

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGUERRA  
BOUMERDES



FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE  
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES  
LABORATOIRE de SYNTHESE PETROCHIMIQUE

## THEME

**SYNTHESE ET MODIFICATION DES REACTIFS POLYMERIQUES  
UTILISES EN QUALITE DE SUPPORTS CATALYTIQUES ET  
ADSORBANTS D'IONS**

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de **Magister en Pétrochimie**

Présenté Par : **M<sup>elle</sup> NACI Halima**

Sous la direction de Monsieur : **Pr. M.NABIEV**

Soutenu publiquement le : **21 / 01 / 2002.**

Devant le jury composé de :

<b>Mr B. HAMADA</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Boumerdes</b>	<b>Président</b>
<b>Mme C. RABIA</b>	<b>Professeur</b>	<b>USTHB –Alger</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr M. NABIEV</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Boumerdes</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Melle . L. BADACHE</b>	<b>Maître de conférence</b>	<b>USTHB – Alger</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr K. HAMMOUDI</b>	<b>Maître de conférence</b>	<b>Université de Boumerdes</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire : 2001/2002.**

# Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ❖ A la mémoire de mon père
- ❖ A ma très chère mère qui s'est sacrifiée pour éclaircir mon chemin et m'a soutenue dans des moments les plus pénibles, qu'elle trouve dans ce travail le témoignage sincère et ma gratitude la plus profonde ainsi que le fruit de son sacrifice.
- ❖ A mon mari Hocine qui m'a tant aidé et qui est toujours présent à mes côtés.
- ❖ A ma belle-famille CHERIFI
- ❖ A ma famille
- ❖ A mes très chers neveux : Yacine, Fayçal, Chakib et ma nièce : Chaïmaa
- ❖ A toutes mes amies et collègues, et ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

*Halima*

# Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse reconnaissance ainsi que mes sincères remerciements et tout l'honneur revient seul à mon Directeur de thèse, le professeur Monsieur NABIEV Mais de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, qui m'a fait bénéficier de sa grande et large expérience dans le domaine de la recherche, sa discipline et ses qualités humaines dont il a fait preuve à mon égard aux moments les plus pénibles, son esprit scientifique et ses nombreuses suggestions accompagnant nos fréquentes discussions ont permis de mener à bien mes recherches et ont rendu possible l'accomplissement de ce travail. Il représente, pendant plusieurs années, une précieuse et généreuse source scientifique pour beaucoup d'étudiants chercheurs en post-graduation et en graduation de notre Université et pour d'autres Universités de notre pays. C'est un grand et véritable témoignage dont aucun ne pourra dire le contraire.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à notre Directeur d'option et chercheur en synthèse pétrochimique de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie BOUMERDES, le professeur Monsieur B. HAMADA d'avoir accepté d'examiner ce travail et de bien vouloir présider le jury.

Je tiens à exprimer aussi mes sincères remerciements à Mesdames M. RABIA et L. BADACHE ainsi que Monsieur K. HAMMOUDI pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur J. ZEROUK, Chef de Département du Laboratoire central du C.E.T.I.M. BOUMERDES et Ex-Maître de recherche au niveau du laboratoire de synthèse organique C.D.M. du Haut Commissariat à la recherche de DRARIA, pour son accueil, sa bonne collaboration, ses remarques constructives et ses encouragements constants. Il m'a fait bénéficier de ses profondes connaissances dans le domaine de la synthèse des réactifs polymériques réticulés et leur application. Sa grande expérience dans ce domaine et ses nombreuses publications scientifiques qu'il a mis à ma disposition ont permis de contribuer à la réalisation de ce travail.

Je voudrais également remercier le professeur Monsieur DJADOUN, Directeur du Laboratoire de synthèse des polymères de l'U.S.T.H.B. et son équipe de recherche pour leur aide et les conseils éclairés qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail et leur contribution aux résultats de cette thèse.

A Monsieur D. HADDAD et Monsieur M. HADJSAID, chercheurs au niveau du laboratoire de catalyse L.T.O. du CERHYD. DAR-EL-BEIDA, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

A Mademoiselle H. GUETTAF, Chercheur et Chef du Laboratoire de synthèse organique C.D.M. du H.C.R. DRARIA pour son aide, sa disponibilité et pour les copolymères (styrène - DVB) qu'elle a mis à ma disposition pour concrétiser ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon profond respect.

Je remercie particulièrement Monsieur BOUCHERIT, ingénieur chercheur au niveau du H.C.R. DRARIA, pour son aide et sa disponibilité totale.

Je n'oublierai pas d'exprimer mes sincères remerciements au professeur Monsieur FELLAHI du Département plastique I.A.P. SONATRACH) BOUMERDES et surtout son équipe de recherche pour leur disponibilité et pour leur connaissance qui m'ont été très bénéfiques.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Monsieur S. GHEZALI du Département Chimie industrielle IAP SONATRACH pour son aide matérielle et morale et sa disponibilité totale.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Messieurs DAHOU et BARSAS, ingénieurs chercheurs au niveau du C.R.D. (SONATRACH) BOUMERDES, pour leur aide et leur disponibilité totale.

Que Monsieur AISSAOUI et Madame BOUDERBALA ingénieurs du laboratoire F.H.C. BOUMERDES, trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur soutien moral et matériel et sympathie.

J'exprime mes remerciements à Mesdames HAMZA et KHODJA, ingénieurs chercheurs au niveau du C.R.D. (SONATRACH) BOUMERDES, pour leurs conseils fructueux et leur aide matérielle.

Je n'oublierai pas d'exprimer particulièrement mes sincères remerciements à Mademoiselle A. AITOUAKLI, ingénieur du laboratoire d'analyses I.A.P. (SONATRACH), BOUMERDES, pour son aimable et étroite collaboration et son aide en matériel d'analyse.

Que Monsieur BELKADHI et Madame GUELLIL, chercheurs au sein du laboratoire rayons X du C.R.D. (SONATRACH) BOUMERDES, soient remerciés pour leur aide matérielle.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur K. BENAMEUR, chercheur au sein du laboratoire d'absorption atomique de l'O.R.G.M. BOUMERDES, pour son aide matérielle et ses conseils judicieux.

Je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements à Messieurs BELLAL et MALKI, chercheurs au niveau du laboratoire traitement des eaux du C.R.D. (SONATRACH) BOUMERDES, pour leur aide et leur disponibilité totale.

J'exprime mes sincères remerciements aux enseignants de la faculté des hydrocarbures et de la chimie BOUMERDES et surtout Messieurs CHERIFI, ILIAS et GHERBI.

Que Madame H. BENGHERBI du C.R.D. (SONATRACH) BOUMERDES, pour les conseils éclairés, les encouragements et son soutien moral, qu'elle soit assurée de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier exceptionnellement tout le personnel du centre de calcul de l'Institut d'Informatique de l'U.S.T.H.B. et sans oublier celui du laboratoire de la faculté des hydrocarbures et de la chimie BOUMERDES, pour son aide matérielle et sa confiance totale.

Force est de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

*Mlle H. Naci*

## SOMMAIRE

AVANT- PROPOS ... ..	1
INTRODUCTION GENERALE ... ..	5
 <b><u>PARTIE THEORIQUE</u></b>	
 <b><u>CHAPITRE I : ETUDE DES PROPRIETES GENERALES DES RESINES</u></b>	
I.GENERALITES ... ..	7
1.HISTORIQUE.....	7
2.PRINCIPES .....	7
2.1.SUSSTITUTION .....	7
2.2.SEPARATION .....	7
2.3.ELIMINATION .....	8
3- LA DEUXIEME GENERATION	
RESINES POLYSTYRENIQUES.....	8
4- LA TROISIEME GENERATION	
RESINES MACROPOREUSES .....	8
5- LA QUATRIEME GENERATION	
ECHANGEURS D'ANIONS POLYACRYLIQUES .....	8
II- SRTUCTURE DES DIVERS TYPES D'ECHANGEURS D'IONS .....	8
1. SQUELETES .....	8
1.1. SQUELETES POLYSTYRENIQUE .....	9
1.2. AUTRES TYPES DE SQUELETES .....	9
2. GROUPES FONCTIONNELS .....	11
2.1. ECHANGEURS DE CATIONS	
SULFONIQUES OU FORTEMENT ACIDES .....	11
2.2. ECHANGEURS DE CATIONS CARBOXYLIQUES	
FAIBLEMENT ACIDES .....	11
2.3. ECHANGEURS D'ANIONS .....	12
2.3.1. POLYSTYRENIQUES .....	12
2.3.2. POLYACRYLIQUES.....	14
2.4. AUTRES TYPES D'ECHANGEURS .....	15
3. RESINES ADSORBANTES .....	16
4. RESINES INERTES .....	16
5. NATURE DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS .....	16
III – PROPRIETES GENERALES DES RESINES	
REACTIONS DE PONTAGE.....	18
1. TAUX DE RETICULATION ET POROSITE DU SQUELETTE .....	18
1.1. NECESSITE DE LA RETICULATION .....	18
1.2. RETICULATION ET AFFINITE .....	18
1.3. IRREGULARITE DU SQUELETTE .....	19
1.4. RESINES MACROPOREUSES .....	19
1.5. CAPACITE D'ECHANGE .....	20

1.6. STABILITE ET LONGEVITE .....	20
1.6.1 STABILITE CHIMIQUE DU SQUELETTE .....	20
1.6.2 STABILITE DES GROUPES ACTIFS .....	21
1.6.3 STABILITE MECANIQUE .....	22
1.6.4 STABILITE OSMOTIQUE .....	22
1.6.5 RESISTANCE AU SECHAGE .....	23
1.6.6 DENSITE .....	23
1.6.7 GRANULOMETRIE .....	23
1.6.8 RETENTION D'HUMIDITE .....	24

IV ETUDES FONDAMENTALES DES PROPRIETES CHIMIQUES DES SOLUTIONS .....	25
1. FIXATION D'ELEMENTS METALIQUES DANS LES RESINES ECHANGEURS D'ANIONS EN PRESENCE D'ANIONS COMPLEXANTS .....	25
2. INFLUENCE DE LA STABILITE DES COMPLEXES EN SOLUTION .....	27

## CHAPITRE II : ETUDE DES DIFFERENTS PROCEDES POUR LA SYNTHESE DES REACTIFS POLYMERIQUES.

1. GENERALITES .....	29
1. LES REACTIONS DE FRIEDEL-CRAFTS .....	29
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE CHLOROMETHYLATION .....	30
METHODES DE CHLOROMETHYLATION .....	31
3. LA CHLOROMETHYLATION DUPOLYSTYRENE RETICULE .....	38
4. REACTION D'AMINATION EN PRESENCE DE PRODUITS CHLOROMETHYLES .....	39

## CHAPITRE III : LES DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATION DES REACTIFS POLYMERIQUES.

I. APPLICATIONS SPECIALES DES ECHANGEURS D'IONS .....	40
1. OPERATIONS UNITAIRES .....	40
A. PURIFICATION .....	40
A.1. DESACIDIFICATION .....	40
A.2. DEMINERALISATION .....	40
A.3. ELIMINATION SELECTIVE D'IMPURETES .....	41
A.4. DECOLORATION .....	41
A.5. ADSORPTION D'IMPURTES .....	41
B. SUBSTITUTIONS D'UN ION PAR UN AUTRE .....	41
B.1. ADOUCISSEMENT .....	42
B.2. DESODATION .....	42
B.3. FABRICATION DE SELS ET D'ACIDES ORGANIQUES .....	42
C. RECUPERATIONS ET CONCENTRATIONS .....	42
D. SEPARATIONS .....	42
D.1. PRINCIPE .....	42
D.2. SEPARATION PAR DEPLACEMENT .....	42

D.3. SEPARATION PAR DEPLACEMENT SELECTIF ... ..	43
D.4. SEPARATION PAR ELUTIONS ... ..	43
D.5. SEPARATION PAR EXCLUSION IONIQUE ... ..	44
D.6. CHROMATOGRAPHIE DE NON -ELECTROLYTES ... ..	44
D.7. SEPARATION PAR FREINAGE D'ACIDE ... ..	44
E. DIFFUSIONS ... ..	44
E.1. RESINE HYDROPIQUE (POUR CULTURE SANS SOL) ... ..	45
E.2. MEDICAMENTS A ACTION RETARDEE ... ..	45
F. CATALYSE ... ..	45
F.1. CATALYSE ACIDE OU ALCALINE ... ..	45
F.2. SUPPORT DE CATALYSEURS ... ..	45
F.3. SUPPORT D'ENZYMES ... ..	46
G. DESHYDRATATION ... ..	46
G.1. PRINCIPE ... ..	46
G.2. SECHAGE DE GAZ OU DE SOLVANT ... ..	46
G.3. DESHYDRATATION DES ALCOOLS ... ..	46
H. COALESCENCE SUR RESINES OLEOPHILES ... ..	47
II. CATALYSE DE REACTIONS ORGANIQUES ET MINERALES ... ..	47
1. LES TRAVAUX PUBLIES SUR LA SYNTHESE DES SUPPORTS POLYMERIQUES ET APPLICATIONS ... ..	48
2. PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES ET METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS ... ..	54
2.1. CLASSIFICATION DE S CATALYSEURS ... ..	54
2.1.1. LES CATALYSEURS ISOLANTS ... ..	54
2.1.2. LES CATALYSEURS CONDUCTEURS ... ..	54
A. LES METAUX ... ..	54
B. LES OXYDES SEMI- CONDUCTEURS ... ..	54
2.1.3 CATALYSEURS BIFONCTIONNELS ... ..	55
2.2. PROPRIETES D'UN CATALYSEUR ... ..	56
2.2.1. L'ACTIVITE ... ..	56
2.2.2. LA SELECTIVITE ... ..	56
2.2.3. LA STABILITE ... ..	56
2.2.4. LA MORPHOLOGIE ... ..	56
2.2.5. LA RESISTANCE MECANIQUE ... ..	56
2.2.6. LES CARACTERISTIQUES THERMIQUES ... ..	56
2.2.7. LA REGENERABILITE ... ..	57
2.2.8. LA REPRODUCTIBILITE ... ..	57
2.2.9. LE PRIX ... ..	57
2.2.10. L'ORIGINALITE ... ..	57
2.3. CRACTERISTIQUES PHYSIQUES DES CATALYSEURS ... ..	57
2.3.1 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ... ..	57
2.3.1.1. SURFACE TOTAL D'UN SOLDE POREUX ... ..	57
2.3.1.2. PRINCIPE DE LA METHODE ... ..	58
2.3.2. VOLUME POREUX TOTAL ET DISTRIBUTION DES DIAMETRES DES PORES ... ..	58
2.3.2.1 DETERMINATION DU VOLUME POREUX TOTAL AU MOYEN DE TETRACHLORURE DE CARBONE ... ..	58
2.3.2.2. DETERMINATION DU VOLUME POREUX TOTAL AVEC DE L'EAU ... ..	59

2.3.2.3. DETERMINATION DU VOLUME POREUX TOTAL A L'AIDE DE MESURES DE MASSE VOLUMIQUE.....	59
2.3.2.4. DETERMINATION DU VOLUME ET RAYONS DU PORES... ..	59
2.3.3. DENOUREMENT DES SITES ACTIFS... ..	60
2.3.3.1. TECHNIQUES ET DETERMINATIONS DES SURAFCS ACTIVES... ..	60
2.3.3.2. MESURE DE L'ACIDITE DE SURFACE.....	60
3. LES SUPPORTS... ..	61
3.1. LA COMPLEXATION... ..	61
3.2. TECHNIQUES D'IMPREGNATION AVEC INTERACTION... ..	61
3.2.1. L'ECHANGE IONIQUE.....	61
3.2.1. LE MOUILLAGE AVEC ECHANGE IONIQUE... ..	62
4. LES CATALYSEURS ACIDES INDUSTRIELLES.....	62
III. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES DE DETERMINATION DES STRUCTURES MACROMOLECULAIRE... ..	62
1. ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE... ..	62
2. RESONANCE MAGNETIQUES NUCLEAIRE.....	62
3. DIFFRACTION DES RAYONS X... ..	62
IV. METHODE D'ANALYSE DES METAUX LOURDS... ..	62
ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE.....	63
<u>PARTIE EXPERIMENTALE :</u>	

#### CHAPITRE IV : ANALYSE ET TRAITEMENT DES RESULTATS EXERIMENTAUX :

GENERALITES... ..	65
1. CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES ET REACTIVES.....	66
1.A. LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COPOLYMERES (STYRENE-DIVINYLBENZENE) RETICULES... ..	66
1.B. MODE OPERATOIRE... ..	66
1.C. IDENTIFICATION DU COPOLYMERE (SYTRENE-DIVINYBENZENE) PAR INFRAROUGE... ..	67
2. ETUDE DE LA REACTION DE CHLOROMETHYLATION PAR LA METHODE DE BLANC... ..	67
2.1. METHODE EXPERIMENTALE... ..	67
2.2. INTERPRETATION DE LA COURBE OBTENUE.....	69
2.3. IDENTIFICATION DU PRODUIT CHLOROMETHYLE PAR LA SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE.....	70
3. FONCTIONNALISATION DES PRODUITS CHLOROMETHYLES [ COPOLYMERE (STYRENE- DVB) A DIFFERENTS POURCENTAGES DE RETICULATION]... ..	70
3.1. OBTENTION DE LA FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE... ..	70
3.1.A. MODE OPERATOIRE... ..	70
4. ANALYSE ET CARACTERISATION DU REACTIF POLYMERIQUE SYNTHETISE PAR INFRAROUGE... ..	72
4.1. IDENTIFICATION DU REACTIF POLYMERIQUE SYNTHETISE PAR INFRAROUGE... ..	72
4.2. INTERPRETATION DES RESULTATS DU TABLEAU N°3... ..	72

4.3. DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ECHANGE DES REACTIFS POLYMERIQUES MODIFIES A DIFFRENTS TAUX DE RETICULATION.....	73
4.3.1. MODE OPERATOIRE ...	73
4.3.2. INTERPRETATION DE LA COURBE OBTENUE : GRAPHE N°2 ...	74
4.4. TEST DE SOLUBILITE DES REACTIFS POLYMERIQUES MODIFIES A BASE DU COPOLYMERE (STYRENE- DVB) RETICULE A 16% et 20% ...	75
5. LE BUT DE LA MODIFICATION DES SUPPORTS CATALYTIQUES ...	76
6. CARACTERISATION DU SUPPORT CATALYTIQUE ...	76
6.1. CARACTERISATION DE LA TEXTURE DES CATALYSEURS ...	76
6.1.1. LA SURFACE SPECIFIQUE ...	76
6.1.1.A MODE OPERATOIRE ...	76
6.1.2. VOLUME ET RAYON DES PORES ...	77
6.1.2.A. PRINCIPE ...	77
6.1.2.B. DETERMINATION DU RAYON DES PORES ...	77
6.1.2.C. MODE OPERATOIRE ...	77
6.1.3. ETUDE DE L'ACIDITE DE SURFACE ...	77
6.1.3.A. REACTIFS ET APPAREILLAGE ...	77
6.1.3.B. MODE OPERATOIRE ...	78
6.1.4. LA DENSITE VOLUMIQUE ...	78
7. PREPARATION DES CATALYSEURS ...	78
7.1. ACTIVATION PAR ECHANGE D'IONS ...	78
7.1.A. MODE OPERATOIRE ...	78
7.2. DETERMINATION DU TAUX DE FIXATION EN IONS METALIQUES A LA SURFACE DU SUPPORT ...	79
7.2.A. CONDITIONS INSTRUMENTALES ...	79
7.2.B. ETALONNAGE ...	79
7.2.C. DEROULEMENT DE L'ANALYSE ...	79
8. CARACTERISATION DE LA TEXTURE DES CATALYSEURS SYNTHETISES ...	79
9. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA CARACTERISATION DE LA TEXTURE DES CATALYSEURS SYNTHETISES ...	80
10. L'ETUDE DES PROPRIETES DE GONFLEMENT ...	80
11. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES CATALYSEURS ...	81
11.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION X ...	81
11.1.A. PRINCIPE ...	81
11.1.B. CONDITION OPERATOIRES ...	81
11.1.C. PREPARATION DE LA POUDRE ...	82
11.1.D. PRINCIPE DE LA METHODE DES POUDRES ...	82
11.1.E. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE DU CATALYSEUR A COMPLEXE ANIONIQUE D'ALUMINIUM ...	83
11.2. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION A ARC ...	84
11.2.A. PRINCIPE ...	84
11.2.B. DEPOUILLEMENT DES SPECTROGRAMMES ...	84
11.2.C. DOMAINE SPECTRAL POUR CERTAINS ELEMENTS EN TRACES ...	85
12. ANALYSE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ...	85
12.1. MODE OPERATOIRE ...	85

12.1.A.MINERALISATION DE L'ECHANTILLON.....	85
12.1.B.ANALYSE PAR LE MICROSCOPE.....	85
13. TESTS CATALYTIQUES.....	85
13.1.INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES ET LA NATURE DES CATALYSEURS SUR LE RENDEMENT EN PRODUITS CHLOROMETHYLES.....	87
13.1.1.CAS DE CATALYSEURS A COMPLEXES ANIONIQUES DES METAUX : AGENT COMPLEXANT UTILISE :HCL CONCENTRE.....	87
13.2.INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES ET LA NATURE DES CATALYSEURS SUR LE RENDEMENT EN PRODUITS CHLOROMETHYLES.....	92
13.2.1CAS DE CATALYSEURS A COMPLEXE ANIONIQUES DE METAUX : AGENT COMPLEXANT UTILISE: UNE SOLUTION DE NACL A 4M .....	92
A.INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE RENDEMENT .....	92
B.INFLUENCE DU TEMPS DE LA REACTION SUR LE RENDEMENT.....	92
C.INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CATALYSEUR SUR LE RENDEMENT EN PRODUITS CHLOROMETHYLES.....	94
14.INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA REACTION DE SYNTHESE DU REACTIF POLYMERIQUE A FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE .....	95
MECANISME DE LA REACTION DE CHLOROMETHYLATION EN PRESENCE DES CATALYSEURS SYNTHETISES LES PLUS ACTIFS .....	100
15.LES TESTS CATALYTIQUES PORTANT SUR LA REACTION DE SYNTHESE DU BENZYLCHLORURE ET LE XYLYLENEDICHLORURE.....	102
15.1.INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE RENDEMENT EN PRODUITS CHLOROMETHYLES.....	103
15.1.A. DETERMINATION DE L'INFLUENCE DU TEMPS DE LA REACTION.....	103
15.2.INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	104
15.3.IDENTIFICATION DES BANDES IR DES COMPOSES CHLOROMETHYLES LE XYLYLENE DICHLORURE ET LE CHLORURE DE BENZYLE .....	105
16.DETERMINATION DES PROPRIETES D'ADSORPTION DU REACTIF POLYMERIQUE A FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE.....	107
16.1.INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LA PURIFICATION D'EAU USEE SYNTHETIQUE CONTENANT DIFFERENTS IONS DE METAUX LOURDS EN REGIME STATIQUE.....	107
16.2.DETERMINATION DE LA PROPRIETE D'ADSORPTION DU REACTIF POLYMERIQUE A FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE EN REGIME STATIQUE:.....	110
16.3. ADSORPTION DES METAUX LOURDS DE L'EAU USEE INDUSTRIELLE EN REGIME STATIQUE .....	110
16.4. MISE EN ŒUVRE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE .....	112
A. TRAITEMENT D'UNE EAU USEE SYNTHETIQUE EN REGIME DYNAMIQUE ..	113
16.5.TRAITEMENT D'UNE EAU USEE INDUSTRIELLE (SECTION DE GALVANISATION) EN REGIME DYNAMIQUE :.....	116
16.5.1.INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	116
16.6.REGENERATION DU REACTIF POLYMERIQUE A FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE.....	117
B. ESSAI DE REGENERATION DE LA RESINE ANIONIQUE.....	119
CONCLUSION GENERALE.....	121
BIBLIOGRAPHIE.....	124
ANNEXES.....	131

## AVANT – PROPOS

Les premières publications sur les réactions d'échange d'ions avec des solides ont concerné des matériaux inorganiques. Dès 1850, Thompson et Way expliquaient par un mécanisme d'échange ionique la fixation du sulfate d'ammonium dans les sols[1].

Un peu plus tard, Lewberg et Wiegner ; identifiaient les matériaux responsables de ces échanges essentiellement des zéolithes et des glauconies.

Du fait de ces travaux, les minéraux échangeurs cationiques, en particulier les silicoaluminates naturels et synthétiques furent employés pour la production d'eau douce et la « permutation » des liquides industriels comme le jus de betterave. Leur emploi resta cependant très limité à cause de la décomposition de ces matériaux en solution acide qui en interdit l'usage pour l'échange de protons. En outre, à part certaines apatites, on trouvait pratiquement pas d'échangeurs minéraux anioniques.

Un tournant essentiel intervenait vers 1934 avec l'introduction des matériaux macromoléculaires parmi les produits échangeurs d'ions. A cette date on découvrait en effet que la sulfonation des lignites donnait un matériau échangeur capable de permuter des protons. Vers la même époque les propriétés d'échange anionique du noir d'aniline étaient mises en évidence et la première installation expérimentale de désionisation de l'eau mise en fonctionnement. Depuis 1945, le développement industriel très important des procédés d'échange d'ions est essentiellement le fait des matériaux organiques macromoléculaires. Ceux-ci possèdent en effet une réactivité et des capacités d'échange très supérieures à celle des milieux minéraux lacunaires figés dans une structure cristallographique plus rigidement définie.

De manière générale, ces résines échangeuses organiques sont constituées par un réseau macromoléculaire tridimensionnel porteur de groupes ionisables après gonflement dans un solvant polaire tel que l'eau, réseau dont la morphologie est imposée par le degré de réticulation des chaînes polymères constitutives.

Dans tous les cas, la préparation d'une résine insoluble nécessite le pontage des chaînes polymères constitutives. Celle-ci constituent en effet, du fait de leur caractère électrolytique, des composés solubles par ionisation de leurs groupes acide - base échangeurs. Cependant, ce pontage doit être contrôlé et limité pour conserver à la résine de bonnes propriétés d'échange, la mobilité contre ions diminue avec la réticulation.

Actuellement, la chimie préparative des résines échangeuses est issue de deux familles principales d'apparition successives, la plus ancienne est constituée des résines obtenues par

polycondensation, ces résines phénoplastes sont pratiquement abandonnées, du fait de leur faible capacité d'échange et de leur instabilité thermique, au profit des résines du second groupe. Les composés les plus fréquemment utilisés de nos jours sont les résines de polymérisation obtenus principalement par copolymérisation de monomères vinyliques. Découverts comme échangeur d'ions en 1942 par Dalélio, ces matériaux ont une grande stabilité chimique et thermique et une forte capacité d'échange.

A l'origine du développement actuel des résines échangeuses d'ions, les plus courantes, sulfonates et ammoniums quaternaires. Il consiste à préparer un copolymère de styrène réticulé au moyen de divinylbenzène (DVB) et à greffer ensuite sur ce squelette des groupements fonctionnels par sulfonation ou par chlorométhylation suivie d'amination. Les résines échangeuses acide faible à fonction carboxylate sont généralement obtenues par polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec 5 à 10% de divinylbenzène ou d'un autre monomère vinylique difonctionnel.

Par ailleurs, la fonction d'électrolyte amphotère acide-base que possèdent divers produits naturels peut être conférée à des résines de synthèse.

Cependant, la synthèse et l'étude de ces ampholytes sont encore peu développées. La dimension particulière du champ d'application couvert par les résines échangeuses d'ions de synthèse. Ce domaine couvre les techniques suivantes :

- Traitement des eaux, adoucissement par permutation et déminéralisation, déionisation des milieux organiques, sucrerie, industrie alimentaire, industrie organique.
- Analyse chimique et chromatographie, en particulier analyse par élution,
- Séparation en chimie préparative et en particulier techniques de déplacement par échange d'ions.
- Traitement des produits radioactifs, extraction de l'uranium, traitement des résidus radioactifs, séparation isotopique.
- Catalyse hétérogène en phase liquide et gazeuse et en particulier catalyse en milieu organique.

Cette exceptionnelle richesse en potentiel d'application engendre actuellement un important développement industriel de ces matériaux organiques de synthèse.

Certaines résines peuvent être chargées par un catalyseur métallique (Pd, Ag, Ni, Co, Cr) ce qui résout les problèmes de mise en œuvre de ces métaux parfois trop solubles.

Les échangeurs d'ions étant des acides ou des bases insolubles, ils peuvent être utilisés avec profit dans de très nombreuses réactions de chimie organique nécessitant un catalyseur

acide ou basique. Les plus courantes sont des sulfonates et ammoniums quaternaires de copolymère à base de Styrène et de Divinylbenzène [1].

Des résines macroporeuses réticulées spécifiques sont mises en œuvre dans des procédés d'estérification ou de synthèse ainsi que l'hydrolyse du saccharose en glucose et fructose ou l'inversion du glucose.

Les polystyrènes à groupes actifs sont des échangeurs spécifiques, par ailleurs, l'introduction de groupes chélatants dans des matériaux échangeurs obtenus par polycondensation et polymérisation conduit à de telles résines spécifiques. Elles présentent quelques fois l'inconvénient d'être difficilement régénérables, les complexes formés étant relativement stables.

Suite aux avantages que présentent ces résines spécifiques qui sont tant, du fait de leur stabilité chimique et thermique que leur forte capacité d'échange ainsi que sont des composés doués d'une sélectivité particulièrement élevée, cette propriété provient du fait qu'ils forment avec les ions retenus préférentiellement des complexes peu dissociable [2].

Pour résoudre les problèmes de mise en œuvre des métaux lourds et les mettre en valeur, plusieurs recherches ont été envisagées depuis longtemps et se sont considérablement développées ces dernières années ; plusieurs procédés ont été mis au point pour l'application du copolymère(styrène- Divinylbenzène) et définir leur bonne activité catalytique en modifiant leur structure et leur phase active pour aboutir à une performance meilleure.

L'effet de la modification macromoléculaire de la structure de la matrice du copolymère (styrène - divinylbenzène) contribue au développement des polymères sélectifs dans beaucoup de domaines d'applications comme dans le cas de la purification des eaux usées, séparation des ions de métaux lourds et supports catalytiques [3].

# **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis 1970, les matières polymériques fonctionnelles incluant les réactifs polymériques à métaux complexes et les supports polymériques ont une importance dans la science des polymères sélectifs grâce à leurs propriétés dans le domaine de la synthèse organique. Au cours de ces dernières années, ces composés polymériques ont été appliqués dans plusieurs domaines, surtout dans la purification des eaux usées, la séparation des métaux lourds et plus précisément la catalyse.

Il est bien connu que les acides de Lewis tels que :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ... sont des catalyseurs très utiles pour beaucoup de réactions synthétiques organiques et certaines polymérisations.

L'inconvénient de ces catalyseurs est qu'ils sont très hydrolysables (ils s'hydrolysent même par l'humidité de l'air) [4]. D'autre part les chlorures de métaux mentionnés ci-dessus forment des complexes anioniques qui sont moins stables en présence de petites quantités d'eau formées pendant le processus réactionnel. Ce phénomène diminue l'activité catalytique de ces complexes.

Pour résoudre ce problème, une série de complexes d'acides de Lewis avec des supports polymériques différents, utilisés comme des catalyseurs pour les réactions d'haloalkylation, sont développés. Ces types de catalyseurs ont une bonne activité catalytique, une stabilité excellente et ils peuvent être régénérés plusieurs fois sans perdre leurs activités catalytiques [5].

A cet effet, il a été appliqué une méthode de synthèse et modification des supports catalytiques, ayant la structure macroporeuse réticulée, sur la base des produits chlorométhylés du copolymère (styrène - divinylbenzène).

La synthèse comporte trois étapes :

- La chlorométhylation du copolymère (styrène - divinylbenzène)
- L'amination du composé chlorométhylé
- Modification du composé aminé par le procédé d'échange d'ions

Pour aller plus loin dans ce domaine, notre présent travail traite l'application d'une série de complexes d'acides de Lewis avec des supports polymériques fonctionnels utilisés en qualité de catalyseurs pour la réaction de chlorométhylation du copolymère (styrène-divinylbenzène) ; utilisés comme supports catalytiques pour la chlorométhylation des composés organiques, dont le but d'améliorer le rendement en produit chlorométhylé grâce à :

- La bonne activité catalytique des complexes anioniques des métaux supportés ainsi que la stabilité thermique et mécanique des réactifs polymériques fonctionnels (supports), ces catalyseurs peuvent être régénérés et réutilisés plusieurs fois et même si c'est nécessaire dans d'autres réactions de Synthèse.

- D'avoir un bon rendement en résine anionique qui présente un très large domaine d'application tels que, la médecine, la biochimie et la biologie, dans notre cas c'est la purification des eaux usées industrielles et la séparation des métaux lourds.

Plusieurs recherches ont été orientées vers la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse et modification des réactifs polymériques ayant la structure réticulée macroporeuse et gel par l'utilisation des métaux de transition, les catalyseurs de transfert de phase, les catalyseurs basiques et les catalyseurs d'acide de Lewis supportés par des polymères. Auparavant, ces réactifs polymériques fonctionnels modifiés portaient le nom de résines complexantes, actuellement c'est ce qu'on appelle les "ionites complexantes". [4,5]

Notre méthode a le privilège de réduire le temps, la température de la réaction d'une part, et permet d'économiser les réactifs ( $\text{HCl}$  à l'état gazeux, quantité du catalyseur) d'autre part. La nouveauté scientifique réside dans le fait que les catalyseurs d'acide de Lewis, ce sont les complexes anioniques des métaux avec des supports polymériques fonctionnalisés qui permettent d'obtenir un composé avec un rendement élevé en produit chlorométhylé pendant un temps de réaction très court, comparativement à la méthode classique où le catalyseur est utilisé Sans support.

Les complexes d'acide de Lewis avec des supports polymériques fonctionnalisés présentent de meilleures propriétés catalytiques, pour cela ils peuvent être appliqués, en qualité de catalyseurs, dans d'autres réactions de synthèse [ 1- 5 ] .

La mise en œuvre de la méthode de synthèse des réactifs polymériques chlorométhylés par l'utilisation des complexes anioniques des métaux avec des supports polymériques a permis d'obtenir un composé avec un rendement élevé en produits chlorométhylés. Ces derniers sont suivis d'une réaction d'amination pour obtenir des réactifs polymériques à fonction ammonium quaternaire qui ont testés dans la réaction de chlorométhylation des composés organiques ainsi que dans le domaine de traitement des eaux usées industrielles. Ils s'avèrent être de très bons agents d'adsorption et de complexation de métaux lourds, ces réactifs polymériques sont caractérisés avant d'être appliqués. Cette méthode possède une très grande efficacité par rapport aux autres méthodes utilisées à ce jour.

### STRUCTURE ET VOLUME DE LA THESE :

La thèse est constituée d'un avant-propos, d'une introduction générale, de quatre (04) chapitres, d'une partie optimisation du procédé de synthèse, d'une conclusion générale, d'une bibliographie et des annexes.

Le présent manuscrit contient 134 pages, 05 dessins, 42 tableaux, 10 graphes et une bibliographie de 120 références.

Dans le chapitre I: Il a été traité une étude bibliographique sur les propriétés générales des résines.

Dans le chapitre II : Il a été traité une étude bibliographique sur les différents procédés pour la synthèse des réactifs polymériques (les différentes méthodes de chlorométhylation déjà utilisées pour la synthèse des réactifs polymériques et les substrats aromatiques).

Le chapitre III : Consiste à traiter une étude bibliographique bien détaillée sur les différents domaines d'applications des réactifs polymériques.

Le chapitre IV: Analyse et traitement des résultats expérimentaux, ce chapitre consiste à la synthèse et la modification du réactif polymérique fonctionnalisé et sa caractérisation en vue de l'appliquer en qualité de :

- Catalyseur pour la réaction de chlorométhylation du copolymère (styrène - DVB) suivant la méthode de BLANC en jouant sur les différents paramètres qui influent sur le rendement de la réaction.

- Catalyseur pour la réaction de chlorométhylation du benzène suivant la méthode de WEYGAND en jouant sur les différents paramètres opératoires qui influent sur le rendement de la réaction.

- Adsorbant pour la purification des eaux usées industrielles (section de galvanisation).

La thèse est achevée par une conclusion générale faite sur la base des principaux résultats obtenus et des annexes.

### COMMUNICATIONS :

Les résultats de nos travaux de recherche ont fait l'objet de deux communications, la 1<sup>ère</sup> au niveau du **symposium international sur les hydrocarbures et la chimie** qui s'est déroulé du 30 mai au 1<sup>er</sup> juin 2000 à l'université de Boumerdès, la 2<sup>ème</sup> au niveau **des 7<sup>èmes</sup> journées algériennes de catalyse** qui se sont déroulées le 29 et 30 octobre 2000 à l'université de Tlemcen et la 3<sup>ème</sup> au niveau **des journées d'études sur la chimie pour l'environnement** qui se sont déroulées le 06 et 07 novembre 2001 au centre universitaire de Tiaret.

# **PARTIE THEORIQUE**

**I – GENERALITES****1- HISTORIQUE**

La découverte de l'échange d'ions date du milieu du XIX<sup>ème</sup>- siècle. Thomson[6 ]et Way[7] remarquèrent que du sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transformait en sulfate de calcium.

En 1905, Gans [8] adoucit de l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium celui ci pouvait être régénéré avec une solution de chlorure de sodium. En 1935, Leibknecht[9] et Smit[10] découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations chimiquement et mécaniquement stable. Par ailleurs, Adams et Holmes [11] inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques, produits de la polycondensation du phénol avec du formaldéhyde d'une part, avec une polyamine d'autre part. La déminéralisation devenait alors possible. Aujourd'hui, les silicoaluminates et les résines formophénoliques sont réservés à des cas particuliers et le charbon sulfoné a été remplacé par le polystyrène sulfoné.

**2-PRINCIPE**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) et sont éliminés de cette dernière par adsorption sur un matériau solide (échangeur d'ions) ; pour être remplacés par une quantité équivalente de même charge émis par le solide. d'autres ions de charge opposée ne sont pas affectés ; l'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté.

- La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50 % de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation à l'intérieur de l'échangeur.

L'échangeur d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

**2.1-SUBSTITUTION**

Un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple un cyanure) est retiré de la solution et remplacé par un autre inoffensif.

**2.2-SEPARATION**

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , tous sous forme de chlorures ) est passée à travers d'une colonne de billes de résines. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.

**2.3-ELIMINATION**

En utilisant une combinaison de résine cationique (sous forme  $\text{H}^+$ ), et d'échangeur anionique (sous forme  $\text{OH}^-$ ), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau ( $\text{H}^+\text{OH}^-$ ). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

Bien que la substitution et élimination puissent être réalisées en discontinu. Sans agitation, le procédé en colonne compacte utilisé pour la séparation est le plus souvent

adopté pour les trois types d'applications, en raison de la meilleure efficacité des deux phases du cycle d'échange, à savoir la fixation et l'éluion.

### **3- LA DEUXIEME GENERATION : Résines Polystyréniques**

La première résine à base de polystyrène [12] a été inventé en 1944, deux ans plus tard, Mc Burney [13] produisait les échangeurs d'anions correspondants par chlorométhylation et amination du même type de squelette.

Les échangeurs d'anions connu jusqu'alors étaient faiblement basiques et ne fixaient que les acides minéraux. Les nouvelles résines produites selon le procédé de Mc Burney, de plus forte basicité, permirent l'adsorption des acides faibles tels que le dioxyde de carbone ou la silice.

On pouvait maintenant déminéraliser totalement l'eau et produire une pureté que l'on n'obtenait précédemment que par distillation multiple dans du platine. Aujourd'hui encore, l'échange d'ions est le seul procédé capable de produire la qualité d'eau requise pour les chaudières à haute pression.

### **4- LA TROISIEME GENERATION : résines macroporeuses**

Pour faire face à deux problèmes d'exploitation, l'empoisonnement des résines par les acides organiques naturels présents dans les eaux de surface et les contraintes mécaniques provenant des débits de plus en plus élevés des installations, trois producteurs indépendants [14,15,16] inventèrent des résines plus fortement réticulées mais contenant des pores artificiels ouverts, sorte de canaux d'un diamètre allant jusqu'à 150 nm, qui permettaient l'adsorption de molécules de grande taille. Par convention, on appelle résines macroporeuses celles où le polymère est gonflé artificiellement par addition d'une substance dite porogène [17], qui est soluble dans le monomère mais ne polymérise pas, les autres résines sont dites de type gel [18].

### **5- LA QUATRIEME GENERATION : Echangeurs d'anions polyacryliques**

Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché. Ces produits ont une résistance exceptionnelle à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique due à l'élasticité du polymère, et leur utilisation va en augmentant.

## **II- STRUCTURE DES DIVERS TYPES D'ECHANGEURS D'IONS**

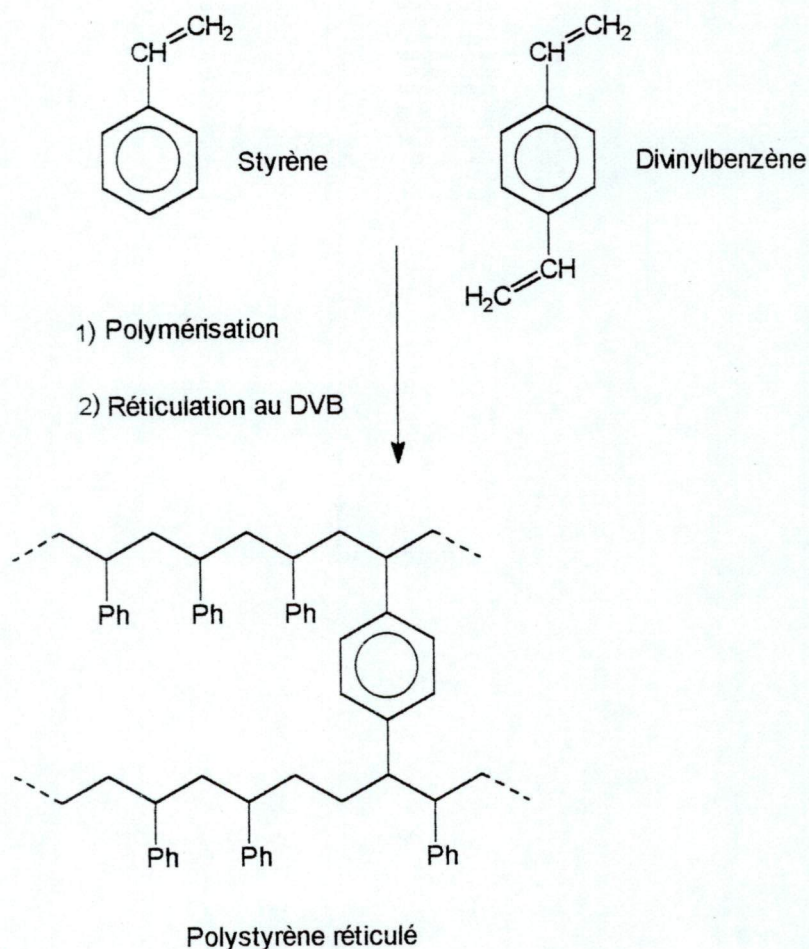
Nous examinons tout d'abord les différents types de squelette puis les groupes fonctionnels.

### **1. SQUELETTES**

#### **1.1. Squelette Polystyrénique**

La polymérisation du styrène (ou vinylbenzène), sous l'influence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde organique, produit un polystyrène linéaire, matière plastique malléable, transparente, soluble dans certains solvant, avec une température de ramollissement définie.

Si une certaine proportion de divinylbenzène est mélangée au styrène, le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble (Fig .1).



**Fig.1 : Polymérisation du styrène et réticulation par le divinylbenzène**

Dans la fabrication des résines échangeuses d'ions, la polymérisation se fait généralement en suspension. Des gouttelettes d'oligomères se forment dans ce milieu et croissent jusqu'à devenir des billes dures et sphériques de polymère.

Tandis que P. K. Mahata et B. Nayak ont élaboré une méthode de copolymérisation du styrène et du divinylbenzène commercial dans un système biphasique mélangé [19].

## **1.2. AUTRES TYPES DE SQUELETTES**

En polymérisant un acrylate, un méthacrylate ou de l'acrylonitrile que l'on peut réticuler avec du divinylbenzène, on obtient le squelette polyacrylique (Fig .2).

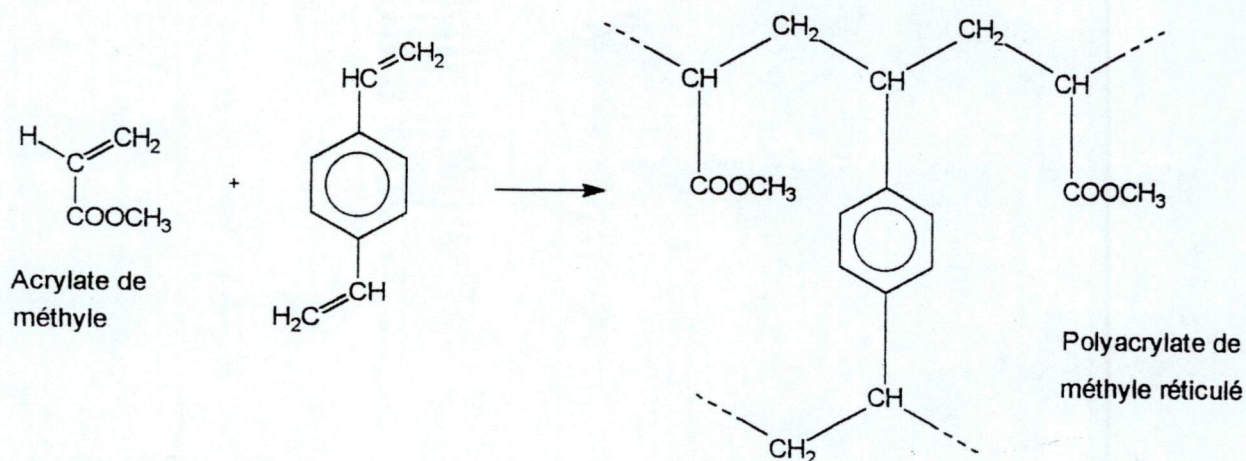


Fig.2. Exemple de squelette Polyacrylate

En polymérisant aussi le styrène avec la 4 - vinylpyridine, 2 - vinylpyridine et 2 - methyl - 5 vinylpyridine, on obtient une résine anionique qui présente un large domaine d'application [20, 21].

S.Gauthier et Col, proposent une méthode de synthèse de copolymère (styrène-vinylpyridine) suivi d'une réaction de quaternation avec l'iodométhyle. Ainsi, les propriétés du mécanisme dynamique et thermique du copolymère sont bien examinées dans cette publication [22, 23].

Le procédé de polymérisation en émulsion du styrène avec le vinylbenzyl- sulfonate de sodium (NaVBS) en présence d'un mélange (eau - méthanol) a été étudié par Y.Choud et I.M. KEGER [24, 25, 26]. Ainsi, dans le procédé de polymérisation du polystyrène sulfonate dans un milieu (dioxane - eau), les auteurs ont mis au point l'analyse polarographique de la cinétique de ce procédé [27]. Les autres types de résines sont moins courants. On trouve par exemple :

- Les résines formophénoliques produites de la polycondensation du phénol avec du formaldéhyde.
- Un certain nombre de résines ont été préparées par la condensation de l'acide benzoïque substitué avec le formaldéhyde en présence de différents acides et bases utilisés comme catalyseurs. Les paramètres physico-chimiques particuliers ainsi que leurs caractérisations ont été étudiés.
- Les résines polyalkylamines obtenues à partir de polyamines (par exemple la diéthylène - triamine) par condensation avec de l'épichlorohydrine, dans ce cas, on obtient directement un échangeur d'anions en une seule étape.

V.C Malshe et Col, ont mis au point la synthèse de trois types de résines à base de polyamines époxy, acryliques époxy et formophénoliques époxy avec l'épichlorohydrine en variant leurs caractéristiques du point de vue basicité (mélange de base faible et base forte) pour leurs applications dans le domaine de traitement des eaux, ces auteurs ont démontré que la résine échangeuse d'anions phénol-formaldéhyde a le potentiel de remplacer la conventionnelle résine styrénique (résine anionique) dans la production commerciale, car elle présente beaucoup d'avantages du point de vue efficacité pour la protection de l'environnement [28].

**2- GROUPES FONCTIONNELS**

**2.1- Echangeurs de cations sulfoniques ou fortement acides**

Les billes chimiquement inertes de polystyrène sont traitées par l'acide sulfurique ou sulfochlorique concentré. On obtient alors un sulfonate de polystyrène réticulé (Fig .3) ce produit est la résine échangeuse de cations la plus courante[27].

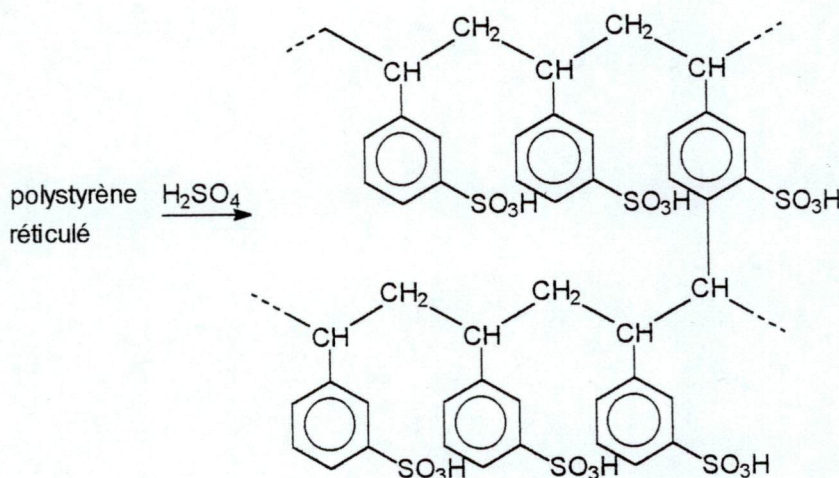
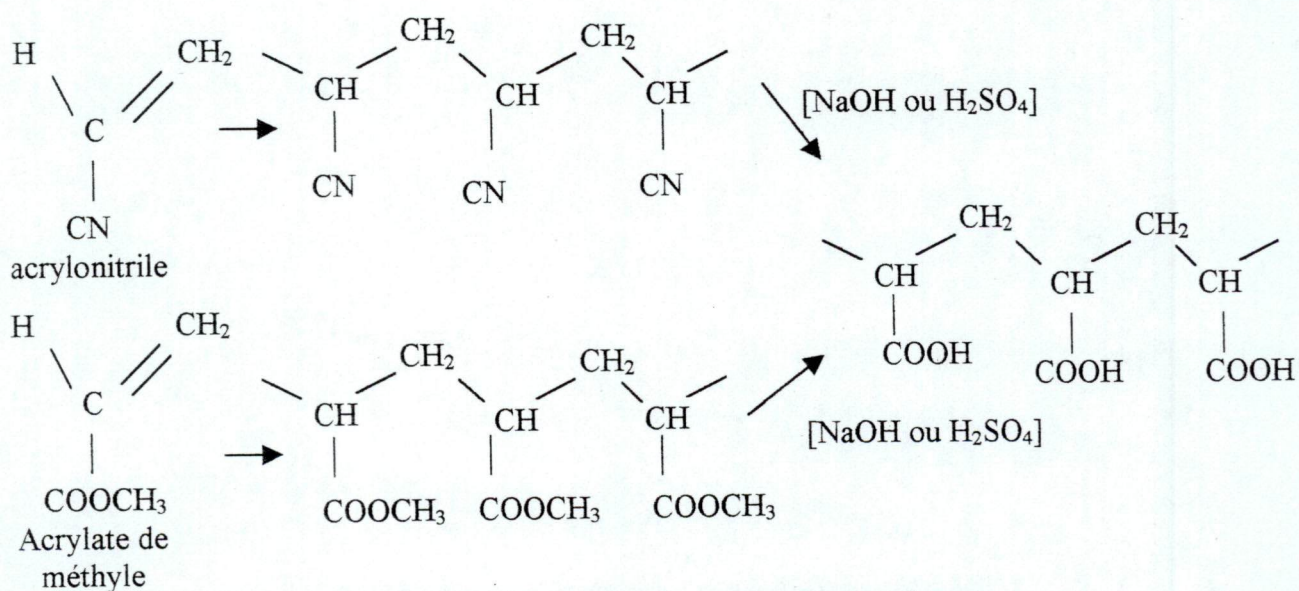


Fig.3 : Structure de polystyrène réticulé

**2.2- Echangeurs de cations carboxyliques faiblement acides**

Ils sont pratiquement obtenus à partir de polyacrylate de méthyle ou de polyacrylonitrile préalablement hydrolysé (Fig .4).

