC type GCD plus du laboratoire de cinétique de l'université de Lille I (France)