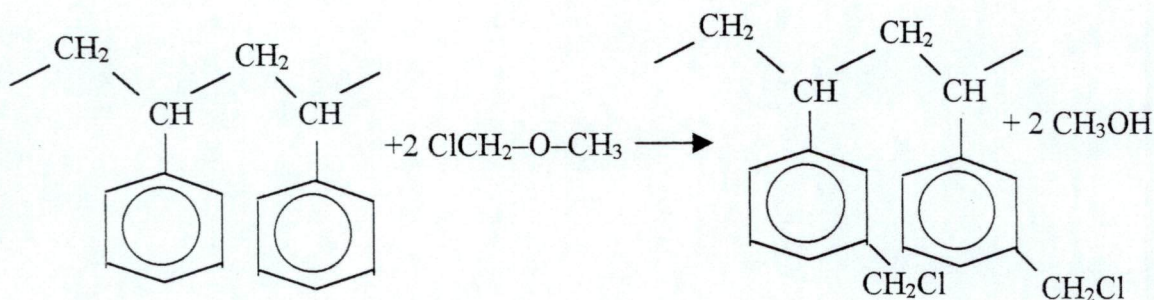


Pour simplification, le divinylbenzène n'est pas représenté.

Fig.4. Préparation d'un échangeur de cations carboxylique.

2.3- Echangeurs d'anions2.3.1- Polystyréniques

Des billes de polystyrène réticulé sont traités avec du chlorométhyl-méthyl éther  $\text{ClCH}_2\text{-O-CH}_3$ , en milieu anhydre en présence d'un catalyseur,  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{SnCl}_4$ . On obtient du polystyrène chlorométhylé (Fig. 5).



*Fig. 5. Préparation de polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé.*

D'autre part, les groupements actifs sont pratiquement toujours du type amine primaire, secondaire ou tertiaire qu'on obtient à partir du dérivé nitré suivie d'une réduction.

On utilise aussi des groupements diméthyléthylamine qui conduisent à des produits facilement régénérables[29].

Les résines ayant des groupes ammonium quaternaires sont toutes fortement basiques. Par convention, on appelle **type 1** les groupes benzyltriméthylammonium, les plus fortement basiques, et **type 2** les groupes benzyldiméthyléthanolammonium, dont la basicité est légèrement plus faible (Fig. 6).

Les résines de **type 1** sont utilisées là où l'élimination totale de tous les anions, même ceux d'acides faibles, est indispensable, celles de type 2 sont aussi assez basiques pour éliminer tous les anions et les éluent plus facilement au moment de la régénération à la soude caustique ; elle donnent une capacité d'échange élevée avec un meilleur rendement de régénération ; malheureusement, elles sont moins stables chimiquement.

On appelle généralement faiblement basiques les résines dont le groupe actif est une amine. Ce pendant, leur basicité peut varier considérablement : les amines tertiaires sont parfois appelées moyennement basiques, alors que les amines primaires, d'ailleurs rarement utilisées, ont une basicité très faible.

Les résines faiblement basiques les plus utilisées sont celles à fonction amine tertiaire. Elles fixent les acides forts présents dans la solution à traiter mais ni les sels neutres, ni les acides faibles.

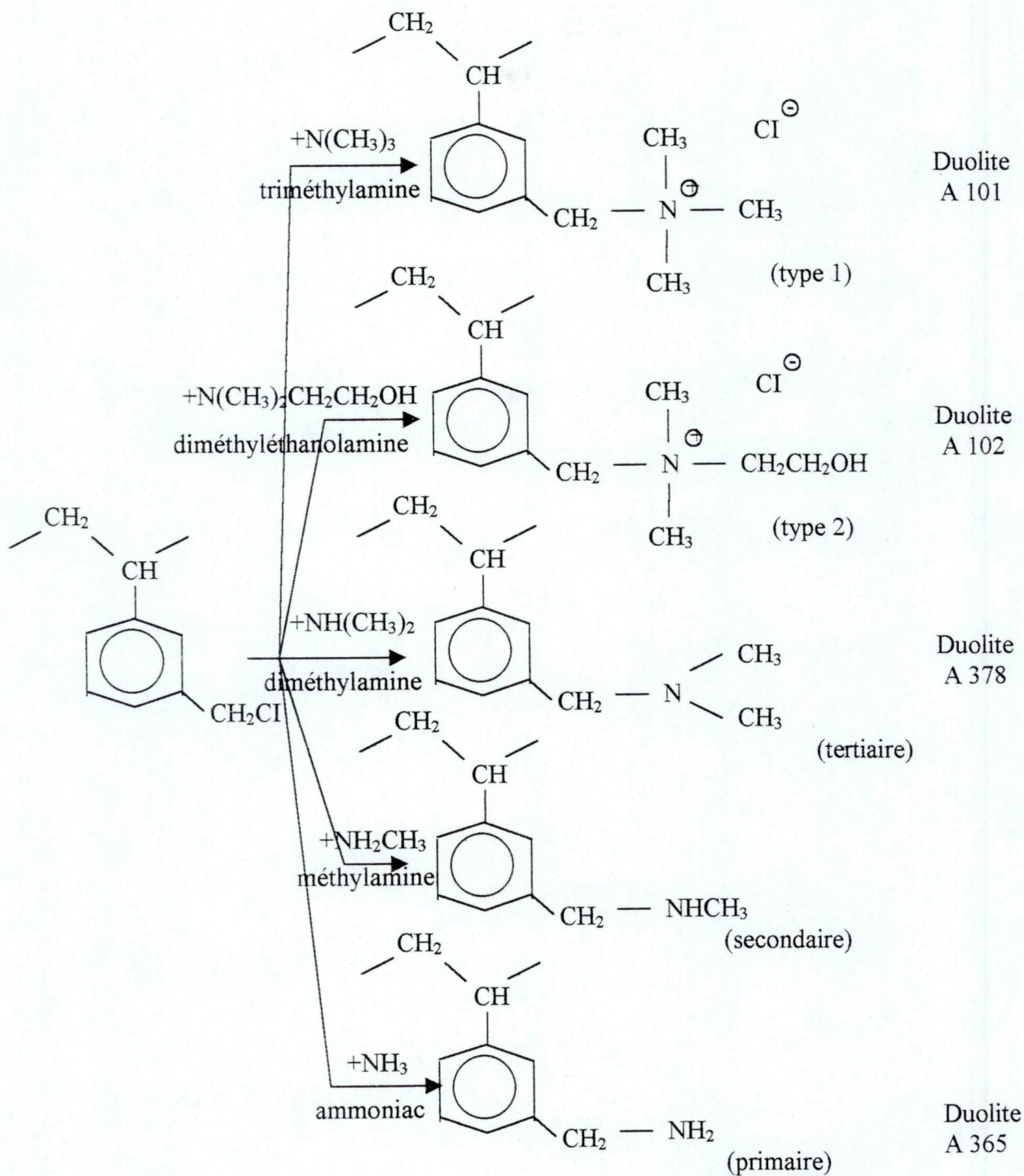
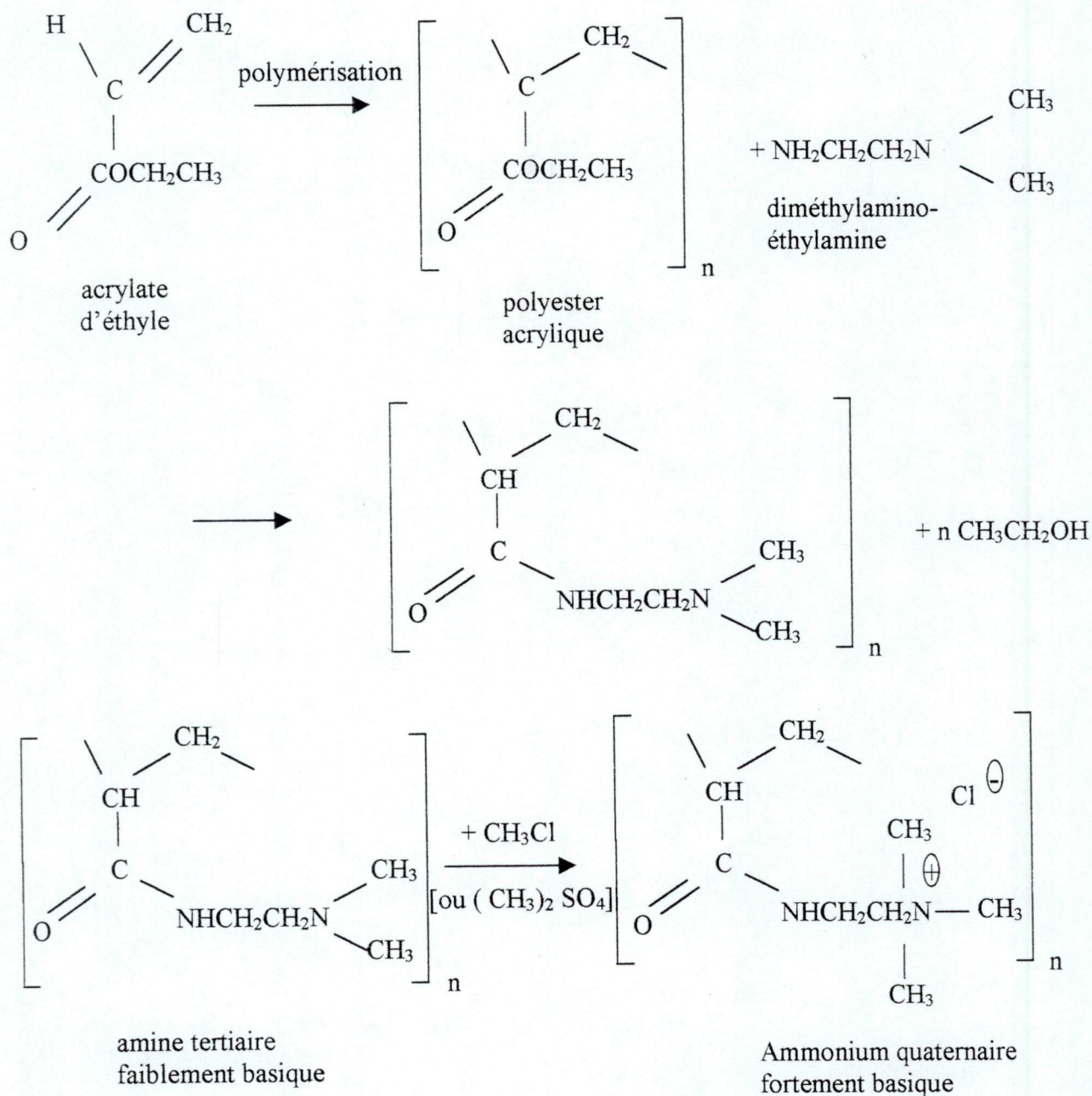


Fig. 6 - préparation des échangeurs d'anions polystyréniques.

2.3.2. Polyacryliques

Leur fabrication, est analogue à celle des résines polystyréniques. On prépare des billes à partir d'un ester acrylique et de divinylbenzène copolymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation par radical libre. Le polyester acrylique ainsi formé est alors activé par réaction avec une polyamine contenant au moins une amine primaire et une amine secondaire ou plus fréquemment tertiaire. L'amine primaire produit une aminolyse de l'ester du polymère et transforme en amide, tandis que l'autre extrémité de la polyamine ainsi fixée au squelette forme le groupe actif de l'échangeur d'anions (Fig 7).



Amberlite IRA 67, Duolite A 375

Amberlite IRA 458, Duolite A 132

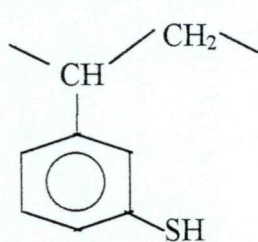
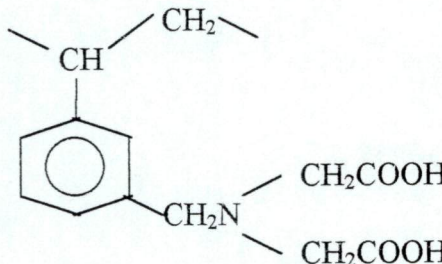
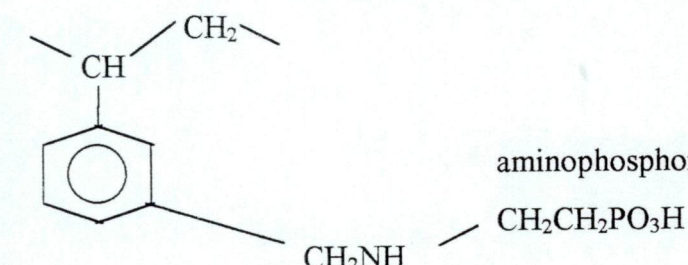
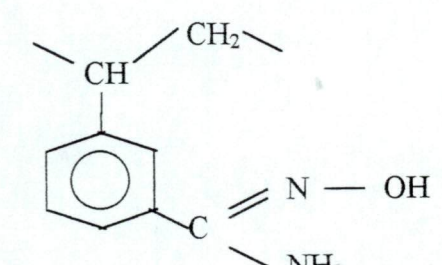
Fig7. Préparation des échangeurs d'anions polyacryliques.

On obtient toujours par cette méthode un échangeur faiblement basique que l'on peut par la suite, rendre quaternaire au moyen de chlorure de méthyle ou de sulfate de diméthyle pour obtenir un échangeur fortement basique.

En principe, on peut obtenir une gamme très étendue d'échangeur d'anions en faisant varier l'ester choisi au départ et la polyamine utilisée pour l'activation. En pratique, la disponibilité et le coût des matières premières disponibles tend à limiter cette variété.

**2.4. Autres types d'échangeurs**

En utilisant des techniques de polymérisation et d'activation analogue à celles décrites ci – avant, on peut greffer sur un polymère donné une grande variété de groupes fonctionnels, parmi lesquels ceux qui permettent la fixation sélective des métaux (Fig .8).

Groupe actif	nom chimique	exemple
	thiol ou mercaptan	Imac TMR
	iminodiacétique	Lewatit TP 207
	aminophosphonique	Duolite ES 467
	amidoxime	Duolite ES 346

*Fig.8 principaux groupes actifs permettant la fixation sélective des métaux.*

- Le groupe thiol, qui forme des liaisons très stables avec certains métaux, en particulier le mercure.
- Les groupes iminodiacétique, aminophosphonique et amidoxime, qui forment avec les métaux des complexes dont la stabilité dépend notamment du PH de la solution, en faisant varier celui-ci, on peut donc fixer sélectivement certains métaux (on appelle résines chélatantes ou complexantes ces derniers types).

### **3. Résines adsorbantes :**

Bien que ces résines ne soient pas des échangeurs d'ions, elles s'y apparentent de si près, qu'il est indispensable de les mentionner on peut les classer par polarité décroissante.

- **Adsorbantes ionisées** : échangeurs fortement basiques utilisés sous la forme de chlorures, par exemple : Duolite A171.
- **Adsorbantes phénoliques** : à fonction phénol ou faiblement basiques, par exemple : Duolite S761, A561.
- **Adsorbantes inertes** : copolymères macroporeux de styrène et de DVB à très haute réticulation et forte porosité, par exemple : Amberlite XAD4 , Duolite S861.

### **4. Résines inertes**

Des polymères sans groupes actifs peuvent être utilisés pour séparer soit deux couches de résines entre elles, soit une résine d'un réseau de reprise (cas du lit flottant) [21].

### **5. Nature des résines échangeuses d'ions**

Une résine échangeuse d'ions est constituée d'un réseau tridimensionnel de haut polymère, le plus souvent du polystyrène, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables qui lui confèrent la propriété d'échangeur d'ions.

On distingue deux catégories de résines selon le signe de la charge portée par le groupement fonctionnel ionisé lié à la résine.

- a- Des anions sulfonate:  $-\text{SO}_3^-$ ; Carboxylate  $-\text{CO}_2^-$ , aminodiacétate  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$ , phosphonate  $-\text{PO}_3^{2-}$ , etc.
- b- Des cations : ammonium quaternaires  $-\text{NR}_3^+$ , et ammonium tertiaires  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ , etc.

De très nombreux procédés de préparation ont été décrits. Celui qui est industriellement réalisé pour la fabrication des résines les plus abondamment utilisées, sulfonates et ammoniums quaternaires, consiste à préparer un copolymère de styrène et de divinylbenzène (polystyrène) , avant d'y greffer les groupements fonctionnels par sulfonation ou par chlorométhylation puis amination. Le styrène a pour effet de provoquer la formation de chaînes polymérisées, allongées, tandis que l'introduction de divinylbenzène provoque l'apparition de ramifications, de « pont » entre ces chaînes. On obtient ainsi le copolymère tridimensionnel, d'autant plus ramifié, dont les mailles sont d'autant plus serrées, que le pourcentage de divinylbenzène est plus élevé. On appelle «taux de pontage» ou le taux de réticulation le pourcentage de divinylbenzène du copolymère. On le désigne par la lettre X suivie de la valeur du pourcentage de DVB.

Une résine X10 par exemple, est une résine contenant 10% de DVB, pratiquement, l'utilisation des échangeurs d'ions est limitée aux résines X1 à X30, le plus souvent.

La même résine peut contenir plusieurs groupements fonctionnels de natures différentes, par exemple sulfonate et carboxylate. Elle est dite polyfonctionnelle [30].

Lorsqu'une telle résine est placée au contact d'une solution, nous distinguerons deux aspects de ces phénomènes sur le plan chimique : un aspect essentiel qui est celui des divers états d'équilibre entre une résine et une solution déterminée, puis l'aspect complémentaire de la cinétique des phénomènes, moins importantes du point de vue pratique.

L'équilibre dynamique de gonflement du polystyrène réticulé avec le divinylbenzène est étudié dans différents solvants comme le méthyléthylcétone, le cyclohexane et les séries homologues de  $\text{ph}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  [18,31].

Ces études effectuées par BARBARA. D et Col, apportent de nouvelles informations sur le mécanisme de transfert du pénétrant (solvant) à l'intérieur du polymère. Des études ont été appliquées pour déterminer les paramètres importants de la structure réticulée de ce système, y compris le poids moléculaire moyen entre les ponts de réticulation qui est déterminé en fonction du rapport du DVB et du styrène [32].

Les représentations classiques des équilibres d'échange d'ions sont souvent limitées à des solutions diluées de force ionique déterminée, ce qui exclut toute application à des solutions industrielles plus concentrées ou présentant divers mélanges. Dans ce but B.TYBURCE et Col, ont établi des équations générales et de modes de représentations permettant l'interprétation des équilibres d'échange d'ions, dans le cas où les ions à échanger seraient sous forme de complexes [33].

### **III- PROPRIETES GENERALES DES RESINES**

#### **Réactions de pontage**

On qualifie le pontage, l'établissement d'une ou de plusieurs liaisons entre deux macromolécules. Celles que nous allons considérer sont de nature covalente, mais toutes les catégories de pontages (ionique, par coordinence, par liaisons H, ou forces de van Der waals) produisent, à des degrés divers, les mêmes effets généraux, lorsqu'ils intéressent un ensemble de macromolécules. Le polymère, que l'on dit alors réticulé ne se dissout dans aucun liquide, du moins si les liaisons sont fortes, tout au plus se gonfle-t-il dans des solvants. D'autres conséquences présentent une importance pratique non moins considérable : Le caoutchouc et ses dérivés acquièrent une élasticité élevée, les tissus se froissent plus difficilement et se rétrécissent moins, les objets se ramollissent à température plus haute.

La réticulation d'un polymère peut être provoquée, soit par des radiations ionisantes :

Rayons  $\gamma$ , faisceaux d'électrons, rayons  $\alpha$ , etc..., soit par des réactifs variés, ajoutons que beaucoup de modifications chimiques tentées sur les macromolécules, s'accompagnent de réactions secondaires qui entraînent des réticulation indésirables. Les réactions de réticulation peuvent se faire par voie exclusivement thermique, l'opération de pontage crée des liens chimiques entre les chaînes et diminue ainsi considérablement certaines propriétés élastiques et plastiques du polymère. Elle renforce par contre les propriétés de résistance au choc, de solidité en général. La résistance à la décomposition est aussi améliorée [34].

#### **1. Taux de réticulation et porosité du squelette**

##### **1.1 Nécessité de la réticulation**

En augmentant le taux de réticulation (pourcentage de DVB dans le monomère, en masse), on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique, les résines les plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydants qui ont tendance à déréliculer le polymère toutefois, au-delà de 10% à 12% de DVB, la structure devient trop rigide et compacte. L'activation devient difficile car l'accès au cœur de la bille est entravé par la densité du squelette.

Par ailleurs, les tensions osmotiques, dues à des forces de gonflement très élevées, ne peuvent plus être absorbées par l'élasticité du squelette et fait éclater la bille. En fin, la vitesse d'échange est d'autant plus grande que les ions peuvent circuler à l'intérieur de la bille d'échangeur une structure trop dense ralentit le mouvement des ions et diminue donc la capacité d'échange de la résine. Pour les résines sulfoniques on obtient ainsi une capacité totale maximale vers 8% de DVB.

##### **1.2. Réticulation et affinité**

Plus la mobilité des ions dans la structure est grande, moins la résine aura une tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine.

En traitement des eaux, les résines de type polystyrène sulfoné ont presque toujours un taux de DVB aux alentours de 8%. Des résines légèrement plus réticulées (10 à 12%) sont parfois utilisées pour augmenter la rétention des ions minéraux dans la production des eaux de très haute pureté. Par contre, des résines légèrement moins réticulées (5 à 7%) peuvent être choisies lorsque l'on veut avoir une désorption plus facile, donc une meilleure régénéralité, particulièrement en adoucissement d'eau.

### 1-3. Irrégularité du squelette

La réticulation des polymères réduit la rétention d'eau des résines échangeuses d'ion, on convient d'appeler porosité le volume rempli par cette eau à l'intérieur du squelette[35].

La réticulation des résines par du divinylbenzène est irrégulière, parce que la réaction de polymérisation DVB+DVB est plus rapide que la réaction DVB+styrène.

Le débit de la polymérisation a lieu autour des molécules de catalyseur. La croissance du polymère se fait à partir de sites qui s'enrichissent en DVB plus vite qu'en styrène. Il s'ensuit qu'un matériau à 8% de DVB en moyenne contenant des régions microscopiques contenant plus de 20% de DVB alors que d'autre régions ont moins de 4%.

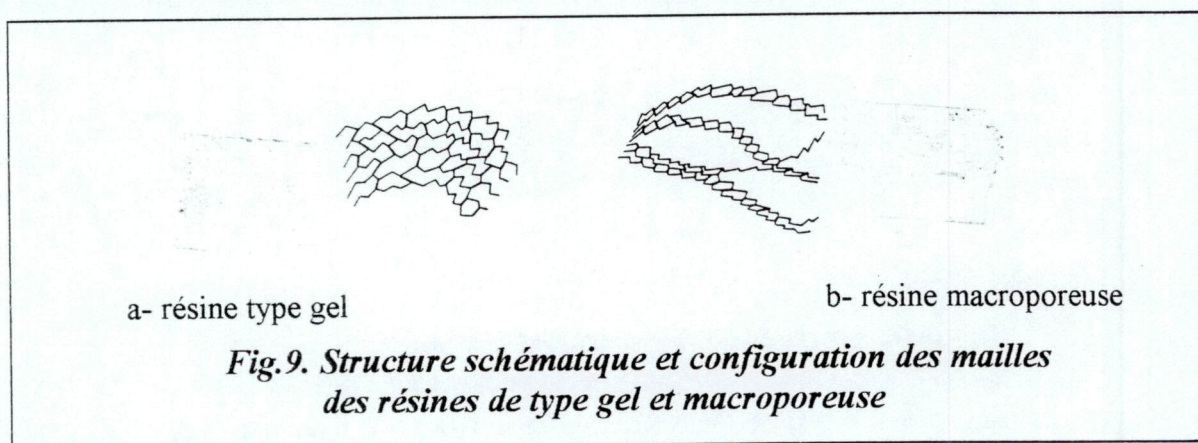
### 1.4. Résines macroporeuses

Dans l'historique, ces résines dites de la troisième génération. Au moment de la polymérisation, on ajoute au mélange de monomères une substance porogène qui se mélange intimement avec eux, mais ne polymérise pas (c'est donc un solvant des monomères dans lequel le polymère insoluble précipite).

On peut utiliser comme agent porogène :

- l'heptane
- des acides gras saturés,
- des alcools ou polyalcools en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub>.
- des oligomères linéaires de styrène.

L'agent porogène forme au sein de la bille des canaux qui constituent une porosité artificielle. On appelle donc macroporeuse les résines qui contiennent ces canaux ; les autres résines dont la porosité est naturelle sont dites de type gel (Fig.9).



En pratique, les résines macroporeuses sont plus fortement réticulées que les résines de type gel, afin de compenser par une solidité accrue du squelette les vides laissés par l'agent porogène.

En agissant sur le taux de réticulation et la quantité d'agent porogène, on peut ajuster la porosité et la résistance physique de la résine[17, 36].

Les pores d'une résine macroporeuse ont un diamètre de l'ordre de 100 nm alors que ceux d'une résine de type gel sont de l'ordre du nanomètre. Ces macropores forment des sortes de canaux remplis d'eau libre.

Les grandes molécules pénètrent donc facilement à l'intérieur des résines macroporeuses jusqu'au cœur de la bille.

Les ions, en général, ont un chemin bien plus court à parcourir pour atteindre un groupe actif, une fois qu'ils ont pénétré la structure.

Ce chemin est de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$  pour les résines macroporeuses, tandis qu'il peut atteindre 250 nm dans les résines de type gel. L'échange est donc plus rapide dans une structure macroporeuse.

Les résines macroporeuses ont une résistance élevée aux contraintes physiques. Elles ont aussi, dans l'ensemble, un très bon comportement à l'égard des chocs osmotiques qu'elles absorbent bien. Elles sont donc utilisées dans les systèmes où des contraintes mécaniques et osmotiques soumettraient les résines de type gel à une dégradation rapide :

- systèmes continus à circulation de résine,
- lits fluidisés,
- débits élevés (par exemple en traitement de condensats)
- les milieux oxydants,
- températures élevées (de 70 à 120 °C)

Enfin, on se sert des résines macroporeuses lorsque l'on veut adsorber réversiblement des molécules de grande taille sans empoisonner la résine.

### 1.5. Capacité d'échange

La capacité totale d'échange d'une résine, exprimée en **équivalents par unité de masse** (ou de volume), représente le nombre de sites actifs disponibles. Dans le cas d'un échangeur polystyrénique, le maximum de sites actifs correspond à la « greffe » d'un groupe actif par noyau benzénique.

La capacité est exprimée en  $\text{eq/kg}$  de résine sèche ou  $\text{eq/L}$  de résine humide.

### 1.6. Stabilité et longévité

Les résines échangeuses d'ions doivent assurer plusieurs années de service. Leur stabilité dans le temps est donc primordiale.

#### 1.6.1. Stabilité chimique du squelette

Les résines disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité. Lorsqu'une résine est neuve, elle peut relarguer dans la solution traitée d'innombrables quantités de bas – polymère ou d'autres substances solubles, mais ce phénomène disparaît rapidement. Il s'agit d'ailleurs plus d'un « dégrassement » que d'une dissolution de la résine.

Par contre, des conditions très oxydantes (chlore, acide chromique) peuvent éventuellement attaquer le squelette et le déréliculer, un échangeur de cations de type polystyrène sulfoné, réticulé à 8% de divinylbenzène, est insensible à 1 ppm ( $10^{-6}$  en masse) de chlore à température ambiante ; par ailleurs, il résiste parfaitement à une température de 120 °C. Cependant, 1 ppm de  $\text{Cl}_2$  à 80 °C provoque une oxydation du polymère, dont l'effet est de casser les réticulations et de faire gonfler la résine jusqu'à ramollissement, et créer des pertes de charge excessives[37].

En présence d'oxydant, on a donc intérêt à utiliser des résines très réticulées, telles que les résines macroporeuses qui résistent mieux à l'oxydation.

Toutefois, dans les conditions habituelles du traitement de l'eau, les résines peuvent fonctionner en permanence durant des années (parfois jusqu'à vingt ans) sans perdre leurs propriétés physiques ou chimiques.

### 1.6.2- Stabilité des groupes actifs

Le groupe sulfonique est extrêmement stable. Par contre, les résines échangeuses d'anions sont sensibles à la température. Sous l'effet de la chaleur, la réaction dite de **dégradation d'Hoffman** peut transformer les ammoniums quaternaires (bases fortes) en amines tertiaires (bases faibles), ou même dégrader le groupe actif tout entier. Cette réaction se produit en milieu alcalin ; c'est pourquoi les échangeurs d'anions sont plus stables sous forme de sel que sous forme basique[2].

Les **résines fortement basiques de type 1** sont les plus stables. A température ambiante, elles peuvent durer de 5 à 7 ans ou plus. La réaction de dégradation d'Hoffman type 1 (Fig.10) ne se produit de façon notable qu'au dessus de 50°C .

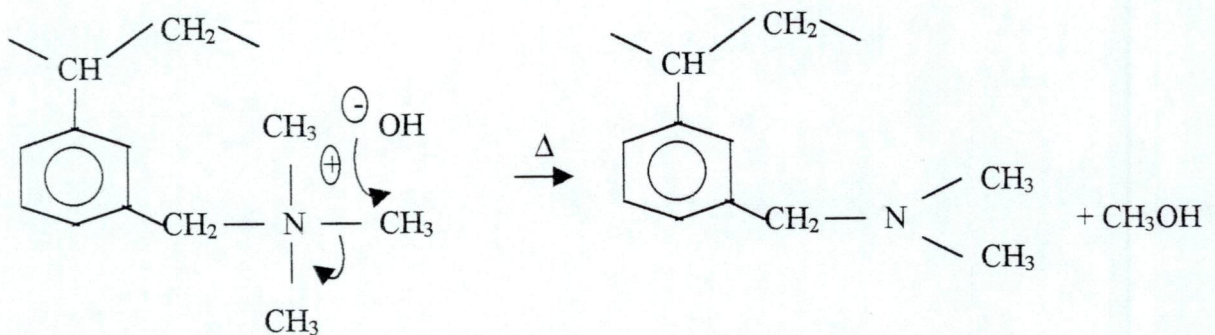


Fig.10 : Réaction de dégradation d'Hoffmann type 1.

Les **résines de type 2**, plus sensibles en raison du groupe éthanol qui affaiblit la liaison N-C, se dégradent suivant la réaction d'Hoffman type 2 représentée sur la (Fig. 11).

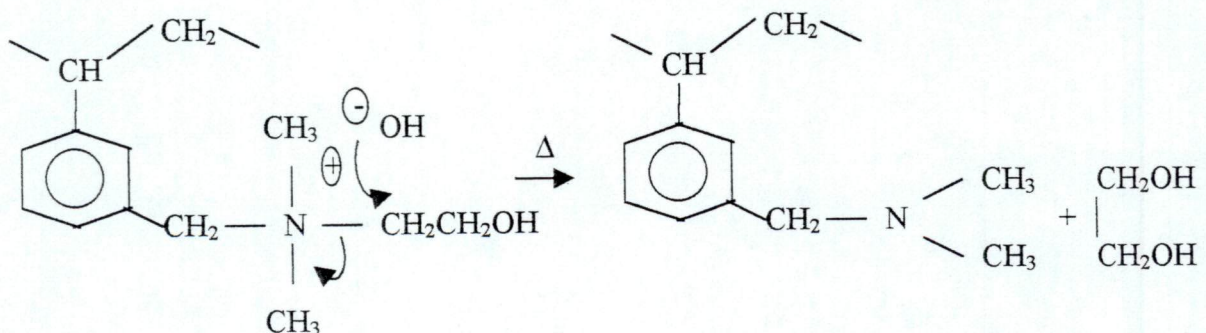


Fig.11 : Réaction de dégradation d'Hoffmann type 2.

A la température ambiante, ces résines perdent environ 50% de leurs fonctions fortement basiques en 5 ans. A 50°C, la dégradation se produit en 1 à 2 ans.

### Remarque

Une résine qui a perdu 50% de ses fonctions fortement basiques, mais en les convertissant en groupes faibles, conserve souvent sa capacité de travail, car ces groupes faiblement basiques sont tout à fait capables de fixer les acides minéraux.

### 1.6.3- Stabilité mécanique

Les résines de polycondensation fabriquées en masse puis broyées en grains irréguliers sont relativement fragiles et sont utilisées seulement dans les installations à lits fixes.

Les résines polystyréniques et polyacryliques, fabriquées par polymérisation en suspension, sont des sphères parfaites et peuvent être utilisées dans des installations d'échange d'ions en continu avec circulation de résine, sans trop de dommage. Cependant, la résistance mécanique peut varier considérablement d'un produit à un autre et les billes de résines qui, au microscope, révèlent de nombreuses fissures intérieures sont plus sujettes à se casser en cas de contraintes mécaniques que celles qui ne sont pas fêlées.

Les résines acryliques sont plus élastiques que les résines polystyréniques et résistent généralement à toutes les contraintes mécaniques que l'on trouve en pratique.

Les résines macroporeuses sont souvent les plus solides et sont utilisées de manière générale dans les conditions les plus dures.

Les résines les moins élastiques ; c'est à dire les plus réticulées (type gel à plus de 8% de DVB, résines macroporeuses à plus de 15% de DVB) ont l'inconvénient, lorsqu'elles finissent par se casser, d'exploser littéralement en miettes, alors que les autres résines se cassent en deux ou trois morceaux qui peuvent continuer à fonctionner [2].

- Résines polystyréniques macroporeuses : ce sont les plus usuelles et les plus résistantes, mais leur capacité n'est pas très élevée.
- Résines polyamines de condensation : longtemps favorites grâce à leur capacité élevée, elles sont moins stables que les précédentes et leur durée de vie est plus courte, sauf dans des conditions favorables [faibles contraintes mécaniques, basse température (< 25°C)].

### 1.6.4- Stabilité osmotique

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie : l'ion fixé n'a en général ni la même taille, ni surtout, la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de résine peut donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de la réaction (certains échangeurs carboxyliques doublent de volume entre la forme - COOH et la forme - COONa). Les tensions que subit la résine au moment de ces changements de volume appelées **forces osmotiques**. Ces tensions sont extrêmement fortes et peuvent conduire à une pression de plusieurs dizaines, voir plusieurs centaines de bars localement, soit bien plus que les forces purement mécaniques auxquelles les billes peuvent être soumises.

Pour être utilisables industriellement, les résines doivent pouvoir résister à des centaines de cycles de saturation et de régénération. La nature est donc la force des chocs osmotiques varient selon les espèces ioniques en solution et leurs concentrations.

Les meilleures résistances mécaniques et osmotiques sont obtenues avec des résines dont le squelette est suffisamment solide pour résister aux chocs physiques (attrition) et suffisamment souple et poreux pour se déformer sans se briser sous l'effet de chocs osmotiques. Certaines résines macroporeuses (par exemple, l'échangeur carboxylique de type gel) réunissent ces deux qualités.

### 1.6.5. Résistance au séchage

Le séchage et la réhydratation répétés conduisent à des tensions (analogues à celles dues aux chocs osmotiques) et à la rupture de la plupart des résines de type gel. Il y a donc lieu de **toujours conserver les résines à l'état humide**.

### 1.6.6. Densité

La densité des résines est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de contre courant, c'est à dire de flux ascendant. La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes (la valeur la plus courante des résines standards) :

- Echangeurs de cations fortement acides : 1,18 à 1,38 (1,28).
- Echangeurs de cations faiblement acides : 1,13 à 1,20 (1,18).
- Echangeurs d'anions fortement basiques : 1,07 à 1,12 (1,10).
- Echangeurs d'anions faiblement basiques : 1,02 à 1,10 (1,05).

On peut augmenter artificiellement la densité des résines en alourdissant le squelette, par exemple, en y fixant des atomes de chlore ou brome. De cette façon, on peut obtenir des échangeurs d'anions de haute densité.

### 1.6.7. Granulométrie

En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter la perte de charge. Les résines courantes ont des particules de 0,3 à 1,2 mm de diamètre, mais des qualités plus grosses ou plus fines peuvent être obtenues.

Lors de la polymérisation, la nature du milieu de suspension, la concentration des monomères et la vitesse d'agitation conditionnent la taille des gouttelettes de polymère et donc celle des billes de résine. En pratique, on obtient toujours un certain étalement granulométrique et non pas des billes d'une taille unique.

La granulométrie est parfaitement définie par :

- Le **diamètre moyen**, correspondant au tamis laissant passer 50% des billes.
- Le **coefficient d'uniformité** C.U. égal au rapport entre l'ouverture (côté de la maille carrée) du tamis laissant passer 60% des billes et celle du tamis laissant passer 10% des billes, ce dernier tamis théorique est aussi appelé taille effective.

$$C.U. = \frac{X_{60\%}}{X_{10\%}}$$

Plus le coefficient d'uniformité est proche de 1, plus la granulométrie est donc resserrée.

### 1.6.8. Rétention d'humidité

Une fois activées, les résines portent des ions fixes et des ions mobiles. Ces ions sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine. Cette capacité de rétention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés d'une résine échangeuse d'ions : cinétique, capacité d'échange et de solidité de la résine en dépendant étroitement.

On définit la rétention d'humidité  $h$  comme le rapport :

$$h = \frac{\text{masse de résine hydratée} - \text{masse de résine séchée}}{\text{masse de résine hydratée}}$$

La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation, à moins que l'on n'augmente artificiellement la porosité ou la réticulation du polymère (résines macroporeuses).

La figure 12 montre la variation de la rétention d'eau en fonction du taux de DVB pour les résines sulfoniques polystyréniques de type gel. Une autre valeur utile est la matière sèche, définie par :

$$MS = \frac{\text{masse de résine sèche}}{\text{volume de résine hydratée}} \quad (\text{généralement en g/l})$$

Matière sèche et rétention d'humidité, bien qu'étroitement liées, n'ont pas entre elles de la relation arithmétique simple.

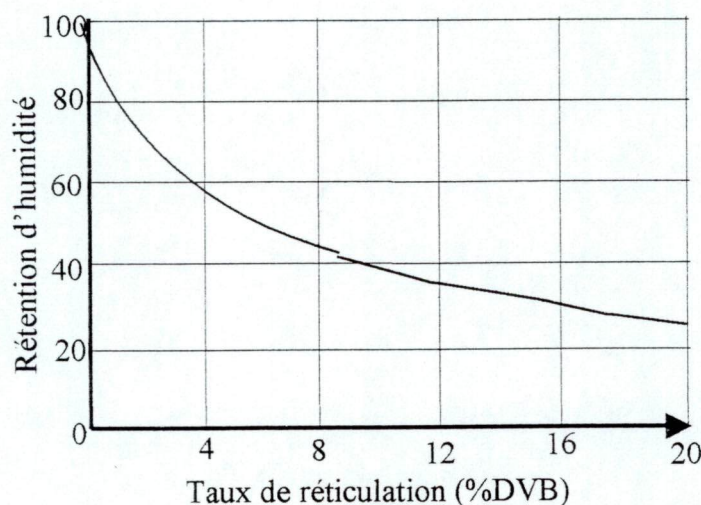


Fig. 12 : Variation de la rétention d'humidité en fonction du taux de réticulation d'une résine de polystyrène sulfonée sous forme Na.

**IV- ETUDES FONDAMENTALES DES PROPRIETES CHIMIQUES DES SOLUTIONS**

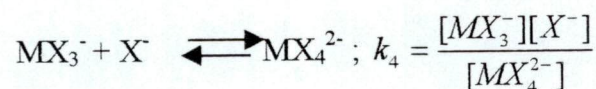
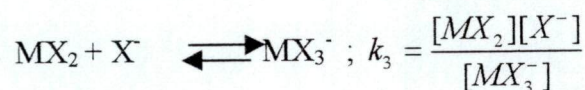
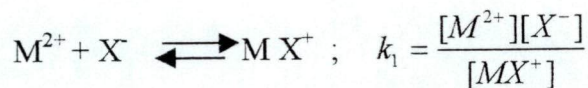
Qualitativement, la fixation d'un soluté à l'intérieur d'une résine a pu dans de nombreux cas, apporter des renseignements concernant la charge portée par ce soluté. Par exemple, la fixation importante d'un élément métallique dans une résine échangeuse d'anions montre l'existence et la possibilité de formation de complexes anioniques de cet élément. Mais surtout, de très nombreuses études quantitatives de composés en solution, avec détermination des formules et des constantes d'équilibre, ont été ainsi effectuées.

La méthode la plus courante consiste à mesurer expérimentalement les variations des coefficients limites de partage lorsqu'on fait varier le milieu réactionnel (concentration du complexant, notamment), Les bases théoriques qui fournissent les relations entre les grandeurs déterminées expérimentalement et les caractéristiques des réactions en solution[30].

**1. Fixation d'éléments métalliques dans les résines échangeuses d'anions en présence d'anions complexants**

Au moyen de la formation de complexes avec des anions tels que Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, acétate, etc., il est possible de fixer des éléments métalliques dans une résine échangeuse d'anions.

Considérons par exemple une solution d'un sel MX<sub>2</sub> d'un élément métallique M (II) et supposons que les cations M<sup>2+</sup> forment avec l'anion X<sup>-</sup> les complexes successifs :



L'élément M(II) existe ainsi sous différentes formes, cations M<sup>2+</sup> libres et complexes MX<sup>+</sup>, MX<sub>2</sub>, MX<sub>3</sub><sup>-</sup>, MX<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

Les proportions relatives de ces différentes formes peuvent être modifiées par adjonctions d'un sel totalement dissocié, par exemple NaX (c'est à dire Na<sup>+</sup> + X<sup>-</sup>), qui favorise la formation des complexes.

La concentration totale C<sub>s</sub> de M (II) en solution est :

$$C_s = C_{M^{2+}} + C_{MX^{+}} + C_{MX_2} + \dots$$

$$= C_{M^{2+}} \left( 1 + \frac{C_X}{k_1} + \frac{C_X^2}{k_1 k_2} + \frac{C_X^3}{k_1 k_2 k_3} + \frac{C_X^4}{k_1 k_2 k_3 k_4} \right)$$

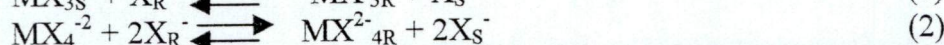
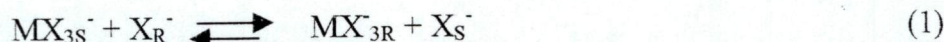
C<sub>X</sub> représente la concentration de X<sup>-</sup> libre en solution.

**Fixation de M (II) dans la résine**

Les complexes  $MX_4^{2-}$  et  $MX_3^-$  sont les anions et, par conséquent, peuvent pénétrer dans une résine échangeuse d'anions, il en est de même des molécules complexes  $MX_2$ , par contre,  $M^{2+}$  et  $MX^+$  sont des cations et, ce fait, sont pratiquement exclus d'une résine échangeuse d'anions, tout au moins tant que leur concentration n'est pas trop grande.

Mettons donc la solution précédente au contact d'une résine échangeuse d'anions, contenant initialement uniquement l'anion  $X^-$ . différentes réaction peuvent se produire :

- a) S'ils existent notablement en solution, les complexes supérieurs  $MX_3^-$  et  $MX_4^{2-}$  peuvent s'introduire dans la résine par échange avec des ions  $X^-$  :



- b) S'il existe en solution, le complexe non chargé  $MX_2$  peut également passer dans la résine (équilibre du type de Donnan )



Cependant,  $MX_2$  se trouve dans la résine en présence d'ions  $X^-$ , d'où la possibilité de formation de complexes anioniques dans la résine :



En combinant (3) avec (4) ou (5), on obtient les équilibres globaux de fixation suivants :



- c) enfin, si ce sont les cations  $M^{2+}$  et  $MX^+$  qui prédominent en solution, on peut néanmoins avoir, par exemple :



$MX_{2R}$  pouvant lui même se transformer dans la résine en complexes supérieurs anioniques.

La fixation de l'élément métallique a lieu selon l'un ou l'autre de ces mécanismes de façon prépondérante selon la nature des ions ou des complexes qui prédominent, dans la solution d'une part, dans la résine d'autre part.

Tous ces équilibres peuvent être caractérisés chacun par une constante, en appliquant la loi d'action de masses . pour les équilibres (1) et(2), constantes d'échanges d'ions, analogues à celle définies pour l'échange de deux ions quelconques :

$$K^{\circ} \frac{X^-}{MX_4^-} = \frac{[MX_3^-]_R [X^-]_S}{[MX_3^-]_S [X^-]_R}$$

$$K^{\circ} \frac{X^-}{MX_4^{2-}} = \frac{[MX_4^{2-}]_R [X^-]_S^2}{[MX_4^{2-}]_S [X^-]_R^2}$$

pour l'équilibre (3), constante de partage :

$$K^{\circ} MX_2 = \frac{[MX_2]_R}{[MX_2]_S}$$

pour les équilibres (6) et (7):

$$K^{\circ} \frac{MX_3^-}{MX_3} = \frac{[MX_3^-]_R}{[MX_2]_S [X^-]_R} = \frac{K^{\circ} X^- / MX_3}{K_3}$$

$$K^{\circ} \frac{MX_4^{2-}}{MX_4} = \frac{[MX_4^-]_R}{[MX_2]_S [X^-]_R^2} = \frac{K^{\circ} X^- / MX_4}{K_3 K_4}$$

En remplaçant les activités par les concentrations, on a des constantes apparentes K. Globalement, la pénétration de M(II) dans la résine correspond à un passage du sel MX<sub>2</sub> : Soit M<sup>2+</sup> + 2X<sup>-</sup>, soit MX<sup>+</sup> + X<sup>-</sup>, soit MX<sub>2</sub>, soit MX<sub>3</sub><sup>-</sup> - X<sup>-</sup>, soit enfin MX<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 2X<sup>-</sup>

## 2. Influence de la stabilité des complexes en solution :

L'élément métallique M(II) peut exister dans la résine sous trois formes (en négligeant MX<sup>+</sup> et M<sup>2+</sup> qui en sont pratiquement exclus, en solution pas trop concentrée). La concentration de M(II) dans la résine est :

$$C_R = \left( C_{MX_2} \right)_R + \left( C_{MX_3^-} \right)_R + \left( C_{MX_4^{2-}} \right)_R$$

En utilisant les constantes apparentes des équilibres (3), (6) et (7) :

$$C_R = \left[ K_{MX_2} + K_{MX^-} (C_X)_R + K_{MX_4^{2-}} (C_X)_R^2 \right] \cdot (C_{MX_2})_S$$

d'où le coefficient de partage :

$$P_m = \left[ K_{MX_2} + K_{MX_3} (C_X)_R + K_{MX_4} (C_X)_R^2 \right] \cdot n$$

En appelant  $n$  la proportion de l'élément  $M(II)$  en solution sous la forme du complexe non chargé  $MX_2$

$$n = \frac{(C_{MX_2})_S}{[C_S]}$$

Un élément métallique est donc fixé dans une résine échangeuse d'anions d'autant plus facilement qu'il forme en solution des complexes plus stables. La fixation dépend des possibilités d'existence de complexes supérieurs anioniques, mais, mathématiquement, elle est la plus importante lorsque la plus grande partie de l'élément en solution est sous la forme du complexe non chargé.

Cette proportion dépend des valeurs des différentes constantes de dissociation des complexes successifs. En outre, elle varie d'une part avec la concentration  $C_S$  (influence de la dilution sur la stabilité des complexes) et d'autre part avec la concentration de l'anion complexant  $X^-$  (influence de l'addition du complexant  $X^-$  sur la formation des complexes) [30].

## Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

### I – GENERALITES

L'industrie pétrochimique, utilise largement les hydrocarbures liquides, en particulier, les aromatiques comme matières premières pour la synthèse des produits organiques : une grande quantité de benzène, de toluène, des xylènes et du naphtalène est destinée pour la synthèse pétrochimique, parmi les hydrocarbures aromatiques en C<sub>8</sub>, seul le para et l'ortho-xylène sont largement utilisés en pétrochimie, tandis que leurs coproduits éthylbenzène et le méta-xylène sont pour une large part recyclés dans les carburants, la chimie organique utilise cependant de faibles quantités de méta-xylène pour la fabrication de l'acide isophtalique et celle des insecticides ainsi que le styrène qui est un dérivé de l'éthylbenzène est utilisée pour la fabrication des résines échangeuses d'ions qui présentent un large domaine d'application ( purification des eaux usées, la catalyse etc. ...).[38]

### 1 - LES REACTIONS DE FRIEDEL-CRAFTS

L'alkylation est l'acylation sont deux réactions de substitution où l'espèce électrophile est un carbocation, elles aboutissent à la création d'une nouvelle liaison carbone-carbone. Ce sont des réactions dites de FRIEDEL-CRAFTS.

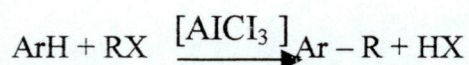
- L'alkylation est la substitution d'un H par un groupe alkyle R, elle permet donc de lier une chaîne latérale sur un cycle. Elle résulte de la réaction entre un hydrocarbure benzénique et un halogénure d'alkyle RX, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur. Le catalyseur d'acide de LEWIS favorise la rupture hétérocyclique de la liaison C-Cl, et la formation du réactif R<sup>+</sup>

- L'acylation: présente beaucoup d'analogie avec l'alkylation, elle résulte de la réaction d'un halogénure d'acyle (R-COCl) sur un hydrocarbure benzénique, en présence de Chlorure d'Aluminium qui favorise la formation du Carbocation (R-C<sup>+</sup> = O).

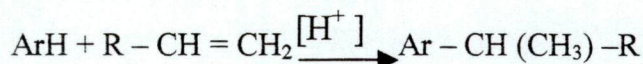
Ces réactions permettent le greffage des chaînes latérales sur les noyaux aromatiques.

La réaction de FRIEDEL-CRAFTS comporte plusieurs variantes:

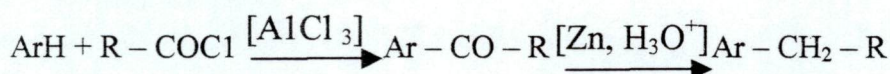
- Alkylation directe, soit avec un halogénure d'alkyle.



Soit avec un alcène:



- Acylation : suivie de la réduction de la fonction cétone créée, par exemple par la réaction de clemmensen.[38',38]



## Chapitre II: L'étude des différents procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

### 2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE CHLOROMETHYLATION DU COPOLYMERE (STYRENE-DIVINYLBENZENE) :

MC BURNEY produisait les matières polymériques fonctionnels dérivés du copolymère (styrène-divinylbenzène) qui est généralement préparé par chlorométhylation suivie de la réaction d'amination.

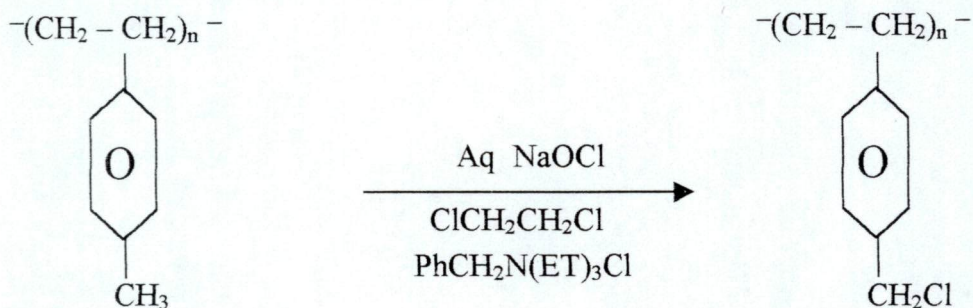
La réaction de chlorométhylation la plus souvent est réalisée par une alkylation de FRIEDEL - CRAFTS avec le chlorométhyl-méthyether (CMME) (corps cancérogène) [2].

Un grand nombre d'auteurs ont conduit à la mise au point de nouvelles méthodes moins dangereuses qui sont les suivantes :

La meilleure méthode pour produire le polystyrène substitué par le groupement chlorométhylé est la copolymérisation du chlorométhylstyrène. HAMILTON et CO-WORKERS, ont mis au point le procédé de monochloration du toluène sélectivement avec une solution d'hypochlorite de sodium en utilisant le catalyseur de transfert de phase.

S. MOHANRAJ et WARREN T. Ford [39], ont reporté une autre méthode de chloration du poly (P-méthylstyrène) avec une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (1 N) en présence des catalyseurs de transfert de phase tels que le chlorure de benzytriéthylammonium pour aboutir au polystyrène chlorométhylé avec un taux de conversion de 61% et avec la formation des groupements dichlorométhylés avec un pourcentage de l'ordre de 4-5 %.

Cette méthode présente beaucoup d'avantages et moins de danger par rapport à la chlorométhylation du polystyrène en utilisant le CMME.



S. BELFER et R. GLOZMAN [40], ont mis en œuvre un nouveau procédé de synthèse d'une gamme de résines échangeuses d'anions par amination du copolymère déjà chlorométhylé au moyen du paraforme en milieu acide (HCl). Ces auteurs ont divisé leurs travaux en trois sections principales qui sont les suivantes:

1- La sélection des conditions optimales pour la production du produit chlorométhylé intermédiaire pour la transformation subséquente en échangeurs anioniques.

2- Etude de l'influence de la température et la nature des solvants sur le degré de réticulation et sur la porosité de la résine.

3- Etude des conditions nécessaires de l'amination pour produire des résines échangeuses d'anions d'une grande sélectivité et pouvant trouver des applications dans différents domaines.

T. BALAKRISHNAN et Coll [41], reportent une méthode basée sur la distribution des dimensions des particules en suspension par le biais de la copolymérisation du styrène, le chlorométhylstyrène et le divinylbenzène préparée avec la gélatine et du poly (chlorure diallyldiméthylammonium) utilisé comme stabilisateur de suspension qui peut être varié avec la variation de la quantité relative du monomère et celle de la phase aqueuse, la vitesse d'agitation et la quantité ajoutée de l'anionique surfactant le dodécylbenzène-sulfonate de sodium.

## Chapitre II: L'étude des différents procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

MUNZER et Coll, ont proposé une nouvelle méthode qui est la copolymérisation du styrène, le chlorométhylstyrène et le divinylbenzène. Le polystyrène chlorométhylé obtenu peut être converti facilement en polymère à fonction ester, thiolester, ammonium quaternaire et ion phosphonium... etc ; utilisés en qualité de supports catalytiques pour la synthèse des peptides en phase solide et résines échangeuses d'anions.

Récemment, un grand nombre de copolymères réticulés chlorométhylés peuvent être synthétisés par condensation du 1,4 - bis (chlorométhylbenzène) avec les composés aromatiques contenant des groupements carboxyliques et des groupements hétérocycliques en présence des catalyseurs de FRIEDEL-CRAFTS. En particulier, le polystyrène réticulé chlorométhylé peut être synthétisé à partir du benzène et du 1,4 - bis (chlorométhylbenzène) qui peut réagir dans le 1,2 dichloroéthane avec  $\text{SnCl}_4$  comme catalyseur. Cet insoluble polystyrène chlorométhylé peut être aussi synthétisé par traitement du copolymère (styrène-divinylbenzène) avec le 1,4 - bis (chlorométhylbenzène) ou le 4,4' bis - (chlorométhylbiphényle) en présence des catalyseurs d'acide de LEWIS tels que  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{FeCl}_3$  [41].

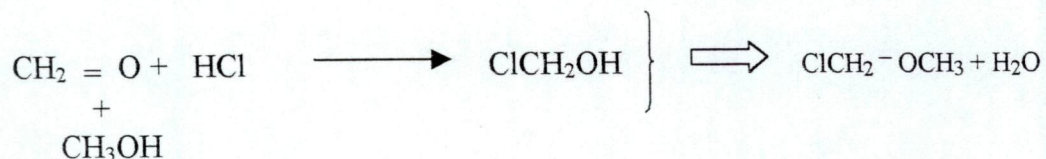
L'une de la plupart des issues est d'introduire le groupement fonctionnel par le procédé de copolymérisation des monomères fonctionnels à condition que le rapport de la réactivité des monomères styrène et divinylbenzène n'est pas trop différent. Cette méthode mène à définir une distribution homogène des groupements fonctionnels greffés sur le produit synthétisé, par contre, sa structure poreuse est différente à celle de la conventionnelle résine macroporeuse (styrène -divinylbenzène) [42].

L'étude menée par T. BRUNELET et al [43], a pour but de décrire un procédé de synthèse des résines fonctionnelles par polymérisation cationique suivie d'une chlorométhylation au moyen du CMME et en présence des catalyseurs d'acide de LEWIS. Ces auteurs ont supposés que ces résines peuvent être impliquées en copolymérisation radicalaire avec des monomères fonctionnels. Les groupements fonctionnels sont alors greffés dans un réseau plus ou moins réticulé.

La fiabilité de la procédure de la fonctionnalisation est testée au moyen de différents monomères (la 4-vinylpyridine). Cependant, ce type de travail est en état de progression sans oublier celui publié par SCHUTTEN et al [44], qui ont mis en œuvre une méthode complémentaire à celle décrite ci-dessus, c'est de greffer le poly (vinyltertiobutylcarbamate) sur la résine macroporeuse (styrène -divinylbenzène) vu la basse réactivité exceptionnelle du monomère.

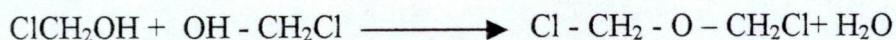
Autres méthodes de chlorométhylation procèdent à la production du CMME in-situ, c'est-à-dire l'éther est produit dans l'enceinte du réacteur avant la réaction puis détruit à la fin de cette dernière.

Le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique [38].

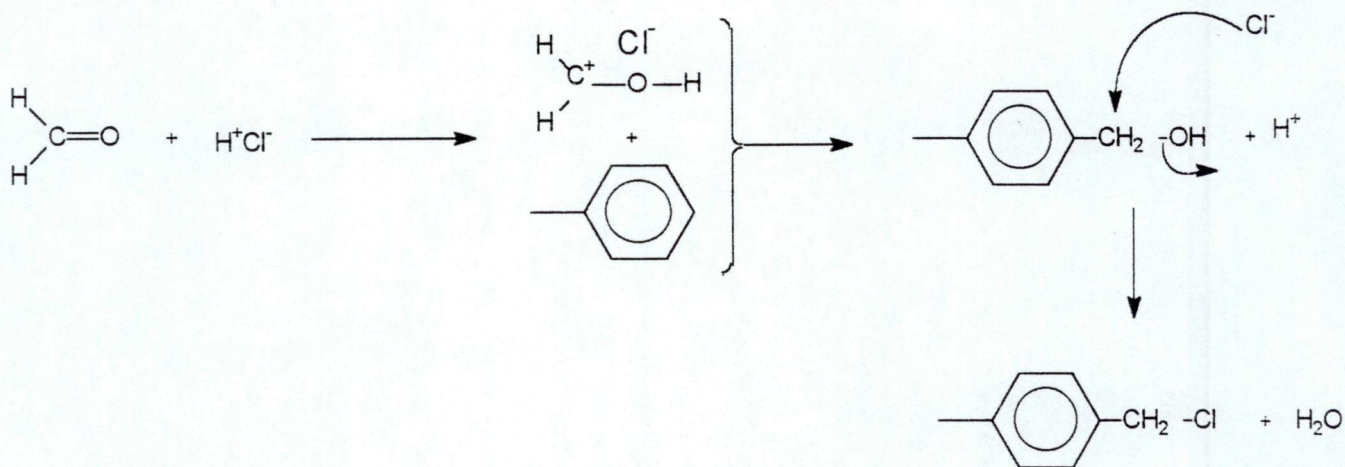


## Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

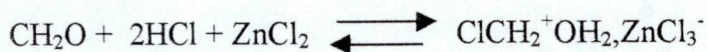
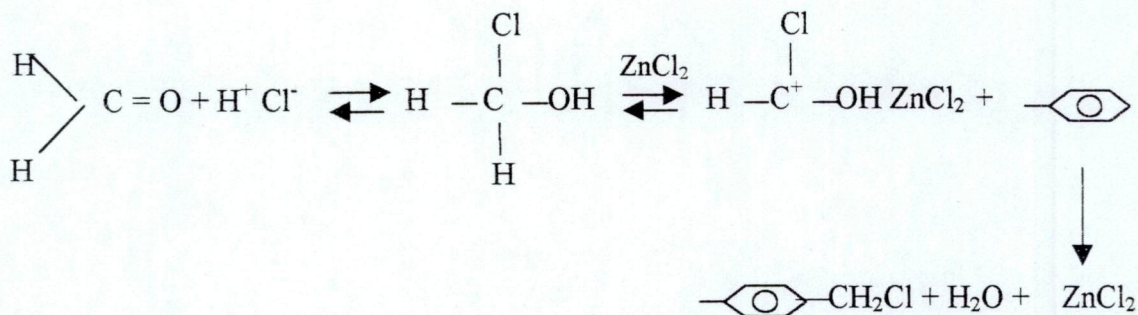
Dans le cas où le méthanol n'est pas présent, l'alcool chlorométhyle réagit sur lui-même pour donner le dangereux BCME.



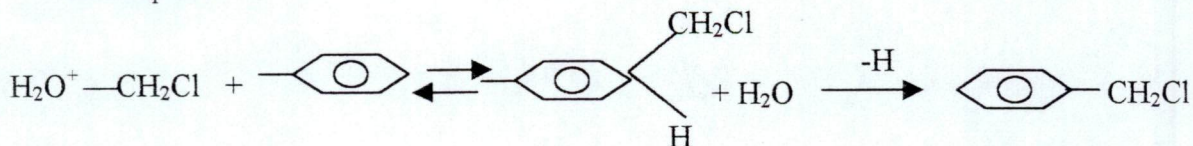
Selon certains auteurs qui soutiennent la formation de l'intermédiaire hydroxyalkyle, le mécanisme proposé est le suivant:



Et ceux qui soutiennent la formation du cation chlorométhylé proposent le mécanisme suivant:



D'autres auteurs proposent un mécanisme où l'ion chlorométhylloxonium constitue l'électrophile.



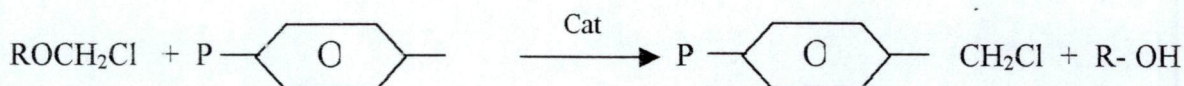
## Chapitre II: L'étude des différents procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

Le CMME et le bis-chloro-méthyléther (BCME) sont très commodes et utiles comme réactifs pour la chlorométhylation. En conséquence, plusieurs procédés ont été appliqués en utilisant le CMME et l'iodométhyl-méthyléther (IMME) à la place du BCME ainsi que le réactif méthylal (le diméthoxyméthane) en combinaison avec l'acide chlorosulfonique à la place du BCME [45,46].

Ces agents de chlorométhylation (CMME, BCME) restent toujours assez volatiles et par conséquent tout aussi dangereux, c'est pourquoi la chlorométhylation par les méthodes peu volatiles, basée sur l'utilisation d'autres réactifs de masses plus importantes que celle du CMME et le BCME est développée.

Cette augmentation de masse se traduit par volatilité plus faible de ces composés et cela réduit les risques de leur inhalation [38]. le 1,4-bis-[chloro(bromo) méthoxybutane] et le 1 - chloro- 4 -chloro (bromo) méthoxybutane ont été introduits pour la chlorométhylation du polystyrène en 1974 pour la première fois par G.A. OLAH et al [47].

Ces chlorométhyl-alkylesters réagissent facilement avec beaucoup de substrats aromatiques y compris les copolymères (styrène - divinylbenzène) :



En conséquence, plusieurs procédés ont été mis au point en utilisant :

- L'ion halométhyl-furonium à la place de 1,4 - bis-[(chloro (bromo) méthoxybutane)] pour la chlorométhylation de la plus part des substrats aromatiques.

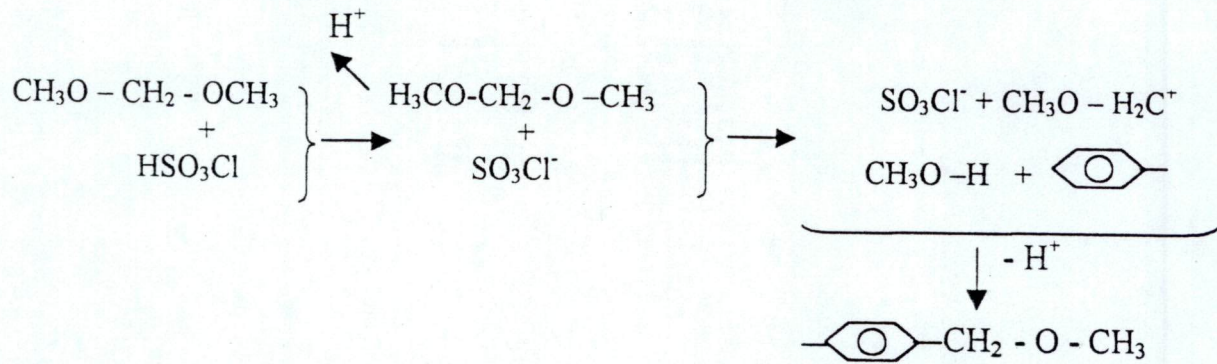
- Le méthoxyacétylchlorure utilisé pour la chlorométhylation de plusieurs composés organiques en présence des catalyseurs d'acide de Lewis et dans des solvants comme le nitrobenzène et le dichlorure d'éthylène.

- L'utilisation du méthylal en combinaison avec l'iodure de triméthylsilyle produit l'IMME in-situ à la température ambiante, l'éther ainsi produit peut être utilisé pour l'iodométhylation des copolymères (styrène-divinylbenzène).

Le produit synthétisé est un réactif intermédiaire pour la fonctionnalisation sélective d'un grand nombre de polymères réticulés [38,45].

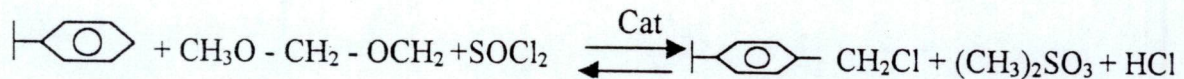
- Le méthylal est le réactif le plus utilisé pour la chlorométhylation des substrats aromatiques et en particulier la méthode basée sur l'utilisation du méthylal en combinaison avec l'acide chlorosulfonique ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ), cette réaction est dépourvue de catalyseur comme le montre le mécanisme réactionnel suivant : [45].

**Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques**



• Une autre méthode est basée sur l'utilisation du méthylal en combinaison avec le chlorure de thionyle (SOCl<sub>2</sub>) en présence d'un catalyseur d'acide de Lewis. Les conditions optimales permettant d'avoir des taux de greffage élevés, ont été déterminés.

Le schéma global de cette réaction est donnée par l'équation ci-après [42].



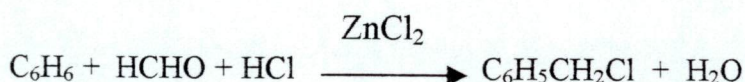
## Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

### La Chlorométhylation suivant la méthode de Blanc :

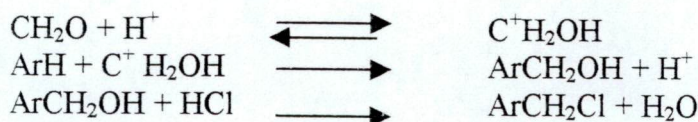
D'après le blanc, l'introduction directe du groupement  $\text{CH}_2\text{Cl}$  dans les composés cycliques aromatiques (benzène, xylène, naphthalène, anthracène, phénanthrène, diphenyle) est appelée chlorométhylation[48].

L'importance de la réaction de chlorométhylation est déterminée par la possibilité d'obtenir facilement une série de dérivés nouveaux par la transformation du groupement  $\text{CH}_2\text{Cl}$  en groupements  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3$  etc....

Un exemple simple de la réaction de chlorométhylation est l'obtention de chlorure de benzyle sous l'action de paraformaldéhyde et l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$  concentré) sur le benzène en présence de  $\text{ZnCl}_2$  :



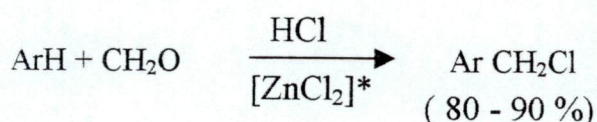
Le mécanisme de la chlorométhylation est le suivant: [38]



Il existe une série de modification de la réaction de chlorométhylation. Au lieu de paraformaldéhyde, on utilise la formaline, l'éther de méthylchlorométhylique et l'éther dichlorométhylique... etc.

La réaction de chlorométhylation peut être réalisée aussi sans catalyseur ou avec catalyseur. Le plus souvent, on utilise comme catalyseurs:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [48].

La chlorométhylation des composés aromatiques sous l'action du formaldéhyde et du chlorure d'hydrogène en présence du catalyseur est la suivante:



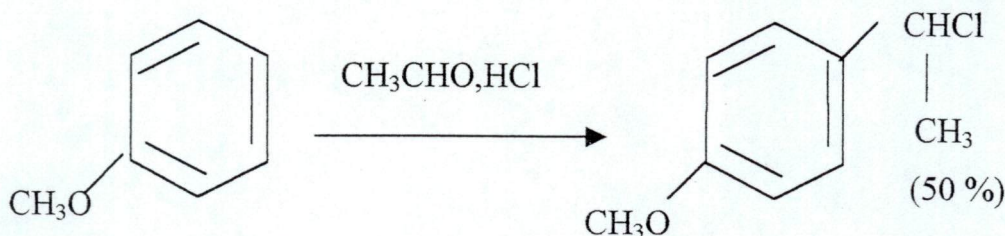
Ar :  $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$  ou  $\text{R}=\text{H}$ , Alk, OH, OAlk, COAlk, COOAlk, Ar

\*:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$

Les substituants donneurs d'électrons favorisent cette réaction .

Au lieu de  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$ , on peut utiliser  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{HCl}$  ou  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ .

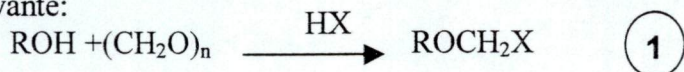
L'emploi d'autres aldéhydes ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ) est possible.



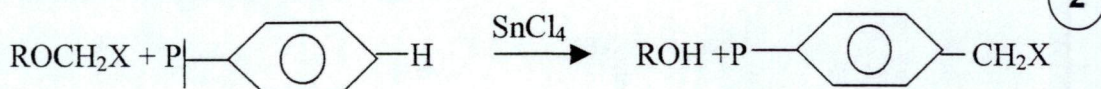


## Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

La chlorométhylation du copolymère (styrène - divinylbenzène) par l'agent halométhylant : l'halométhyl octyléther en présence de SnCl<sub>4</sub> comme catalyseur a été formulé dans les travaux de WARSHWSKY et DESHE [47] est présenté de la manière suivante:



X: Cl, Br, conc: 3M,  
S: 1,2 - DCE, CHCl<sub>3</sub>, 1,1,2 - TCE



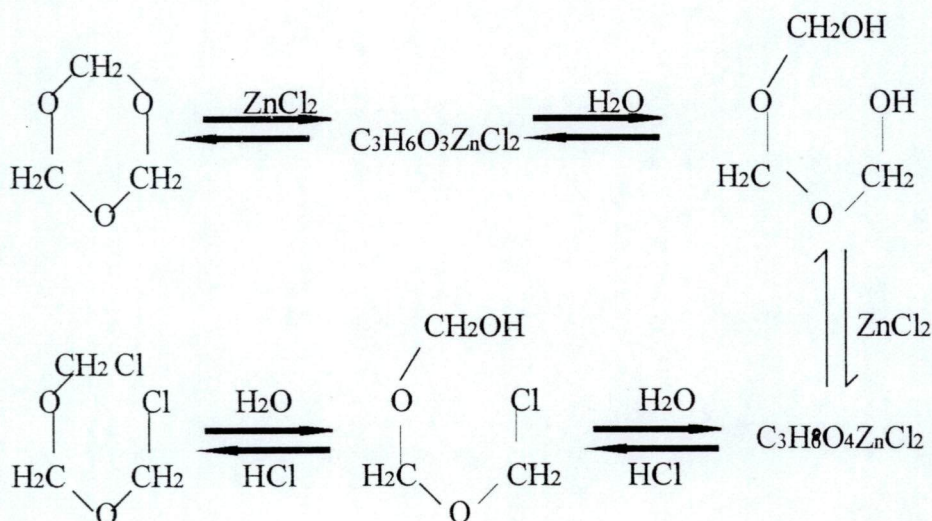
La réaction (1) se déroule en présence des solvants organiques tels que le chloroforme, le 1,2 - dichloroéthane (DCE) ou le 1,1,2- trichloroéthane (TCE) avec le paraformaldéhyde en présence du HCl ou HBr (gazeux).

Il a été démontré que la vitesse de transformation du paraformaldéhyde est directement proportionnelle à la concentration des corps réagissant et des produits.

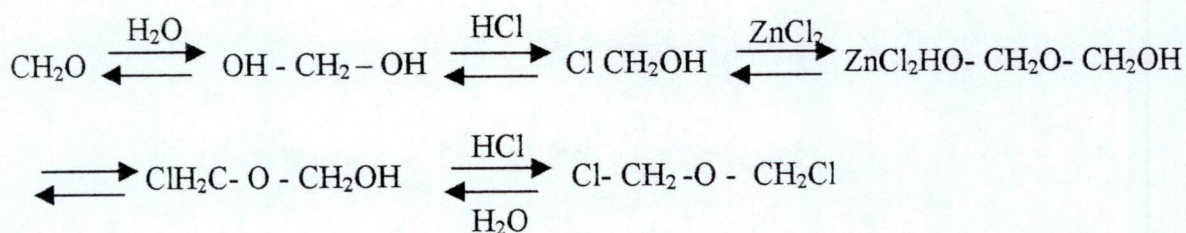
L'utilisation des halogénures de métaux en qualité de catalyseur pour la réaction de chlorométhylation en présence d'une solution d'acide acétique augmente la vitesse de la réaction du fait de la formation d'acides complexes du type H<sub>2</sub>[SnCl<sub>4</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] plus fort que les acides minéraux [38].

Une étude plus détaillée sur la décomposition du paraforme ainsi que son rôle dans les réactions de chlorométhylation du benzène par le trioxane en présence de chlorure de zinc comme catalyseur a été développé par R. NEGRE et coll [17].

La décomposition du trioxane se déroule selon le schéma suivant:



## Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques



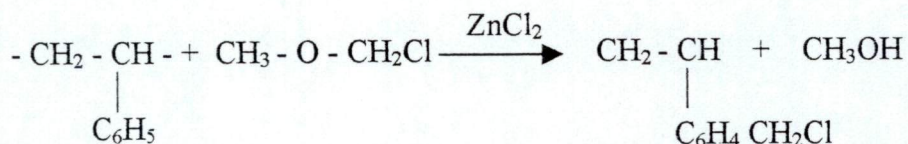
### 3. LA CHLOROMETHYLATION DU POLYSTYRENE RETICULE :

Le polystyrène, traité par les mélanges sulfonitriques, fixe un ou deux groupements nitrés par noyau benzénique.

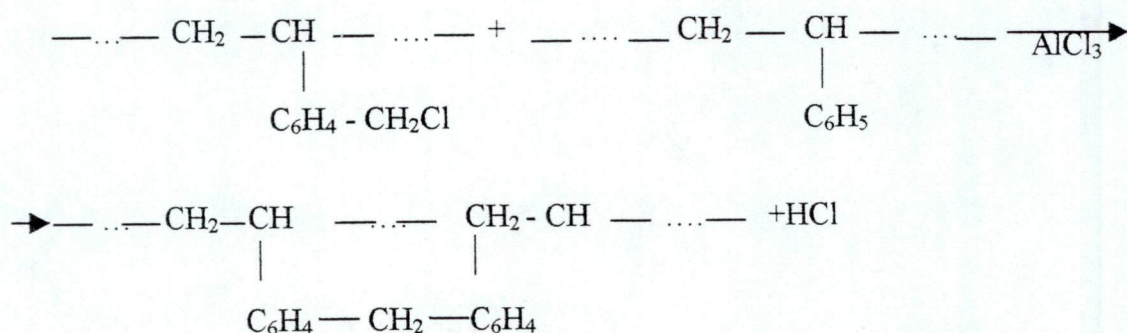
Sa sulfonation s'accompagne d'une réticulation due à la formation de sulfone, pour éviter la réticulation, on emploie l'anhydride sulfurique combiné au dioxane. Il n'est guère possible de fixer plus d'un groupe par cycle.

La sulfonation des copolymères réticulés du styrène et du divinylbenzène, en petites billes gonflées de chlorure de méthylène, est pratiquée industriellement pour obtenir des résines échangeuses d'ions.

Pour obtenir une réaction de chlorométhylation, on emploie soit l'oxyde de méthyle et de chlorométhyle en présence de chlorure de zinc, soit un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique en présence de  $\text{AlCl}_3$  [49].



Dans le deuxième cas, des ponts s'établissent, sous l'influence de  $\text{AlCl}_3$



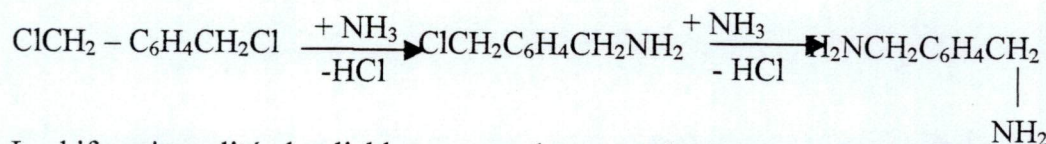
La grande réactivité du chlore permet d'effectuer sur les produits chlorométhylés de nouvelles réactions, par exemple des aminations.

Dans notre travail on a opté pour l'étude de la réaction de chlorométhylation du polystyrène réticulé par le DVB, en utilisant le paraformaldéhyde en milieu acide (HCl gaz) concentré en présence d'un acide de Lewis et le dichloroéthane, comme méthode qui convient le mieux à la synthèse des supports polymériques.

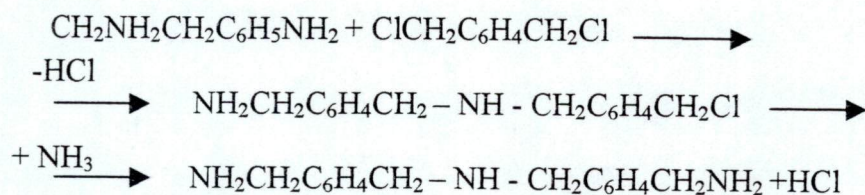
## Chapitre II : L'Etude des Différents Procédés pour la Synthèse des Réactifs Polymériques

### 4- REACTION D'AMINATION EN PRESENCE DE PRODUITS CHLOROMETHYLES

Il y'a une substitution simultanée de deux atomes de chlore sur le groupement amine dans le cas des dérivés chlorés des xylènes contenant deux groupements monochlorométhylés.



La bifonctionnalité du dichlorure est due au prolongement de sa chaîne suite au déroulement de la réaction suivante :



Les produits de la réaction d'amination des dérivés monochlorés des hydrocarbures alkyles aromatiques contenant l'atome de chlore dans la chaîne latérale dépend du rapport molaire des réactifs.

Le stade initial de la réaction est plus lent puisque l'ammoniac possède une faible réactivité. [38,50].

### 5. REACTION D'AMINATION EN PRESENCE DU COPOLYMERE CHLOROMETHYLE (STYRENE-DIVINYLBENZENE)

On peut remplacer le chlore du groupe chlorométhylé par une amine ou même de l'ammoniac. Selon le réactif choisi; on obtient un échangeur d'anions plus ou moins fortement basique (voir Fig: 6, Chapitre I).[2]

**I. APPLICATIONS SPECIALES DES ECHANGEURS D'IONS :**

Dès leur origine, les résines échangeuses d'ions ont été principalement utilisées pour le traitement de l'eau. En 1982, on estimait que 80% environ des résines produites étaient encore destinées à l'adoucissement ou à la déminéralisation de l'eau.

Qu'en est il des 20% restants ? on s'est rendu compte très tôt que les propriétés des échangeurs d'ions pouvaient être mises à profit dans un grand nombre d'applications en dehors du traitement de l'eau. Dès la fin des années quarante, des résines ont été mises en œuvre pour traiter des jus sucrés ou récupérer des métaux précieux. Ces applications, que nous appelons spéciales pour distinguer des procédés courants de traitement d'eau, se multiplient sans cesse et il n'est pas de semaine, à l'heure actuelle, où plusieurs brevets ne soient déposés dans des domaines les plus variés.

En effet, les résines échangeuses d'ions constituent un moyen efficace et élégant pour résoudre un grand nombre de problèmes de génie chimique. Dans beaucoup de cas (opération de purification), les principes de mise en œuvre sont analogues, à quelques détails près, principalement axés sur le traitement d'eau.

Dans d'autre cas (catalyse, séparation, diffusion), la mise en œuvre des résines est fort différente, il existe toute une liste exhaustive de toutes les applications spéciales existantes et potentielles. Nous en présenterons que des exemples significatifs, en les examinant sous deux aspects différents.

- Par type d'opération unitaire (principe d'utilisation).
- Par type d'industrie (domaine d'application)[2].

**1. OPERATIONS UNITAIRES :**

Nous entendons par opération unitaire le principe d'utilisation des résines échangeuses d'ions servant à résoudre un problème général donné.

**a. Purification :**

Il s'agit d'éliminer les impuretés présentes dans une solution. Les liquides à traiter sont des solutions aqueuses ou parfois organiques.

**a.1. Désacidification :**

Une solution contenant des acides est passée sur un échangeur d'anions fortement basique sous forme de OH ou faiblement basique sous forme de base libre, suivant que l'on veut éliminer tous les acides ou les acides forts seulement à titre d'exemple :

- Elimination d'acide formique dans le formaldéhyde.
- Désacidification de jus de fruits
- Elimination d'acides minéraux dans les alcools

**a.2 . Déminéralisation :**

On élimine tous les cations et anions (déminéralisation totale), ou bien certains seulement, généralement les ions fortement dissociés (déminéralisation partielle), en faisant percoler une solution successivement à travers une colonne d'échangeurs de cations sous forme H et une colonne d'échangeurs d'anions sous forme OH ou de base libre. Les substances non ionisées présentes dans la solution ne sont pas affectées par ce traitement, sauf si elles sont adsorbées par l'une ou l'autre des résines.

Cependant, les solutions que l'on traite en pratique sont souvent très concentrées en substances non ionisées, ce qui fait que quantité adsorbée est toujours faible par rapport à la quantité totale traitée.

A titre d'exemples

- Sirops de sucre
- Glucose
- Glycérine
- Acides organique, etc.

On appelle parfois cette déminéralisation élimination des cendres

### **a-3. Élimination sélective d'impuretés**

Il s'agit ici d'éliminer certains ions gênants en modifiant le moins possible les autres constituants de la solution les plus classiques sont :

- L'élimination sélective de métaux toxiques dans des effluent au moyen de résines complexantes.
- La dénitrification des eaux potables au moyen d'échangeurs d'anions sous forme Cl ou  $\text{HCO}_3$ .

### **a-4. Décoloration**

Cette opération ne diffère de la précédente qu'en ce qu'elle combine généralement l'échange d'ions proprement dit et l'adsorption.

Elle est principalement appliquée à des solutions de sucre ou d'autres composés organiques.

Comme les impuretés colorées présentes dans ces solutions ont souvent un caractère acide (acides organiques, peptides, etc...), les résines utilisées sont généralement des échangeurs d'anions très poreux, en particulier.

- Les échangeurs polystyréniques fortement basiques sous forme Cl
- Les échangeurs polyacryliques fortement basique sous forme Cl
- Les échangeurs formophénoliques faiblement basiques

### **a-5 . Adsorption d'impuretés**

L'adsorption pure n'est pas à proprement parler un procédé d'échange d'ions, mais les résines adsorbantes sont si voisines des résines échangeuses d'ions qu'il convient de mentionner cette opération. Les adsorbants mis œuvre sont des résines polystyréniques ou formophénoliques macroporeuses ne comportant pas de groupes actifs.

Parmi les applications existantes, on peut citer l'élimination d'impuretés dans des effluents contenant

- des dérivés du phénol
- des pesticides
- des solvants colorés
- des teintures

Des résines formophénoliques très poreuses ont aussi été utilisées comme filtres à cigarettes, pour retenir les goudrons et certains aldéhydes et nitriles lourds.

### **b. Substitutions d'un ion par un autre**

Tout échange d'ions répond à cette définition il convient cependant de distinguer les procédés éliminant les ions en produisant de l'eau (la déminéralisation, remplace tous les cations

par des ions  $H^+$  et tous les anions par des ions  $OH^-$  ) de ceux qui ne changent pas la concentration ionique totale, mais remplacent seulement un ion gênant par un ion acceptable.

### **b-1. Adoucissement**

Le principe est celui du traitement d'eau : on remplace les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et éventuellement  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  par des ions  $Na^+$ .

l'application la plus courante se trouve dans l'industrie du sucre de betterave, ou les jus sucrés chargés en calcium sont adoucis pour éviter l'entartrement des évaporateurs.

### **b-2. Désodation**

Il s'agit en quelque sorte d'un adoucissement inverse : le sodium d'une solution est remplacé par du calcium, du magnésium ou du potassium, la résine cationique utilisée est régénérée au moyen des sels de l'un ou de plusieurs de ces derniers métaux.

### **b-3. Fabrication de sels et d'acides organiques**

On peut obtenir simplement un acide organique à partir de son sel en le faisant percoler sur un échangeur de cations sous forme  $H^+$ , ce procédé est couramment utilisé pour fabriquer l'EDTA ( acide éthylènediamine tétra-acétique ) ou certains acides aminés à partir de leurs sels sodiques.

A l'inverse, on peut transformer un acide organique en son sel.

**Exemple** : en pharmacie, céphalosporine C transformée en son sel de potassium sur un échangeur sous forme  $K^+$

On peut aussi transformer un sel organique en un autre sel.

### **c. Récupérations et concentrations**

Le principe est le même que celui des purifications sélectives, mais la finalité en est différente : il s'agit ici de récupérer dans une solution une substance de valeur élevée. La phase d'élution de la résine devient donc particulièrement importante. Dans la plupart des cas, la substance récupérée dans une solution diluée est, en même temps, concentrée dans l'étape de régénération. Nous en citerons cinq :

- Récupération de métaux précieux présents à très faible concentration, le plus souvent sous forme de complexes ;
- Isolation de substances pharmaceutiques au cours de leurs procédés de fabrication (extraction – purification) ;
- Récupération de nitrate d'ammonium dans les usines d'engrais ;
- Désucrage de mélasse en sucrerie, par exclusion d'ions ;
- Récupération et recyclage d'eau en déminéralisant les eaux de rinçage d'ateliers, de traitement de surface ; il s'agit en fait d'une purification vue sous un autre angle.

## **D. Séparations**

### **D-1. Principe**

Des résines échangeuses d'ions d'un type particulier ( granulométrie fine et resserrée, teneur en eau précisément définie ) sont utilisées dans des colonnes de plusieurs mètres de

hauteur pour divers types de séparations industrielles qui s'apparentent aux techniques de chromatographie. On peut ainsi séparer :

- plusieurs ions entre eux ;
- un électrolyte d'un non électrolyte ;
- plusieurs non électrolytes entre eux.

Les ions peuvent être classés selon leur affinité relative pour une résine. Dans le cas d'échangeur à base de polystyrène sulfoné, l'ordre d'affinité croissante est :

$\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

prenons comme exemple :

l'échangeur à base de polystyrène sulfoné type gel (degré de réticulation 12%) utilisé en chromatographie ionique préparé par G. J. SEVENICH et J. FRITZ [51].

Un autre échangeur à base de (polystyrène – divinylbenzène tributylphosphate) (résine copolymérisée levestrel-TBP Bayer AG) c'est une phase stationnaire utilisée dans des colonnes de plusieurs mètres de hauteur pour l'extraction des actinides en technique de chromatographie [52].

Les adsorbants polymériques présentent un intérêt économique pour l'extraction industrielle de plusieurs substances et plus précisément la céphalosporine c.

Une étude approfondie est réalisée, par MARICO PIROTTA, sur l'optimisation de la performance de l'adsorbant polymérique utilisé pour l'extraction sélective en chromatographie industrielle, en particulier la performance de la nouvelle résine à base de styrène – DVB (Amberlite ER – 180) utilisée pour l'extraction de la céphalosporine est contrôlée par plusieurs facteurs [53].

Pour quelques ions monovalents que nous considérons à titre d'exemple. Il existe plusieurs techniques de séparation que nous examinerons ci-après.

### **D-2. Séparation Par Déplacement :**

On fait percoler une faible quantité du mélange à séparer ( par exemple  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$  sur une résine sous une forme  $\text{Na}^+$  ), puis on déplace les ions fixés à l'aide d'un ion ayant une plus grande affinité ( par exemple  $\text{Ag}^+$  ). On obtient un effluent fractionné : les ions argent déplacent successivement les ions sodium, potassium et césium.

### **D-3. Séparation Par Déplacement Sélectif**

C'est une variante du procédé précédent après avoir fait percoler une faible quantité du mélange à séparer ( par exemple  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cs}^+$  ) sur une colonne de résine sous une forme ionique d'affinité intermédiaire ( par exemple  $\text{NH}_4^+$  ), on fait percoler une solution contenant l'ion  $\text{NH}_4^+$  : ce dernier déplacera uniquement le lithium qui sera ainsi complètement séparé du césium. On peut ensuite déplacer le césium par de l'argent.

Cette chromatographie par déplacement peut être appliquée à la séparation d'acides aminés que l'on fixe sur une colonne d'échangeur de cations sous forme  $\text{H}^+$  et que l'on déplace avec NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$

### **D-4. Séparation Par Elutions**

On charge la colonne comme précédemment, mais au lieu de déplacer les ions par un ion ayant une plus forte affinité que tous ceux fixés, on les élue au moyen d'un ion ayant une affinité plus faible, le même en général que celui avec lequel la résine a été chargée initialement ( par exemple  $\text{H}^+$  ).

### **Chapitre III : Les différents domaines d'applications des réactifs polymériques**

L'éluant (HCl par exemple) déplace les ions à séparer vers le bas de la colonne par dépermutation. Les ions émergent toujours comme précédemment dans leur ordre d'affinité croissante pour la résine et sont généralement bien séparés.

#### **D-5. Séparation Par Exclusion Ionique**

On peut séparer un électrolyte d'un non-électrolyte sur une colonne d'échangeur d'ions par un phénomène de sorption. L'ion dont la colonne est chargée est en général, le même que l'un des ions de l'électrolyte à séparer. On fait passer sur colonne cationique sous forme  $\text{Na}^+$  une certaine quantité d'un mélange de chlorure de sodium et de glycérine en solution aqueuse.

Il n'y a pas d'échange de cations puisque la colonne et la solution contiennent le même cation. L'anion  $\text{Cl}^-$  ne peut pas pénétrer dans la résine : l'électrolyte est donc exclu de la résine. Le non-électrolyte, par contre, peut y pénétrer par adsorption jusqu'à ce que sa concentration soit la même à l'intérieur et à l'extérieur des billes de résine. Lorsque cet équilibre est atteint, on fait percoler de l'eau pure sur la résine et cette eau chasse l'électrolyte plus rapidement que la glycérine qui doit diffuser au dehors des billes. Le processus est répété (chargement du mélange puis déplacement à l'eau) sans que l'on ait à régénérer la résine et l'on obtient donc successivement des fractions contenant la glycérine. Ce procédé est également utilisé à l'échelle industrielle pour récupérer le sucre contenu dans des mélasses de betteraverie. [54]

Il peut aussi être appliqué à la séparation entre des électrolytes forts et faibles (par exemple, entre l'acide chlorhydrique et des acides organiques).

#### **D-6. Chromatographie De Non-Electrolytes**

On a remarqué une propriété complémentaire des résines en cours de séparation par exclusion ionique. Les différents non-électrolytes sont présents dans la solution, ce procédé ne les sépare pas seulement des sels minéraux présents, mais les sépare aussi entre eux en raison des différences de vitesse d'adsorption et de désorption par la résine. On peut de la sorte séparer le glucose du fructose, par exemple.

#### **D-7. Séparation Par Freinage D'acide**

On s'est aperçu que l'on pouvait séparer un acide de ses sels sur une colonne d'échangeur d'anions fortement basique, de porosité et de granulométrie appropriées [55]. En effet, à concentration élevée, l'acide est absorbé par la résine alors que les sels en sont exclus. On peut ainsi freiner l'acide et laisser passer les sels et obtenir des fractions purifiées en faisant percoler alternativement l'électrolyte concentré et l'eau [56]. Cette technique est aujourd'hui mise en œuvre industriellement pour purifier et recycler des acides ayant servi au décapage de métaux.

#### **E. Diffusions**

Dans deux applications particulières, les résines échangeuses d'ions sont utilisées pour leur propriétés de diffuser lentement dans une solution les ions dont elles ont été préalablement chargées.

**E-1. Résine Hydroponique ( Pour Culture Sans Sol )**

Une résine chargée d'éléments fertilisants peut être utilisée en hydroculture à la place d'engrais liquide : ces éléments diffusent dans l'eau au fur et à mesure des besoins de la plante[57].

**E-2. Médicaments à Action Retardée**

Au lieu d'administrer un médicament pur qui se dissout instantanément dans l'organisme, on peut fixer ce médicament sur une résine appropriée : la substance active diffusera alors plus lentement dans l'estomac et son effet sera étalé dans le temps.

**F. Catalyse****F-1. Catalyse Acide ou Alcaline**

Les échangeurs d'ions classiques étant des acides ou des bases insolubles, ils peuvent être utilisés avec profit dans de très nombreuses réactions de chimie organique nécessitant un catalyseur acide ou basique.

Les résines sulfoniques macroporeuses spéciales sont mises en œuvre, par exemple, dans des procédés d'estérification (acétate de butyle) ou de synthèse de (méthyl-tertio butyléther MTBE), l'hydrolyse du saccharose en glucose et fructose ou l'inversion du glucose.

G. AKOVALI a élaboré une modification du copolymère (styrène-divinylbenzène) par le procédé de sulfonation, en jouant sur les paramètres physico-chimiques et les propriétés du polystyrène sulfoné [58].

Plutard, H. WENQUING et H.E BINGLIN ont mis au point la synthèse du poly(chlorostyrylsulfonyle) qui est un réactif intermédiaire utilisé en synthèse organique pour la préparation des polymères fonctionnels et des réactifs supportés utilisés en catalyse[59].

Le polystyrène chlorosulfoné dérivé du copolymère (styrène-divinylbenzène) est un support de type gel sous forme de grains sphérique est obtenu par le procédé de polymérisation radicalaire en suspension d'un mélange de monomères styrène et divinylbenzène et les groupements actifs chlorosulfonyles sont introduits en deux étapes :

- Sulfonation du copolymère avec l'acide chlorosulfonique en milieu anhydre (dichloro-éthane) suivi d'une étape de chlorination avec le mélange  $\text{PCl}_5 / \text{POCl}_3$ [60].

La catalyse par échangeur d'ions offre les avantages suivants :

- plus grande concentration locale d'ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$
- pas de corrosion
- possibilités d'utilisation en continu
- moins de réactions secondaires
- séparation aisée du milieu de réaction (par simple filtration)

**F.2. Support de Catalyseurs**

Certaines résines peuvent être chargées par un catalyseur métallique (Palladium , Argent, Nickel, etc...), ce qui résout les problèmes de mise en œuvre de ces métaux par fois trop solubles.

### F.3. Support d'Enzymes

De façon analogue, on peut fixer des enzymes sur certains échangeurs d'ions pour permettre des réactions enzymatiques en continu. Par exemple, la glucoisomérase ou la  $\beta$ -galactosidase peuvent être immobilisées sur des échangeurs formophénoliques faiblement basiques.

T. BASINSKA et S. SLOMKOWSKI ont élaboré une méthode directe désignée pour la détermination de la concentration des protéines en solution. Ces protéines sont immobilisées sur la surface des microsphères d'une résine à base de styrène-divinylbenzène (pour la concentration en protéines au dessus de  $10 \mu\text{g/ml}$ ), ces mesures sont techniquement préparées pour l'albumine sérum humain (HSA) et pour l'immunoglobuline fixés sur la surface des microsphères du polystyrène [61].

## G. Déshydratation

### G.1. Principe

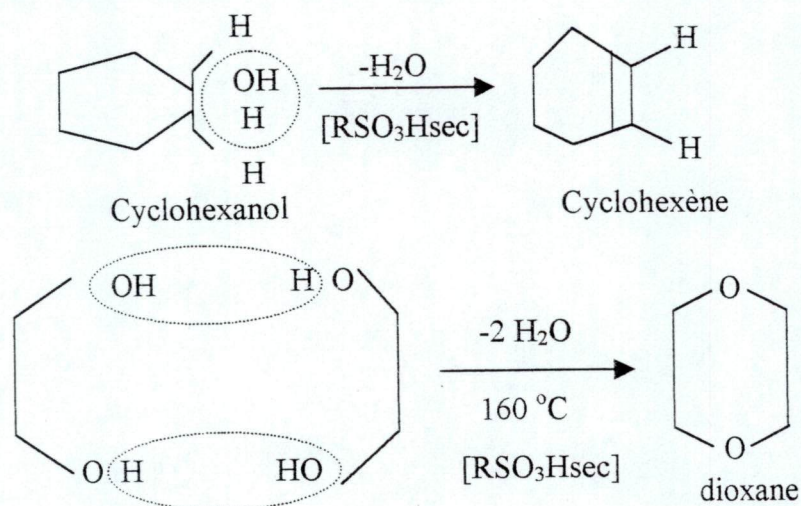
Les résines échangeuses d'ions sont très hydrophiles. Quand on les a séchées, elles tendent à reconstituer leur eau de gonflement dès qu'elles en ont la possibilité, propriété mise à profit dans les deux applications décrites ci-après.

### G.2 Séchage de Gaz ou de Solvant

On peut utiliser des résines sulfoniques, préalablement séchées, pour absorber l'humidité de l'air, de gaz ou de solvants organiques. Les résines peuvent ainsi absorber leur propre masse d'eau.

### G.3. Déshydratation des Alcools

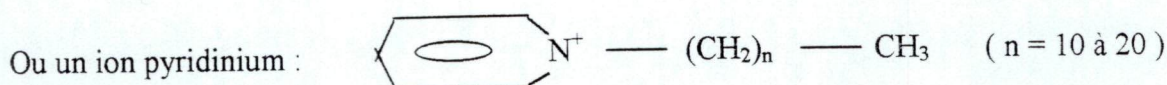
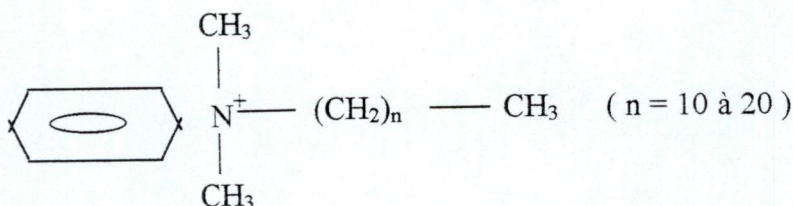
Cette avidité pour l'eau est telle que les résines peuvent déshydrater les alcools, en transformant par exemple l'éthylène glycol en dioxane ou le cyclohexanol en cyclohexène.



### Déshydratation des alcools par des résines échangeuses d'ions.

### H. Coalescence sur résines oleophiles

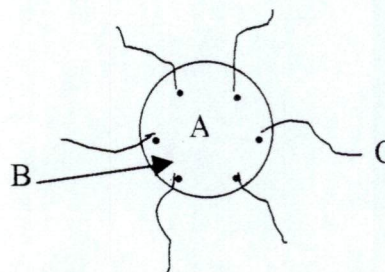
En fixant de façon permanente sur une résine une molécule organique à longue chaîne, on obtient un matériau oléophile (qui retient les huiles), [62]. En pratique, on utilise un ion organique que l'on fixe sur un échangeur sulfonique. On peut utiliser un ion ammonium quaternaire aromatique.



La partie cationique se fixe sur l'échangeur de cations de façon pratiquement irréversible. Une eau contenant des huiles ou des graisses est percolée sur une colonne de résine oléophile. Les particules d'huile (gouttelettes microscopiques) sont adsorbées sur les billes de résine, ces gouttelettes croissent par coalescence au fur et à mesure que l'huile est adsorbée. A partir d'une certaine taille, les gouttes se détachent de la résine et sont alors décantées normalement.

Ce procédé a été développé à l'échelle industrielle sous le nom de procédé ELF - ANVAR [63].

- A- Bille de résine sulfonique
- B- Partie ionisée de la molécule oléophile
- C- Partie oléophile de cette molécule.



Représentation schématique d'une bille de résine oléophile.

## II. CATALYSE DE REACTION ORGANIQUES ET MINERALES

Les résines échangeuses d'ions ont été quelque fois utilisées comme des catalyseurs de réactions, soit en phase gazeuse (synthèse de l'ammoniac, réduction et oxydation, hydrogénation, « cracking » des oléfines, etc..), soit en phase liquide (estérification et hydrolyse, hydratation et déshydratation, condensation, etc..).

La catalyse des réactions gazeuses par les résines et pour une grande part liée à des effets de surface et à la porosité des grains, quelque fois aussi à l'effet des groupements fonctionnels. Pour les réactions en solution, on peut généralement interpréter l'activité catalytique d'une résine déterminée par celle des ions échangeables qu'elles contiennent, notamment, une résine sulfonique (forme  $\text{H}^+$ ) possède l'effet catalytique des acides forts (sur l'inversion des sucres par exemple).

La réaction se produit à l'intérieur du grain, de sorte que, souvent la cinétique globale dépend de la diffusion dans la résine. Les avantages d'utiliser la catalyse par des ions fixés dans

une résine, par rapport à des ions dissous de façon homogène dans la solution (électrolytes), sont les suivants :

Le catalyseur est facilement séparé des produits de la réaction, une fois celle-ci terminée (en décantant ou en filtrant la solution) ;

Des opérations continues en colonnes sont possible ;

En fin dans certains cas, l'activité catalytique peut être plus spécifique et permet d'éviter des réactions secondaires gênantes[30].

### **1. TRAVAUX PUBLIES SUR LA SYNTHÈSE DES SUPPORTS POLYMERIQUES ET LEURS APPLICATIONS**

Des travaux antérieurs de I. EMMANUELLE et M. JOSEFOWICZ ont montré que des dérivés phosphorylés du polystyrène présentent un caractère antigénique analogue à celui de l'ADN vis à vis d'anticorps anti - ADN du Lupus Erythémateux disséminé. Ces polymères, susceptibles d'interagir avec d'autres protéines en liaison à l'ADN, ont été étudiés pour leurs interactions avec les facteurs de transcription de l'ARN polymérase II (FT-ARN POL.II). Ces derniers se lient à l'ADN et jouent un rôle essentiel dans la régulation de l'expression des gènes. Ils ont procédé à la synthèse de polystyrène sulfamide d'éthanolamine phosphorylé à différents taux. L'utilisation de simulation numérique basée sur la méthode « Mont-Carlo », permet de modéliser la fonctionnalisation du polystyrène. Les simulations indiquent l'effet des proches voisins dans la réaction de phosphorylation notamment l'impossibilité de substituer deux phosphodiester adjacents sur la chaîne macromoléculaire. Tous les FT-ARN POL.II présentent un maximum d'affinité pour un taux de phosphorylation voisin de 20%. De plus, ils ont montré que les FT-ARN POL.II désorbés des résines qui gardent leur activité biologique puisqu'ils sont capables d'initier la transcription in vitro, ils ont donc proposé un modèle d'interaction des FT-ARN POL.II avec les séquences « ADN-like » présentés sur les dérivés phosphorylés du polystyrène, lui permettant d'interagir spécifiquement avec des protéines de liaisons à l'ADN [64].

J.-F. KNIFTON et R.G. DURANLEAU ont identifié, étudié et développé 8 classes de catalyseurs de transesterification efficaces, et la plupart nouveaux, pour cette coproduction à partir de carbonate d'éthylène et de méthanol, à savoir :

1. Des résines échangeuses macroréticulaires et du type gel avec groupements amine tertiaires rattachés à un axe polymère.
2. Des résines échangeuses d'ions avec groupes fonctionnels d'ammonium quaternaires.
3. Des catalyseurs homogènes de zirconium, titane et étain.
4. Des catalyseurs homogènes des groupes Vb et Vib.
5. Des silicates de métaux alcalins imprégnés dans la silice.
6. Des zéolithes échangées d'ammonium.
7. Des résines acides porteuses des groupes fonctionnels acide sulfonique et acide carboxylique.
8. Des catalyseurs de polymère de phosphine tertiaire.

Ces catalyseurs permettent des productions importantes, sous conditions modérées de température et pression, une bonne utilisation du carbonate d'éthylène et l'incorporation de gaz carbonique dans un promoteur d'octane, d'essence et le carbonate de diméthyle[65].

R.A. RAJADHYAKSHA et D. CHAUDHARID ont mis au point l'étude de la réaction de l'alcoylation de l'o-xylène par le styrène sur une variété de catalyseurs comme le NAFION-H, l'acide triflique, les catalyseurs à oxyde minéral traités au sulfate et le catalyseur de résine

échangeuses de cations au poly (acide styrène sulfonique). Parmi les catalyseurs aux oxydes minéraux, l'oxyde de zirconium présente l'activité la plus élevée, comparable à celle du NAFION -H et en dépit de la concentration beaucoup plus faible des sites acides. On obtient le produit substitué en para sans formation d'aucun des dimères du styrène [66].

La production de polybutènes à bas poids moléculaire par polymérisation d'isobutène en présence d'un catalyseur homogène laisse des traces de catalyseur. V. VLASOVA et col. ont étudié les conditions optimales du procédé d'élimination des complexes de  $AlCl_3$  avec des hydrocarbures alkylaromatiques à l'aide de cationite KU - 2 - 8 (ionite forme H ), ainsi que les mécanismes des réactions qui se déroulent pour accroître le volume de produit épuré par volume d'ionite, il est recommandé d'effectuer le traitement après homogénéisation à l'aide d'alcools C(2)-C(5). La technologie suggérée consiste à utiliser deux absorbeurs parallèles fonctionnant en alternance en régime adsorption - régénération. Cette technologie nécessite beaucoup moins d'eau que la méthode de lavage alcalin, et laisse moins d'effluents acides [67].

B.CESAR et col. ont mis au point une méthode de synthèse et caractérisation de copolymères à blocs poly- (styrène) - b -poly (3 - hénylthiophène ) solubles. Cette copolymérisation consiste en une polycondensation oxydative du 3 - hénylthiophène en présence de chlorure ferrique, à l'extrémité de poly (styrène), de masses moyennes en masses variées, fonctionnalisés par différents dérivés du thiophène. La caractérisation et la purification des copolymères ont été réalisés en combinant, la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Une étude cinétique de la réaction du poly (styrène ) fonctionnalisé sur le chlorure ferrique effectuée par spectroscopie UV/VIS, a permis d'optimiser les rendements en copolymère[68].

Une attention particulière a été portée par C. REGNAUT et col. à la cétalisation du D-fructose pour déterminer les conditions qui favorisent soit le 1,2 : 4,5 -di-o-isopropylidène B-D-fructopyranose, soit le 2,3 : 4,5-di-o-isopropylidène B-D fructopyranose, une étude cinétique a été réalisée sur la décétalisation catalysée, soit par l'acide sulfurique, soit par les résines acides, dans les milieu éthanol - eau et dioxane - eau. Ainsi ils ont pu dégager les conditions optimisées pour la décétalisation totale [69].

V. RAKOTONDRAZAFY et Z. MOULOUNGUI ont mis au point un nouveau procédé de synthèse de monooléate de glycérol (MO) par condensation de l'acide oléique (AO) avec le glycidol (Gly) en milieu aqueux en présence de résines échangeuses d'anions.

En ajustant les paramètres liés à la nature et à la mise en œuvre de la résine, le rendement de la réaction en MO est de 70-97% et une sélectivité satisfaisante.

La réaction répond à une cinétique simple du premier ordre par rapport à l'acide. La réaction de surface entre l'acide adsorbé et le glycidol en solution est l'étape déterminante. Ce modèle n'est plus adapté lorsque le glycidol est en excès. Dans ce cas la vitesse de la réaction tient compte, selon le modèle de LAUGMUIR - HINSHELWOOD des termes cinétiques, du potentiel et l'adsorption. Une approche théorique de la modélisation d'un réacteur adapté à la synthèse du monooléate de glycerol en milieu aqueux est effectuée[70].

La réaction d'estérification de l'acide oléique avec les monoalcools se déroule en présence de catalyseurs, acides sulfoniques - résines sulfoniques macroporeuses et gel - acide *p*-toluène sulfonique homogène et hétérogène en utilisant comme solvant l'hexane ou en milieu dioxyde de carbone supercritique[71].

En milieu fluide supercritique, la réactivité est exaltée par les conditions de pression et de température, la durée de réaction est réduite et le rendement est amélioré par la concentration en alcool et par le nombre de sites sulfoniques.

En terme cinétique, l'ordre de la réaction dépend des paramètres précités. Il est généralement d'ordre 1. Ces résultats suggèrent de formuler un modèle original de catalyse triphasique. En milieu hexane, la réaction est gouvernée par les paramètres classiques le milieu

### **Chapitre III : Les différents domaines d'applications des réactifs polymériques**

fluide supercritique permet de lever les limitations de la réactivité observées dans les milieux conventionnels.

P.B MEUNIER et P.CHAUMETTE ont mis en évidence la réaction de décomposition du méthyltertiobutyléther en isobutène et méthanol, s'accompagne de réactions secondaires ( oligomérisation de l'isobutène, hydratation de l'isobutène, déshydratation du méthanol).

La formulation du catalyseur et la nature des sites actifs (BRÖNSTED, LEWIS ) ont une incidence particulière sur la réaction. Les données de la littérature portent essentiellement sur des catalyseurs de type résine sulfonique présentant une acidité de BRÖNSTED. Sur des catalyseurs de type oxydes il apparaît que les sites acides de LEWIS, catalysent la réaction principale, tandis que les réactions secondaires sont essentiellement dues à la présence d'acidité de BRÖNSTED.

Un contrôle de l'acidité des formulations catalytiques est nécessaire afin de minimiser les réactions secondaires et de produire de l'isobutène très pure. [72]

Les résines sulfoniques acides se trouvent habituellement sous forme neutralisée et dans ce cas elles doivent être activées pour donner la forme protonée, par traitement avec un acide minéral comme HCl et lavées à l'eau distillée pour éliminer les ions sodium et chlore avant emploi.

La résine cationique préférée est une résine échangeuse d'ions fortement acide se composant essentiellement d'une structure à base de polystyrène sulfonée, par exemple une matrice en polystyrène réticulée par du divinylbenzène, à laquelle sont fixés des groupements acides sulfoniques fonctionnels ou ionisables .Ce type de résine est commercialisé avec une teneur en eau résiduelle d'environ 50%. On peut l'utiliser directement sous cette forme ou la sécher sans observer de différence notable en décomposition du MTBE.

Ceci est contradictoire avec d'autres études concernant les résines sulfoniques, telle que celles de TEJERO et CUNILL [73]. Ces auteurs ont montré que lorsque l'eau est présente dans le milieu réactionnel, elle se trouve adsorbée en large quantité, entraînant une chute substantielle de la vitesse de réaction. L'eau libérée au cours de la réaction peut occasionner deux effets. Les premières molécules d'eau aident à ouvrir la structure de la résine entraînant une augmentation de la vitesse de la réaction. Lorsque la quantité d'eau augmente une chute de la vitesse de la réaction est observée en raison de la compétition entre l'eau et les réactifs au niveau des groupements sulfoniques, la taille des particules, les conditions hydrodynamiques et le transfert de masse à la surface extérieure du gel, ne semblent pas influencer la vitesse de la réaction. [74]. L'activité catalytique des résines échangeuses d'ions est influencée par différents facteurs qui dépendent de la résine elle-même (porosité, degré de ramification, taille des particules, nature des groupements actifs) et du milieu réactionnel (taille et propriétés des molécules de réactifs, pureté des réactifs, polarité des substances présentes dans le milieu ). Etant donné que la plupart des groupements actifs sont situés à l'intérieur de la masse polymérique, l'activité de la résine échangeuse d'ions dépend de la diffusion à l'intérieur de la matrice polymérique. Cette propriété est régie par la structure et le degré de greffage qui en retour détermine l'expansion du polymère. Pour n'importe qu'elle réaction, l'activité de la résine sélectionnée comme catalyseur puisse aussi être influencée par la polarité et la concentration des impuretés contenues dans les réactifs, car de telles impuretés peuvent entraîner l'expansion de la résine facilitant la diffusion des réactifs dans le réseau polymérique. Cependant, ces résines peuvent aussi être désactivées si les impuretés occupent les centres actifs et bouleversent le mécanisme moléculaire de la réaction. [73]

Il apparaît que les cinétiques et les mécanismes étudiés sur les résines seront difficilement extrapolables. Des résultats contradictoires d'un travail à l'autre sont en particulier observés.

Le support polymérique de type gel sous forme de grain sphérique est obtenu par le procédé de polymérisation radicalaire en suspension d'un mélange de monomères styrène et divinylbenzène, on peut introduire des groupements actifs chlorosulfonyles dans la structure de ce support type gel pour obtenir un dérivé chlorosulfoné à base de (styrène-divinylbenzène) utilisé en synthèse organique pour la préparation des polymères fonctionnels et des réactifs polymériques supportés [72, 75].

Pour améliorer l'utilisation de ce support polymérique et porter intérêt général aux interactions des polymères fonctionnels, on fait réagir le copolymère macroporeux (divinylbenzène-styrène chlorosulfonyl) dérivé de Amberlyte-15 avec différentes diamines et plus particulièrement la réaction du copolymère macroporeux (divinylbenzène-styrène chlorosulfonyl) avec  $\alpha, \omega$ -alcane diamine, et pour estimer la labilité du produit de la réaction on l'utilise comme support catalytique en phase solide [76].

Les résines polystyréniques substituées par les ions benzyltributylphosphoniums ont été utilisées beaucoup en qualité de catalyseurs à transfert de phase pour les réactions du cyanure de sodium en phase aqueuse avec le 1-bromooctane dans le toluène [77].

Beaucoup de réactions portées sur les polymères réticulés avancent très lentement et les produits qui permettent d'augmenter le degré de fonctionnalisation arrivent à retarder la diffusion des réactifs à travers le gel gonflé. Ces difficultés vont peut-être diminuer au moyen de l'utilisation des solvants et des catalyseurs spécifiques.

Bien que le processus de la catalyse par transfert (P.T.C) a trouvé auparavant et pendant plusieurs années beaucoup d'applications dans le domaine de la synthèse organique.

Le polystyrène réticulé chlorométhylé a été fonctionnalisé avec un certain nombre de sels de potassium et des acides carboxyliques et thiocarboxyliques pas aussi bien qu'avec les phénolates en présence du sel d'onium et les polyéthers macrocycliques.

Peu de polymères à base de polystyrène réticulés chlorométhylés réagissent avec les composés du thiol pas aussi bien qu'avec le cyanure de sodium, malonodinitrile et éthylmalonates. Les réactions de (P.T.C) présentent aussi une bonne performance sur plusieurs autres polymères contenant l'atome de chlore labile.

S. ANTONIS, A. R. GOZDZ ont mis au point des résultats préliminaires portés sur la réaction du poly (styrène - co - divinylbenzène) chlorométhylé avec plusieurs sels inorganiques comme celui de potassium dans un milieu aprotique en présence de l'agent type, (P.T.C), 18-Crown-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16, hexa-oxacyclo octadécane) les résultats indiquent que le nombre de polymères fonctionnel peut être obtenu à partir du polymère chlorométhylé P-CH<sub>2</sub>-Cl sous des conditions relatives au milieu de PTC par l'utilisation du 18-crown-6 comme catalyseur et le benzène comme solvant. A présent, des études plus détaillées sur les réactions sus dit sont en état de progression [42].

Le polystyrène chlorométhylé est utilisé dans beaucoup de réactions à une variété de nucléophiles sous les conditions de la catalyse de transfert de phase, dans de beaucoup de cas les réactions de substitution lente peuvent être accélérées par l'addition du second nucléophile.

D'autres polymères substitués ont été modifiés par la même procédure comme le poly(vinylbromure), poly(vinylchlorure), poly(vinylidènebromure) et le poly(alcène sulfone). D'excellents résultats ont été aussi obtenus en utilisant des supports polymériques, les phénolates, les triphénolates et les phénylsulfurates en catalyse par transfert de phase (déplacement nucléophile) pour obtenir de nouveaux réactifs polymériques fonctionnels pour l'application dans différents domaines comme dans la synthèse organique et la catalyse en général [78].

D'autres modifications du polystyrène chlorométhylé sous des conditions de la catalyse par transfert de phase au moyen de la réaction de Wittig. P. Hodge et col. [79] ont orienté leurs recherches vers la modification des supports polymériques en utilisant les catalyseurs de transfert de phase pour la réaction de Wittig. Plusieurs de ces produits obtenus ont pour but la préparation

des supports catalytiques à base de polymères. Récemment, ils ont pu montrer que les sels de phosphonium préparés à base de polystyrène contenant les résidus de phosphine peuvent être utilisés comme catalyseurs par transfert de phase pour la réaction de Wittig. La réaction est bien déroulée aussi avec les sels de phosphonium préparés au moyen des halogènes de benzyle, ainsi qu'ils ont mis au point une nouvelle méthode pour la préparation des polymères fonctionnels réticulés (linéaires) contenant le résidu de sel de phosphonium qui a réagi avec le téréphthaldéhyde en utilisant la même procédure. Le produit obtenu est insoluble dans tous les solvants et il se gonfle considérablement.

Autres exemples des réactions de réticulation catalysé par transfert de phase ont été étudiés : le polystyrène réticulé réagi avec différents nucléophiles sous des conditions de la catalyse par transfert de phase, comme la réaction de réticulation de polystyrène avec le nucléophile 3-mercapto-1,2-propandiol dans le chlorobenzène et l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse en présence de l'hydroxyde de tétrabutylammonium comme catalyseur pour obtenir un support polymérique dioles, ce dernier peut être utilisé pour séparer les composants carbonyles des mélanges avec autres composants[80].

T. DUNG, et Col. ont orientés leurs travaux de recherche vers la synthèse sélective des polymères contenant des groupements d'oxyde de phosphine obtenus par la réaction du dioctyl phosphine oxyde avec le polystyrène réticulé ( styrène divinylbenzène ), la modification de ce polymère sous des conditions de P.T.C. montre que le degré de substitution est bon.

Une nouvelle méthode pour la préparation de l'oxyde de phosphine tertiaire est découverte, elle présente beaucoup d'avantages comparativement avec les procédures classiques. Cette méthode est appliquée avec succès pour la modification chimique du polystyrène chlorométhylé avec le dioctyloxyde de phosphine[80]

Le principal avantage qui dérive de l'utilisation des réactifs polymériques dans la synthèse organique est la purification la plus facile des produits de la réaction par simple filtration ainsi que la régénération rapide du réactif polymérique, les impuretés peuvent être éliminés par simple lavage avec des réactifs appropriés ou bien des solvants bien que les sels quaternaires de cincocha alcaloides présentent une bonne sélectivité et sont même utilisés en qualité de catalyseurs sous des conditions biphasique, le but c'est de continuer toujours dans le domaine de la catalyse asymétrique par les alcaloides polymériques de cincocha[81].

N. KOBAYASHI et K. IWAI ont proposé une idée de tester le polystyrène lié a un sel de quininium comme catalyseur polymérique sous des conditions polyphasique. Le polystyrène chlorométhylé réagi avec le sel de quinine dans le DMF, testé comme catalyseur pour l'époxydation asymétrique de chalcones sous des conditions de transfert de phase[82].

Les catalyseurs acides de Lewis supportés par le copolymère (styrène-DVB) et les supports polymériques Ziegler -Natta sont très faciles à préparer et à séparer des mélanges de réaction. Ils peuvent être régénérés et réutilisés plusieurs fois [4].

Le rendement de réaction peut être radicalement amélioré en utilisant le catalyseur de transfert de phase ( P.T.C ) lié à un support polymérique, le rôle du P.T.C est de transporter sélectivement un réactif intermédiaire, habituellement un nucléophile ou un anion à travers les limites interfaciales des sites. Le P.T.C n'est pas limité au transfert d'anions, il transfère un radical libre et les espèces cationiques. En plus de la synthèse des polymères, le P.T.C à support polymérique a été employé dans la modification et la fonctionnalisation des polymères pour des applications bien définies, incluant les résines échangeuses d'ions, supports polymérique pour les réactions chimiques[3].

La synthèse asymétrique catalytique est l'une des superficies plus attrayante et progressive dans la chimie organique. Plusieurs synthèses asymétriques qui emploient les catalyseurs chiraux supportés par des polymères ont été progressés, relativement une petite quantité de polymères peut être employée et transformer une grande quantité de réactifs, un autre avantage d'appliquer les supports catalytiques polymériques pour les réactions asymétriques est que leur emploi

permet le recyclage des catalyseurs et la séparation facile des produits à bas poids moléculaire. Certains catalyseurs avec supports polymériques présentent une bonne activité pour les synthèses asymétriques avec un rendement élevé. Les méthodes de préparation du catalyseur polymérique, le choix du support polymérique, la nature de l'agent de réticulation, le degré de réticulation, le degré de fonctionnalisation sont des facteurs importants pour la synthèse asymétrique[5].

SHINICHI ITSUNO a étudié avec plus de soins l'application des catalyseurs chiraux a support polymérique pour différentes réactions de synthèse, il a même introduit des catalyseurs de métaux de transition, les catalyseurs de transfert de phase, les catalyseurs basiques et les catalyseurs d'acide de LEWIS supportés par des réactifs polymériques fonctionnels. Les catalyseurs à métaux de transition à base d'un copolymère réticulé sont appliqués pour les réactions d'hydrogénation, hydroformulation, la dihydrogénation, époxydation et [5].

Pour les catalyseurs polymériques de transfert de phase comme les sels chiraux d'ammonium quaternaires, les sels phosphonium, l'insoluble support polymérique de l'ion onium, les éthers couronnes et les cryptands... etc. ont été appliqués dans beaucoup de réactions comme la réaction de Michael, la réduction de borohydride, hydroxylation, la réaction de Darzens, epoxydation de chalcone. Les catalyseurs polymériques d'acide de Lewis sont appliqués pour les réductions des cétones, des oximes et des imines, l'alkylation avec le dialkylzinc et la réaction de Diels-Alder[83, 84].

D'après d'autres travaux, la synthèse du polymère échangeur d'ions sélectif est présenté sous l'ordre suivant .

- l'incorporation d'oxygène, du nitrogène, les ligands du phosphore et du sulfure et le ligand macrocyclique au niveau du polymère fonctionnel ;
- L'incorporation des hydroxy-oximes, aminophénols, polyéthylène-imines à la surface du polymère fonctionnel, ainsi que l'incorporation des éthers pseudocouronnes sur la résine sélective échangeuse d'anions. A. Warshawsky propose une étude détaillée sur le polymérique éther couronne et son application[85] ;
- A. G. Theodoropoulos et I. C Koustantakopoulos ont mis en évidence la synthèse d'un support polymérique à réseau réticulé, la forme « macronet », son domaine d'application ne diffère pas beaucoup des autres réseaux polymériques. Par contre ces propriétés de gonflement dérivent de leurs caractéristiques structurales spécifiques lui apportent une place importante et très avancée dans différents domaines d'applications : par exemple les techniques de chromatographie, biomédicale et biochimie, synthèse organique en phase solide, immobilisation des enzymes[86].

**2. PROPRIETES PHYSICO -CHIMIQUES ET METHODE DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

**2-1- Classification Des Catalyseurs**

Il n'existe qu'un petit nombre de catalyseurs capables d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe. Il comporte une phase active qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un support, parfois à dose très faible s'il s'agit d'éléments coûteux comme les métaux précieux. Cependant, certains catalyseurs dits massiques sont uniquement constitués de phases actives.

Pour examiner les propriétés des catalyseurs, il est commode de classer les phases actives en grandes familles :

- les métaux : Ni ; Co ; Fe ; Cu ; Pt ; Pd.
- Les semi-conducteurs, oxydes, sulfures ou autres ions supportés.
- Les oxydes isolants, acides ou basiques.

Chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées. On peut aussi avoir besoin d'un catalyseur possédant plusieurs fonctions, les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part : texture, résistance mécanique et chimique d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération. Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico - aluminates, les oxydes céramiques, actuellement c'est les supports à composés organiques (la matrice polystyrénique) .

De plus, on ajoute souvent au catalyseur des éléments ou des composés promoteurs, qui ont pour effet d'améliorer son activité, sa sélectivité (chacun étant spécifique à un catalyseur et à une réaction donnée ) ou sa résistance à l'empoisonnement.[87]

D'après la nature de la phase activée les catalyseurs peuvent être classés en trois groupes :

**2.1.1. Les Catalyseurs Isolants**

Dont le type est le catalyseur de craquage à base de silice - alumine, pour ces catalyseurs la notion de centre actif est assez bien définie et a pu être reliée à la notion de centre acide (LEWIS ou BRÖNSTED), le mécanisme généralement admis procédé par l'intermédiaire d'ions carbonium. A ce type appartiennent les aluminates, la thorine, les tamis moléculaires (silice-aluminates cristallisés,.....etc).

Les réactions promues sont de type craquage, isomérisation, polymérisation, alkylation et déshydratation.

**2.1.2. Les catalyseurs conducteurs**

Qui appartiennent à la classe des métaux ou de semi-conducteurs, la notion de centre actif est en ce cas plus subtile et a pu être reliée à la notion de centre acide (LEWIS ou BRÖNSTED ), car la surface est assez homogène et donc, en principe active dans sa totalité, alors que l'on est amené à considérer que certains sites seulement participent à la réaction.

**a. Les métaux**

On connaît l'emploi de certains métaux (Pt, Pd, Ni, Zn, Cr, etc.) pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation ; c'est ce domaine que les corrélations entre les propriétés électroniques et les propriétés catalytiques ont été les mieux établies.

L'oxyde  $Fe_3O_4$  (déposé) est le catalyseur de synthèse de l'ammoniac et il est admis que dans ce cas l'étape déterminante est la chimisorption de l'azote.

**b. Les oxydes semi-conducteurs**

Il s'agit là, d'une classe très vaste et très riche de formules catalytiques en raison de multiples combinaisons possibles, ces formules catalytiques ont fait leurs preuves dans les réactions :

1- De déshydrogénation ou d'hydrogénation, tel que la déshydrogénation du butane en butène et butadiène en présence de  $Cr_2O_3$ , ou de l'éthylbenzène en styrène en présence de ZnO ou FeO.

2- D'activation moléculaire du  $CO + H_2$  pour donner de méthanol ( $ZnO, Cr_2O_3$ )

3- Dans la classe des oxydes on a :

- soit une réaction complète, promue par les oxydes tel que NiO, CuO, CaO,  $MnO_2, Cr_2O_3$ .

- soit une réaction ménagée promue par les oxydes :

. de  $Fe_2O_3, MoO_3$ , ( méthanol oxydé en formaldéhyde )

. d'argent dans l'oxydation ménagée d'éthylène en oxyde d'éthylène.

. de  $MoO_3, Bi_2O_3$  sous forme de phosphomolybdate à bismuth dans l'oxydation de propylène[88].

**2.1.3. Catalyseur bifonctionnel**

Cette notion de catalyseur ayant plusieurs fonctions peut être à plusieurs sites actifs ou un site polyfonctionnel, industriellement elle est illustrée par les catalyseurs d'hydrocraquage qui sont constituées.

1- par un support isolant à caractère « acide » et permettant les réactions du type ion carbonium.

2- par un support sur lequel, on a déposé un métal déshydrogénant Pt par exemple pour promouvoir l'étape de déshydrogénation ou d'activation déshydrogénante des hydrocarbures.

**Tableau de classification des catalyseurs solides**

Classe de solide	Famille de réactions	Exemples
1- Métaux (conducteurs)	Hydrogénation Déshydrogénation Hydrogénolyse Oxydation (synthèse de $NH_3$ )	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu, Zn
2- oxyde et sulfures métalliques(semi-conducteurs)	Oxydation Réduction Déshydrogénation Cyclisation Hydrogénation Désulfuration désazotation	NiO, CuO, ZnO CoO, $Cr_2O_3$ $V_2O_5, MoO_3$ etc. $WS_2, MoS_2$ $Ni_3S_2, Co_9S_8$
Oxydes isolant et acides	Hydratation Déshydratation Isomérisation Alkylation Polymérisation cracking	Zéolithes échangée $SiO_2 - Al_2O_3; SiO_2 - MgO$ Acides supportés $Al_2O_3 + (Cl \text{ ou } F)$ Etc.

## **Conclusion**

Les exemples cités montrent l'importance industrielle de catalyseur, la largeur de son champ d'action et sa puissance potentielle. Il est sur que certains catalyseurs échappent à cette classification [88].

## **2.2. Propriétés d'un catalyseur**

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible un effet d'accélération, et il doit de surcroît se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique.

### **2.2.1. l'activité**

Quand on parle d'activité d'un catalyseur, cela signifie que, grâce à ce dernier, on a obtenu une grande vitesse de réaction, donc une augmentation de rendement considérable.

Un catalyseur industriel doit manifester donc en premier lieu une activité élevée dans la conversion de la charge envoyée dans la section réactionnelle en augmentant considérablement la vitesse de la réaction impliquée.

### **2.2.2. la sélectivité**

La sélectivité d'un catalyseur qui constitue le plus souvent sa qualité déterminante, permet ainsi de réaliser avec un rendement pondéral optimal, la conversion de la charge affluent valorisante, tout en minimisant autant que possible, les réactions parasites consécutives concurrentes, l'apparition de sous produits toujours gênants par la perte de matière première.

### **2.2.3. la stabilité**

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps, dans les conditions de mise en œuvre et de la régénération.

Parmi les causes d'évolution entraînant la perte d'activité, de sélectivité ou de solidité, on peut citer :

- . le dépôt de coke
- . le changement de cristallité de support pouvant entraîner la perte de solidité
- . L'adsorption progressive des poisons présents dans la charge ou les produits[89].

### **2.2.4. La morphologie**

Les caractéristiques morphologiques externes de catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie doivent être adaptées au procédé catalytique correspondant

La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charge et pour un diamètre équivalent donné ; les catalyseurs ayant les formes précitées se classent comme suit en fonction des pertes de charge qu'ils provoquent.

Anneaux < billes < pastilles < extrudés < concassés

### **2.2.5. La résistance mécanique**

Une bonne solidité de catalyseur, veut dire une bonne résistance mécanique à l'écrasement sous l'effet de contraintes dues à la charge des réactifs et produits.

### **2.2.6. Les caractéristiques thermiques**

Une bonne conductivité thermique d'un catalyseur permet à ce dernier de diminuer un gradient de température tant au sein de grain que dans le lit de catalyseur en favorisant le transfert de chaleur.

**2.2.7. La régénéralité**

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur se retrouve intact enfin de la réaction, tous les catalyseurs vieillissent, et quand leurs activités ou leurs sélectivité deviennent insuffisante, il faut régénérer le catalyseur, c'est à dire de lui faire subir un traitement approprié qui lui permette de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales.

**2.2.8. La reproductibilité**

La préparation d'un catalyseur se déroule généralement en plusieurs étapes assez complexes, dépendant d'un nombre important de paramètres difficiles à maîtriser simultanément, il en résulte qu'il est indispensable de vérifier rapidement la reproductibilité de la préparation, et de garder en vue le fait que la formule mise au point au laboratoire doit être extrapolable à l'échelle industrielle.

**2.2.9. Le prix**

Même si le catalyseur possède toutes les propriétés et caractéristiques qui viennent d'être citées, il lui reste une dernière exigence à satisfaire, c'est supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents au point de vue prix ou du moins, ne pas constituer une trop lourde charge pour le procédé ou il sera mis en œuvre.

**2.2.10. L'originalité**

Il importe également que le catalyseur de même que le procédé ou il sera mis en œuvre puissent être exploitable dans le sens juridique du terme, ceci ne peut se faire que si le catalyseur est original [87].

**2.3. caractéristiques physiques des catalyseurs :**

Il est nécessaire de connaître la texture des catalyseurs (surface spécifique, porosité).

**2.3.1. mesure de la surface spécifique**

La surface spécifique  $\sigma$  est le rapport surface/masse du catalyseur, elle est exprimée en  $m^2/g$ . Les techniques utilisées pour la détermination sont les suivantes.

**2.3.1. 1. surface totale d'un solide poreux**

Pour atteindre cette surface ou réalise des mesures d'adsorption physique avec un adsorbat satisfaisant aux critères suivants :

- L'interaction entre deux couches d'adsorbat doit être négligeable
- Le diamètre de la molécule d'adsorbat doit être assez faible pour pénétrer dans tous les pores de l'adsorbant
- L'adsorbat ne doit pas réagir chimiquement avec l'adsorbant
- La molécule d'adsorbant ne doit pas subir de déformation au cours de l'adsorption afin d'avoir une aire occupé bien définie ;cette dernière peut être évaluée dans les cas des gaz usuellement utilisés : $N_2$ , Ar, Kr,  $C_3H_6$ ,  $C_6H_6$ , à l'aide de la relation

$$S \text{ en } (nm^2) = 3.464 \cdot 10^3 \frac{M}{4 \rho Na}$$

Où :

- Na : Constante d'Avogadro qui est égal à  $6,22 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,
- M : Masse molaire de l'adsorbat en (g/mol) et  $\rho$  est la masse volumique de l'adsorbat à l'état liquide en ( $g/cm^3$ ).

En appliquant la théorie de B. E. T développée initialement par BRURAUER, EMMET et TELLER à l'isotherme d'adsorption, on peut déduire la valeur de la surface spécifique  $\sigma$  du solide poreux [90].

Une autre méthode normalisée est certes moins précise que celle de B.E.T, mais elle reste néanmoins acceptable puisque les produits obtenus sont amorphes et accusent des surfaces spécifiques relativement élevées.

**2.3.1.2. Principe de la méthode**

Cette méthode est basée sur l'adsorption sélective d'une certaine classe d'hydrocarbures. pour cela on prépare un mélange de 40% toluène et 60% d'isooctane ;

La variation des concentrations des constituants du mélange après adsorption est déterminée par la variation de l'indice de réfraction du mélange.

La quantité de toluène absorbée est déterminée par la forme suivante : [46]

$$a_m = \frac{V \left( \eta_D^{20} D_{initiale} - \eta_D^{20} D_{finale} \right) \rho_T}{g \cdot 100K(1 - C)M}$$

- $a_m$  : Quantité de toluène adsorbée (mol/g)
- $\eta_D^{20}$  : Indice de réfraction
- $C$  : Fraction volumique de toluène  $C = 0,4$
- $K$  : Coefficient de réfraction lors de la variation de 1% de la concentration de toluène  $K=0,001054$ .
- $V$  : Volume de la solution initiale
- $g$  : Masse d'adsorbant.
- $\rho_T$  : Densité de toluène à 20 °C
- $M$  : Masse moléculaire du toluène.

On a  $S = a_m N_A W_m 10^{-20}$ .

Après simplification :

$$S = 47400(V/g) (\eta_D^{20} D_{initiale} - \eta_D^{20} D_{finale})$$

$W_m = 53A^{02}$  : l'air moléculaire de la molecule de toluène

**2.3.2. Volume poreux total et distribution des diamètres des pores**

Si l'on souhaite avoir rapidement le volume poreux total, on peut utiliser l'une des méthodes suivantes :

**2.3.2.1 Détermination du volume poreux total au moyen de tétrachlorure de carbone**

L'adsorption de  $CCl_4$  permet de déterminer le volume poreux total lorsque le diamètre des pores est inférieur à 60 nm. L'adsorption s'effectue à 25 °C : pour obtenir le volume à saturation, l'essai demande au minimum 18 h mais ne nécessite que trois pesées :

- pesée de la nacelle vide : masse a
- pesée de la nacelle remplie du solide préalablement séché pour enlever l'eau adsorbée : masse b ;
- pesée de la nacelle remplie du solide après adsorption de  $CCl_4$  : masse c.

Le volume poreux total par unité de masse de solide appelé (VPT) est tel que :

$$(VPT) = \frac{1}{\rho} \frac{c-b}{b-a}$$

où  $\rho$  est la masse volumique du  $\text{CCl}_4$  à 25 °C, soit 1.595 g/cm<sup>3</sup>.

### **2.3.2.2. Détermination du volume poreux total avec de l'eau**

Cette mesure très rapide (5 mn) doit être effectuée sur des particules dont la granulométrie est inférieure à 200 – 300  $\mu\text{m}$ . elle permet de mesurer le volume des pores de diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$ .

Les particules sèches et pesées sont placées dans un erlen placé sous agitation sous une burette contenant de l'eau. l'eau est ajoutée goutte à goutte. A une goutte près, les particules collent brusquement aux parois du récipient : ce phénomène apparaît dès que les pores sont remplis d'eau. La connaissance du volume d'eau et de la masse des particules permet d'avoir la valeur de (VPT). Bien entendu, il faut que le solide soit mouillé par l'eau [91].

### **2.3.2.3. Détermination du volume poreux total à l'aide de mesures de masse volumique**

Pour les solides poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 200 – 300  $\mu\text{m}$ , les méthodes précédentes ne s'appliquent pas. Mais, dans ce cas et de manière très générale, le volume poreux total peut être obtenu connaissant les masses volumiques du solide mesuré respectivement à l'aide d'un pycnomètre, à l'hélium et au mercure soit respectivement  $\rho_{\text{He}}$  et  $\rho_{\text{Hg}}$

$\rho_{\text{He}}$  représente la masse volumique du solide constituant le grain, soit  $\rho_s$ .

$\rho_{\text{Hg}}$  représente la masse volumique apparente du grain, soit  $\rho_a$

Le volume poreux total par unité de masse de solide est tel que :

$$(VPT) = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s}$$

De plus, connaissant  $\rho_a$  et  $\rho_s$ , on pourra évaluer la porosité interne  $\varepsilon_1$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} = \rho_a (VPT)$$

### **2.3.2.4. Détermination du volume et rayon des pores**

Le volume global des pores est déterminé par une méthode basée sur l'adsorption des vapeurs de benzène par rapport à la pression relative proche à l'unité. Cette méthode est applicable pour les solides macroporeux dont la granulation est inférieure à 0.25 – 0.5 mm, elle permet de mesurer le volume et le rayon des pores (voir chapitre IV). [46]

### 2.3.3. Dénombrement des sites actifs

#### 2.3.3.1. Techniques de détermination des surfaces actives

##### a. Les métaux

Les métaux de transition doivent leurs propriétés catalytiques à leur pouvoir de chimisorber l'hydrogène et d'autres molécules. Dans un catalyseur supporté, la surface du métal exposée aux réactifs joue un rôle déterminant et l'on mesure les activités intrinsèques des divers métaux, c'est-à-dire leur activité par mètre carré de surface, en faisant le quotient de l'activité par gramme et de la surface active développée par gramme de catalyseur. Les techniques utilisées pour mesurer ces surfaces métalliques sont basées sur l'adsorption d'hydrogène, d'oxygène ou l'oxyde de carbone, réalisée à des températures de l'ordre 0 à 200 °C suivant le gaz, [92].

Le cas du platine est assez simple ; les stœchiométries d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène sont bien connues, un atome H ou un atome O par atome Pt. L'oxyde de carbone ne donne pas toujours des résultats aussi simples. Par exemple, la stœchiométrie CO / Ni peut varier entre 0.5 et 0.2 suivant la teneur du catalyseur en métal, son mode de réduction, ...etc.

On définit la dispersion D du métal par :

$$D = \frac{\text{nombre d'atomes de métal dénombrés par chimisorption}}{\text{nombre d'atomes de métal dans l'échantillon}}$$

Du nombre d'atomes métalliques dénombrés par chimisorption, on peut déduire la surface métallique, en prenant une aire atomique moyenne de  $10^{-19} \text{ m}^2$  pour Pt est  $0.65 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  pour Ni[93].

#### 2.3.3.2. Mesure de l'acidité de surface

Le nombre de sites acides peut être déterminé par dosage à l'aide de la butylamine en milieu benzénique. Le point d'équivalence est fourni pour des échantillons blancs par le changement de couleur d'un indicateur employé, caractérisé par un pKa qui donne le Ho des sites dosés. On peut doser successivement les sites acides les plus faibles (Ho proche de zéro) et les sites acides forts (Ho inférieur à - 8) selon le pKa de l'indicateur employé. On dose ainsi à la fois les sites acides de Brønsted et ceux de Lewis [94].

Rappel :  $\text{Ho} = -\log \text{ho}$  ou : ho est la constante d'acidité.

Une méthode plus générale utilise la microcalorimétrie d'adsorption de l'ammoniac :

Les sites acides les plus forts se caractérisent par une chaleur d'adsorption supérieure à 150 KJ/mol.

Le nombre de sites acides superficiels est trouvé de l'ordre de 1 milliéquivalent par gramme de catalyseur.

L'étude des sites acides présents à la surface des supports acides et semi-acides a été très développée. Les groupes OH (hydroxyle) superficiels jouent le rôle d'acides de Brønsted. Dans le spectre IR les OH sont détectés par leur absorption vers  $3600\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ , toute fois il n'y a pas de relation précise entre la position de la bande et la surface acide. Une méthode plus générale consiste à caractériser la nature (Brønsted ou Lewis) des sites par spectroscopie infrarouge à l'aide de la sonde pyridine ( $\text{pK}_B = 8.75$  en milieu aqueux).

Cette base plus faible que l'ammoniac ( $\text{pK}_B = 4.75$ ) interagit spécifiquement avec les sites les plus acides des catalyseurs. Les spectres sont enregistrés après adsorption à température ordinaire, puis pompage de l'excès de gaz. Les bandes caractéristiques du spectre infrarouge sont les suivantes ( exemple de la zéolithe HY ).

Espèces détectées	Nombre d'ondes du pic d'adsorption	
Ion pyridinium (sites acides de Brønsted)	1540 cm <sup>-1</sup>	
Pyridine coordonnée (sites acides de Lewis)	1540 cm <sup>-1</sup> (l'intensité varie avec le nombre de sites)	1620cm <sup>-1</sup> ( le nombre d'ondes augmente avec la force du site acide )

Lorsqu'un OH de la surface joue le rôle d'acide de Brønsted, il est d'autant plus fort que la charge nette négative de l'oxygène est plus faible. Donc l'acidité dépend de la structure de l'oxyde, notamment du nombre et de la charge des cations entourant cet oxygène. Dans le cas des oxydes mixtes, on a une grande variété de sites ayant des environnements différents. Certains sites acides peuvent être très fort, comme par exemple sur la silice -alumine amorphe[93].

### 3. LES SUPPORTS

Quand la substance active est un produit qui coûte cher (platine, palladium ou l'argent) ou quand elle ne possède pas les qualités mécaniques de résistance à l'écrasement ou au frottement, ou la dépose sur un support.

De plus, il est souvent nécessaire de disperser la phase active sur un solide afin d'accroître la surface spécifique c'est le cas par exemple de nickel à 400°C, il présente une surface de 35 cm<sup>2</sup>/g, le même nickel déposé à 5% sur de la magnésie, présente une surface de 400 cm<sup>2</sup>/g [88].

#### 3-1. La complexation

Cette méthode a été développée pour la préparation de nombreux oxydes mixtes et de nombreux catalyseurs massique ou supportés. Les éléments métalliques que l'on désire associer sont ajoutés sous formes de sels solubles à une solution aqueuse contenant 0.5 à 2 équivalent grammes d'acide par équivalent gramme de métaux. Les acides complexants utilisés sont les acides citriques, maléique, tartrique, glycolique ...etc. l'évaporation de la solution permet d'obtenir un précurseur vitreux hydraté, transparent et amorphe. Sa structure et sa composition en métaux considérés sont parfaitement homogènes[87].

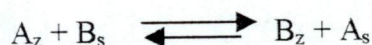
#### 3.2. Technique d'impregnation avec interaction

Un support de grande surface spécifique est imprégné par une solution d'un sel métallique, ce sel est décomposé en métal ou oxyde par traitement thermique ;

Les imprégnations avec interaction sont celles où s'établit, au moment de mouillage une liaison entre le soluté que l'on veut déposer et la surface du support[95].

##### 3.2.1. L'échange ionique

La réaction d'échange se produit généralement par un simple contact de solide à imprégner avec un volume de solution de précurseur, nettement supérieur au volume poreux du solide, elle est équilibrée et s'écrit pour des ions A et B monovalents.



Où

- z : désigne le support
- S : désigne la solution
- A<sub>z</sub> : un ion lié au support
- B<sub>s</sub> : un ion en solution

La constante d'équilibre en terme d'activité est :

$$K_a = \frac{a_{B_2} \cdot a_{A_3}}{a_{B_5} \cdot a_{A_2}}$$

**3.2.2. Le mouillage avec échange ionique :**

L'échange réalisé au cours de mouillage de support par la solution d'un précurseur ; peut être anionique ou cationique. Les réactions d'échange sont généralement équilibrées mais il arrive que l'équilibre soit fortement déplacé par suite de la formation d'un précipité très peu soluble (AgCl, BaSO<sub>4</sub>).

**4. LES CATALYSEURS ACIDES INDUSTRIELS**

Les catalyseurs acides sont utilisés comme masse de contact dans les réactions de craquage, polymérisation, alkylation, des hydrocarbures, déshydratation et hydratation, transfert d'hydrogène [87].

**III . METHODES PHYSICO-CHIMIQUES DE DETERMINATION DES STRUCTURES MACROMOLECULAIRES :**

Ces méthodes ont l'avantage de donner des renseignements sur la structure des polymères sans leur faire subir de transformations chimiques.

**1. ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE :**

Les fréquences d'absorption dans l'infrarouge correspondent aux vibrations et aux rotations moléculaires, et permettent d'identifier de nombreux groupements fonctionnels : - CH<sub>2</sub> , - CH<sub>3</sub> , -OH , C= O, etc. On opère en général sur des poudres de polymères dispersées dans un liquide non absorbant, ou encore sur des solutions de polymères dans un solvant peu absorbant dans l'infrarouge.

**2. RESONANCE MAGNETIQUES NUCLEAIRE**

Cette méthode détermine les fréquences de résonance correspondant à l'absorption d'un champ électromagnétique par certains noyaux qui possèdent un moment magnétique. Cette méthode à été utilisée récemment pour l'étude de la configuration stéréochimique des polymères, étudiés en solution relativement concentrée.

**3. DIFFRACTION DES RAYONS X**

L'étude de la diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus efficace pour la détermination des structures moléculaires, mais elle ne peut s'appliquer qu'aux corps cristallisés[34].

**IV. METHODE D'ANALYSE DES METAUX LOURDS**

Les contrôles périodiques des métaux toxiques ( à l'état de traces dans les eaux) sont devenus actuellement une nécessité en raison des risques croissants de pollution des lacs et des rivières.

Ainsi, la recherche des éléments dans les traces d'un milieu donné, exige la mise en œuvre de techniques sensibles et précises.

La méthode la plus employée pour le dosage de traces de métaux dans les eaux, reste la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). Il existe d'autres méthodes d'analyse, on peut citer :

- L'analyse fluorométrique fondée sur la mesure du rayonnement de fluorescence émis par les fonds en solution sous un flux ultraviolet.
- La spectrophotométrie de fluorescence X.
- La spectrométrie de masse.
- L'analyse par activation de neutrons [96, 97].

### **Analyse par spectrométrie de fluorescence**

La spectrométrie de la fluorescence X sert à l'identification et le dosage des éléments dans leurs combinaisons les plus diverses. L'échantillon est irradié par des rayons X de haute intensité ; de ce fait, les éléments contenus dans l'échantillon, sont excités et émettent un rayonnement de fluorescence spécifique à chacun d'eux.

Par réflexion sur un cristal analyseur, ce rayonnement sera décomposé en raies spectrales, dont l'intensité mesurée sera le reflet de l'identité et de la concentration des éléments analysés[98].

**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**

## GENERALITES

Les solvants sont séchés et purifiés par les méthodes usuelles.

Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil SHIMADZU.QP-5000, équipé d'une colonne non polaire (PDS) **SE-30** de longueur de 25 m et de diamètre de 0.25 mm de l'Institut Algérien du Pétrole / Sonatrach - Boumerdes.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur un FT-IR de type PARAGON 1000 équipé d'un PC Perkin-Elmer de l'Institut Algérien du Pétrole / Sonatrach - Boumerdes.

Pour le dosage des éléments métalliques, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique à double faisceau de marque Perkin Elmer type 1100B du centre de recherche et de développement / Sonatrach Boumerdès.

Pour le dosage du Mercure, l'appareil utilisé est un « Mercury Analyser » de marque Perkin-Elmer, System.50B du centre de recherche et de développement / Sonatrach Boumerdès.

L'identification de la structure du support catalytique est réalisée à l'aide d'un diffractomètre RX de poudre automatique de marque Philips, comprenant essentiellement :

- un générateur haute tension PW 1730 ;
- un goniomètre verticale PW 1050 ;
- une baie de mesure à microprocesseur PW 1710 (l'ensemble est piloté par un micro-ordinateur digital Fr. H 9850) du centre de recherche et de développement / Sonatrach Boumerdès.

La détermination des métaux lourds est réalisée par la méthode spectrométrie d'émission à arc électrique sur appareil de spectrographie d'émission à plaque photographique ISP-30 du centre de recherches géologiques et minières ( ORGM ) de Boumerdès.

La structure des polymères réticulés est déterminé sur un MEB de marque Philips L20 de la série XL20 équipé d'un appareil photographique de Marque PENTAX du centre de recherche et de développement / Sonatrach Boumerdès.

L'identification des ions Chlorures sont déterminées par chromatographie ionique sur un appareil de type DX-100 ion Chromatograph DIONEX, équipé d'une colonne AS9-SC de longueur de 82 cm et de diamètre de 4 mm du centre de recherche et de développement / Sonatrach Boumerdès.

**1. Caractéristiques des matières premières :**

Avant de citer les modes opératoires, nous avons jugé nécessaire de mentionner les caractéristiques des matières premières que nous avons utilisées.

**Tableau N°1 : Caractéristiques des matières premières**

Produits	caractéristiques				
	PM (g/mole)	$d_{4}^{20}$	% de pureté	t° ébullition	t° fusion (°c)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,07	1,83	97	-	-
HCl	36,43	1,18	37	-	-
HClO <sub>4</sub>	100,5	1,53	60	-	-
ZnCl <sub>2</sub>	136,28	-	98	-	-
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	241,43	-	-	-	-
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	225,63	-	95	-	-
NaCl	58,44	-	99,5	-	-
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,93	-	98	-	-
FeCl <sub>3</sub>	270,30	-	-	-	-
SbCl <sub>3</sub>	228,11	-	99	-	-
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	266,45	-	95	-	-
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	170,48	-	99	-	-
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,71	-	97	-	-
CaCl <sub>2</sub>	110,99	-	98	-	-
NaOH	40	-	98	-	-
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	248,18	-	99,5	-	-
Dichloréthane	98,97	1,25 - 1,26	99	82,5	37,87
Dioxane	88,11	-	-	-	-
Méthanol	32,04	0,791	99,8	65	-
Triméthylamine	59	0,7535	-	-	-
n-buthylamine	73,14	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	0,879	-	80,1	-
Chloroforme	119,38	1,478	-	-	-

**1.a Les caractéristiques physiques des copolymères (Styrène – divinylbenzène) réticulés à 4%, 8%, 12%, 16%, et 20% :**

Les copolymères (Styrène – divinylbenzène) cités ci-dessus ont été fournis par le laboratoire de synthèse organique CDM du haut commissariat à la recherche HCR/DRARIA et synthétisés par la méthode de polymérisation radicalaire en suspension suivant le mode opératoire (voir annexe)

**1. a .1 Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) par infrarouge :**

En se référant à la publication [100], on remarque que les principales fonctions et liaisons prévues théoriquement ont été retrouvées dans la structure du copolymère (styrène-divinylbenzène) voir spectre en annexe.

La première partie de notre travail expérimental consiste à l'étude de réaction de chlorométhylation, à savoir l'influence des différents paramètres opératoires.

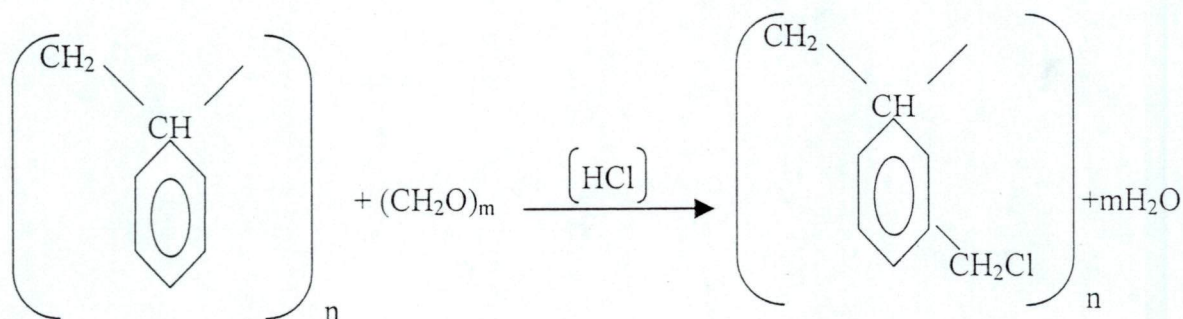
**2. ETUDE DE LA REACTION DE CHLOROMETHYLATION SUIVANT LA METHODE DE BLANC :****2.1. Méthode expérimentale :**

La première partie de notre travail consiste à la synthèse de la matière première qui est le produit chlorométhylé, il s'agit : du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé à différents pourcentages de réticulation (4%, 8%, 12%, 16%, 20%)

**Mode opératoire :**

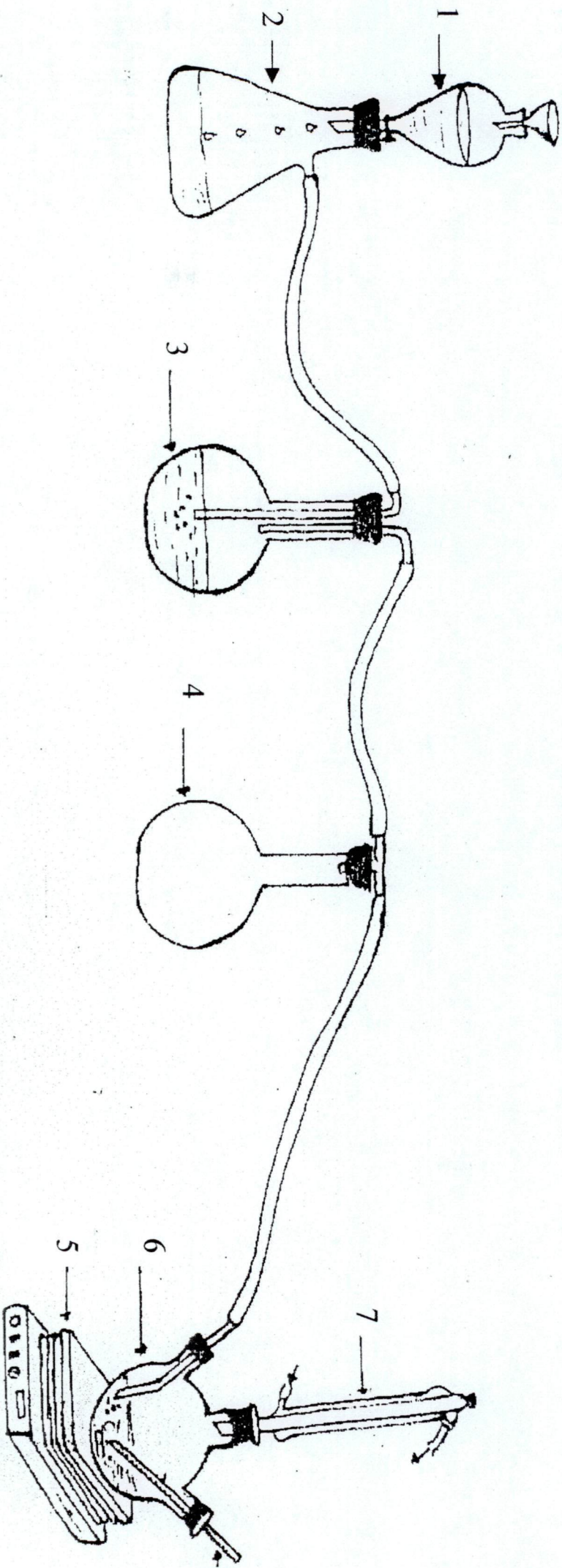
Dans un ballon tétacol de 250ml, on mélange 1,73g du copolymère (styrène-divinylbenzène) à différents pourcentages de réticulation (4%, 8%, 12%, 16%, 20%) avec 8,33ml de 1,2 dichloroéthane. Après 2 heures, on additionne 1,25g de paraformaldéhyde et 1,33g de  $ZnCl_2$ . Après que le mélange réactionnel est porté à (65 - 70°C), on barbote dans le ballon à l'aide d'un tube de conduite de HCl gazeux pendant 10 heures, l'excès de HCl est récupéré par l'autre sortie du réfrigérant dans l'eau. A la fin de la réaction, le produit est récupéré par filtration, lavé par le méthanol puis par de l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction sur le chlore (vérifier l'eau de lavage par une solution de  $AgNO_3$  sur ce qui n'y est plus de précipité) [1], le produit chlorométhylé est séché à 80°C. Le schéma de l'installation est donné sur la figure N°1.

Le schéma de synthèse peut être présenté sous la forme suivante :



Le groupement chlorométhylé « $\text{CH}_2\text{Cl}$ » est déterminé par dosage des chlorures à l'aide d'une solution de  $AgNO_3$  à 0,1N suivant le mode opératoire cité ci-dessous

# SCHEMA DE L'INSTALLATION DE LA REACTION DE CHLOROMETHYLATION



- 1 – Ampoule à décanter contenant  $H_2SO_4$
- 2 – Fiole à vide contenant le  $NH_4Cl$
- 3 – Ballon contenant le  $H_2SO_4$
- 4 – Ballon à vide ( de garde )

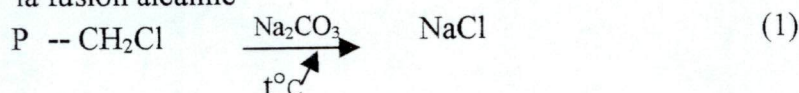
- 5 – Plaque chauffante avec agitation magnétique
- 6 – Ballon tricol ( masse réactionnelle )
- 7 – Réfrigérant
- 8 – Thermomètre

Fig N°I

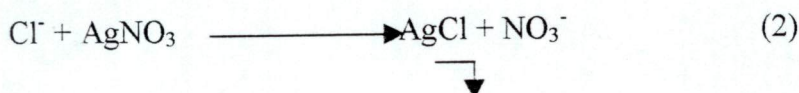
**Mode opératoire**

On met 1g de copolymère chlorométhylé pesé sur la balance analytique dans un creuset en porcelaine et on ajoute une petite quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{KNO}_3$ , ensuite on réalise la fusion alcaline à  $400^\circ\text{C}$ . Après 2 heures, on fait sortir le creuset du four après avoir refroidi, on le traite par de l'eau distillée, on le filtre (le filtrat doit être récupéré dans un matras jaugé de 100 ml). Les ions chlorures libres contenus dans le filtrat sont titrés par une solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,1 N (l'indicateur utilisé est le  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) suivant le schéma réactionnel :

1- la fusion alcaline



2- titrage des chlorures par  $\text{AgNO}_3$

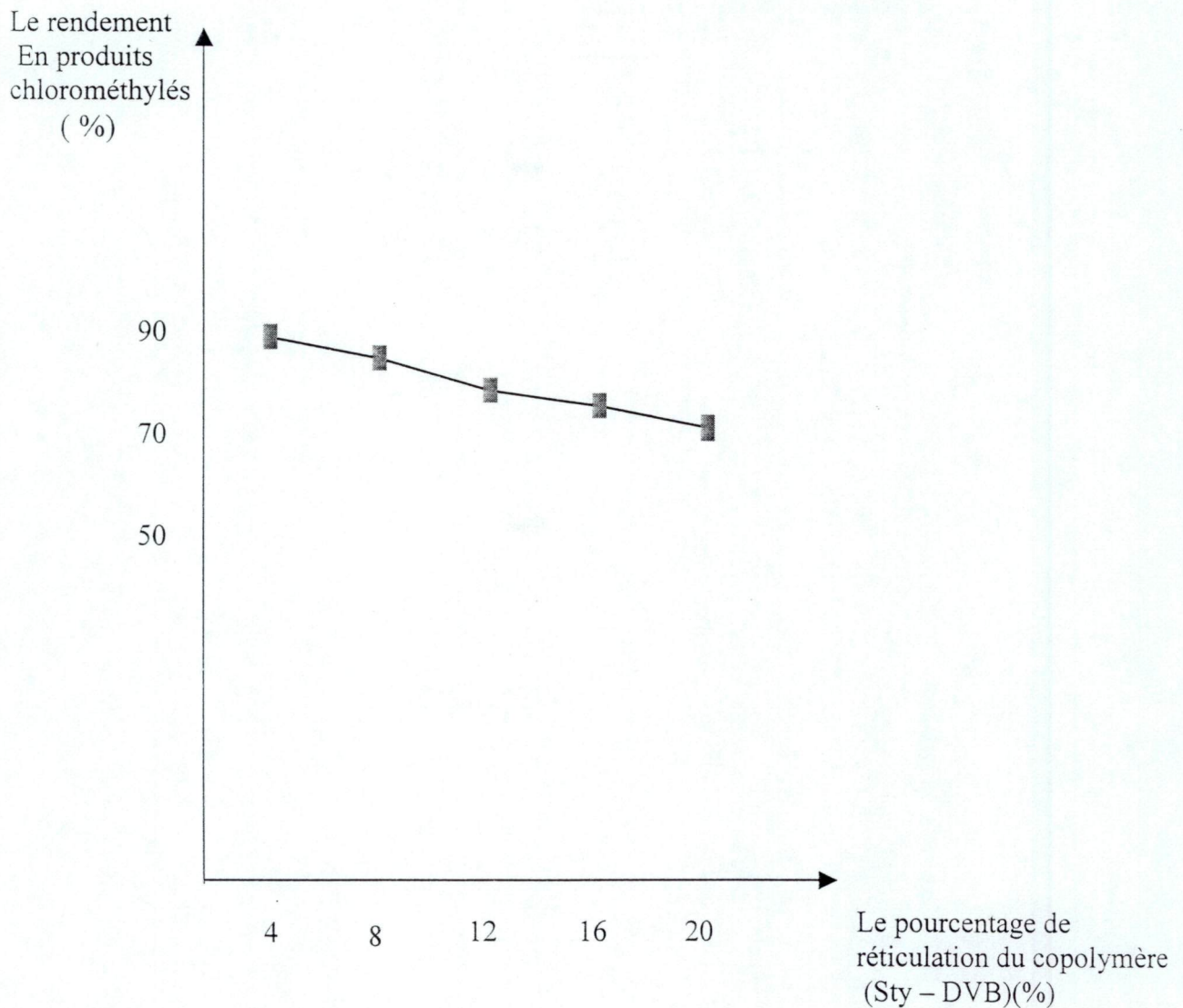
**Remarque**

La fusion alcaline du support polymérique chlorométhylé a été analysé par chromatographie ionique pour identifier les ions chlorures (voir les chromatogrammes en annexes).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau N°2 et le graphe N°1

**Tableau n°2 : Influence du pourcentage de réticulation sur le rendement en produits chlorométhylés.**

Le pourcentage de réticulation du copolymère (styrène DVB) (%)	Le rendement en produit chlorométhylé en (%)
4	89
8	85
12	79
16	76
20	72



Graphe N°1

## 2.2 Interprétation de la courbe obtenue graphe N° 1 :

D'après les résultats des expériences : on a tracé une courbe caractérisant l'influence des pourcentages de réticulation des différents copolymères (styrène-divinylbenzène) sur le rendement en produits chlorométhylés, on a déterminé que pour avoir un rendement optimal en produits chlorométhylés en se référant à la publication [2] il faut choisir le copolymère le moins réticulé (4% de divinylbenzène) qui présente de bonnes propriétés d'échange ionique et catalytique.

Pour un système peu réticulé, le taux de gonflement du copolymère augmente, on aura donc un système mou et cela facilite la fonctionnalisation (introduction des groupements chlorométhylés) mais sa solubilité est forte probable ; par contre quand le degré de réticulation augmente, le taux de gonflement du copolymère diminue, on aura un système trop figé, cela mènera à une difficulté dans la fonctionnalisation mais sa solubilité est impossible ; c'est suivant cette dernière qu'on a choisi le copolymère le plus réticulé (20% de divinylbenzène), il est le plus solide, c'est le type macroporeux qui présente une bonne résistance mécanique et thermique et il peut être utilisé comme support catalytique.

**Remarque :**

Les copolymères les moins réticulés (à plus de 8% de divinylbenzène) sont des résines type gel, les moins élastiques, ont l'inconvénient lorsqu'elles finissent par se casser, d'exploser littéralement en miettes, alors que les copolymères les plus réticulés (à plus de 15% de divinylbenzène) sont souvent les plus solides et sont utilisés de manière générale dans des conditions les plus sévères (par exemple comme des catalyseurs), sont des résines échangeuses d'ions type macroporeuses qui présentent une bonne résistance mécanique et thermique, ces dernières risquent de se casser en deux ou trois morceaux qui peuvent continuer même à fonctionner.

**2.3. Identification du produit chlorométhylé par la spectrophotométrie infrarouge :**

La présence du groupement C-Cl dans le spectre infrarouge est confirmée par le pic située dans la gamme 750-700 (voir spectre en annexe).

**3. FONCTIONNALISATION DES PRODUITS CHLOROMETHYLES [COPOLYMERE (STYRENE-DIVINYLBENZENE) A DIFFERENTS POURCENTAGES DE RETICULATION] :****3.1. Obtention de la fonction ammonium quaternaire :****3.1.a. Mode opératoire :**

Dans une ampoule à décanter de 250ml, on mélange 5g du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé à différents pourcentages de réticulation (4%, 8%, 12%, 16%, 20%) avec 50ml de dioxane. Après gonflement, on additionne 29 ml d'une solution méthanolique de triméthylamine à 20 %. L'ampoule est hermétiquement fermée, l'ensemble est porté à 40°C pendant 5 heures. Le contenu de l'ampoule est filtré, lavé à plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures et ensuite mélangé avec 50 ml de la solution NaOH à 4%. Après 24 heures, le produit est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, le produit obtenu après filtration et séchage est caractérisé par spectrophotométrie infrarouge. Le schéma de l'installation est donné sur la figure N°2.

La présence du groupement ammonium quaternaire  $[N-(CH_3)_3]^+.Cl^-$  dans le spectre infrarouge est confirmé par le pic situé dans la gamme 3220-2995 (voir spectre en annexe).

**Remarque :**

On peut utiliser un autre type d'amine tertiaire

Le schéma de synthèse peut être présenté sous la forme suivante :

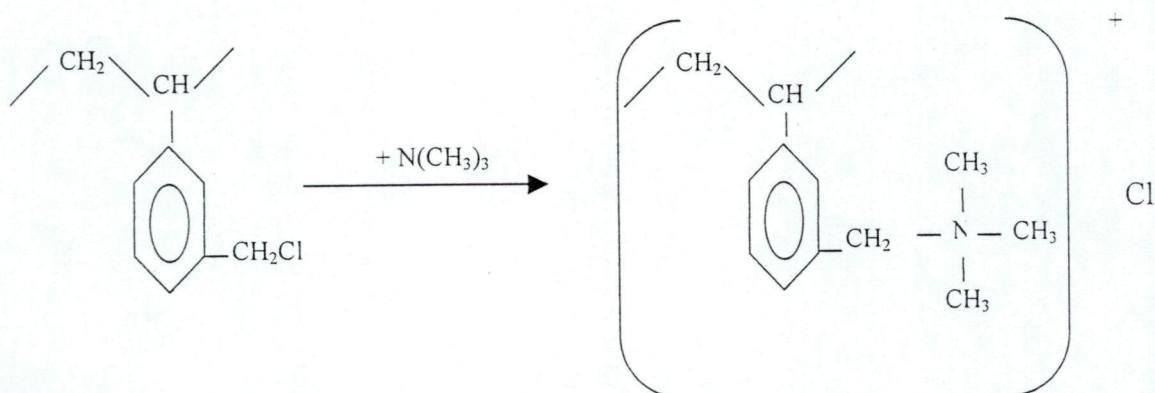


Schéma d'installation de la réaction d'amination

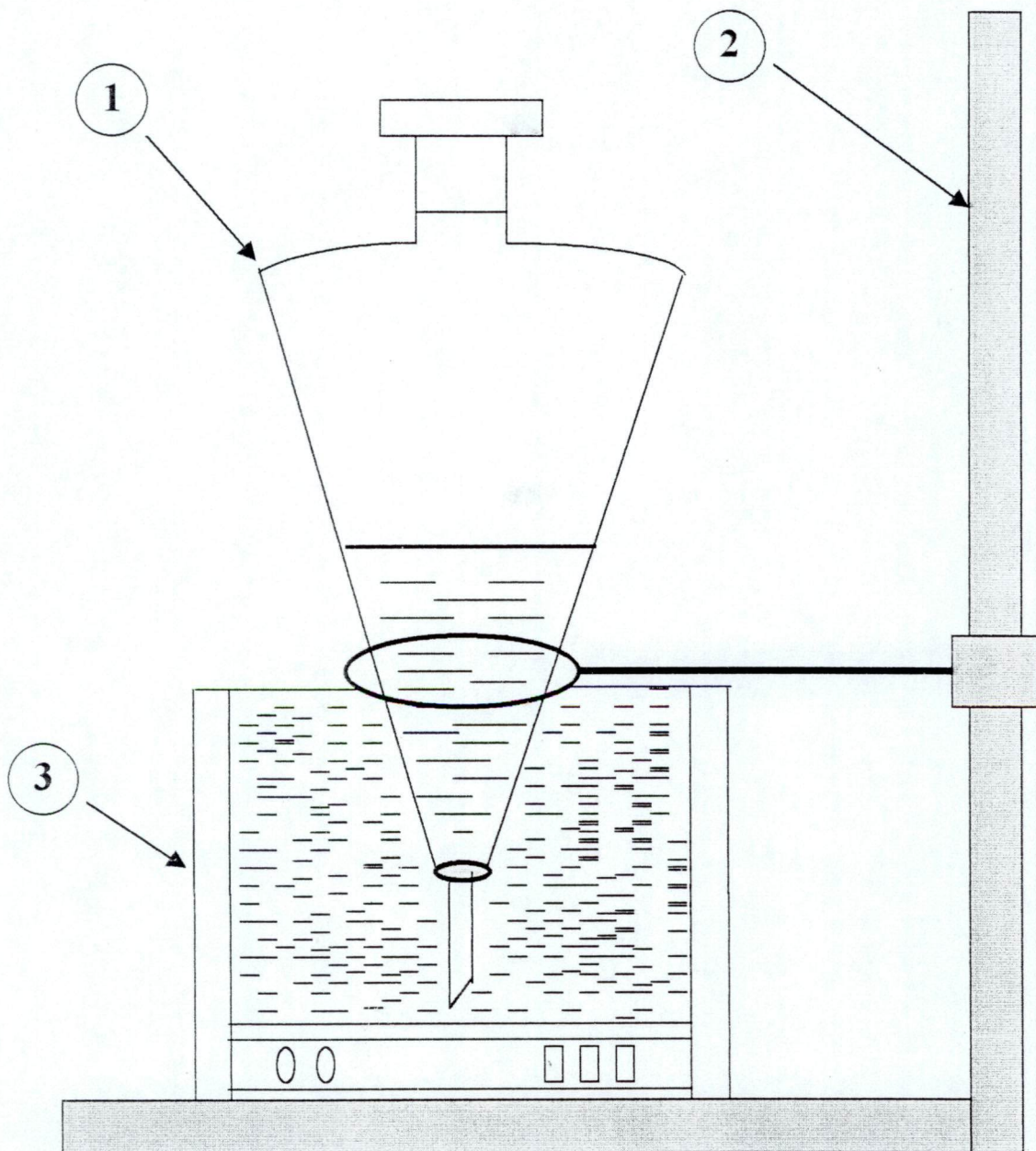


Fig. N°2

- 1- Ampoule à décanter
- 2- Support
- 3- Bain thermostaté

#### 4. ANALYSE ET CARACTERISATION DU REACTIF POLYMERIQUE SYNTHETISE PAR INFRAROUGE

##### 4.1. Identification du réactif polymérique synthétisé par infrarouge

La méthode d'analyse en spectrophotométrie infrarouge dépend de la nature de la matière dont on veut analyser. Dans notre cas les échantillons sont en poudre ; pour cela trois méthodes sont utilisables ; la méthode de la suspension ; la méthode de poudre et la méthode de pastillage dont nous avons utilisé.

La méthode de pastillage consiste à faire mélanger la substance à analyser et qui bien broyée avec le KBr et faire une pastille.

Les réactifs polymériques chlorométhylés et aminés ont été analysés par spectroscopie infrarouge (voir spectre en annexe).

Les résultats d'identification du spectre IR sont représentés dans le tableau N° 3.

**Tableau N°3 : Identification du spectre infrarouge des réactifs polymériques synthétisés.**

Nombre d'ondes (Cm <sup>-1</sup> )		Description
Vibrations observées	Vibration habituelles Selon COLTHUP	
697.64	725 - 680	Vibration de déformation C-H en dehors du plan sur le benzène monosubstitué
697.99	725 - 680	Vibration de déformation C-H en dehors du plan sur le benzène monosubstitué
1635.92	1650 - 1595	Vibration de déformation C=C conjugué
1669.72	1680 - 1650	Liaison éthylénique avec noyau benzénique
1485.03	1580 - 1420	CH <sub>3</sub> vibration de déformation asymétrique.
3136.74 3196.60 3095.90	3220 - 2995	Le groupement ammonium quaternaire est situé dans cet intervalle [N - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> . Cl <sup>-</sup>
1541.17	1600 - 1500	Squelette aromatique
3450	4000 - 3500	Présence des molécules d'eau
710	750 - 700	Le groupement C-Cl est situé dans cet intervalle.

##### 4.2. Interprétation des résultats du tableau N°3

Cette analyse se base sur l'identification des bandes caractéristiques des fragments suivants :

- Noyau benzénique monosubstitué
- Le groupement ammonium quaternaire [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.Cl<sup>-</sup>
- L'atome du chlore
- Squelette aromatique

En général, les bandes d'absorption attribuées au groupement [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.Cl<sup>-</sup> se situent à 3220-2995.

Les bandes sont intenses et présentent une structure fine quand le composé est examiné à l'état solide, comme le composé à identifier se compose d'un noyau benzénique monosubstitué d'autre part l'interprétation du spectre s'est faite la base de l'observation des raies caractéristiques.

La présence de la bande d'absorption 1541,17 atteste la présence du squelette aromatique, le domaine 725-680 correspond aux vibrations de déformation C-H aromatique en dehors du plan, donc les bandes d'absorption 697,64 et 697,99 attestent la présence du benzène monosubstitué.

Il est à remarquer que dans certains domaines, les bandes se confondent pour les principaux groupements. Ainsi, que le domaine 1680 - 1650 et 1650 - 1595 correspondent réellement aux vibrations C-H aromatiques hors du plan, alors qu'en même temps, ils englobent la vibration C=C qui masque les bandes aromatiques. Les résultats du spectre concordent avec les données de la littérature [100] et même avec le spectre du réactif polymérique de référence.

#### **4.3. Détermination de la capacité d'échange des réactifs polymériques synthésés à différents taux de réticulation :**

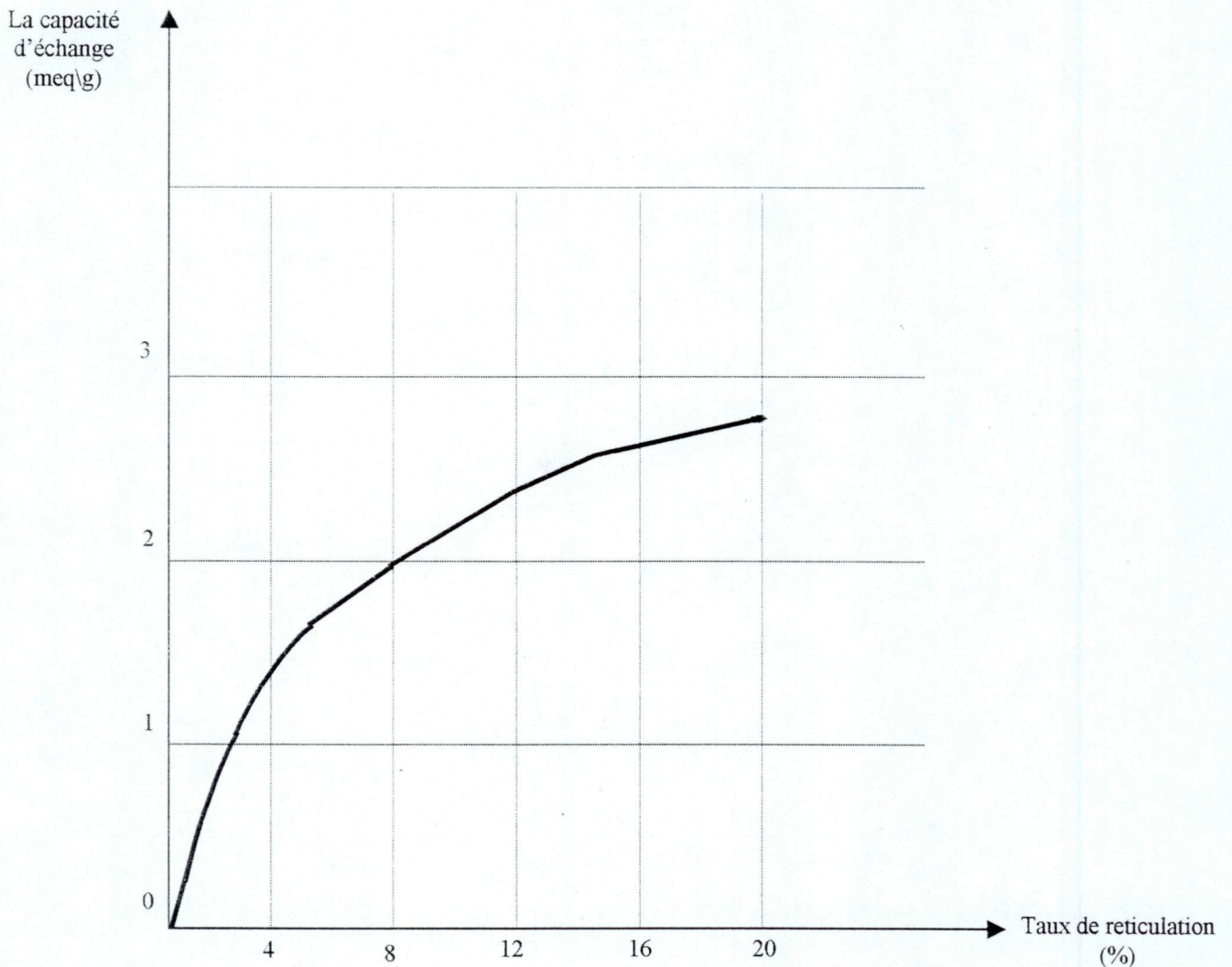
La capacité d'échange représente le nombre de sites actifs disponibles. Dans le cas d'un échangeur polystyrénique réticulé, le maximum de sites actifs correspond à « la greffe » d'un groupe actif par noyau benzénique.

##### **4.3.1. Mode opératoire :**

Dans un Erlen meyer de 250 ml, on mélange 1g de réactif polymérique (à différents taux de réticulation), déjà traité par une solution de NaOH à 0.1 N, avec 30 ml d'une solution de NaCl à 0.1 N. Après une heure d'agitation, le produit est récupéré par filtration et le filtrat est dosé par une solution de AgNO<sub>3</sub> à 0.1N. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau N°3 et le graphe N°2

**Tableau N° 4 : Evolution de la capacité d'échange en fonction du taux de réticulation**

Les réactifs polymériques à différents taux de réticulation, [% ].	Volume de AgNO <sub>3</sub> utilisé [ml]	La capacité d'échange [meq / g].
4	16.00	1.4
8	10.00	2
12	08.00	2.2
16	04.00	2,6
20	02.00	2.8

Evolution de la capacité d'échange en fonction du taux de réticulation

Graphe : N°2

**4.3.2. Interprétation de la courbe obtenue : graphe N°2**

On remarque que lorsque le degré de réticulation augmente la capacité d'échange augmente. Le réactif polymérique qui présente la capacité d'échange la plus élevée (2,8 meq/g) c'est celui qui présente un taux de réticulation de 20 %.

**Remarque**

Plus la mobilité des ions dans la structure est grande, moins la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est nécessaire la réticulation de la résine, les résines échangeuses d'anions fortement basiques sont utilisées là où l'élimination totale de tous les anions et les éluent plus facilement au moment de la régénération. Elles donnent donc une capacité d'échange élevée.

#### 4.4. Test de solubilité des réactifs polymériques synthétisés à base du copolymère (styrène-divinylbenzène) réticulé à 16% et 20%.

La résistance à la décomposition du polymère est améliorée si une certaine proportion de divinylbenzène est mélangée au styrène, le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble, les résines les plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydant, acide et base forte [2], pour ce but on a réalisé le test de solubilité.

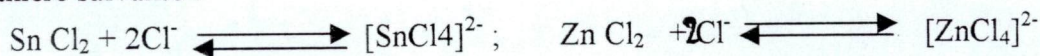
On met dans plusieurs éprouvettes 1g de résine, on y ajoute 3 ml de solvant, après 4 heures d'attente on obtient les résultats présentés dans le tableau N°5.

**Tableau N°5 : Test de solubilité des réactifs polymériques synthétisés à base du copolymère (styrène-divinylbenzène) réticulé à 16% et 20%**

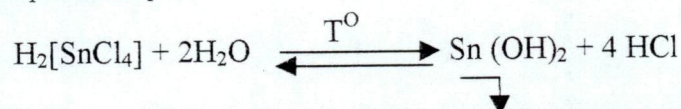
Produits chimiques	Les réactifs polymériques Modifiés à 16% de réticulation.	Les réactif polymériques Modifiés à 20 % de réticulation
L'acide chlorhydrique Concentrée	Insoluble	Insoluble
Acide sulfurique Concentrée	Insoluble	Insoluble
NaOH à 4 M	Insoluble	Insoluble
Dioxane	Léger gonflement	Léger gonflement
Dichloroéthane	Léger gonflement	Léger gonflement
Ether	Insoluble	Insoluble
Acétone	Insoluble	Insoluble
Heptane	Insoluble	Insoluble
Benzène	Insoluble	Insoluble
Ethanol	Insoluble	Insoluble
Eau froide	Insoluble	Insoluble
Eau chaude	Insoluble	Insoluble
Acide acétique	Insoluble	Insoluble

#### 5. LE BUT DE LA MODIFICATION DES SUPPORTS CATALYTIQUES

Les chlorures de métaux (acides de Lewis) utilisés en qualité de catalyseurs pour la réaction de chlorométhylation (méthode de Blanc), ont donnés des rendements élevés pendant une durée de réaction de 10 heures et la température de la réaction de 60 °C -70°C [1], ces acides de Lewis ont toujours été de bons catalyseurs pour les réactions de synthèse. L'inconvénient de ces catalyseurs est qu'ils sont très hydrolysables (ils s'hydrolysent même par l'humidité de l'air), d'autre part ces chlorures de métaux (acides de Lewis) forment des complexes anioniques en présence de HCl concentrée lors de la chlorométhylation, les réactions sont données de la manière suivante :



Ces complexes anioniques formés sont moins stables en présence de petites quantités d'eau qui se forment pendant le processus réactionnel [4]. Ce phénomène diminue l'activité catalytique de ces complexes : par exemple :



Pour résoudre ce problème, une série de complexes d'acides de Lewis avec des supports polymériques différents employés comme des catalyseurs pour les réactions d'haloalkylations sont développés. Ces types de catalyseurs présentent une bonne activité catalytique, une stabilité

excellente et ils peuvent être régénérés plusieurs fois sans perdre leur activité catalytique. Ces complexes anioniques d'acides de Lewis avec supports polymériques permettent d'avoir un gain de temps appréciable.

## **6. CARACTERISATION DU SUPPORT CATALYTIQUE**

La fonctionnalisation du support polymérique a été réalisée par la réaction de chlorométhylation (méthode de blanc) suivi de la réaction d'amination avec la triméthylamine. On obtient donc un réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire. Ce dernier sera caractérisé par différentes méthodes appropriées.

### **6.1. Caractérisation de la texture du support catalytique**

#### **6.1.1. La surface spécifique**

La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode de B.E.T, mais puisque le copolymère obtenu est amorphe et accuse une surface spécifique relativement élevée, une autre méthode normalisée a été utilisée mais elle reste néanmoins acceptable.

##### **6.1.1 a Mode opératoire**

Dans une ampoule hermétiquement fermée on met 1 g de catalyseur ( le diamètre des grains est de 0,25-0,5 mm ) préalablement séché et 2 ml d'un mélange de 40 % de toluène et 60% d'iso-octane après avoir pris l'indice de réfraction du mélange ( $\eta_D^{20}$  initial), l'équilibre d'adsorption s'établit après 3 heures alors, on détermine l'indice de réfraction ( $\eta_D^{20}$  final).

La quantité de toluène adsorbée est déterminée par la formule citée avant (chapitre III).

On a calculé la surface spécifique du support fonctionnalisé est :  $S_{SP} = 284.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ .

**6.1.2. Volume et rayon des pores****6.1.2.a Principe**

Le volume global des pores est déterminé par une méthode basée sur l'adsorption des vapeurs de benzène par rapport à la pression relative proche à l'unité.

Pour écarter l'effet de la condensation du benzène à la surface externe de catalyseur, on ajoute un peu de n-butanol qui possède une faible tension de vapeur.

Le volume global des pores est déterminé par l'équation :

$$\Sigma V = \frac{\Delta Q}{g \rho_{\beta}}$$

$\Delta Q$  : Variation de la masse après adsorption de benzène.

$g$  : Masse d'adsorbant (g).

$\rho_{\beta}$  : Densité de benzène à 20°C ;  $\rho_{\beta} = 0.876 \text{ g/cm}^3$

**6.1.2.b Détermination du rayon des pores**

Pour le rayon des pores, il est calculé d'après la formule suivante :

$$R_{moy} = \frac{2\Sigma V \cdot 10^8}{S \cdot 10^4} = \frac{2 \cdot 10^4 \Sigma V}{S_{sp}}$$

**6.1.2.c Mode opératoire**

On met 0.2 à 0.5g de support catalytique dans un verre de montre préalablement pesé d'une part, d'autre part on met dans le fond d'un dessiccateur du benzène plus le n-butanol et sur son support le verre de montre avec la quantité prise du support catalytique en suite on ferme hermétiquement pour laisser reposer de 8 à 24 heures. Le support catalytique avec le verre de montre est repesé pour calculer  $\Delta Q$ ,  $\Sigma V$  et  $R_{moy}$ .

On a déterminé expérimentalement le volume poreux est  $V_p = 0.4560 \text{ cm}^3/\text{g}$  et le rayon moyen des pores est :  $R_{moy} = 32.06 \text{ \AA}$ .

**6.1.3 Etude de l'acidité de surface**

la réaction de chlorométhylation s'accélère avec l'augmentation de l'acidité, qui nécessite des catalyseurs dont l'activité est directement liée à l'acidité de surface catalytique.

Parmi les techniques classiques de détermination de l'acidité de surface on a utilisé une méthode qui consiste en l'imprégnation dans un solvant organique apolaire de grains de catalyseur avec des bases. L'utilisation comme base d'un excès d'amine de basicité bien déterminée permet de neutraliser une partie ou la totalité de l'acidité de surface. Les résultats obtenus permettront de corréler l'acidité de surface (complexes anioniques d'acides de Lewis fixés) à l'activité catalytique des différents catalyseurs. Pour tester l'activité du support catalytique en milieu acide, on le traite initialement par HCl concentré. Le support polymérique à fonction ammonium quaternaire protonisé présente une certaine acidité qui peut être titrée par une base organique forte (n-buthylamine) prise en excès favorise une réaction entre les sites actifs et la base ajoutée, après établissement de l'équilibre le reste de la base est dosé en retour par une solution de  $\text{HClO}_4$  à 0.1 N.

**6.1.3. a Réactifs et appareillage**

- L'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  à 0.1 N préparé dans le méthanol.
- n-butylamine à 0.1 N préparée dans le benzène
- Benzène anhydre
- Méthanol 98 %
- Microburette
- Erlenmeyer
- Agitateur magnétique

**6.1.3.b Mode Opérateur**

On pèse environ 0,1gr de support catalytique dans un tube à essai et on verse 5ml de buthylamine à 0,1 N préparée dans le benzène. On ferme hermétiquement et on porte le mélange en agitation pendant 15 heures, temps largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base. La solution est transvasée dans un Erlenmeyer, et on ajoute 5 ml de méthanol puis on titre en retour par HCl O<sub>4</sub> à 0.1 N préparé dans le méthanol.

Le point équivalent est déterminé par potentiomètre, l'indice d'acidité est déterminé selon la méthode suivante :

$$I_A = \frac{V_1 \cdot N_1 - V_2 \cdot N_2}{E} \quad (\text{meq} / \text{g})$$

I<sub>A</sub> : indice d'acidité en (meq / g)

V<sub>1</sub> : le volume de la buthylamine (en ml)

N<sub>1</sub> : la normalité initiale de la buthylamine

N<sub>2</sub>, V<sub>2</sub> : Normalité et volume de l'acide perchlorique HClO<sub>4</sub> utilisée lors du titrage.

E : masse du support en (g)

On a déterminé l'indice d'acidité : I<sub>A</sub> = 1.84 meq / g

**6.1.4 La densité volumique**

Cette méthode est basée sur la pesée d'une certaine masse de catalyseur ( grains de 0.5 mm de diamètre ) et de déterminer le volume qui confère cette masse dans une éprouvette graduée.

La densité est déterminée par la formule suivante :

$$d = \frac{m}{v} \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

On a déterminé la densité volumique du support polymérique réticulé à 20 %

$$d = 1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$$

**7. PREPARATION DES CATALYSEURS**

En se basant sur les données de la littérature [103, 101], nous avons utilisé des solutions de sels des métaux lourds tels que ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> et CoCl<sub>2</sub>, on obtient des solutions à complexes anioniques par action d'un excès de solution saturée de NaCl ou de HCl concentrée.

**7.1. ACTIVATION PAR ECHANGE D'IONS**

C'est la propriété d'échange qui a été exploitée dans cette étape, l'échange se fait avec des ions de métaux lourds.

**7.1.a. Mode opératoire**

On prépare initialement des solutions à 0.1M de chaque sel mentionnés ci-dessus ;

On prend six béchers et on mélange dans chacun 4g de support, 20 ml de la solution de chaque sel et 10 ml d'une solution de NaCl concentrée à 4 M ou 10ml de HCl concentrée (les solutions concentrées de NaCl et HCl sont utilisées en qualité d'agents complexants) ; après une heure d'agitation, le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché, on obtient ainsi une série de catalyseurs à complexes anioniques des métaux.

## Chapitre IV : Analyse et traitement des résultats expérimentaux

### 7. 2. Détermination du taux de fixation en ions métalliques à la surface du support :

L'analyse du filtrat est déterminée par la méthode d'absorption atomique.

#### 7.2. a Conditions instrumentales :

Pour le dosage de chaque élément, on doit rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumés dans le tableau N°44 (voir annexe).

#### 7.2. b Etalonnage

La mesure de la concentration d'un élément à doser dans un échantillon se fait, par comparaison directe, avec des teneurs connues d'un même élément ; pour cette raison, on doit d'abord procéder à un étalonnage de ce dernier. Ainsi le spectrophotomètre est préalablement étalonné, à partir de solutions standards qui contiennent des teneurs connues du métal à doser.

Les solutions étalons sont préparées, à partir de solutions mères qui ont une concentration de 1g/l de l'élément à doser; à partir de celles-ci, des dilutions sont effectuées afin d'obtenir des solutions standards contenant de 0 à 5µg/ml de chaque métal à analyser. On obtient la courbe d'étalonnage, on porte sur un graphique des points dont l'abscisse correspond à la valeur de la concentration du métal dans la solution standard, et à l'ordonnée l'indication de l'appareil (extinction). L'ensemble des points définit la courbe d'étalonnage. En mesurant l'extinction d'une solution de concentration inconnue, on peut déterminer sa concentration en utilisant la courbe d'étalonnage.

#### 7.2. c Déroulement de l'analyse :

Après la préparation des solutions de chaque échantillon on procède au dosage des métaux lourds par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ils ont été choisis selon la disponibilité du matériel (lampes à cathodes creuses).

Les résultats d'analyse sont portés sur le tableau suivant :

**Tableau n°6 : Le taux de fixation en ions métalliques à la surface du support catalytique**

Les ions des métaux	La quantité du support catalytique (gr)	La concentration initiale des solutions (mg/l)	La concentration finale après adsorption (mg/l)	Le taux d'adsorption (%)	Le taux fixé des ions des métaux (% massique)
Zn	4g	6537	150	97,7	3,19
Co	//	5893,3	210	96,9	2,84
Sn	//	11860	410	96,5	5,72
Sb	//	12161	500	95,6	5,82
Al	//	2693	110	95,4	1,29
Fe	//	5585	170	96,5	2,70

## 8. CARACTERISATION DE LA TEXTURE DES CATALYSEURS SYNTHETISES

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par des méthodes appropriées déjà citées, les résultats sont portés sur le tableau suivant :

**Tableau n° 7 : caractérisation des catalyseurs activés**

Les catalyseurs synthétisés	L'acidité de surface $I_A$ (meq/g)		Taux de fixation des ions de métaux (% massique)	La surface spécifique ( $m^2/g$ )
	Agent complexant HCl concentré	Agent complexant NaCl à 4 M		
SP $[ZnCl_4]^{2-}$	2,2	2,01	3,19	188
SP $[CoCl_4]^{2-}$	2,01	1,95	2,84	185
SP $[SnCl_4]^{2-}$	2,40	2,1	5,72	176,22
SP $[SbCl_6]^{3-}$	2,66	2,22	5,82	122,4
SP $[AlCl_4]^-$	2,03	1,86	1,29	167,12
SP $[FeCl_4]^-$	2,06	1,91	2,70	177,5

### 9. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA CARACTERISATION DE LA TEXTURES DES CATALYSEURS SYNTHETISES :

On remarque que la fixation des complexes anioniques des métaux à la surface du support catalytique fait augmenter son acidité de surface beaucoup plus lorsque l'agent complexant utilisé est le HCl que le NaCl comparativement à l'indice d'acidité initial du support polymérique fonctionnalisé ( $I_A = 1,84$  meq/g) on pourrait interpréter l'augmentation de l'acidité entre :

L'échantillon polymérique fonctionnalisé (présence de la fonction ammonium quaternaire protonisée  $I_A = 1,84$  meq/g) et celui fonctionnalisé échangé aux complexes anioniques des métaux (agent complexant utilisé est le HCl) par le fait de présence des acides de Lewis complexés avec l'acide chlorhydrique qui fait augmenter de plus son acidité de surface.

L'échantillon fonctionnalisé ( $I_A = 1,84$  meq/g) et celui fonctionnalisé échangé aux complexes anioniques des métaux (agent complexant utilisé NaCl) par le fait de son échange ionique avec les acides de Lewis complexés avec une solution de NaCl concentrée.

Donc on peut conclure que la phase active des catalyseurs engendrent une acidité de surface importante ce qui favorise l'activité des catalyseurs du fait de la forte stabilité des complexes anioniques des métaux ( $[ZnCl_4]^{2-}$ ,  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[SnCl_4]^{2-}$ ,  $[SbCl_6]^{3-}$ ,  $[AlCl_4]^-$ ,  $[FeCl_4]^-$ ) en milieu acide (milieu réactionnel). La diminution de la surface spécifique est observée après la fixation des complexes anioniques des métaux (la surface spécifique initiale du support polymérique fonctionnalisé est de  $284,4 m^2/g$ ) cela se traduit par le blocage des pores après introduction des complexes anioniques des métaux à la surface du support, les résultats trouvés concordent bien avec les hypothèses et les lois de la catalyse

### 10. L'ETUDE DES PROPRIETES DE GONFLEMENT :

C'est la propriété de gonflement qui a été exploitée dans cette étape, les résultats des propriétés de gonflement par différents solvants pour les catalyseurs synthétisés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau n°8 : étude des propriétés de gonflement des catalyseurs synthétisés

Les différents solvants	SP[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SP[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SP[SnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	SP[SbCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	SP[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	SP[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	le taux de gonflement (%)
Dichloroéthane	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	32%
Dioxane	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	Léger gonflement	20%
Méthanol	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	-
Ethanol	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	-
Cyclohexane	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	-
Acétone	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	-
Benzène	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	-
n-hexane	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	-

**Remarque**

Le dichloroéthane est le meilleur agent de gonflement comparativement au dioxane ; pour ce but il a été choisi comme solvant spécifique pour la réaction de chlorométhylation (méthode de blanc).

**11. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES CATALYSEURS****11.1. Analyse par diffraction X****11.1.a Principe**

L'action des rayons X sur la matière, met en jeu un phénomène de diffusion.

La diffusion du rayonnement, c a d sa dispersion dans différentes directions consiste en une partie cohérente avec l'onde incidente ( diffusion de Thomson ) et une partie incohérente d'une longueur d'onde plus grande ( diffusion de Compton ).

Selon la loi de Bragg une série de plan réticulaire ne peut réfléchir un faisceau de rayon X monochromatique que pour certains angles :

$$\theta_n = \arcsin (n\lambda/2d) \quad [98]$$

$n$  : ordre de réflexion ;  $d$  : distance interréticulaire des plans du cristal analyseur

$\lambda$  : longueur d'onde de la raie ,  $\theta_n$  : angle de diffraction.

**11.1.b Conditions opératoires**

- Un générateur fonctionnant sous une tension de 40 KV et une intensité de 33 mA, qui alimente un tube à rayon X, avec une anticathode en cuivre.
- Une fente variable automatique, fente de réception 0,1 mm, fente de diffusion 1°.
- Cristal monochromateur de graphite
- Détecteur à gaz
- Domaine exploré (  $2\theta$  ) = 5 à 65°

**11.1.c Préparation de la poudre**

L'échantillon est broyé au mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre adhérente à la paroi du mortier.

Le montage de la poudre se fait manuellement, par simple pression sur un porte échantillon métallique avec un évidement rectangulaire.

L'échantillon, ensuite fixé sur un support orientable, est bombardé par un faisceau de rayons X.

**11.1.d Principe de la méthode des poudres**

L'intensité  $I$  ( coups /seconde ) du rayonnement diffracté, enregistrée sous forme de pics, est fonction de l'angle de diffraction ( $2\theta$ ).

Ces pics représentent le spectre de poudre qui se compose d'un certain nombre de raies correspondant aux lois de diffraction des rayons X par un cristal ; ces raies sont repérées par leurs sommets et par leurs valeurs angulaires de réflexion  $2\theta$ .

La détermination du diffractogramme se fait à l'aide du fichier J.C.P.D.S ( joint COMMITER ON POWDER DIFFRACTION STANDARD), lequel contient les données sur toutes les espèces connues. Il précise, pour chaque substance répertoriée, la liste des raies de diffraction et leur intensité arbitrairement fixée à 100, l'intensité des autres raies étant calculées par rapport à 100.

En principe, la connaissance des distances réticulaires  $d(hkl)$  et l'intensité des raies de diffraction, devrait permettre l'identification rapide des éléments présents dans l'échantillon. c'est ainsi que dans le cas de notre support polymérique à complexe anionique d'aluminium pris comme échantillon à analyser, l'aluminium est caractérisé par des raies les plus intenses sont 2,3416 Å et 2,0309 Å ainsi que par d'autres raies secondaires qu'on retrouve, pour la plupart dans le tableau N° 9 qui donne les raies correspondantes à l'identification du catalyseur a complexe anionique d'aluminium.

Tableau n°9

## DETECTED PEAKS

2 - JUIN - 99 1039:

Listed D1 file name : IMPORT. D1

Peak N°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	backg (cts)	D spac (ang)	I/Imax (%)	Type A1 A2 Ot	Sign
1	5.1900	0.24	12.	0.	17.0135	100.00	x x	0.87

## DETECTED PEAKS

2 - JUIN - 99 1040:

Listed D1 file name : CHLORO. D1

Peak N°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	backg (cts)	D spac (ang)	I/Imax (%)	Type A1 A2 Ot	Sign
1	6.3925	0.06	90.	11.	13.8155	43.52	x x	0.91
2	8.9875	0.32	112.	34.	9.8315	54.19	x x	0.91
3	19.3075	0.20	207.	384.	4.5935	100.00	x x	1.15
4	57.1425	0.05	18.	110.	1.6107	8.51	x x	0.87
5	62.0125	0.05	21.	106.	1.4953	10.20	x x	0.85

## DETECTED PEAKS

2 - JUIN - 99 1041:

Listed D1 file name : POL.Y.AM. D1

Peak N°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	backg (cts)	D spac (ang)	I/Imax (%)	Type A1 A2 Ot	Sign
1	10.0925	0.03	28.	21.	8.7574	8.39	x x	0.81
2	13.8500	0.12	86.	59.	6.3888	25.83	x x	0.76
3	17.2450	0.05	177.	199.	5.1379	52.82	x x	0.87
4	18.7125	1.76	240.	240.	4.7382	71.74	x x	7.08
5	20.3875	1.44	196.	320.	4.3525	58.53	x x	4.17
6	28.3775	0.08	128.	296.	3.1426	38.13	x x	1.41
7	34.3125	0.06	49.	243.	2.6114	14.63	x x	1.07
8	38.4125	0.16	Al 335	256	2.3416	100.00	x x	6.17
9	41.9725	0.08	31.	282.	2.1508	9.36	x x	0.95
10	44.5800	0.10	Al 100	276	2.0309	29.86	x x	1.32
11	47.2825	0.16	49.	240.	1.9209	14.63	x x	1.15
12	55.9150	0.48	14.	144.	1.6431	4.31	x x	1.26

### 11.1. e Influence de la température sur la structure du catalyseur à complexe anionique d'aluminium :

Les spectres de diffraction de rayon x (voir annexe) ont montré que :

le catalyseur à une structure amorphe, qui ne subit aucun changement même sous l'effet d'un traitement thermique  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mais sa structure poreuse peut se réduire par suite d'un réarrangement spatiale des éléments constitutifs du réseau solide. Ces déplacements qui sont soumis à des énergies d'activation importantes sont favorisée lorsque le solide comporte des ions relativement mobiles, tel que le proton, l'aluminium :  $\text{Al}^{3+}$ , ou d'autres ions divalents.

Ce phénomène complexe dont le mécanisme n'est pas encore élucidé à l'heure actuelle, même dans le cas simple de certains corps pure. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (voir la détermination de la surface spécifique des catalyseurs après fixation des complexes anioniques des métaux)

Il semble cependant que plusieurs facteurs jouent un rôle dans cette réaction ; ce sont essentiellement :

a- la teneur en hydroxydes de constitution

b- la texture du catalyseur, et notamment la nature de la porosité.

De faibles quantités d'ions  $\text{Al}^{3+}$ , provoquent une diminution rapide de la surface spécifique pour une température de traitement déterminée. L'examen par diffraction de rayons d'échantillons séchés montre nettement la présence de faibles quantités des cristaux.

### **11.2. Analyse par spectrométrie d'émission à arc**

La détermination des métaux lourds dans les échantillons des supports polymériques à complexes anioniques des métaux est réalisée par la méthode spectrométrie d'émission à arc.

#### **11.2.a. Principe**

La spectrométrie d'émission c'est une méthode de recherche quantitative ou semi-quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon à partir de son spectre atomique d'émission. Elle consiste à l'étude d'un spectre émis par une matière portée à haute température [96].

L'émission de la radiation électromagnétique des atomes se trouvant dans la source d'excitation, peut être exprimée par la relation.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Où  $E_1$  et  $E_2$  sont les énergies de l'atome avant et après excitation.

$h$  : constante de PLANCK

$\nu$  : la fréquence

$c$  : la célérité de la lumière dans le vide

Toute raie spectrale correspond à une transition électronique spécifique caractérisée par la sa longueur d'onde et son énergie  $h\nu$ . Les raies caractéristiques présentes dans le spectre donnent la possibilité d'identifier les éléments à doser.

L'appareil utilisé est un spectrographe d'émission à plaque photographique, équipé d'une source d'excitation à arc électrique, dans laquelle l'échantillon introduit est brûlé directement sous forme de poudre, entre deux électrodes en graphite.

#### **11.2. b. Dépouillement des spectrogrammes**

L'identification des éléments et leur évaluation se font au moyen d'un spectroprojecteur, qui donne sur écran horizontal une image agrandie des spectres. La substance est vaporisée dans un arc, étincelle ou une flamme ; la lumière émise est en suite, dispersée par un prisme ; les raies obtenues sont photographiées sur une plaque. Après développement, le spectre obtenu peut être utilisé pour l'identification des corps à doser.

L'intensité du noircissement des raies spectrales correspond à la concentration de l'élément analysé. Elle est déterminée par une superposition du spectre étalon avec celui obtenu à partir d'un échantillon inconnu. Cette technique d'analyse donne des valeurs semi-quantitatives.

### 11.2. c Domaine spectrale pour certains éléments en traces

**Tableau N°9 : Certains métaux lourds en traces :**

Elément	Zn	Co	Ni	Cu
$\lambda(A^\circ)$	2770	3449	3050	2824

$\lambda$  est la longueur d'onde, donnée en  $A^\circ$

### 11.2. d. Résultats expérimentaux

L'analyse spectrale de nos échantillons, indique la présence de nombreux éléments chimiques (métaux lourds) qui sont fixés à la surface des supports catalytiques ; sont présentés dans le tableau N°10 suivant:

**Tableau N° 10 Analyse spectrale des catalyseurs à complexe anionique des métaux**

Eléments	[%]
Co	$1.10^{-2}$
Zn	$> 10.10^{-1}$
Sn	$> 1.10^{-1}$
Al	$1.10^{-1}$
Sb	$< 80.10^{-2}$
Fe	$> 6.10^{-1}$

## 12. Analyse au microscope électronique à balayage

### 12.1. Mode opératoire

#### 12.1. a. Minéralisation de l'échantillon

Les grains de catalyseur sont repartis sur un support préalablement imprégné par une solution d'amalgame d'argent.

L'échantillon est ensuite introduit dans une chambre sous atmosphère d'hélium à la température 20-25°C pendant 10 mn. L'opération consiste à nettoyer et à préparer la surface du catalyseur pour le microscope électronique.

#### 12.1. b. Analyse par le microscope

L'échantillon minéralisé est introduit dans le M.E.B (chambre sous vide).

L'observation ou la visualisation du balayage de la surface sur l'écran, nous permet selon l'importance et les particularités de cette dernière de prendre la prise de vue (photos). Les images prises sur les surfaces de catalyseurs fonctionnalisés échangés au cobalt, fonctionnalisés non échangés et le support polymérique vierge montrent :

#### a. Pour le support polymérique fonctionnalisé : [ les photos de la figure (2) et (6) ]

Les photos des figures (2) et (6) montrent la présence d'un réseau réticulé macroporeux ce qui confirme les résultats de la caractérisation (rayon moyen des pores = 32,06  $A^\circ$ , le volume poreux = 0.4560  $Cm^3/g$ ). Ces observations ont été confirmées sur toutes les particules sphériques du catalyseur. Ce qui fait que le catalyseur possède un réseau réticulé homogène. Ces résultats concordent avec les données de la littérature [2,46].

**b. Pour le support catalytique fonctionnalisé échangé au cobalt: [les photos de la figure (1) ]**

La Photo de la Figure (1) montre la présence d'une petite bille sphérique, du support échangé au cobalt, coupée en deux. La bille est entourée par une couche d'une certaine épaisseur, ce qui confirme la fonctionnalisation du copolymère d'une part et la présence des complexes anioniques de cobalt dopés à la surface de la bille d'autre part.

**c. Pour le support catalytique chlorométhylé : [Photo de la Fig. (5)]**

Même à leur état de gonflement les petites billes gardent toujours la forme sphérique compacte. Leur grand pourcentage de réticulation lui confère cette forme de nature rigide et opaque.

**d. Pour le support catalytique vierge : [ les photos de la Fig. (3) et (4) ]**

L'agglomération des macros et microstructures est beaucoup plus importante, ceci ne confirme pas les résultats obtenus lors de la caractérisation pour confirmer les résultats obtenus et trouver une corrélation entre la structure et les caractéristiques, ce travail sera l'objet d'une autre étude.

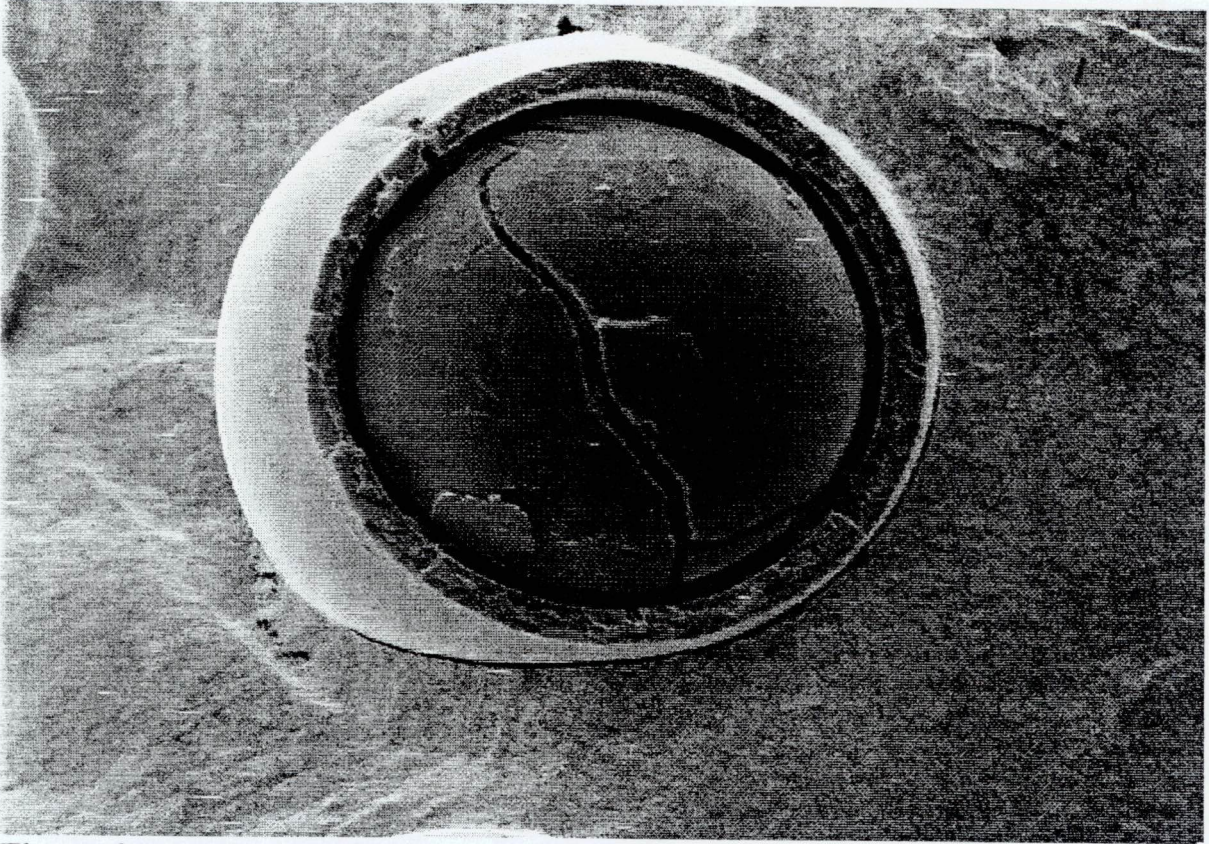


Figure 01: Le Support Polymérique Fonctionnalisé Echang  au Cobalt  
Agrandissement : 73 fois

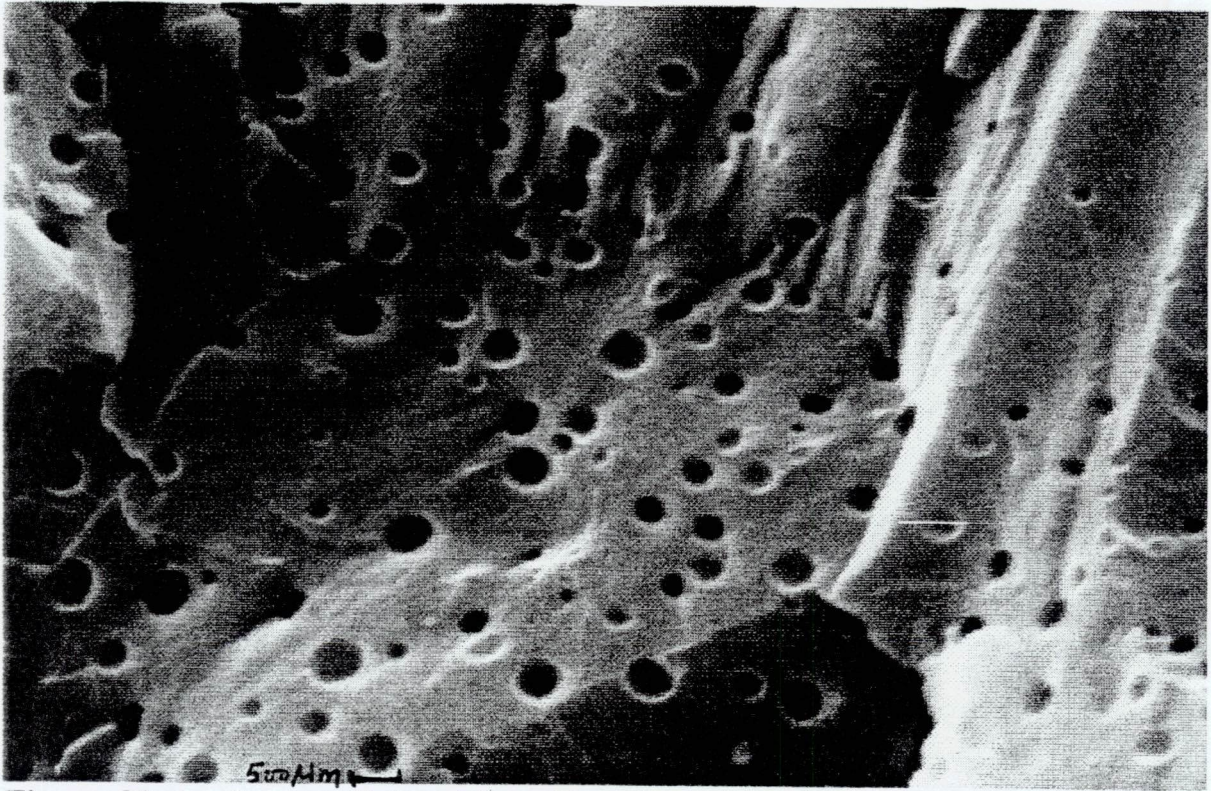


Figure 02: Le Support Polym ric F onctionnalis  Non-Echang  (Structure  
Interne  
Agrandissement : 7182 fois

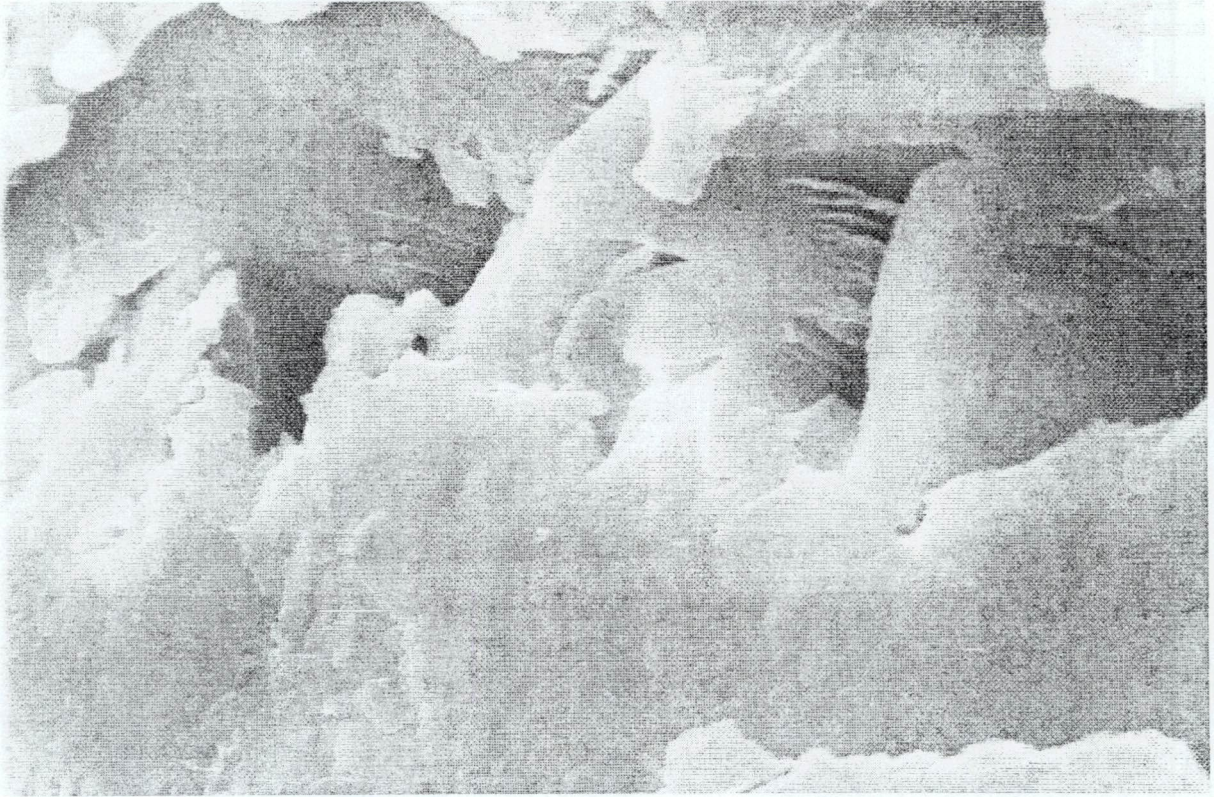


Figure 03: Le Support Polymérique St-DVB Vierge ( Structure Interne )  
Agrandissement : 1742 fois

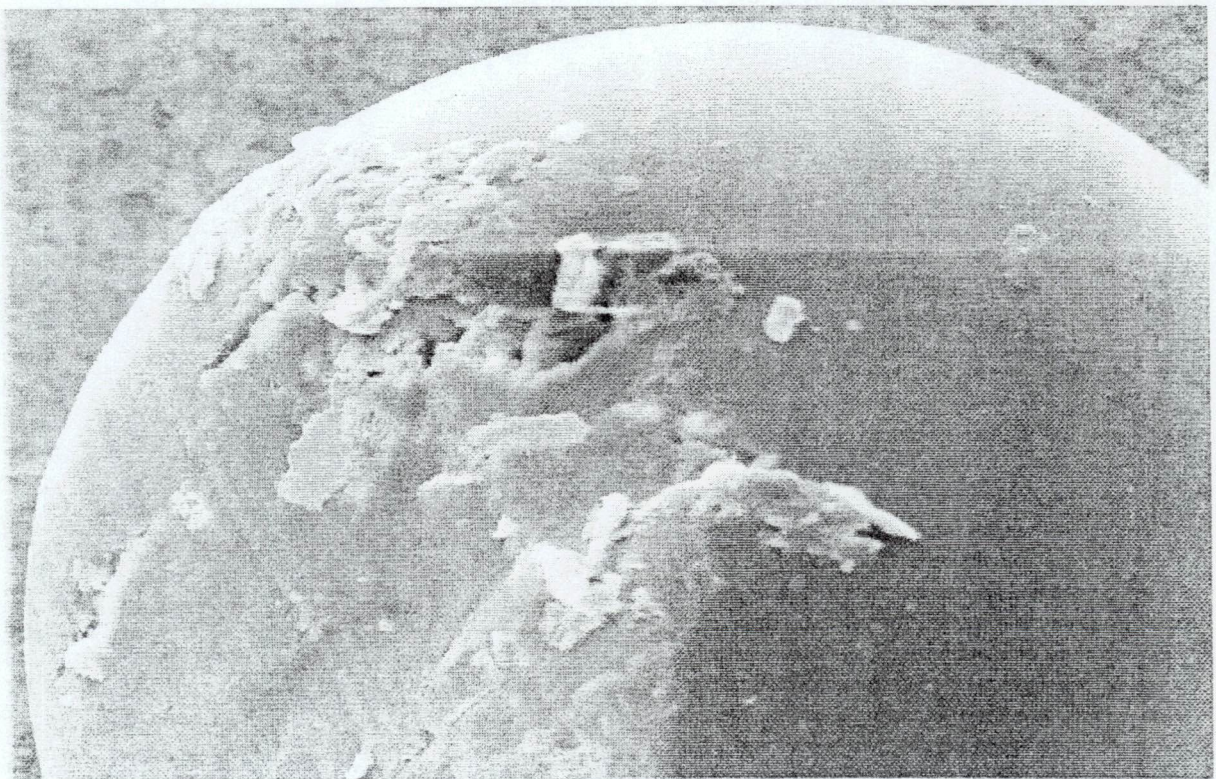


Figure 04: Le Support Polymérique St-DVB Vierge ( Vue de Surface )  
Agrandissement : 298 fois

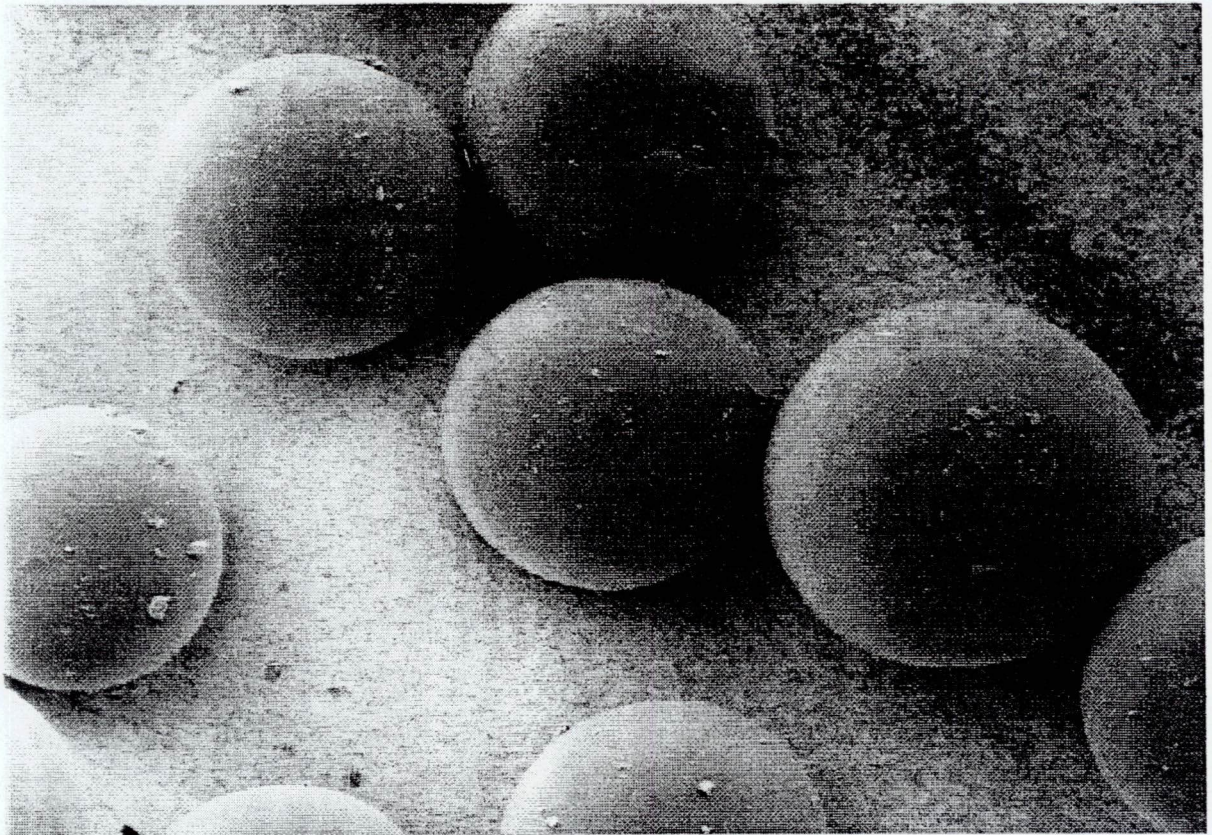


Figure 05: Le Support Polymérique Chlorométhylé (Vue d'ensemble )  
Agrandissement : 287 fois

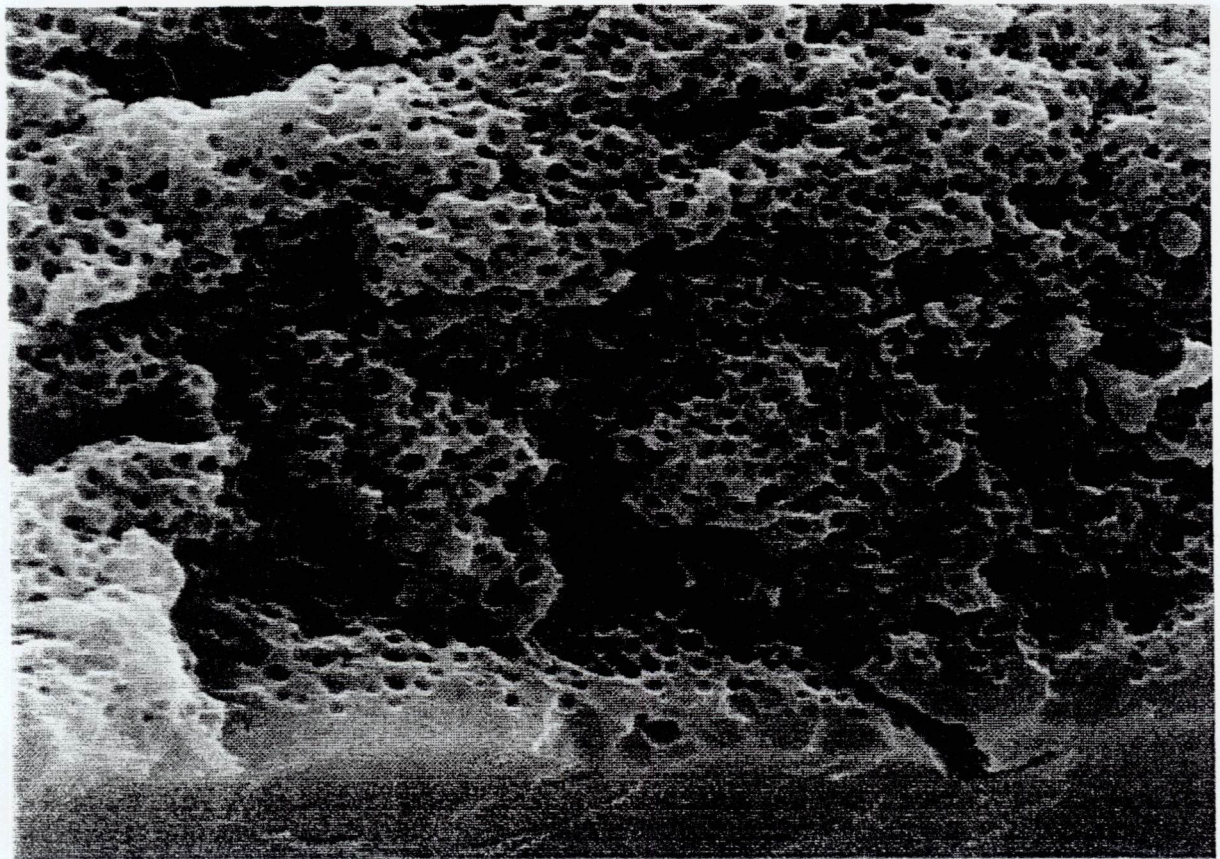


Figure 06: Le Support Polymérique Fonctionnalisé Non-Echangé  
( Structure Interne )  
Agrandissement : 7000 fois

### 13. TESTS CATALYTIQUES

Les catalyseurs préparés à différents complexes anioniques des métaux ont été testés dans la réaction de chlorométhylation du copolymère (styrène-divinylbenzène ) suivant la méthode de Blanc[1]. Les échantillons sont séchés pendant trois heures à une température 80°C avant leur application . Le schéma d'installation de chlorométhylation est indiqué sur la figure N°1.

#### 13.1. Influence des différents paramètres opératoires et la nature des catalyseurs sur le rendement en produits chlorométhylés.

##### 13.1.1 Cas des catalyseurs à complexes anioniques des métaux : agent complexant utilisé : HCl concentré

###### a . Détermination de l'influence du temps de réaction sur le rendement :

Pour optimiser le temps de la réaction nous avons réaliser la même méthode de chlorométhylation en utilisant une quantité déterminée de catalyseur en variant le temps de réaction (30 min à 180 min ).

###### Mode opératoire

Dans un ballon tétracol de 250 ml, on mélange 1.73 g du copolymère (styrène-DVB ) avec 8.33 ml de 1.2 dichloroéthane. Après deux heures de gonflement, on additionne 1,25 g de paraformaldéhyde et des quantités bien déterminées de catalyseurs préparés. Après que le mélange réactionnel est porté à (50-60°C), on barbote dans le ballon à l'aide d'un tube de conduite de HCl gazeux pendant une durée bien déterminée, l'excès de HCl est récupéré par l'autre sortie du réfrigérant dans l'eau. A la fin de la réaction, le produit est récupéré par filtration, lavé par le méthanol puis par de l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction sur le chlore (on vérifie l'eau de lavage par une solution de  $\text{AgNO}_3$  sur ce qui n'y est plus de précipité). Le produit chlorométhylé ainsi obtenu est séché à 80°C .

La réalisation des expériences avec l'influence du temps de réaction sur le rendement en produit chlorométhylé s'est déroulée dans les conditions suivantes :

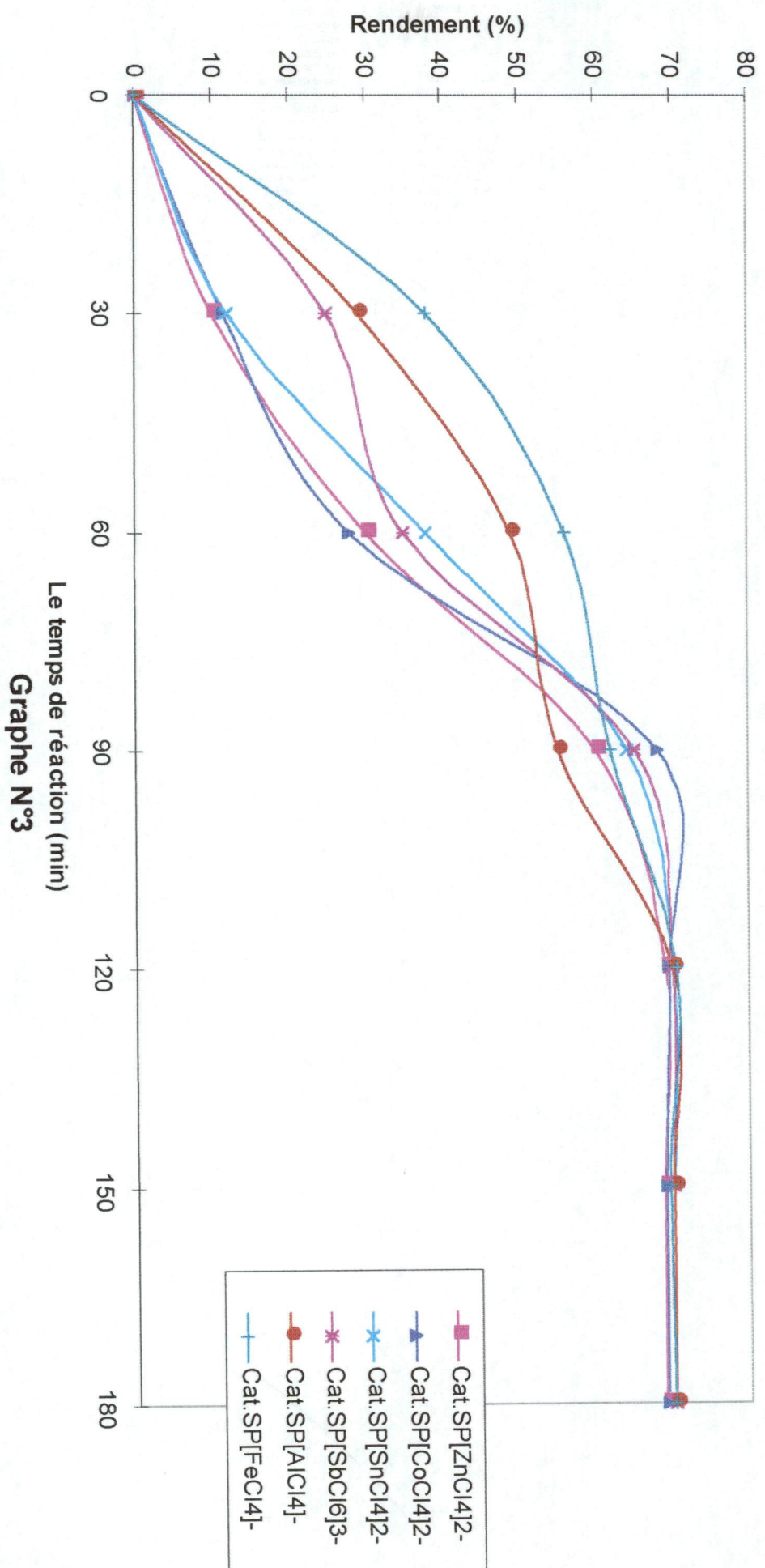
- Quantité de catalyseur : 4g
- Température de la réaction : 50°C
- Quantité de copolymère (styrène-divinylbenzène ) = 1,73g
- Quantité de paraformaldéhyde : 1,25g

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau n°12

**Tableau n°12 : Influence du temps de réaction sur le rendement**

Les catalyseurs	Temps (mn)	Le rendement en produit chlorométhylé (%)	Indice d'acidité (meq / g)
			Agent complexant : HCl
SP [ Zn Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 3,19 %	30	10	2,2
	60	30	
	90	60	
	120	69	
	150	68,75	
	180	68,7	
SP [ Co Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 2,84 %	30	11,5	2,01
	60	28	
	90	68	
	120	69,5	
	150	69,02	
	180	69	
SP [ Sn Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 5,72 %	30	12	2,40
	60	38	
	90	64	
	120	70	
	150	70	
	180	70	
SP [ Sb Cl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> à 5,82 %	30	25	2,66
	60	35	
	90	65	
	120	70	
	150	70	
	180	70	
SP [ Al Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> à 1,29 %	30	29	2,03
	60	49	
	90	55	
	120	70	
	150	70	
	180	70	
SP [ Fe Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> à 2,70 %	30	38	2,06
	60	56	
	90	62	
	120	70,5	
	150	69,5	
	180	70	

**Influence du temps de la réaction sur le rendement en produit chlorométhylé  
(Agent complexant : HCl concentrée)**



**Graphe N°3**

**Conclusion :**

Les résultats expérimentaux montrent que pour obtenir un rendement optimal, le temps de la réaction atteint deux heures pour une quantité de catalyseur de 04 g et une température de 50°C

**b . Détermination de l'influence de la nature et la quantité du catalyseur sur le rendement de la réaction :**

On réalise la réaction de synthèse en utilisant différentes quantités de catalyseurs (1g à 6g) de différents complexes anioniques de métaux.

La réalisation des expériences avec l'influence de la nature du catalyseur sur le rendement la réaction de chlorométhylation s'est déroulée dans les conditions suivantes :

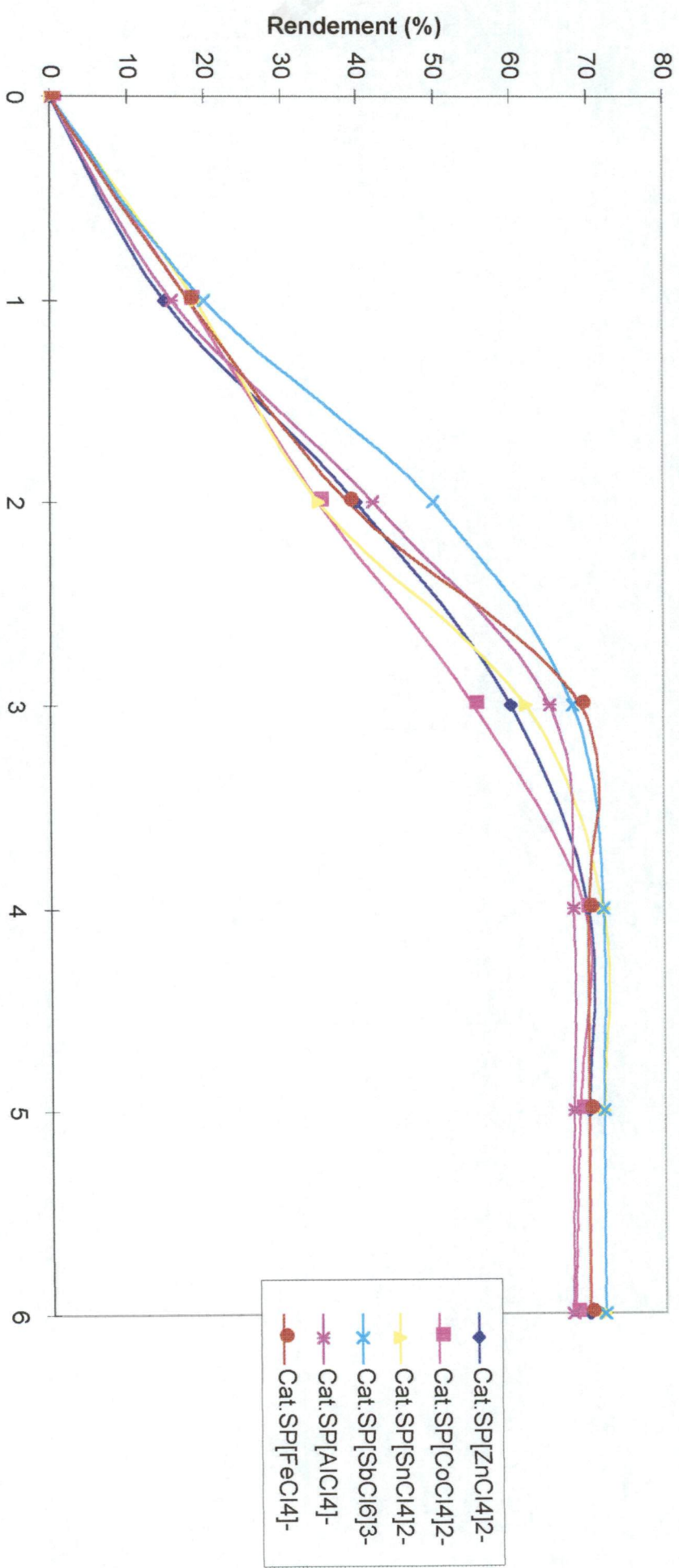
- Temps de la réaction : 120 min
- Température de la réaction : 50°C
- Quantité du copolymère (styrène-DVB) = 1,73g
- Quantité du paraformaldéhyde : 1,25g

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau N° 13

**ableau n° 13 : Influence de la nature et la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction**

Les catalyseurs	Quantité du catalyseur (gr)	Le rendement en produit chlorométhylé (%)	Indice d'acidité (meq/g)
			Agent complexant HCl
SP $[Zn Cl_4]^{2-}$ à 3,19 %	1	15	2.2
	2	40	
	3	60	
	4	70	
	5	70	
	6	70	
SP $[CoCl_4]^{2-}$ à 2,84 %	1	18	2.01
	2	35	
	3	55	
	4	69,5	
	5	68,7	
	6	68	
SP $[Sn Cl_4]^{2-}$ à 5,72 %	1	19	2.40
	2	35	
	3	62	
	4	72	
	5	72	
	6	72	
SP $[Sb Cl_6]^{3-}$ à 5,82 %	1	20	2.66
	2	50	
	3	68	
	4	72	
	5	72	
	6	72	

**Influence de la nature et la quantité du catalyseur sur le rendement en produit chlorométhylé (Agent complexant : HCl concentrée)**



**La quantité du catalyseur (g)  
Graphe N° 4**

SP [Al Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> A 1,29 %	1	16	2,03
	2	42	
	3	65	
	4	68	
	5	68	
	6	67,75	
SP [Fe Cl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> à 2,70 %	1	18	2,06
	2	39	
	3	69	
	4	70	
	5	70	
	6	70	

### Conclusion

D'après les résultats des courbes expérimentaux, on a déterminé que pour avoir un rendement maximal (72%), il faut utiliser 4g de catalyseur ; c'est les catalyseurs polymériques à complexes anioniques d'antimoine SP [Sb Cl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> et d'étain SP [Sn Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> qui présentent les plus grandes valeurs d'indice d'acidité ce qui favorisent l'activité du catalyseur et par conséquent un rendement maximal.

### c. Détermination de l'influence de la température de la réaction sur le rendement de la réaction

On a réalisé la réaction de chlorométhylation à différentes températures :

L'étude de l'influence de la température s'est effectuée selon les paramètres suivants :

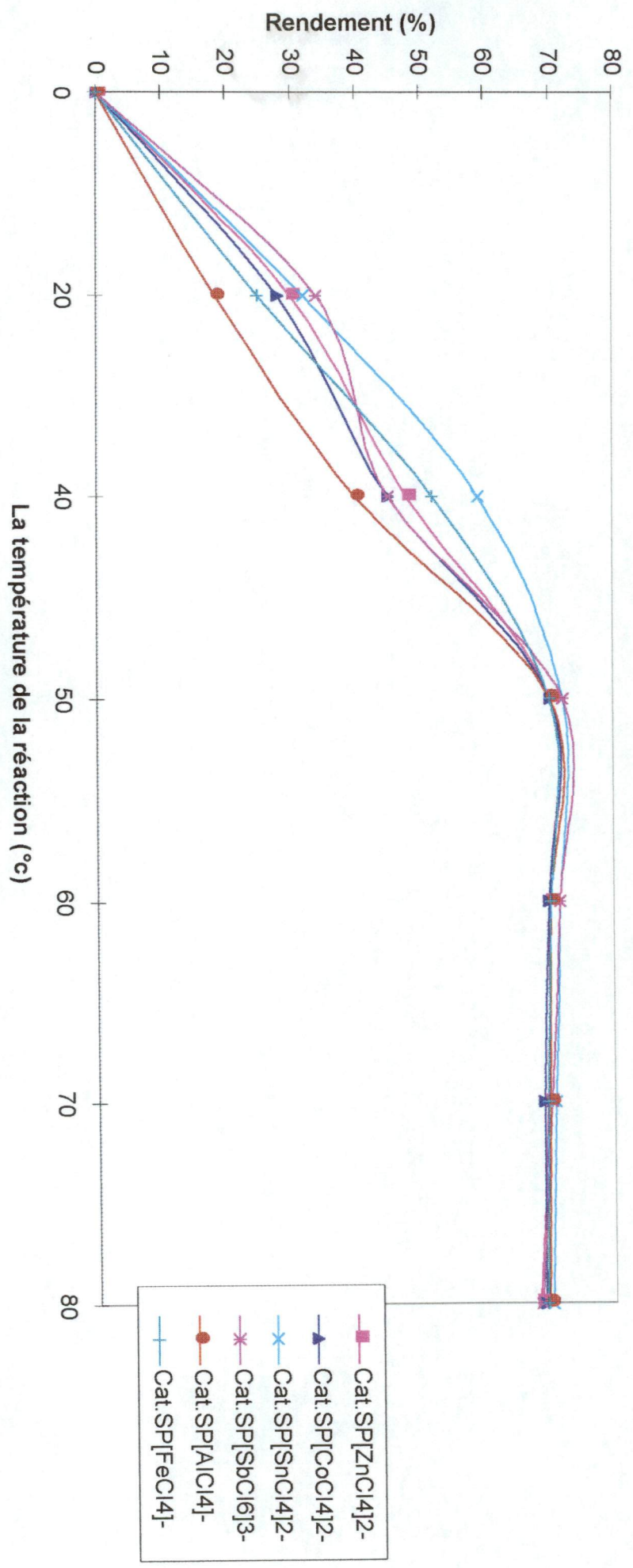
- Le temps de réaction : 120 min
- La quantité du catalyseur : 4g
- La quantité du copolymère (styrène-DVB) : 1.73g.
- La quantité du paraformaldéhyde : 1.25g

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N° 14

Tableau N°14 : Influence de la température de la réaction sur le rendement de la réaction

Les catalyseurs	La température (°c)	Le rendement en produit chlorométhylé (%)	Indice d'acidité (meq / g)
			Agent complexant HCl
SP [ Zn Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 3,19 %	20	30	2,2
	40	48	
	50	70	
	60	69,8	
	70	69,5	
	80	68	
SP [ Co Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 2,84 %	20	28	2,01
	40	45	
	50	70	
	60	69,7	
	70	69	
	80	68,8	
SP [ Sn Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 5,72 %	20	32	2,40
	40	59	
	50	72	
	60	71,5	
	70	70,5	
	80	70	
SP [ Sb Cl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> A 5,82 %	20	34	2,66
	40	45	
	50	72	
	60	71,5	
	70	70	
	80	68,5	
SP [ Al Cl <sub>4</sub> ] A 1,29 %	20	18,5	2,03
	40	40	
	50	70	
	60	70	
	70	69,75	
	80	69,5	
SP [ Fe Cl <sub>4</sub> ] A 2,70 %	20	25	2,06
	40	52	
	50	70	
	60	70	
	70	69,5	
	80	69,2	

**Influence de la température sur le rendement en produit chlorométhyle  
(Agent complexant : HCl concentrée)**



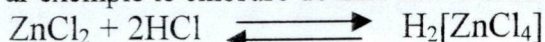
La température de la réaction (°c)  
Graph N° 5

**Conclusion**

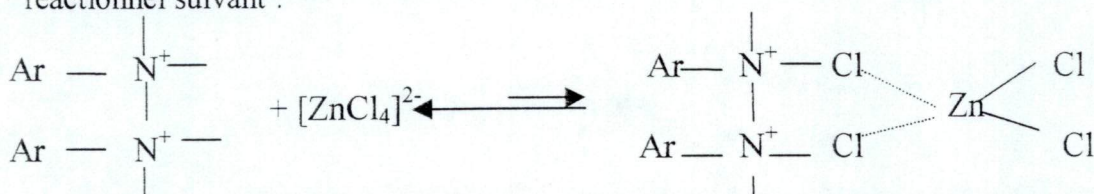
Les résultats obtenus montrent que 50°C est la température optimale de la réaction, et plus précisément pour les catalyseurs à complexes anioniques d'antimoine et d'étain qui présentent les plus grandes valeurs d'indices d'acidité ce qui explique que c'est les catalyseurs les plus performants, l'augmentation de la température au delà de 50°C-60°C diminue progressivement le rendement cela est lié à la désactivation progressive du catalyseur.

Cela s'explique d'une part par :

- Lors de l'augmentation de la température passe une diminution de la solubilité du gaz HCl qui provoque la décomposition des complexes anioniques en milieu réactionnel.
- Par exemple le chlorure de zinc fixé à la surface du support polymérique.

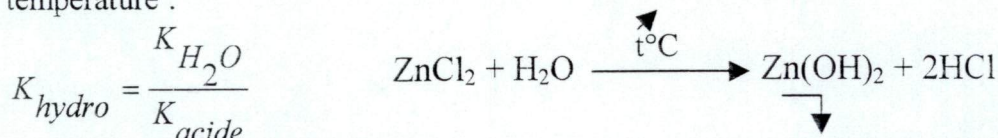


La diminution de la concentration du complexe anionique du zinc déséquilibre le schéma réactionnel suivant :



A la suite de laquelle le support perd son complexe anionique de zinc en formant progressivement le chlorure de zinc qui s'hydrolyse par la suite en donnant l'hydroxyde de zinc Zn(OH)<sub>2</sub>

Et d'autre part l'hydrolyse du sel ZnCl<sub>2</sub> augmente lors de l'augmentation de la température :



Le degré d'hydrolyse du sel dépend aussi de la concentration du sel c'est à dire le sel ayant une concentration diluée s'hydrolyse facilement donc le degré d'hydrolyse augmente.

Dans notre cas la concentration du sel d'acide de Lewis prise est très diluée comparativement à la méthode de BLANC classique où on utilise une grande quantité de sel d'acide de LEWIS .

**13.2. Influence des paramètres opératoires et la nature des catalyseurs sur le rendement en produit chlorométhylé :**

**13.2.1. Cas des catalyseurs à complexes anioniques de métaux agent complexant utilisé : une solution de Na Cl à 4M**

**a. influence de la température sur le rendement :**

l'étude de l'influence des paramètres opératoires et la nature des catalyseurs sur la réaction de chlorométhylation du copolymère (styrène-divinylbenzène ) a eu lieu dans les conditions suivantes :

- La quantité du catalyseur : 4g
- Quantité du copolymère (styrène-DVB) : 1.73g
- Quantité du paraformaldéhyde : 1.25g
- Le temps de réaction : 120 min

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau N°15

**Tableau N°15 : Influence de la température sur le rendement en produit chlorométhylé :**

Les catalyseurs	La Température (°C )	Le rendement en produit chlorométhylé (%)	Indice d'acidité (meq/g)
			L'agent complexant solution Na Cl à 4 M
SP [ Sn Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 5,72 %	20	29	2,1
	40	45	
	50	72	
	60	72	
	70	71	
	80	70	
SP [ Sb Cl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> à 5,82 %	20	30	2,22
	40	49	
	50	72	
	60	72	
	70	71	
	80	70	

**Conclusion**

D'après les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus, on a déterminé que 50 °c est la température optimale de la réaction .L'augmentation de la température diminue progressivement le rendement cela est lié à la désactivation progressive des catalyseurs même pour ceux qui sont les plus performants (SP [Sn Cl<sub>4</sub> ]<sup>2-</sup>, SP [Sb Cl<sub>6</sub> ]<sup>3-</sup>, SP [Zn Cl<sub>4</sub> ]<sup>2-</sup>).

**b. Influence du temps de la réaction sur le rendement**

L'influence du temps de la réaction sur le rendement est réalisé selon les paramètres suivants :

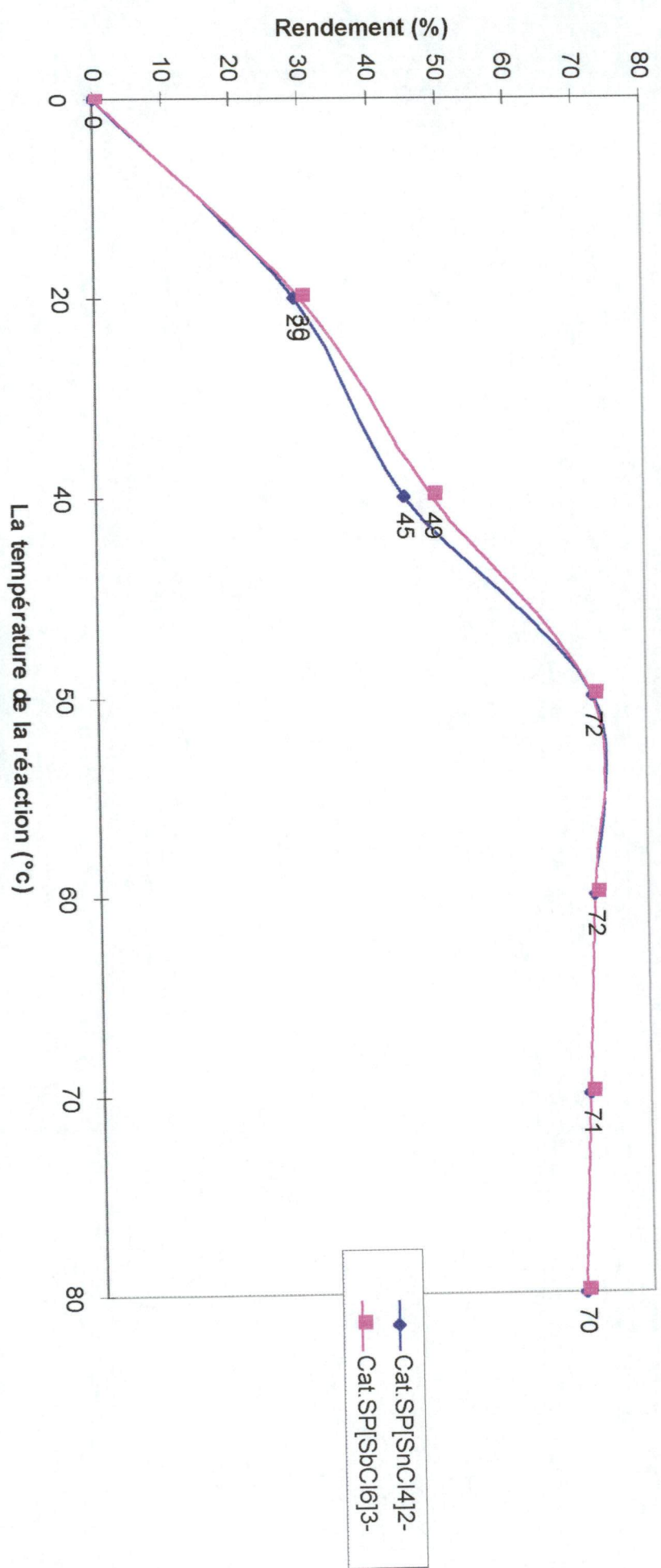
- La quantité du catalyseur : 4g
- Quantité du copolymère (styrène-DVB) : 1.73g
- La température de la réaction : 50 °C
- Quantité du paraformaldéhyde : 1.25g

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau N° 16

**Tableau N°16 : influence du temps de la réaction sur le rendement**

Les catalyseurs	Le temps de La réaction ( min )	Le rendement en produit chlorométhylé (%)	Indice d'acidité ( meq/g )
			L'agent complexant Solution NaCl à 4 M
SP [ Sn Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> A 5,72 %	30	20	2,1
	60	30	
	80	55	
	120	72	
	150	72	
	180	72	

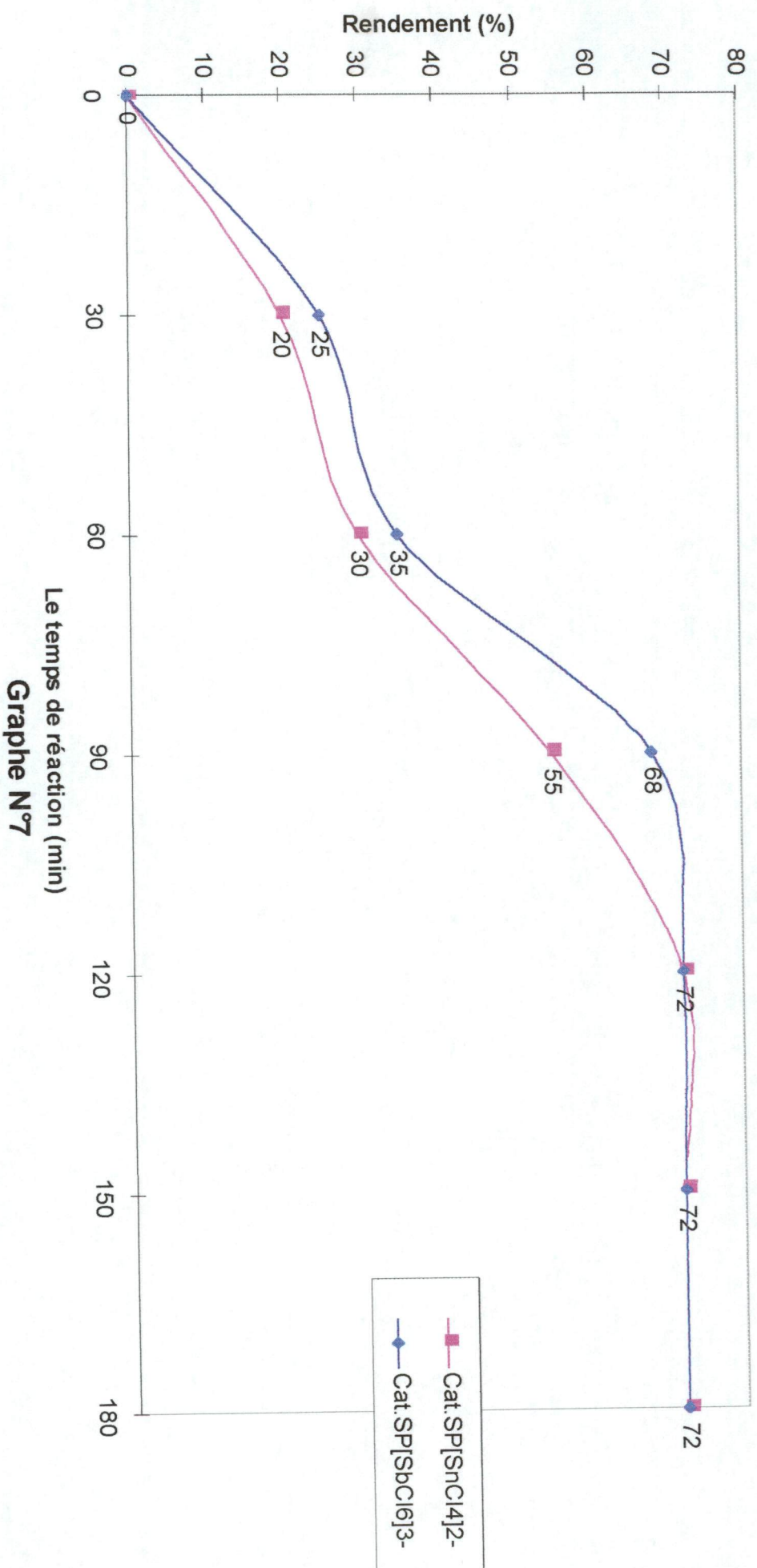
### Influence de la température sur le rendement en produit chlorométhylé (Agent complexant : NaCl à 4 M)



Graphe N°6

La température de la réaction (°c)

### Influence du temps de la réaction sur le rendement en produit chlorométhylé (Agent complexant : NaCl à 4M)



Le temps de réaction (min)  
Graphe N°7

SP [SbCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> à 5,82 %	30	25	2,22
	60	35	
	80	68	
	120	72	
	150	72	
	180	72	

**Conclusion :**

Les résultats expérimentaux montrent que pour un rendement optimal de (72%), le temps de la réaction est de deux heures pour une quantité de catalyseur de 4 g ([SnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, SP [SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) et la température de la réaction est de 50°C

**c . Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement en produit chlorométhylé :**

L'influence de la quantité du catalyseur sur le rendement est réalisée selon les paramètres suivants :

- Quantité du copolymère (styrène-DVB) : 1,73g
- Quantité du paraformaldéhyde : 1,25g
- La température de la réaction : 50°C
- Temps de la réaction : 120 min

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau N° 17

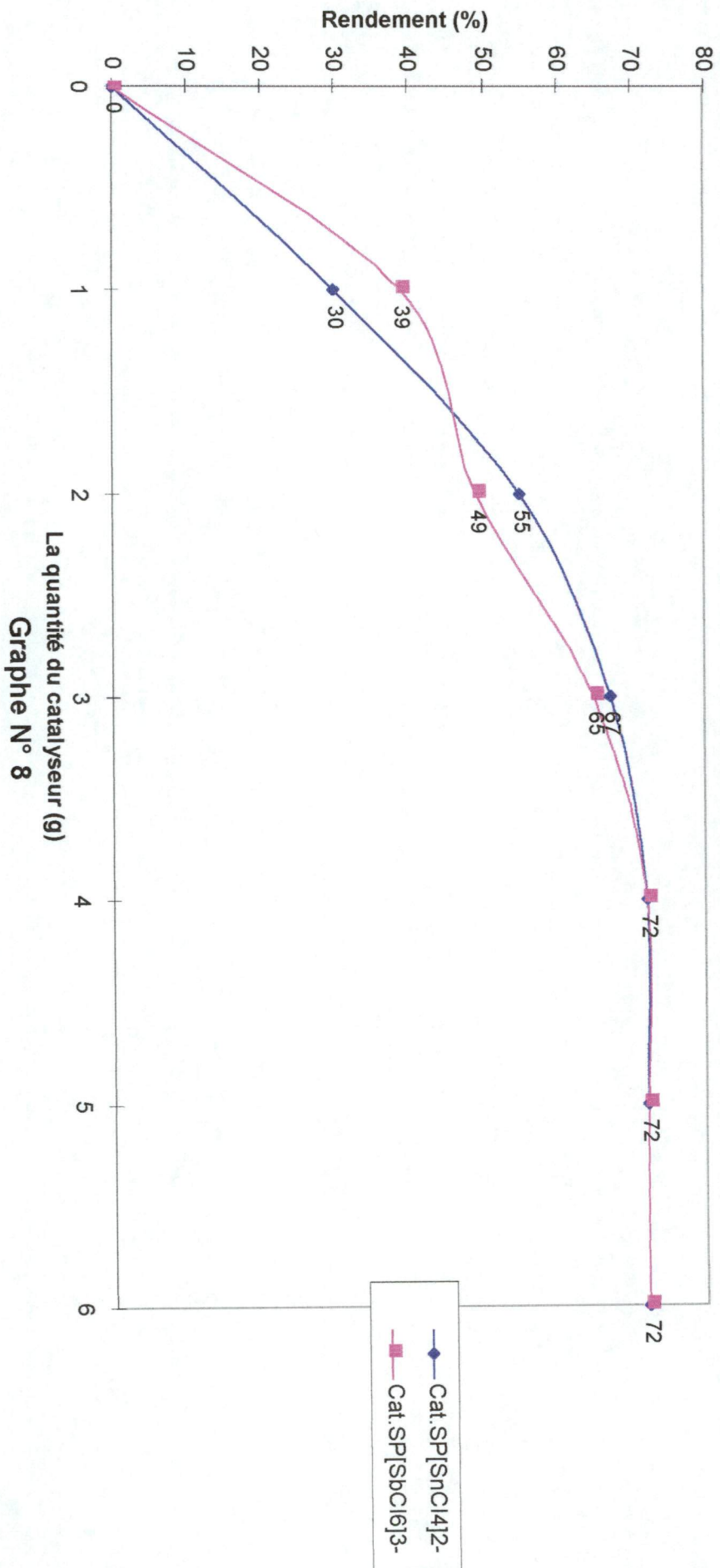
**Tableau n° 17 : Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement en produit chlorométhylé**

Les catalyseurs	Quantité de catalyseur (g)	Le rendement en produit chlorométhylé (%)	Indice d'acidité (meq/g)
			L'agent complexant solution NaCl à 4 M
SP [SnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 5,72 %	1	30	2,1
	2	55	
	3	67	
	4	72	
	5	72	
	6	72	
SP [SbCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> à 5,82 %	1	39	2,22
	2	49	
	3	65	
	4	72	
	5	72	
	6	72	

**Conclusion :**

Les résultats expérimentaux montrent que pour avoir un rendement maximal (72%), il faut utiliser 4g de catalyseur. C'est les complexes anioniques d'antimoine SP[SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> et d'étain SP[SnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> qui présentent les plus grandes valeurs d'indices d'acidité ce qui favorisent l'activité du catalyseur.

### Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement en produit chlorométhyle (Agent complexant : NaCl à 4 M)



La quantité du catalyseur (g)  
Graphique N° 8

#### 14) INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA REACTION DE SYNTHESE DU REACTIF POLYMERIQUE A FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE :

En se référant à la publication [4], nous avons synthétisé une série de catalyseurs pour étudier leur influence sur la réaction de chlorométhylation, l'obtention de ces derniers s'est faite suivant la réaction d'amination avec une amine tertiaire du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé. La réaction d'amination constitue l'étape finale dans la synthèse du support polymérique à fonction ammonium quaternaire, dont les propriétés varient selon la nature de l'amine qui réagit avec les groupements chlorométhylés. D'autre part, l'amination ou la quaternation peut être considérée comme un moyen pour tester la réactivité des groupements chlorométhylés introduits.

Le processus de chlorométhylation permet l'obtention des composés à un atome de chlore mobile. Ceci ouvre la voie à une large utilisation pour pouvoir obtenir des dérivés avec différents groupements fonctionnels, les copolymères (styrène - divinylbenzène) substitués par le groupement chlorométhylé sont des réactifs intermédiaires largement utilisés dans la synthèse organique pour la préparation de polymères fonctionnels; ils réagissent facilement avec les nucléophiles pour donner des polymères utilisés en qualité de catalyseurs et résines échangeuses d'ions. Les résultats de l'influence des différents paramètres sur le rendement de la réaction nous permettent de faire les constatations suivantes: que la fonction des trois paramètres, temps, température, nature des catalyseurs (acides de Lewis avec support polymérique) ont même allure des courbes; le rendement en produit chlorométhylé augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 72 % pendant un temps de réaction de deux heures et une température optimale de 50°C. On remarque que ces trois paramètres sont des facteurs favorables pour le déroulement de la réaction de chlorométhylation qui dépend de la nature des liaisons dans l'aromatique et la vitesse de transformation du paraformaldéhyde est directement proportionnelle à la concentration des corps réagissants et des produits. Les conditions et les résultats de la réaction en présence des catalyseurs d'acide de Lewis à support polymérique montrent que la réaction de chlorométhylation s'accélère avec l'augmentation de l'acidité.

Les valeurs maximales de ces paramètres sont retenues selon le rendement le plus élevé en produit chlorométhylé.

- Temps de réaction = 2 heures
- Température de la réaction = 50°C
- Quantité du catalyseur = 4 g

Les meilleurs catalyseurs polymériques à complexes anioniques des métaux retenus sont :  $SP[SnCl_4]^{2-}$ ,  $Sp[SbCl_6]^{3-}$ , qui présentent les plus grandes valeurs d'indice d'acidité ( $I_A = 2,40\text{meq/g}$ ,  $2,66\text{meq/g}$ ) ce qui favorise leur activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs ( $SP[ZnCl_4]^{2-}$ ,  $SP[AlCl_4]^-$ ,  $SP[FeCl_4]^-$ ) et par conséquent un meilleur rendement en produit chlorométhylé pendant un temps de réaction de deux heures cela montre l'augmentation de la vitesse de la réaction en économisant le HCl gaz ainsi que la sélectivité de ces deux types de catalyseurs envers le produit de la réaction compte tenu de la porosité particulière développée sur ce support qui présente une grande surface spécifique de l'ordre de  $284,40\text{ m}^2/\text{gr}$ . Les complexes anioniques des métaux fixés sur le support polymérique sont très stables même en présence de petites quantités d'eau formées pendant le processus réactionnel.

Ce phénomène n'influe pas sur l'activité catalytique de ces complexes et dans tous les cas, leur utilisation montre leur réactivité dans ce type de réaction. Il a été signalé que

l'augmentation de la température de la réaction favorise la désactivation du catalyseur. Cela est due selon les données de la littérature [2] à la destruction de la fonction amine tertiaire au cours du temps à une température supérieure à 50 °C. On aurait dû utiliser les supports catalytiques à base du copolymère (styrène-divinylbenzène) réticulé à 16% et 12% pour étudier leur influence sur la stabilité des complexes anioniques et sur le rendement de la réaction en jouant sur plusieurs paramètres à savoir : temps, température de la réaction, concentration du catalyseur, malheureusement il y a un manque de disponibilité de la matière première, c'est pour cela qu'on a choisi le support à base de copolymère (styrène-divinylbenzène) réticulé à 20 % (présente la plus grande valeur de capacité d'échange C.E = 2.8 meq / g ).

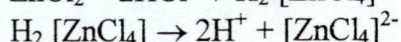
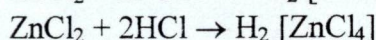
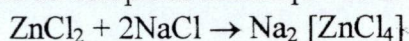
D'après les résultats expérimentaux ces types de catalyseurs présentent une bonne activité catalytique et une stabilité excellente et ils peuvent être régénérés plusieurs fois sans perdre leur activité catalytique, ces résultats concordent bien avec les données de la littérature [4,5].

La régénération du catalyseur est réalisée à la fin de la réaction, en présence du produit chlorométhylé (séparation est impossible), par traitement au moyen d'une solution concentrée de NaOH à 2N. Après filtration et lavage le mélange réactionnel est traité une deuxième fois par une solution de HCl diluée (à 2N). Après on filtre, le filtrat est analysé (détermination du taux de régénération), le produit de la réaction (support régénéré et produit chlorométhylé) sera utilisé pour une deuxième amination suivant le même mode opératoire déjà utilisé au début de ce travail.

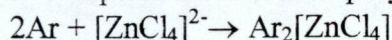
Le produit de la réaction d'amination synthétisé, une deuxième fois est un réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire qui peut être réutilisé de nouveau comme support catalytique pour le même type de réaction et même pour d'autres réactions de synthèse sans oublier qu'il présente de bonnes propriétés d'échanges (résines échangeuses d'anions) dans le domaine de traitement des eaux. Le processus de la régénération des supports catalytiques se déroule suivant le schéma réactionnel suivant :

#### Cas du support polymérique à complexe anionique de zinc :

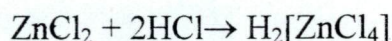
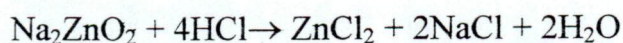
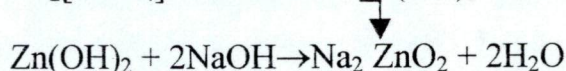
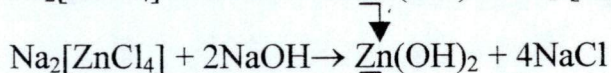
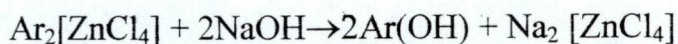
1. formation du complexe anionique de zinc :



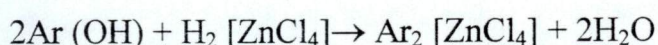
2. fixation du complexe sur le réactif polymérique



3. régénération du catalyseur

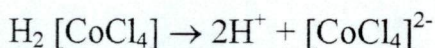
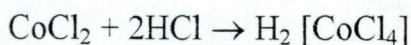
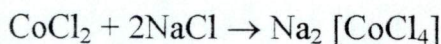


4. la mise sous forme de complexe anionique :

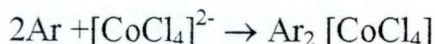


**Cas du support polymérique à complexe anionique de cobalt :**

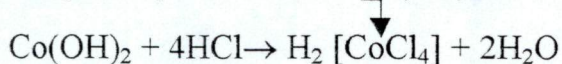
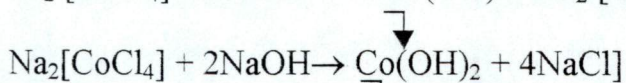
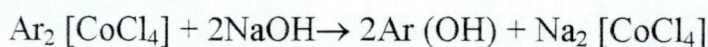
1. Formation du complexe anionique de cobalt:



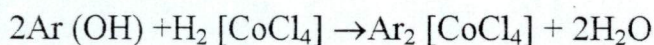
2. fixation du complexe anionique sur le réactif polymérique



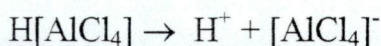
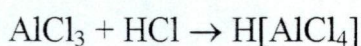
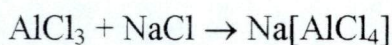
3. régénération du catalyseur



4. mise sous forme de complexe anionique

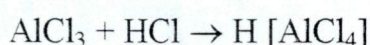
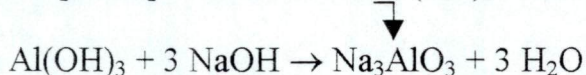
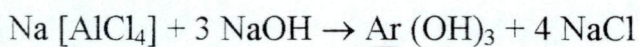
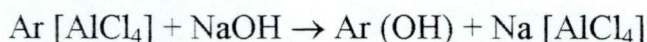
**Cas du support polymérique à complexe anionique d'aluminium**

1. formation du complexe anionique d'aluminium

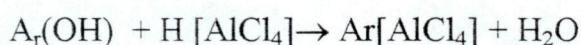


2. fixation du complexe sur le réactif polymérique

3. régénération du catalyseur :

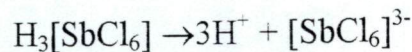
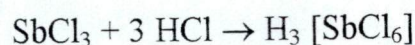
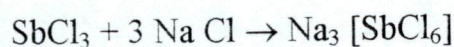


4. mise sous forme de complexe anionique :

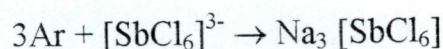


**Cas du support polymérique à complexe anionique d'antimoine :**

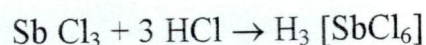
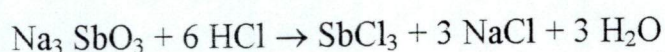
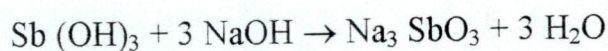
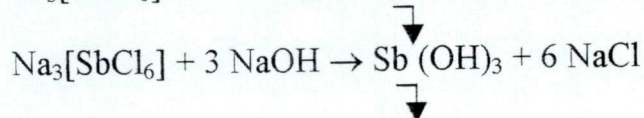
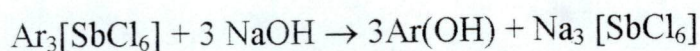
1- formation du complexe anionique d'antimoine



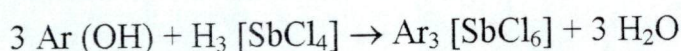
2. fixation du complexe sur le réactif polymérique



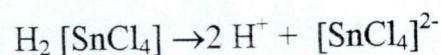
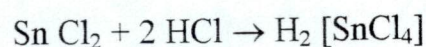
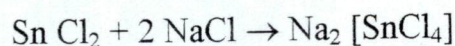
3. régénération du catalyseur :



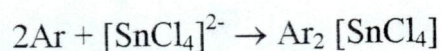
4. mise sous forme de complexe anionique

**Cas du support polymérique à complexe anionique d'étain :**

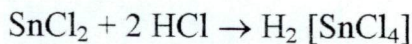
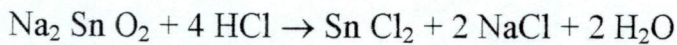
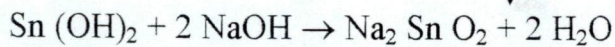
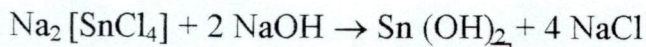
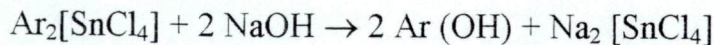
1. formation du complexe anionique d'étain



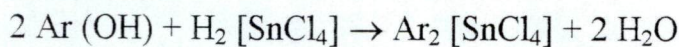
2. fixation du complexe sur le réactif polymérique



3. régénération du catalyseur :



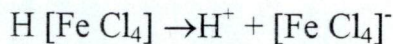
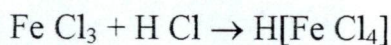
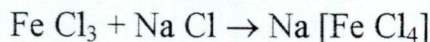
4. mise sous forme de complexe anionique :



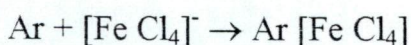
**Cas du support polymérique à complexe anionique de fer :**

La régénération du support polymérique à complexe anionique de fer est réalisée par action d'un mélange de solution de NaF à 2N et de NaOH à 2 N. suivant le schéma réactionnel suivant :

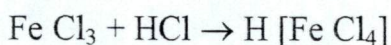
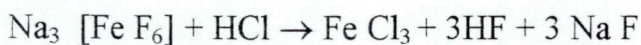
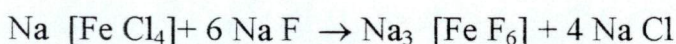
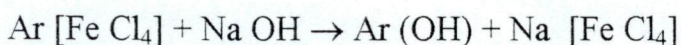
1. formation du complexe anionique de fer :



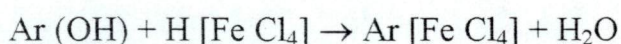
2. fixation du complexe sur le réactif polymérique



3. régénération du catalyseur :



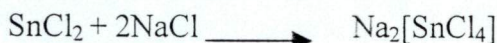
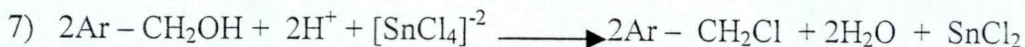
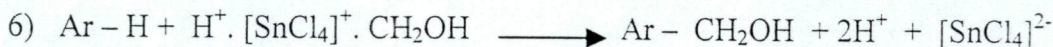
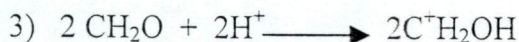
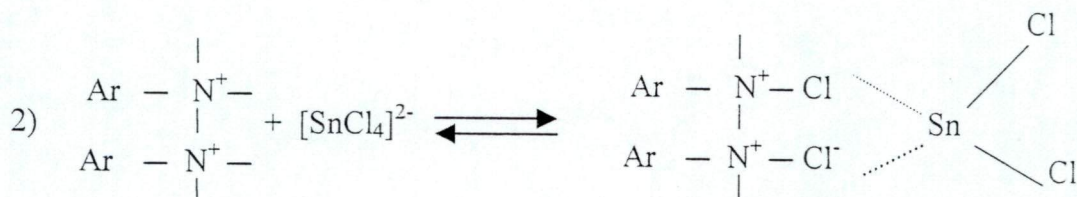
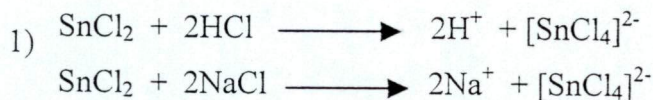
4. mise sous forme de complexe anionique :



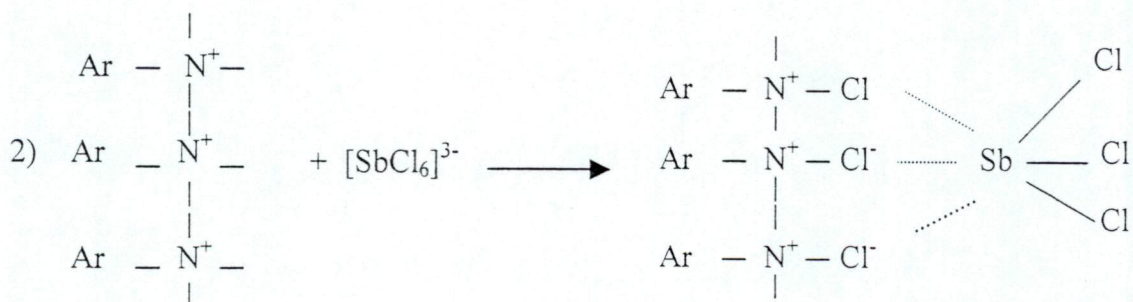
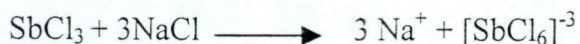
Mécanisme de la réaction de chlorométhylation en présence des catalyseurs synthétisés les plus actifs : comme SP  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{SP}[\text{SbCl}_6]^{3-}$ ,  $\text{SP}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  :

Cas du SP  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$  :

Pour décrire le processus de la catalyse par les complexes anioniques des métaux à support polymérique. On propose le mécanisme suivant :



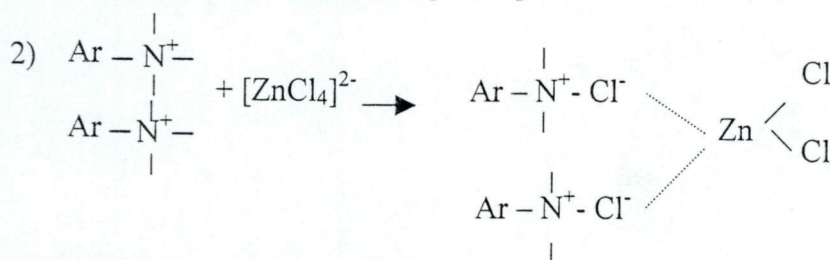
Cas du SP  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$  :



- 3)  $3\text{C}^+\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \rightarrow 3\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$
- 4)  $3\text{C}^+\text{H}_2\text{OH} + [\text{SbCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{SbCl}_6]^{3-} \cdot (\text{C}^+\text{H}_2\text{OH})_3$
- 5)  $\text{Ar} - \text{H} + (\text{C}^+\text{H}_2\text{OH})_3 [\text{SbCl}_6]^{3-} \rightarrow \text{Ar} - (\text{CH}_2\text{OH}) + \text{H}^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^{3-} (\text{C}^+\text{H}_2\text{OH})_2$
- 6)  $\text{Ar} - \text{H} + \text{H}^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^{3-} (\text{C}^+\text{H}_2\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ar} - (\text{CH}_2\text{OH}) + 2\text{H}^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^{3-} (\text{C}^+\text{H}_2\text{OH})$
- 7)  $\text{Ar} - \text{H} + 2\text{H}^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^{3-} (\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}) \rightarrow \text{Ar} - (\text{CH}_2\text{OH}) + 3\text{H}^+ + [\text{SbCl}_6]^{3-}$
- 8)  $3\text{Ar} - (\text{CH}_2\text{OH}) + 3\text{H}^+ + [\text{SbCl}_6]^{3-} \rightarrow 3\text{ArCH}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{SbCl}_3$
- 9)  $\text{SbCl}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{SbCl}_6$   
 $\text{SbCl}_3 + 3\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_3\text{SbCl}_6$

**Cas du : SP  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$**

- 1)  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}^+ + [\text{ZnCl}_4]^{2-}$   
 $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na}^+ + [\text{ZnCl}_4]^{2-}$



- 3)  $2\text{C}^+\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$
- 4)  $2\text{C}^+\text{H}_2\text{OH} + [\text{ZnCl}_4]^{2-} \rightarrow \text{C}^+\text{H}_2\text{OH} \cdot [\text{ZnCl}_4]^{2-} \cdot \text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$
- 5)  $\text{Ar} - \text{H} + \text{C}^+\text{H}_2\text{OH} \cdot [\text{ZnCl}_4]^{2-} \cdot \text{C}^+\text{H}_2\text{OH} \rightarrow \text{Ar} - \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \cdot [\text{ZnCl}_4]^{2-} \cdot \text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$
- 6)  $\text{Ar} - \text{H} + \text{H}^+ \cdot [\text{ZnCl}_4]^{2-} \cdot \text{C}^+\text{H}_2\text{OH} \rightarrow \text{Ar} - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}^+ + [\text{ZnCl}_4]^{2-}$
- 7)  $2\text{Ar} - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}^+ + [\text{ZnCl}_4]^{2-} \rightarrow 2\text{Ar} - \text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2$
- 8)  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$  ;  
 $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2[\text{ZnCl}_4]$

**INTERPRATATION**

Malgré la vaste gamme d'entités électrophiles et la variété des systèmes cycliques aromatiques susceptibles de subir la substitution, notre schéma mécanistique peut rentrer dans le cadre des réactions de substitutions aromatique électrophile dont la chlorométhylation constitue l'exemple : On peu de ce fait étudier la substitution électrophile aromatique en suivant notre mécanisme.

- La caractéristique des acides de Lewis et leur capacité d'accepter des paires électroniques forment des complexes anioniques très stables en milieu acide, qui sont fixés sur le support polymérique comme il est indiqué dans l'étape 1 et 2.

- Il est bien connu qu'en milieu acide et à haute température, le paraformaldéhyde se décompose pour donner l'entité électrophile  $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$  suivant la réaction 3.

- Quant aux deux fragments  $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$  sont mises en jeu en présence du complexe anionique d'acide de Lewis  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , les trois molécules se combinent au sens acide-base de Lewis, ce qui confère un caractère électrophile bien plus puissant aux deux fragments  $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$  du complexe activé formé  $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH} [\text{ZnCl}_4]^{2-} \cdot \text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$  pour déconnecter l'aromaticité du cycle (étape 4)

-L'attaque électrophile du cycle aromatique se déroule alors comme on la décrit dans les réactions ci-dessus 5 et 6

-Le  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  formé lors de l'étape 7 arrache l'ion hydroxyle du produit formé  $\text{Ar} - \text{CH}_2\text{OH}$  pour être remplacé par son atome de chlore. Ce processus fournit non seulement deux produits de la réaction, le produit chlorométhylé  $\text{Ar} - \text{CH}_2\text{Cl}$  et l'eau, mais régénère également le catalyseur, en l'occurrence  $\text{ZnCl}_2$ .

- D'après l'étape 8, les complexes anioniques se forment de nouveau en milieu réactionnel, pour parcourir le même chemin déjà décrit.

### 15. LES TESTS CATALYTIQUES PORTANT SUR LA REACTION DE SYNTHÈSE DU BENZYLCHLORURE ET LE XYLÏLÈDICHLORURE: :

Le catalyseur préparé à complexe anionique de zinc a été testé dans la réaction de chlorométhylation du benzène suivant la méthode de WEYGAND [102], l'échantillon est séché à 80°C pendant deux heures avant d'accéder aux tests catalytiques, le schéma de l'installation est représenté sur la figure N° :1

#### Mode opératoire

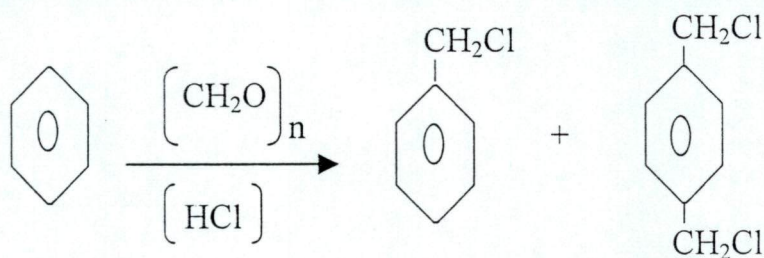
On met dans un ballon muni par un tube de conduite de HCl gazeux, d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique 9,0g de paraformaldéhyde, des quantités bien déterminées de catalyseurs, 8,8g de benzène, 20ml de chloroforme. On fait passer le HCl gazeux et le milieu réactionnel devient chaud, on le refroidit d'abord ensuite on le chauffe lentement jusqu'à 50-60°C. Après une durée bien déterminée, le produit de la réaction est lavé à l'eau distillée, ensuite par une solution de NaHCO<sub>3</sub> et à nouveau par de l'eau distillée. On le sèche par CaCl<sub>2</sub> et on élimine l'excès de chloroforme par distillation simple, le reste du mélange est séparé par distillation sous vide.

Les produits de la réaction sont identifiés par spectrophotométrie de masse et caractérisés par spectroscopie infrarouge. Le degré de pureté des produits chlorométhylés est déterminé par analyse chimique suivant le mode opératoire cité ci-dessous.

On met des quantités bien déterminées de produits chlorométhylés pesées sur une balance analytique (0,2055g de chlorure de benzyle et 0,1950g de xylïlèdichlorure), pris séparément dans un creuset en porcelaine et on ajoute quelques quantités de KOH et de KNO<sub>3</sub>, le mélange est calciné à haute température (300°C) jusqu'à décomposition. On fait sortir le creuset du four après avoir refroidi, on le traite par de l'eau distillée, on filtre (le filtrat doit être récupéré dans un matras jaugé de 100 ml), les ions chlorures libres contenus dans le filtrat sont titrés par une solution de AgNO<sub>3</sub> à 0,1 N (l'indicateur utilisé est le K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). On obtient 97,90 % de pureté pour le chlorure de benzyle et 98,67 % de pureté pour le xylïlèdichlorure.

#### Remarque :

Les ions chlorures ont été identifiés par chromatographie ionique (voir les chromatogrammes en annexe). La réaction de synthèse peut être représentée sous la forme suivante :



#### Identification du produit chlorométhylé : le Chlorure de benzyle

Les caractéristiques du produit étalon	Les caractéristiques du produit synthétisé
- l'indice de réfraction : $\eta_D^{20} = 1,5390$	- l'indice de réfraction : $\eta_D^{20} = 1,5355$
- la densité : $d_4^{20} = 1,1002$	- la densité : $d_4^{20} = 1,0945$
- la température d'ébullition $t_{eb} = 179,3^\circ\text{C}$	- la température d'ébullition $t_{eb} = 178^\circ\text{C}$

#### Mesure de l'indice de réfraction :

C'est un moyen d'identification, montrant le degré de pureté du composé chlorométhylé :

$\eta_D^{20}(\text{théorique}) = 1,5390$ ,  $\eta_D^{20}(\text{pratique}) = 1,5355$ , donc le chlorure de benzyle est d'une grande pureté

Les caractéristiques physiques du xylylédichlorure synthétisé sont :

$$t_{eb} = 269 \text{ }^{\circ}\text{C}, d_4^{20} = 1,0998, \eta_{D(\text{pratique})}^{20} = 1,5234$$

### 15.1. Influence des différents paramètres opératoires sur le rendement en produits chlorométhylés

#### 15.1.a Détermination de l'influence du temps de la réaction

L'étude de l'influence du temps de réaction a eu lieu sous les conditions ci-après

- rapport molaire  $\left[ \frac{CH_2O}{\text{benzène}} \right] = 2,67$
- quantité du catalyseur : 1,0gr
- température : 50°C

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau N°22

**Tableau N°22 : Influence du temps sur le rendement en produits chlorométhylés**

Catalyseur	t (mn)	Chlorure de benzyle (%)	Le xylylédichlorure (%)
SP[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 3,2%	30	60,90	20,12
	60	69,011	28,3
	120	68,099	29,2

#### 15.1.b. Influence du rapport molaire sur le rendement en produits chlorométhylés

Cette étude est effectuée selon les conditions suivantes :

- Quantité du catalyseur : 1,0gr
- Température de la réaction : 50°C
- Temps de la réaction : 60min

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°22'

**Tableau N°22' : Influence du rapport molaire sur le rendement en produits chlorométhylés**

Catalyseur	Le rapport molaire	Chlorure de benzyle (%)	Le xylylédichlorure (%)
SP[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 3,2%	01,5	68,08	27,02
	02,67	70,01	28,209
	03,0	69,11	26,208

#### 15.1.c. Influence de la concentration du catalyseur sur le rendement en produits chlorométhylés

L'étude de l'influence de la température s'est effectuée selon les paramètres suivants :

- Rapport molaire :  $\left[ \frac{CH_2O}{\text{benzène}} \right] = 2,67$
- Temps de réaction : 60min
- Température de la réaction : 50°C
- Quantité du catalyseur 1,0gr

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N° 23.

**Tableau n°23 : Influence de la concentration du catalyseur sur le rendement en produits chlorométhylés**

catalyseur	Le taux fixé du catalyseur ZnCl <sub>2</sub> sur le support(%)	Chlorure de benzyle (%)	Le xylylédichlorure (%)
SP[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,0	70,02	20,77
	2,0	71,00	27,00
	3,0	68,00	29,97

#### 15.1.d. Influence de la température sur le rendement en produits chlorométhylés

Cette étude est effectuée selon les conditions suivantes :

- Rapport molaire :  $\left[ \frac{CH_2O}{\text{benzène}} \right] = 2,67$
- Quantité du catalyseur : 1,0gr
- Temps de réaction : 60min

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N° 23'.

**Tableau N°23' : Influence de la température sur le rendement en produits chlorométhylés**

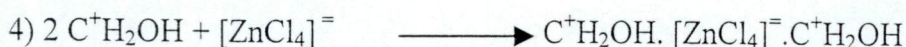
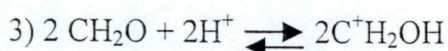
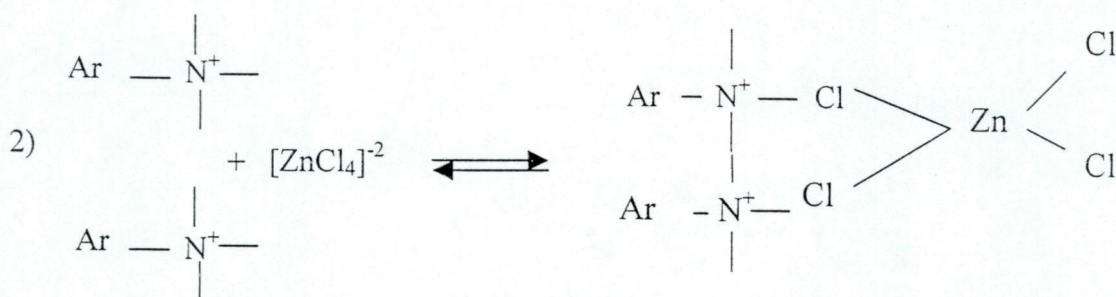
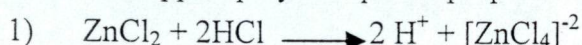
Catalyseur	Température de la réaction	Chlorure de benzyle (%)	Le xylylènedichlorure (%)
SP[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> à 3,2 %	30	60,02	21,00
	40	70,82	20,87
	50	71,00	27,02

### 15.2. Interprétation des résultats expérimentaux

Au cours de l'étude de l'influence des paramètres sur la réaction de chlorométhylation on obtient les composés de benzylchlorure et le xylylènedichlorure.

L'utilisation du catalyseur à complexe anionique de zinc fait augmenter le rendement en benzylchlorure et en xylylènedichlorure et diminue le temps et la température de la réaction, ceci est dû à sa grande surface spécifique est de l'ordre de 188m<sup>2</sup>/g et l'espace macroporeux (V<sub>p</sub>=0,4560cm<sup>3</sup>/gr, R<sub>moy</sub>=32,06A°) qui présentent un milieu favorable aux réactions chimiques, de même que la propriété d'échange permet de promouvoir l'activité acide de surface, donc l'utilisation du support polymérique comme milieu réactionnel est rendu possible grâce aux propriétés structurales qu'il possède (réaction à l'interface solide-liquide).

La réaction de chlorométhylation s'accélère avec l'augmentation de l'acidité. En milieu acide, le paraformaldéhyde se décompose en donnant des fragments contenant l'unique atome de carbone responsable de l'attaque du noyau aromatique et mènera à la formation du groupement chlorométhylé. L'utilisation des acides de Lewis avec support polymérique évitera le phénomène d'hydrolyse de ces sels ceci est montré par l'augmentation rapide de la vitesse de la réaction au cours du temps, ce qui peut s'expliquer par la nature du catalyseur et sa sélectivité envers ce type de molécules. Tenant compte de l'étude cinétique de la réaction de chlorométhylation du benzène déjà étudiée selon certains auteurs et pour décrire le processus de la catalyse par le complexe anionique de zinc à support polymérique on propose le mécanisme suivant :



Le catalyseur se trouve inaltéré à la fin de la réaction et peut être régénéré et réutiliser plusieurs fois sans perdre son activité.

## 15.3. Identification des bandes IR des composés chlorométhylés

## a. Identification du xylènedichlorure

Comme le produit à identifier se compose d'un noyau benzénique disubstitué par les radicaux  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , l'interprétation du spectre s'est faite sur la base de la comparaison des raies caractéristiques de notre produit, la table de localisation spectrale des vibrations de la base selon COLTHUP et que nous reportons dans le tableau N°24

Cette analyse se base sur l'identification des bandes caractéristiques voir spectre en annexe des fragments suivants :

- Noyau benzénique disubstitué (position 1,4)
- Groupement C - Cl (atome de chlore)

Tableau N°24 : Interprétation du spectres IR de xylènedichlorure

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )		Type de vibration
Vibrations observées	Vibrations habituelles selon COLTHUP	
Aromatique disubstitué 1,4 2960,91(F) } 2856,57(M) }	3000 - 2830	Valence =C-H d'allongement asymétrique hors du plan du groupement $\text{CH}_2$
2731,83(f)	3000 - 2700	Vibration = C-H de déformation
1604,7 (M)	1610 - 1480	Vibration du cycle
1457,36 (M)	1480 - 1430	Vibration de déformation $-\text{CH}_2$
1361,58 (M)	1390 - 1360	
1298,16 (f) 1260,81 (F) 1233,05 (F) 1201,22 (M)	1300 - 1180	Valence $-\text{C}-\text{C}$ du squelette de l'aromatique disubstitué
1158,98 (f) 1116,77 (f)	1350 - 1150 1200 - 600	Vibration de déformation $-\text{CH}_2$ $-\text{C}-\text{C}$ Valence du squelette de l'aromatique disubstitué
1032,17 (M)	1060 - 1000	Valence $-\text{C}-\text{C}$ du squelette
984,200 (M) 930,909 (M)	995 - 905	Vibration = C-H de déformation
870,304 (F) 846 (M) 809,304 (f)	900 - 800	Vibration = C-H de déformation en dehors du plan du benzène disubstitué en 1,4
670 (F)	750 - 600	Vibration = C-H de déformation du benzène disubstitué
610 (M)	650 - 600	Vibration $-\text{C}-\text{H}$ de déformation hors du plan
Le groupement C - Cl 720 (F) 700 (M)	750 - 700	Présence de ce groupement est confirmée par le pic dans cet intervalle
<b>Légende :</b>	(F) forte, (M) moyenne, (f) faible	

b. Identification du chlorure de benzyle

L'étude du tableau N°25 nous montre bien la nature de la substance obtenue. En effet, s'agissant d'un benzène monosubstitué, les bandes caractéristiques suivantes ont été retrouvées :

Oscillation de valence et déformation du cycle aromatique (dans le plan et hors du plan)  
groupement C-Cl (atome de chlore)

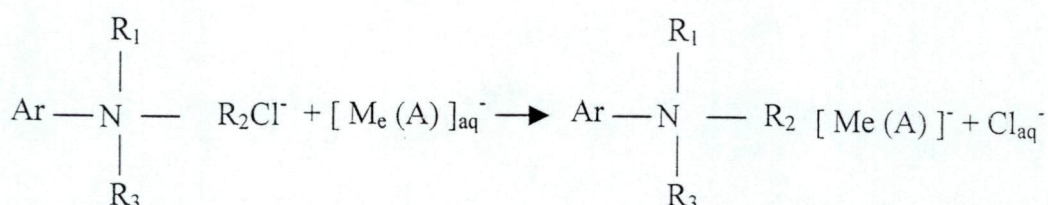
**Tableau N°25 : Interprétation des spectres I R du chlorure de benzyle**

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		Type de vibration
Vibrations observées	Vibrations habituelles selon COLTHUP	
Aromatique monosubstitué 1635,42 (F)	1660 - 1590	Vibration de valence - C = C -
2960,88 (F) 2866,84 (M)	3000 - 2830	Valence = C-H d'allongement asymétrique du groupement CH <sub>2</sub> hors du plan Vibration = C-H d'allongement symétrique du groupement CH <sub>2</sub>
1290,2 (F) 1250,97 (M) 1232,62 (M)	1290 - 1180	Valence - C - C du squelette de l'aromatique monosubstitué
1052,79 (F) 1000,84 (f)	1350 - 1150 1060 - 1000	Vibration - CH <sub>2</sub> de déformation Valence - C - C du squelette
869,45 (f) 813,316 (f)	900 - 800	Vibration = C-H de déformation en dehors du plan
670 (F)	750 - 600	Vibration = C-H de déformation hors du plan sur benzène monosubstitué
Le groupement C - Cl 728 (F) 705 (M)	750 - 700	Présence de ce groupement est confirmée par le pic dans cet intervalle
<b>Légende :</b>	(F) forte,	(M) moyenne, (f) faible

### 16. DETERMINATION DE LA PROPRIETE D'ADSORPTION DU REACTIF POLYMERIQUE A FONCTION AMMONIUM QUATERNAIRE: L'AGENT COMPLEXANT UTILISE EST LE NaCl

La complexation des métaux lourds avec le NaCl en milieu acide ou amphotère, peut être appliquée pour la purification des eaux usées industrielles, dans ce milieu les métaux lourds forment des complexes avec le NaCl et ces derniers peuvent être éliminés par les résines échangeuses d'anions, la nature des substituants dans le réactif polymérique a une grande influence sur la stabilité des complexes.

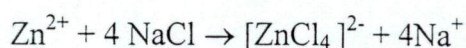
On fait parfois appeler le réactif polymérique utilisé l'échangeur d'ions solide, on peut associer sa fonction ammonium quaternaire  $R_4N^+$  ou  $R_3NH^+$  à des anions minéraux, les métaux lourds présents dans les eaux usées forment des complexes anioniques avec les iodures, les cyanures, les chlorures.... etc comme le montre le mécanisme de complexation suivant :



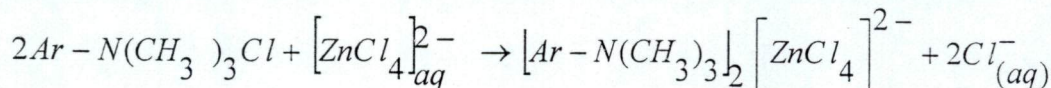
Le mécanisme de complexation peut être expliqué par la manière suivante :

La fonction ammonium quaternaire ayant une charge positive dans un milieu neutre ou acide, forme des composés associés avec les complexes anioniques des métaux lourds sous forme des complexes thiocyanates de métaux, d'iodures de métaux ou des chlorures de métaux ...etc. [99]

Par exemple : dans notre cas l'agent complexant utilisé est le NaCl. Le métal Zinc se trouve sous forme de complexe anionique en solution aqueuse.



Le complexe anionique  $[ZnCl_4]^{2-}$  forme un composé associé avec la fonction ammonium quaternaire du réactif polymérique; suivant le schéma réactionnel suivant :



Il se passe pratiquement le même processus d'adsorption pour les autres métaux lourds présents dans la solution d'eau usée. Pour déterminer cette propriété d'adsorption on a préparé une série de solution de complexes anioniques de métaux lourds à :

0,01 M ( $Al^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, etc....$ ), on procède à la purification de cette série de solution d'eau synthétique.

#### 16.1. Influence du temps de contact sur la purification d'eau usée synthétique contenant différents ions de métaux lourds en régime statique :

Des expériences ont été réalisées en régime statique pour voir l'influence du temps de contact entre le réactif polymérique et l'eau usée sur le rendement d'adsorption.

**16.1.a Mode opératoire :**

On prend 4 bechers et on met dans chacun 1g d'adsorbant polymérique de granulométrie  $\Phi = 0,5$  mm et 20ml des solutions des sels de plomb, d'étain, de mercure et de zinc (10 ml de solution de chaque sel à 0,01M avec 10 ml d'une solution de NaCl à 2 M), ensuite on met directement les 4 bechers sous agitation pendant des temps bien déterminés (10 mn, 15 mn, 18 mn, 20 mn) puis on filtre ; le filtrat obtenu est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les résultats de ces expériences sont représentés dans le tableau N°29.

**Tableau N°29 : Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption :**

Les ions des métaux lourds	Pb	Sn	Hg	Zn
Concentration Initiale (mg/l)	2070	1180	2006	653,7
Temps de Contact (min)	Concentr. finale (mg/l)	Concentr. finale (mg/l)	Concentr. finale (mg/l)	Concentr. finale (mg/l)
	Rendement d'adsorption (%)	Rendement d'adsorption (%)	Rendement d'adsorption (%)	Rendement d'adsorption (%)
	828	495,6	722,16	156,888
	310,5	212,4	240,72	58,833
	103,5	82,6	150,45	19,611
20	9,936	11,8	14,243	12,29
	99,52	99	99,29	98,12

On remarque que dans le cas d'une granulométrie du réactif polymérique ( $\Phi = 0,5\text{mm}$ ) le rendement d'adsorption augmente linéairement lors du prolongement du temps de contact de 10 à 20 minutes

### **16.2. Détermination de la propriété d'adsorption du réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire : en régime statique.**

#### **16.2.a Mode opératoire :**

Dans un erlenmeyer de 50ml, on met 1g d'adsorbant plus 20 ml de la solution d'eau synthétique (10ml de solution de chaque sel à 0,01 M est ajoutée à 10ml de solution de NaCl concentrée à 2M). Après l'avoir mélangé pendant 20 minutes, on filtre et on analyse le filtrat par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les résultats obtenus sont présentés dans de tableau N° 30

**Tableau N°30 : détermination du taux d'adsorption des métaux lourds de l'eau usée synthétique par le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire synthétisé.**

les ions des métaux	la quantité d'adsorbant ( gr )	la concentration initiale des solutions ( mg/l )	la concentration finale des solutions ( mg/l )	Rendement d'adsorption ( % )
Zn	1g	653,7	42	93,57
Co	1g	589,25	35	94,06
Ni	1g	587,07	48	91,82
Al	1g	270	20	92,59
Cu	1g	520	45	91,34
Cr	1g	635	55	91,33
Fe	1g	558,4	34	93,91
pb	1g	2070	270	86,95
Sn	1g	1180	180	84,74
Hg	1g	2006	150	92,52

### **16.3.Adsorption des métaux lourds de l'eau usée industrielle en régime statique:**

Sur la base de ces résultats mentionnés ci-dessus, nous avons réalisé une purification des eaux usées industrielles (section de galvanisation de Rouiba industrielle) contenant différents ions des métaux lourds.

L'eau usée est analysée avant et après traitement par spectrophotométrie d'absorption atomique.

#### **16.3.a. Mode opératoire :**

On met 20 ml de la solution d'eau usée (eau de galvanisation) dans un erlenmeyer de 50ml et on ajoute 20ml de solution de NaCl concentrée plus 1g d'adsorbant polymérique suivi d'une agitation durant 20 minutes.

Les résultats de la purification d'eau usée de galvanisation par la méthode d'adsorption en utilisant le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire sont présentés sur le tableau suivant :

**Chapitre IV :****Analyse et traitement des résultats expérimentaux****Tableau N°31: la purification de l'eau usée de galvanisation par l'adsorbant polymérique à fonction ammonium quaternaire**

les ions des métaux	la quantité d'adsorbant (gr)	la concentration initiale des solutions (mg/l)	la concentration finale des solutions (mg/l)	Rendement d'adsorption (%)
Zn	1g	300	38	87
Co	1g	9,0	0,4	95
Al	1g	27	4	85
Cr	1g	91	11	87
Cu	1g	3,0	0,1	96
Fe	1g	70	7	90
Pb	1g	320	35	89
Sn	1g	60	9	85
Mg	1g	60	8	86
Ni	1g	31	6	80

**Conclusion :**

Les résultats du tableau N° 31 montrent que pour avoir une adsorption complète, on doit prendre une quantité importante d'adsorbant.

**16.3.b. Mode opératoire :**

On met 20ml de la solution d'eau usée de rinçage (section de galvanisation) dans un erlenmeyer et on ajoute 20ml de la solution de NaCl concentrée plus 1g d'adsorbant suivi d'une agitation durant 20 minutes.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau N° 32.

**Tableau N°32 : Purification d'eau usée de rinçage galvanique par l'adsorbant polymérique à fonction ammonium quaternaire en régime statique :**

les ions des métaux	la quantité d'adsorbant (gr)	la concentration initiale des solutions (mg/l)	la concentration finale des solutions (mg/l)	Rendement d'adsorption (%)
Zn	1g	350	32	90
Co	1g	0,1	0,0001	99
Al	1g	1,0	0,001	99
Cr	1g	0,4	0,002	99
Cu	1g	1,0	0,0016	99
Fe	1g	600	19	96
Pb	1g	3,2	0,15	95
Sn	1g	4,0	0,1	97
Mg	1g	36	5	86

**Conclusion :**

Les résultats obtenus montrent que l'adsorbant utilisé est suffisamment efficace, il peut être appliqué pour la purification ou le traitement des eaux usées industrielles contenant différents métaux lourds.

**16.4. Mise en œuvre à l'échelle du laboratoire:**

Sur la base des résultats des essais préliminaires, nous avons effectué des filtrations à une vitesse d'écoulement donnée à l'échelle du laboratoire ; après chaque essai correspondant à l'étude d'un certain volume d'eau usée purifiée contenant une certaine quantité des métaux lourds qui doit être analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

**16.4.a. Mode opératoire :**

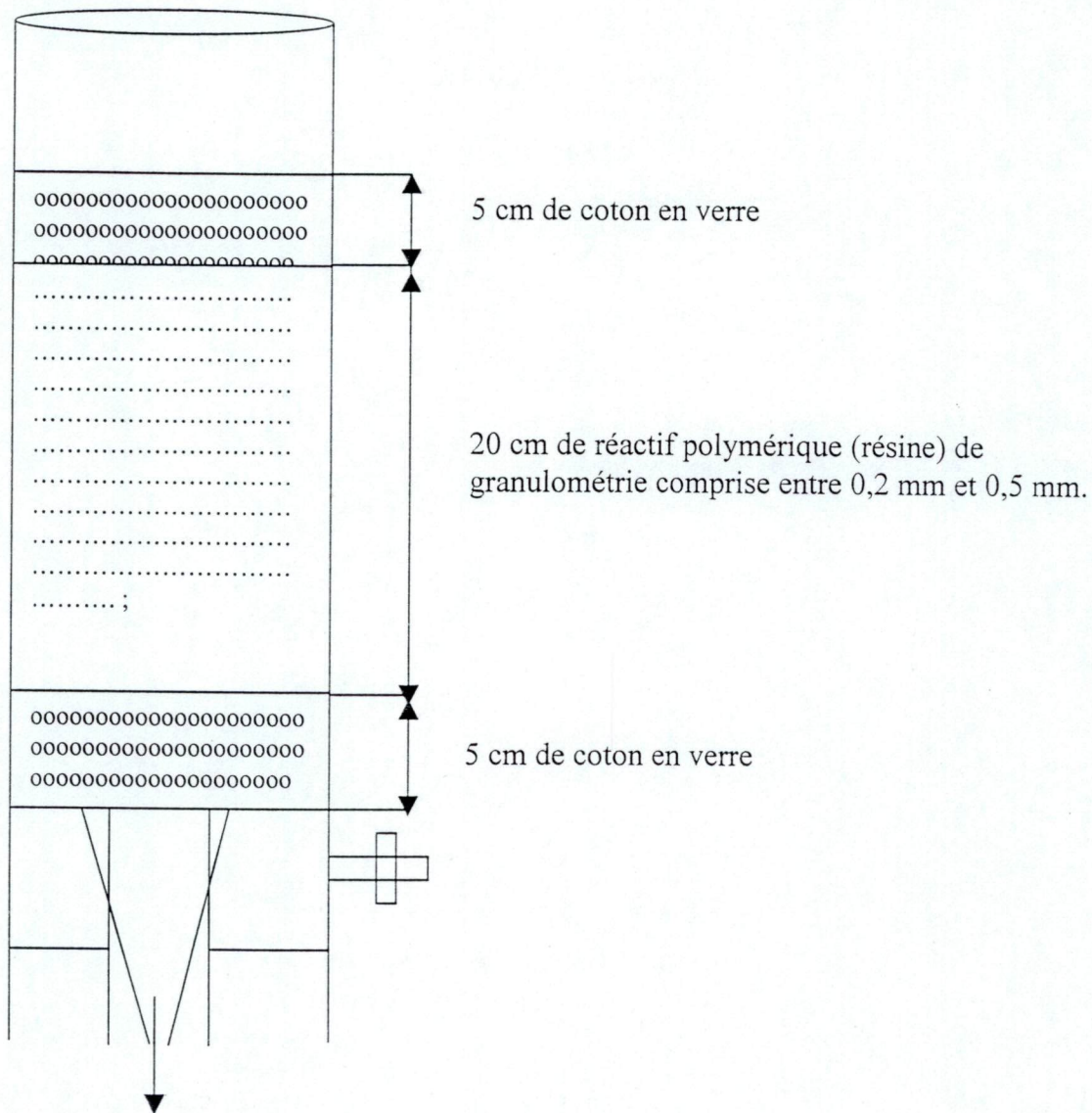
On prend une colonne de filtration de 20cm de hauteur et de diamètre 1cm avec robinet; à l'aide d'une baguette, on met une certaine quantité de coton en verre, puis on ajoute des quantités déterminées de réactif polymérique de granulométrie ( $\Phi = 0,2 - 0,5\text{mm}$ , densité des particules de grains  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ ), sans presser, on bouche l'autre sortie de la colonne par la même quantité de coton en verre prise au départ (voir fig 9)

On prépare des solutions d'eau usée synthétique de chaque sel mentionné ci-dessous à différentes concentrations et on transvase chaque solution dans la colonne en réglant la vitesse d'écoulement (1 goutte par 2 secondes). On prépare les solutions suivantes :

**Solution A :** préparons 1l d'une solution de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) à 300mg/l, on ajoute 5ml d'une solution de NaCl concentrée à 4M.

**Solution B :** préparons 1l d'une solution de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) à 320mg/l, on ajoute 5ml d'une solution de NaCl concentrée à 4M.

**Solution C :** on prépare 1l d'une solution de chrome ( $\text{CrCl}_3$ ) à 91mg/l, on ajoute 50 ml d'une solution de NaCl concentrée à 4M.



**Fig. 9: Schéma de la colonne de filtration**

**A. Traitement d'une eau usée synthétique en régime dynamique (solution A):**

**A.1. Influence de la hauteur de la colonne:**

Dans ce cas, nous avons utilisé trois colonnes à différentes hauteurs (10 cm, 15 cm, 20 cm). De résine de granulométrie  $\Phi = 0,2-0,5$  mm. Les prélèvements des échantillons d'eau ont été faits à la sortie de la colonne. Le volume prélevé est de 500ml pour chaque cas.

Des essais de décantation ont été faits sur une eau renfermant 300mg/l de  $Co^{2+}$  (A) les résultats du traitement sont portés dans le tableau N° 33.

**Tableau N°33 : Influence de la hauteur de l'adsorbant**

- Concentration initiale: 300 mg/l de cobalt
- Vitesse d'écoulement (débit) : 1goutte/2 secondes
- Granulométrie :  $\Phi = 0,5$ mm
- Densité des grains :  $\rho = 1,2$  g/cm<sup>3</sup>.

Hauteur, (cm)	10	15	20
Quantité restante (mg/l)	80	20	000
% d'adsorption	73	93	100

**Conclusion**

D'après le tableau N° 33, on constate que l'augmentation de la hauteur de la colonne de 10 à 20 cm fait accroître le rendement d'adsorption de 73 à 100%.

**A.2. Influence du volume de l'eau traitée**

Dans le but de déterminer le rendement d'adsorption en régime dynamique, nous avons prélevé des échantillons d'eau après passage à travers la résine (hauteur : 20 cm). Le volume des échantillons d'eau récupérés est de 100ml pour chaque cas. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

**Tableau N°34 : Influence du volume d'eau traitée sur le rendement d'adsorption**

- Débit: 1 goutte/2 secondes,
- Granulométrie de la résine: 0,5mm
- Densité des grains :  $\rho = 1,2\text{g/cm}^3$

Volume d'eau traitée (ml)	600	700	800	900
Quantité restante (mg/l)	10	90	150	240
% d'adsorption	96	70	50	20

**Conclusion**

D'après le tableau N° 34, on voit que le rendement de l'élimination des métaux lourds diminue lorsque le volume de l'eau traitée augmente. En effet, le rendement est de 96% pour 600 ml d'eau traitée, alors qu'il diminue jusqu'à 20% pour 900 ml d'eau traitée ; ceci peut s'expliquer aussi par un début de saturation des sites d'adsorption de la résine.

**B. Cas du traitement de l'eau usée (de la solution B)****B.1. Influence de la hauteur de la colonne**

Dans les mêmes conditions que précédemment, des essais de décantations ont été faits sur une eau renfermant 320 mg/l de Zinc (B). Les résultats du traitement sont présentés dans le tableau N°35 :

**Tableau N°35 : Influence de la hauteur de la colonne sur le rendement d'adsorption**

Hauteur [cm]	10	15	20
Quantité restante [mg/l]	90	23	00
% d'adsorption	71	92	100

**Conclusion**

D'après le tableau N° 35, on remarque que l'augmentation de la hauteur de la colonne, c'est à dire l'augmentation de la masse de la résine de 12 g à 24 g fait accroître le rendement d'adsorption de 71% à 100%.

**B.2. Influence du volume de l'eau traitée**

Nous avons prélevé des échantillons d'eau après passage à travers la colonne de hauteur 12 cm ; le volume des échantillons d'eau récupérées est de 100 ml pour chaque cas. Les résultats sont portés dans le tableau N°36.

**Tableau N°36 : Influence du volume de l'eau traitée sur le rendement d'adsorption:**

- Débit : 1 goutte / 2 secondes
- Concentration initiale : 320 mg/l
- Granulométrie de la résine :  $\Phi = 0,5\text{mm}$
- Densité des grains :  $\rho = 1,2\text{ g/cm}^3$

Volume d'eau traitée (ml)	600	700	800	900
Quantité restante (mg/l)	15	115	169	262,4
% d'adsorption	95	64	47	18

**Conclusion**

D'après le tableau N°36, on remarque que le rendement d'adsorption est de 95% pour 600 ml d'eau traitée, alors qu'il diminue jusqu'à 18% pour 900 ml d'eau ; ceci peut s'expliquer par un début de saturation des sites actifs d'adsorption du réactif polymérique.

**C. Cas du traitement d'une eau usée synthétique solution (C) en régime dynamique:****C.1. Influence de la hauteur de la colonne :**

Dans les mêmes conditions que précédemment, les résultats du traitement de la solution de chrome ( $\text{CrCl}_3$ ) à 91 mg/l sont présentés dans le tableau N°37 :

**Tableau N°37 : Influence de la hauteur de l'adsorbant :**

Hauteur (cm)	10	15	20
Quantité restante (mg/l)	3,52	1,01	0
% d'adsorption	96	98,9	100

**Tableau N°38 : Influence du volume de l'eau traitée sur le taux d'adsorption**

Volume d'eau traitée (ml)	600	700	800	900
Quantité restante (mg/l)	1,82	16,38	34,58	60,97
% d'adsorption	98	82	62	33

**Conclusion**

Les résultats du tableau N°37 montrent qu'au fur et à mesure que la hauteur de la résine augmente, le taux d'adsorption des métaux augmente, ceci s'explique que pour avoir un rendement d'adsorption maximal, il faut augmenter la masse de la résine ainsi que le temps de contact. Les résultats du tableau N° 38 montrent que le taux d'adsorption diminue lorsque le volume d'eau traitée augmente et par conséquent, la résine commence à se saturer.

### 16.5. Traitement d'une eau usée industrielle (section de galvanisation) en régime dynamique :

Dans ce cas, nous avons utilisé une colonne remplie de résine de hauteur 20 cm (masse est de 24 g, granulométrie de la résine :  $\Phi = 0,2 - 0,5$  mm et de densité  $\rho = 1,2$  g/cm<sup>3</sup>), la vitesse d'écoulement est de 1 goutte /2 secondes.

#### 16.5.a. Mode opératoire

Le volume prélevé est de 1000ml et on ajoute 10 ml de NaCl à 4M ; un essai de décantation a été fait sur une eau polluée industrielle contenant différentes quantités de métaux lourds, l'eau usée a été analysée avant et après traitement par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les résultats du traitement sont représentés dans le tableau N° 39.

**Tableau N°39 : purification de l'eau usée de galvanisation par l'adsorbant polymérique en régime dynamique**

les ions des métaux	Zn	Co	Al	Cr	Cu	Fe	pb	Sn	Mg	Ni
La quantité initiale des solutions (mg/l)	300	9,0	27	91	3,0	70	320	60	60	31
La quantité restante ( mg/l )	10	0,2	0,4	2,2	0,05	1,2	15	1,4	3,0	0,4
Taux d'adsorption (%)	99,66	97,77	98,51	97,58	98,33	98,28	95,31	97,66	95	98,71

### Conclusion

On peut constater d'après les résultats du tableau N° 39, en utilisant 24 g de résine (hauteur 20 cm), on a déterminé qu'on peut purifier 1l d'eau usée industrielle contenant différentes concentrations de métaux lourds.

#### 16.5.1. Interprétation des résultats expérimentaux

Le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire chargé positivement peut fixer sur soi des complexes anioniques de métaux. De ce fait, nous sommes arrivés à extraire des métaux lourds tels que; Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>..formant des complexes anioniques par un agent complexant: une solution de NaCl à 4M.

Les résultats de la purification des eaux usées des métaux lourds en utilisant le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire sont présentés sur les tableaux ci-dessus.

D'après les analyses d'absorption atomique faite pour les différents métaux, on constate que tous les métaux lourds présentent des meilleurs rendements d'adsorption ; cela est dû à la grande stabilité de leurs complexes anioniques qui peuvent être fixés complètement sur le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire, il suffit juste d'utiliser une quantité importante d'adsorbant.

Concernant l'eau usée, les analyses ont été faites selon la disponibilité du matériel (lampes à cathodes). Lors de l'étude, il a été démontré que l'adsorption des métaux lourds dans les eaux usées industrielles, se déroule totalement dans un intervalle de PH allant de 1 à

10, il est à noter que dans ce milieu et pour ces valeurs de pH, les complexes anioniques des métaux étudiés sont stables (dans notre cas, le PH=2 pour les eaux usées galvaniques).

Ces éléments sont toxiques pour la vie aquatique et pour l'homme, ils doivent être éliminés des eaux usées urbaines et industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

Plusieurs procédés de traitements pourraient bien convenir à cet effet, cependant, compte tenu de la disponibilité d'une matière première à savoir le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire, ils nous résultent d'adopter cette dernière pour la purification.

### **16.6. Régénération du réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire**

Après traitement des eaux usées par le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire, ce dernier doit être régénéré, donc on doit détruire les complexes anioniques des métaux lourds fixés à sa surface. Pour cela, on utilise une solution de NaOH à 2 N ; l'excès de NaOH dégrade progressivement ces complexes en formant à chaque fois des précipités d'hydroxydes. On acidifie le milieu par une solution de HCl diluée (2N) ; après, on filtre et on récupère la résine qui peut être réutilisée de nouveau. Les hydroxydes des métaux présents dans la solution du filtrat forment des sels avec HCl dilué.

#### **16.6.a. Régénération de la résine en régime statique :**

##### **Mode opératoire:**

La résine a été régénérée selon la méthode suivante : à 20 gr de résine utilisée pour éliminer les métaux lourds de l'eau, on ajoute 100 ml de NaOH à 2N, la régénération se fait en régime statique ; le mélange résine-solution de NaOH est agité pendant 10 min ; on acidifie la solution basique par une solution de HCl diluée (à 2N) jusqu'à réaction faiblement acide (PH=4), on filtre, les dernières portions du filtrat sont analysées par absorption atomique pour s'assurer que la régénération est complète, la résine régénérée est réutilisée de nouveau.

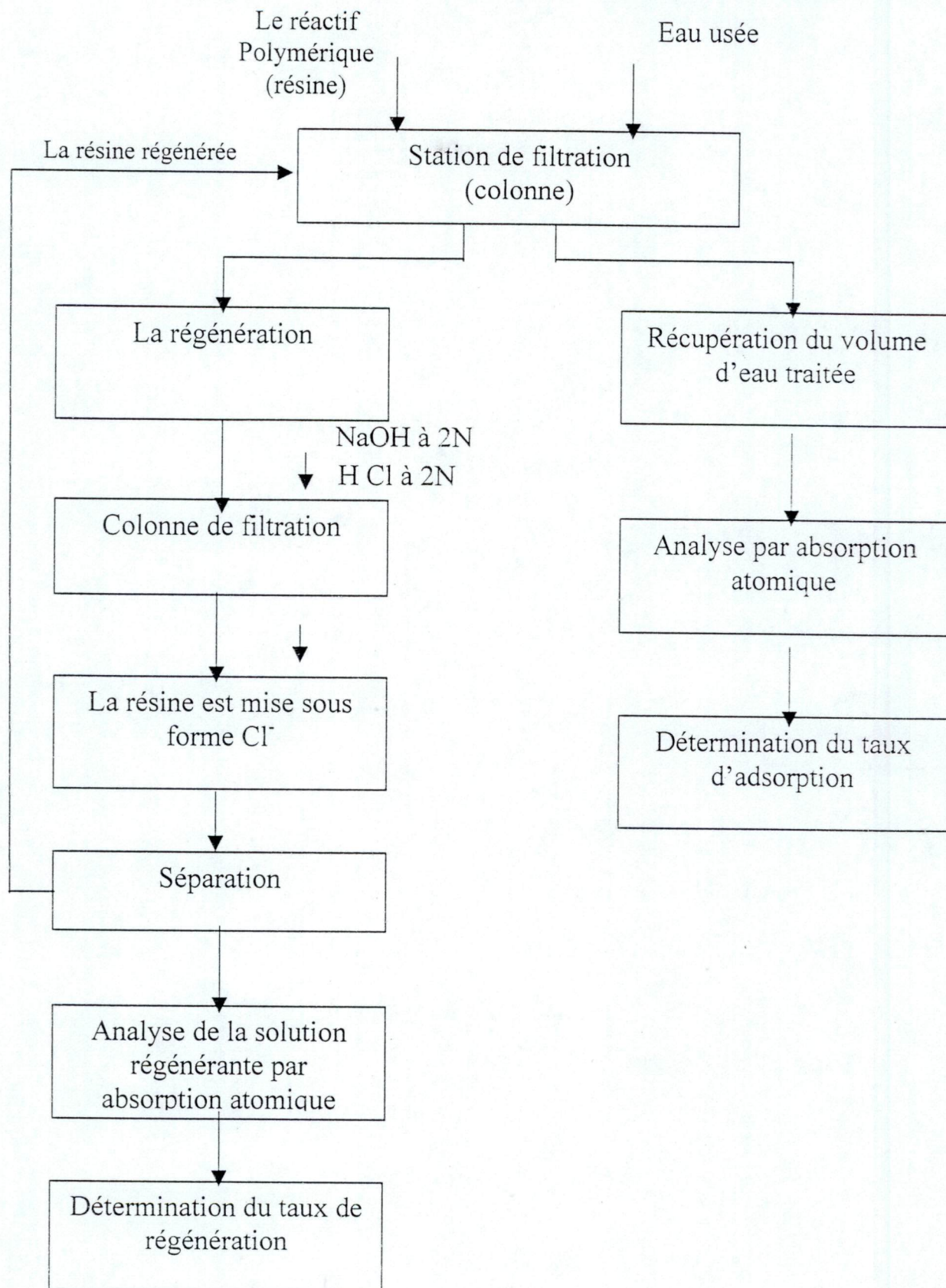
#### **16.6.b. Régénération en régime dynamique**

##### **A. Mode opératoire et description du schéma du procédé proposé**

Après le traitement d'une eau polluée par les métaux lourds en régime dynamique, où nous avons utilisé une colonne de filtration (chaque masse de résine utilisée correspond à une certaine hauteur de la colonne) ; la récupération des volumes d'eau traitées a été faite à la sortie de la colonne réglée à un débit bien déterminé (1 goutte/2 secondes), l'eau traitée est analysée dans le but de déterminer le taux d'adsorption ; d'autre part, on procède à la régénération de la résine : on fait passer à travers la colonne une solution régénérante de 100 ml de NaOH à 2N.

Au bout de quelques minutes, on ajoute 100 ml d'une solution de HCl diluée (à 2 N). La solution régénérante est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique pour déterminer le rendement de régénération.

La résine régénérée est réutilisée de nouveau (voir schéma du procédé).



**Schéma du procédé du traitement des eaux usées par le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire et sa régénération**

**B. Essai de régénération de la résine anionique**

La résine a été régénérée selon la méthode suivante :

A 20 gr de résine utilisée pour éliminer le complexe thiocyanate de cobalt  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  d'une eau synthétique préparée à 300 mg/l (950 ml d'une solution synthétique de cobalt à 300 mg/l est ajoutée à 50 ml d'une solution de thiocyanate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{CNS}$  à 20%), on ajoute 100 ml d'une solution régénérante de NaOH à 2N. La régénération se fait en régime statique, le mélange résine-solution de NaOH est agité pendant des temps allant de 5 à 10 minutes ; on acidifie la solution par HCl (à 2N), après on détermine la concentration en cobalt dans la solution régénérante.

Les résultats sont présentés dans le tableau N° 40.

**Tableau N°40 : Régénération de la résine en fonction du temps**

Concentration initiale : 300 mg/l

Temps (min)	4	6	8	10
Quantité régénérée (mg/l)	49,80	112,50	267,51	300,00
Rendement de régénération (%)	16,6	37,5	89,17	100

**Conclusion**

Les résultats du tableau N° 40 montrent que la résine est totalement régénérée après 10 minutes de son traitement par la solution régénérante de NaOH à 2N.

**Remarque**

On a utilisé le complexe anionique thiocyanate de cobalt  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  car lorsqu'il s'adsorbe à la surface de la résine cette dernière se colore en bleu, tandis qu'au moment de la régénération, elle se décolore en blanc (couleur initiale) après 10 minutes de son traitement par NaOH, on peut même observer ce phénomène à l'œil nu.

# **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail s'inscrit dans le cadre assez large de recherche actuellement effectuée sur la synthèse et la connaissance plus approfondie des nouveaux catalyseurs à base du copolymère (styrène - divinylbenzène).

De nouveaux travaux visent à élaborer des solides acides ou semi- acides modifiés ayant la structure macroporeuse réticulée et pouvant être appliqués dans beaucoup de réactions de synthèse organique ainsi que dans le cas de la purification des eaux usées ou comme adsorbant des métaux lourds.

Le stade le plus important de la synthèse est celui de la réaction de chlorométhylation du copolymère (Styrène - divinylbenzène ) qui à été amélioré par l'utilisation des catalyseurs polymériques à complexes anioniques des métaux.

La chlorométhylation donne un composé chlorométhylé qui réagit avec plusieurs espèces nucléophiles grâce à la mobilité de l'atome de chlore, dont la possibilité de fixer une large gamme de groupements fonctionnels ; les propriétés des groupements fonctionnels varient selon la nature de l'amine avec les groupements chlorométhylés, d'autre part l'amination peut être considéré comme un moyen pour tester la réactivité des groupements chlorométhylés.

L'étude des paramètres physico-chimiques (surface spécifique  $S_{sp}=284,4\text{m}^2/\text{g}$ , l'indice d'acidité  $I_A=1,84\text{ meq/g}$ , volume poreux  $V_p=0,4560\text{ cm}^3/\text{g}$ , le rayon moyen des pores  $R_{\text{moy}}=32,66\text{ \AA}$ , capacité d'échange:  $C.E=2,8\text{ meq/g}$ ) du réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire nous a permis de l'utiliser en qualité de support catalytique pour la réalisation de la réaction de chlorométhylation des composés organiques.

On a réussi à fixer sur le support des complexes anioniques des métaux ( $\text{SP}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{SP}[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{SP}[\text{SnCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{SP}[\text{SbCl}_6]^{3-}$ ,  $\text{SP}[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $\text{SP}[\text{FeCl}_4]^-$ ). Ces catalyseurs préparés ont été caractérisés (surface spécifique, l'acidité de surface, taux de métaux fixés, l'analyse de la structure du copolymère sous traitement thermique par rayon X et par le M.E.B. l'étude des propriétés de gonflement et le test de solubilité) et ont été testés dans la réaction de chlorométhylation des composés organiques .

Les principales conclusions que nous pouvons tirer sont :

- la fonction ammonium quaternaire protonisée ainsi que la fixation des métaux augmentent l'acidité de surface et par la même prouvent l'activité catalytique.

- le degré de réticulation supérieur (20%) confère au copolymère une structure réticulée macroporeuse rigide et compacte.

- l'application des catalyseurs polymériques à complexes anioniques des métaux nous a permis d'économiser le temps, la température de la réaction et même le réactif HCl gaz introduit dans le milieu réactionnel, ils présentent une bonne activité catalytique et une stabilité excellente, par contre les catalyseurs homogènes d'acide de lewis se désactivent rapidement du fait de leur instabilité en présence des molécules d'eau formées lors du processus réactionnel.

- les catalyseurs à support polymérique peuvent être régénérés plusieurs fois sans perdre leur activité catalytique et dans tous les cas, leur utilisation montre leur réactivité dans ce type de réaction.

- le rendement le plus élevé ( 72% ) en produit chlorométhylé n'est obtenu qu'en présence des catalyseurs les plus performants ( $\text{SP}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{SP}[\text{SnCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{SP}[\text{SbCl}_6]^{3-}$ ) ainsi que les trois autres types de catalyseurs (70%) , ce qui montre la sélectivité de ces derniers envers les produits chlorométhylés, compte tenu de la porosité particulière développée sur ces supports.

- Les nombreux résultats obtenus lors des différentes étapes étudiées (chlorométhylalation et amination), nous ont permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres intervenant dans ces réactions et les optimiser dans le but de synthétiser des produits ayant des propriétés bien déterminées et une grande sélectivité dont le but d'ouvrir la voie à une large utilisation pour pouvoir obtenir des dérivés avec différents groupements fonctionnels et pouvant trouver des applications dans différents domaines de l'industrie.

- L'étude des propriétés d'adsorption du réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire nous a permis de l'appliquer pour l'adsorption des métaux lourds ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , ...) à partir de l'eau usée industrielle (section de galvanisation), ils s'avèrent être de très bons agents d'adsorption et de complexation des métaux lourds, leur rendement est très élevé et atteint 99%.

- La régénération de l'adsorbant polymérique est réalisée par un ajout d'une base forte (NaOH) suivi d'un traitement par une solution d'acide chlorhydrique diluée, ce procédé est rentable du point de vue économique.

Nous pouvons dire que l'application de notre réactif polymérique en qualité de support catalytique peut toucher également d'autres réactions de synthèse telles que: les réactions d'alkylation, d'estérification et de sulfonation etc..., ainsi qu'elle peut toucher d'autres domaines, tels que la biochimie (support d'enzyme), la pharmacie (support de médicaments à action retardé), le traitement des rejets radioactifs etc. . .

### **Pour conclure ce mémoire :**

Nous pouvons dire que ce travail est la suite des recherches qui ont été effectuées durant les années précédentes pour confirmer l'utilisation du copolymère (styrène-divinylbenzène) modifié en qualité de support catalytique et adsorbant d'ions, étant donné la particularité de leur structure et leur stabilité thermique.

L'actualisation de ce procédé se justifie par l'abondance des copolymères (styrène - divinylbenzène) locaux, l'argument économique est donc à prendre en considération.

### **Les recommandations qu'on peut tirer :**

D'autres expériences devront être effectuées pour mieux confirmer nos hypothèses en appliquant notre support catalytique dans d'autres réactions de synthèse (sulfonation, estérification, alkylation, . . . etc).













# **ANNEXES**

## PARTIE CALCUL

### I- Le calcul du rendement de la réaction de chlorométhylation du Copolymère (styrène – divinylbenzène) en utilisant le support polymérique à complexe anionique des métaux :

Le produit de la réaction de chlorométhylation composé de copolymère chlorométhylé et le support catalytique (séparation est impossible) est préalablement séché, subit un traitement au moyen d'une solution concentrée de NaOH à 2N, puis on acidifié par une solution de HCl diluée à 2N. Le produit de la réaction est récupéré par filtration, lavé par le méthanol puis par de l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à disparition de la réaction sur le chlore (vérifier l'eau de lavage par une solution de AgNO<sub>3</sub>, en présence d'acide nitrique) sur ce qui n'y est plus de précipité. A la fin on obtient le produit de la réaction régénéré ; qui est un mélange de deux composés à fonction CH<sub>2</sub>Cl et ([N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>) et quelques quantités du produit non chlorométhylé.

Le produit ainsi obtenu préalablement séché, est utilisé pour déterminer le rendement de la réaction qui est réalisé par analyse chimique (voir mode opératoire du paragraphe (2.1) Chapitre IV).

#### Exemple :

Calcul du rendement de la réaction de chlorométhylation du copolymère (styrène-DVB) en utilisant 04g de catalyseur polymérique à complexe anionique de métaux.

-La quantité prise du copolymère (styrène-DVB) vierge est de 1,730 g (d'après la méthode de Blanc).

- La quantité prise du catalyseur est de 04 g.

- La quantité d'échantillon (produit de la réaction), prise pour la fusion alcaline est de 1g.

On a utilisé pour le dosage des ions chlorures une solution de AgNO<sub>3</sub>, de normalité est N<sub>1</sub> = 0,1.

- Le volume prélevé de la solution des chlorures à titrer est V<sub>2</sub> = 5,0 ml.

- Le volume moyen de AgNO<sub>3</sub> dépensé pour le titrage est de V<sub>1</sub> = 6,00 ml.

Calculons la quantité des chlorures dans le filtrat (100 ml).

On a :

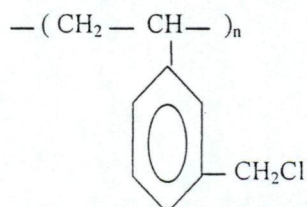
$$X_1 = \frac{V.N.E .100}{1000.5} = \frac{6,00.0,1.35,45 .100}{1000.5} = 0,4250 \text{ g de Cl}^-$$

Où :

100 ml : volume total du filtrat.

E = 35,45g : la masse d'atome de chlore.

On a obtenu 0,4250g des chlorures dans le filtrat total, sachant que la masse moléculaire d'un monomère de styrène chlorométhylé est de 152,45 g ;



Calculons la quantité de polystyrène chlorométhylé contenu dans le produit final de la réaction.

$$X_2 = \frac{0,4250.152,45}{35,45} = 1,8277 \text{ g de copolymère (styrène - DVB) chlorométhylé}$$

Sachant qu'un monomère chlorométhylé est obtenu à partir d'un monomère non chlorométhylé, dans ce cas la quantité de copolymère non chlorométhylé qui correspond à la quantité de copolymère chlorométhylé est calculée par la formule suivante :

$$X_3 = \frac{104.1.8277}{152,45} = 1,2468 \text{ g de produit non chlorométhylé}$$

Où :

104g : la masse moléculaire d'un monomère non chlorométhylé

Sachant la quantité du réactif polymérique vierge prise initialement est de 1,730g plus les 4g du catalyseur, on calcule la quantité du copolymère (styrène -DVB) non chlorométhylé contenu dans le produit final de la réaction.

1,730 g + 4,00 g = 5,730 g (quantité totale de réactif prise initialement)

5,730 g - 1,2468 g = 4,4832 g (la quantité du catalyseur avec le produit non chlorométhylé)

4,4832 g - 4,00 g = 0,4832 g (la quantité du produit non chlorométhylé finale)

Calculons le rendement  $X_4$  de la réaction en produit non chlorométhylé

1,730 g de cop (styrène -DVB)  $\longrightarrow$  100 %

0,4832 g de cop (styrène -DVB)  $\longrightarrow$   $X_4$

$$X_4 = \frac{0,4832 \times 100\%}{1,730 \text{ g}} = 28 \%$$

Le pourcentage du copolymère (styrène-DVB) non chlorométhylé est de 28 %.

Calculons le rendement  $X_5$  de la réaction en produit chlorométhylé

$X_5 = 100 \% - 28 \% \Rightarrow X_5 = 72 \%$

**N.B :** c'est la même procédure à suivre pour chaque test catalytique

## II- Calcul de la capacité d'échange des réactifs polymériques à différents taux de réticulation (4 %, 8 %, 12 %, 16 %, 20 %) :

Suivant le mode opératoire qui est déjà reporté dans le paragraphe (4.3.1), Chapitre IV, on a utilisé une solution de NaCl à 0,1 N pour le procédé d'échange ; les ions  $\text{OH}^-$  fixés sur le réactif polymérique s'échangent avec les ions chlorures contenus dans la solution (NaCl), et passent à la solution, tandis que les chlorures se fixent sur la résine ; la quantité de  $\text{Cl}^-$  restante dans la solution sera titrée par une solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,1 N, dont le but de déterminer la quantité des chlorures fixés sur le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire.

### 1). Calcul de la capacité d'échange du réactif polymérique réticulé à 4% :

- La concentration initiale de la solution de NaCl est 0,1N.

- Le volume initial prélevé de la solution NaCl est de 30,00 ml

Après que le processus d'échange d'ions s'équilibre, on détermine la quantité de NaCl, restante dans le filtrat.

-Pour le titrage du filtrat on a dépensé 16,00 ml d'une solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,1 N

d'où  $V = 30,00 - 16,00 = 14,00\text{ml}$  de la solution NaCl à 0,1N fixée sur 1gr de réactif polymérique

- La quantité de  $\text{Cl}^-$  en meq/gr fixée sur 1 gr de résine est calculée par la formule suivante :

$X_{(\text{meq/gr})} = V \times N \Rightarrow 14,00 \times 0,1 = 1,40 \text{ meq/gr}$  de résine sèche

Le réactif polymérique réticulé à 4% présente une capacité d'échange C.E = 1,40meq/gr

**2). Calcul de la capacité d'échange du réactif polymérique réticulé à 8 % :**

- La concentration initiale de la solution de NaCl est de 0,1 N.

- Le volume initial prélevé de la solution de NaCl est de 30,00 ml

Après que le processus d'échange d'ions s'équilibre, on détermine la quantité de NaCl restante dans le filtrat.

- Pour le titrage de filtrat on a dépensé 10,00 ml d'une solution de Ag NO<sub>3</sub> à 0,1 N d'où  $V = 30,00 - 10,00 = 20,00$  ml de la solution de NaCl à 0,1 N fixée sur 1 gr de réactif polymérique

La quantité de Cl<sup>-</sup> en meq/gr fixée sur 1 gr de résine est calculée par la formule suivante :

$$X_{(\text{meq/gr})} = V \times N \Rightarrow 20,00 \times 0,1 = 2,00 \text{ meq/gr de résine sèche.}$$

Le réactif polymérique réticulé à 8% présente une capacité d'échange C.E = 2.00 meq/gr

**3). Calcul de la capacité d'échange du réactif polymérique réticulé à 12% :**

- La concentration initiale de la solution de NaCl est de 0,1 N .

- Le volume initial prélevé de la solution de NaCl est de 30,00 ml

Après que le processus d'échange d'ions s'équilibre, on détermine la quantité de NaCl restante dans le filtrat

- Pour le titrage de filtrat on a dépensé 8,00 ml d'une solution de Ag NO<sub>3</sub> à 0.1 N d'où  $V = 30,00 - 8,00 = 22,00$  ml de la solution de NaCl à 0.1 N fixée sur 1gr de réactif polymérique

La quantité de Cl<sup>-</sup> en meq/gr fixée sur 1 gr de résine est calculée par la formule suivante :

$$X_{(\text{meq/gr})} = V \times N \Rightarrow 22,00 \times 0,1 = 2,20 \text{ meq/gr de résine sèche}$$

Le réactif polymérique réticulé à 12% présente une capacité d'échange C.E = 2.20 meq/gr

**4). Calcul de la capacité d'échange du réactif polymérique réticulé à 16 % :**

- La concentration initiale de la solution de NaCl est de 0,1 N.

- Le volume initial prélevé de la solution de NaCl est de 30,00 ml

Après que le processus d'échange d'ions s'équilibre, on détermine la quantité de NaCl restante dans le filtrat

- Pour le titrage du filtrat on a dépensé 4,00 ml d'une solution de Ag NO<sub>3</sub> à 0.1 N d'où  $V = 30,00 - 4,00 = 26,00$  ml de la solution de NaCl à 0,1 N fixée sur 1 gr de réactif polymérique

La quantité de Cl<sup>-</sup> en meq/gr fixée sur 1 gr de résine est calculée par la formule suivante :

$$X_{(\text{meq/gr})} = V \times N \Rightarrow 26,00 \times 0,1 = 2,60 \text{ meq/gr de résine sèche.}$$

Le réactif polymérique réticulé à 16% présente une capacité d'échange C.E = 2.60 meq/gr

**5). Calcul de la capacité d'échange du réactif polymérique réticulé à 20 % de réticulation :**

- La concentration initiale de la solution de NaCl est de 0,1 N.

- Le volume initial prélevé de la solution de NaCl est de 30,00 ml

Après que le processus d'échange d'ions s'équilibre, on détermine la quantité de NaCl restante dans le filtrat

- Pour le titrage de filtrat on a dépensé 2,00 ml d'une solution de Ag NO<sub>3</sub> à 0.1 N d'où  $V = 30,00 - 2,00 = 28,00$  ml de la solution de NaCl à 0,1 N fixée sur 1gr de réactif polymérique

La quantité de Cl<sup>-</sup> en meq/gr fixée sur 1 gr de résine est calculée par la formule suivante :

$$X_{(\text{meq/gr})} = V \times N \Rightarrow 28,00 \times 0,1 = 2,80 \text{ meq/gr de résine sèche.}$$

Le réactif polymérique réticulé à 20% présente une capacité d'échange C.E = 2.80 meq/gr

**III - Calcul du degré de pureté du benzylchlorure et le xylylènedichlorure :**

Le degré de pureté du benzylchlorure et le xylylènedichlorure a été déterminé suivant le mode opératoire déjà reporté dans le paragraphe (16) chapitre IV.

**1) . Calcul du degré de pureté du benzylchlorure :**

Le pourcentage de benzylchlorure dans l'échantillon pris est calculé par la formule suivante :

$$X\% = \frac{0,1 \times N \times Eq \times Vd \times Vm}{m \times Vp}$$

Vd : le volume dépensé de la solution de AgNO<sub>3</sub> à 0,1 N pour le titrage est de 0,78 ml

N : la normalité de la solution de AgNO<sub>3</sub> (0,1 N)

Eq : l'équivalent gramme de benzylchlorure est de 126,46 gr

Vm : volume du matras jaugé en ml (100 ml )

m : la masse de l'échantillon de benzylchlorure prise égale à 0,2015 gr

Vp : le volume prélevé de la solution des chlorures à titrer est de 5,00 ml

$$X\% = \frac{0,1 \times 0,78 \times 0,1 \times 126,46 \times 100}{0,2015 \times 5} = 97,90\% : \text{c'est le degré de pureté du benzylchlorure}$$

le reste c'est probablement des impuretés

**2) . Calcul du degré de pureté du xylylènedichlorure :**

Le pourcentage du xylylènedichlorure dans l'échantillon pris est calculé par la formule suivante :

$$X\% = \frac{0,1 \times N \times Eq \times Vd \times Vm}{m \times Vp}$$

V d : le volume dépensé de la solution de AgNO<sub>3</sub> à 0,1 N pour le titrage est de 1,10 ml

N : la normalité de la solution de AgNO<sub>3</sub> (0,1 N)

Eq : l'équivalent gramme de xylylènedichlorure est de 87,46 gr

V m. volume du matras jaugé en ml (100 ml )

m : la masse de l'échantillon de xylylènedichlorure prise égale à 0,1950 gr

Vp : le volume prélevé de la solution des chlorures à titrer est de 5,00 ml

$$X\% = \frac{0,1 \times 87,46 \times 0,1 \times 1,10 \times 100}{0,1950 \times 5} = 98,67\% : \text{c'est le degré de pureté du xylylènedichlorure}$$

le reste c'est probablement des impuretés

**IV- Calcul de l'indice d'acidité :**

Les indices d'acidité des supports catalytiques sont déterminés d'après la méthode suivante :

$$I_A = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{E} \text{ [meq/g]}$$

- Le volume de la buthylamine préparée dans le benzène utilisé est  $V_1=5,0$  ml
- La normalité initiale de la buthylamine  $N_1 = 0,1$ .
- La normalité de l'acide perchlorique utilisé lors du titrage est  $N_2=0,1$ .
- La masse du support catalytique est  $E = 0,1$  gr.
- Le volume de l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  utilisé lors du titrage est déterminé par la méthode potentiométrique en utilisant le méthylorange comme indicateur coloré détectant le virage (point équivalent).

Le point équivalent est déterminé expérimentalement en utilisant un potentiomètre, prenons comme exemple, le support catalytique protonisé (traité au  $\text{HCl}$ ) avant d'accéder à l'échange par les complexes anioniques des métaux. A chaque volume de l'acide perchlorique dépensé pour le titrage, le potentiomètre nous indique une certaine valeur du potentiel  $E$ , lorsque le point équivalent est atteint, on prend la valeur exacte du volume de l'acide perchlorique utilisé, au moyen de la courbe de titrage  $E = f(V)$ .

Donc on a déterminé graphiquement  $V_2 = 3,16$  ml ; utilisé lors du titrage pour déterminer le point équivalent.

Sachant  $V_2$ , on peut déterminer l'indice d'acidité  $I_A$

$$I_A = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{E} \Rightarrow I_A = \frac{0,1 \times 5,00 - 0,1 \times 3,16}{0,1}$$

$$I_A = \frac{0,5 - 0,316}{0,1} \Rightarrow I_A = 1,84 \text{ meq/g}$$

Donc, le support catalytique non échangé présente une acidité de surface caractérisée par son indice  $I_A=1,84$  meq/g

**N.B :** On a effectué trois essais pour chaque type de catalyseur, c'est la même procédure à suivre pour tous les autres types de catalyseurs.

**V - Le calcul du rendement de la réaction d'amination du copolymère (styrène-DVB) chlorométhylé :**

En général, la réaction de chlorométhylation du copolymère (styrène-DVB) est suivie d'une réaction d'amination.

Dans notre cas, la réaction d'amination est réalisée juste après la chlorométhylation du copolymère (styrène-DVB) au moyen de la triméthylamine.

Sachant initialement le pourcentage en produit chlorométhylé contenu dans le produit final de la réaction de chlorométhylation et sachant aussi le pourcentage en produit chlorométhylé contenu dans le produit final de la réaction d'amination, qui est déterminé par analyse chimique (mode opératoire est reporté dans le paragraphe (2.1) chapitre IV), on peut déterminer le rendement de la réaction d'amination.

**Exemple:**

On a pris un échantillon du produit final de la réaction d'amination (le réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire) préalablement traité par  $\text{NaOH}$  diluée, lavé par de l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à disparition de la réaction sur le chlore (vérifier l'eau de lavage par une solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,1 N, en présence de petites quantités d'acide nitrique) et séché, on le met dans un creuset en porcelaine et on ajoute une petite quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{KNO}_3$ , ensuite on réalise la fusion alcaline à  $400^\circ\text{C}$ .

Après deux heures, on fait sortir le creuset du four après avoir refroidi. on le traite par de l'eau distillée, on filtre (le filtrat doit être récupéré dans un matras jaugé de 100ml). Les ions chlorures libres supposés contenus dans le filtrat sont titrés par une solution de  $\text{AgNO}_3$  à 0,1 N en présence de  $\text{HNO}_3$  (l'indicateur utilisé est le  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), juste après le premier titrage, on remarque qu'aucun précipité de  $\text{AgCl}$  ne s'est formé.

### **Conclusion :**

Le produit final de la réaction d'amination (réactif polymérique à fonction ammonium quaternaire) est totalement aminé.

### **VI- Identification du spectre de masse :**

Le spectrophotomètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse, donne les masses des produits chlorométhylés (126gr et 174 gr) et la probabilité d'apparition des fragments du chlorure de benzyle et le xylylènedichlorure suivi du spectre de masse qui confirme la présence des composés chlorométhylés et nous renseigne sur la masse des fragments des composés.

### **VII- Mode opératoire utilisé pour la synthèse des copolymères (Styrène - divinylbenzène):**

Les monomères styrène (99%, fluka) et le divinylbenzène (un mélange de 55% des isomères de divinylbenzène dans l'éthylstyrène) sont séparés de l'inhibiteur. on les traite séparément par une solution de  $\text{NaOH}$  à 2N et lavés à l'eau distillée au PH neutre puis purifiés par distillation sous vide.

Dans un tricol de 250ml, on additionne à une solution aqueuse de stabilisant de suspension 0,1% (méthyle cellulose MH1000, fluka) un mélange des deux monomères (suivant le pourcentage voulu de divinylbenzène) et l'initiateur le peroxyde benzoïque (1% de la phase organique). Le mélange réactionnel est agité à une température de  $50^\circ\text{C}$ . la réaction de polymérisation est laissée se dérouler jusqu'à  $80^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. Les particules de copolymère obtenues sont filtrées à chaud, bouillies dans le  $\text{HCl}$  dilué pendant 1 heure.

Pour enlever la cellulose résiduelle, à la fin de la réaction, on lave les particules avec un mélange d'éthanol-benzène de rapport (1 :1) et l'eau distillée, puis séchés à  $70^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. La distribution voulue peut être obtenue par la méthode de tamissage:

La fraction 50-200  $\mu\text{m}$  des particules, a été obtenue pour les copolymères réticulés de 4% à 8% et la fraction 0,2mm à 0,5 mm des particules a été obtenue pour les copolymères réticulés de 12% à 20%

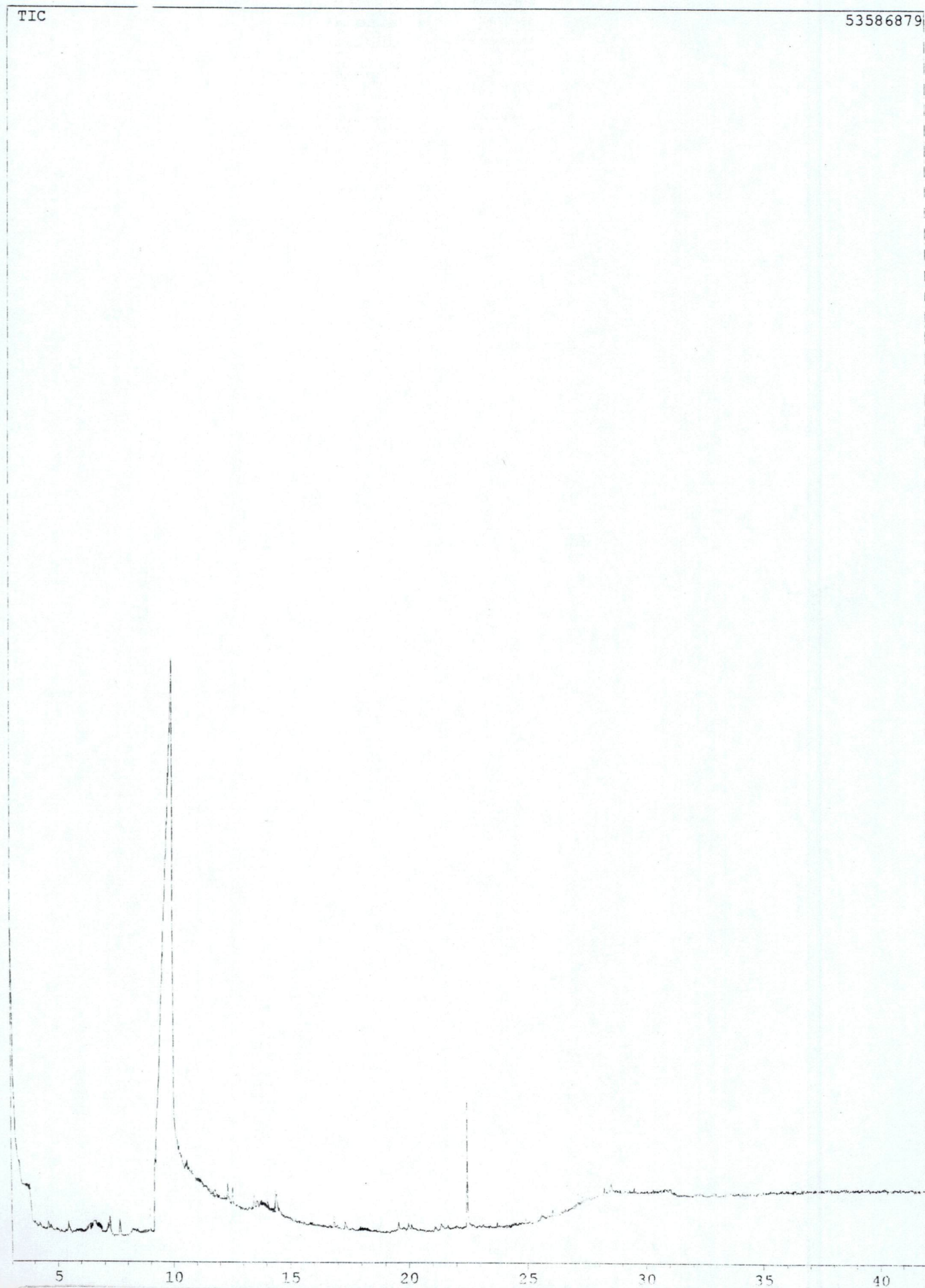
D'après les résultats de l'analyse thermogravimétrique, le copolymère (système-DVB) à 20% de réticulation résiste à des températures comprises entre  $300 - 310^\circ\text{C}$

### **Tableau N°44 : Conditions de Dosage des Métaux Lourds par Spectrométrie d'Absorption Atomique**

Métaux	Générateur de radiation	Longueur d'onde [nm]	Flamme
Fe	Lampe à cathode creuse	248,3	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Al	Lampe à cathode creuse	309,3	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$
Pb	Lampe à cathode creuse	283,3	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Cu	Lampe à cathode creuse	324,7	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Zn	Lampe à cathode creuse	213,9	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Cr	Lampe à cathode creuse	357,9	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Sn	Lampe à cathode creuse	460,7	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$
Ni	Lampe à cathode creuse	232,0	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Co	Lampe à cathode creuse	240,7	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$
Sb	Lampe à cathode creuse	589,0	Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$

## PARTIE SPECTRES ET CHROMATOGRAMMES

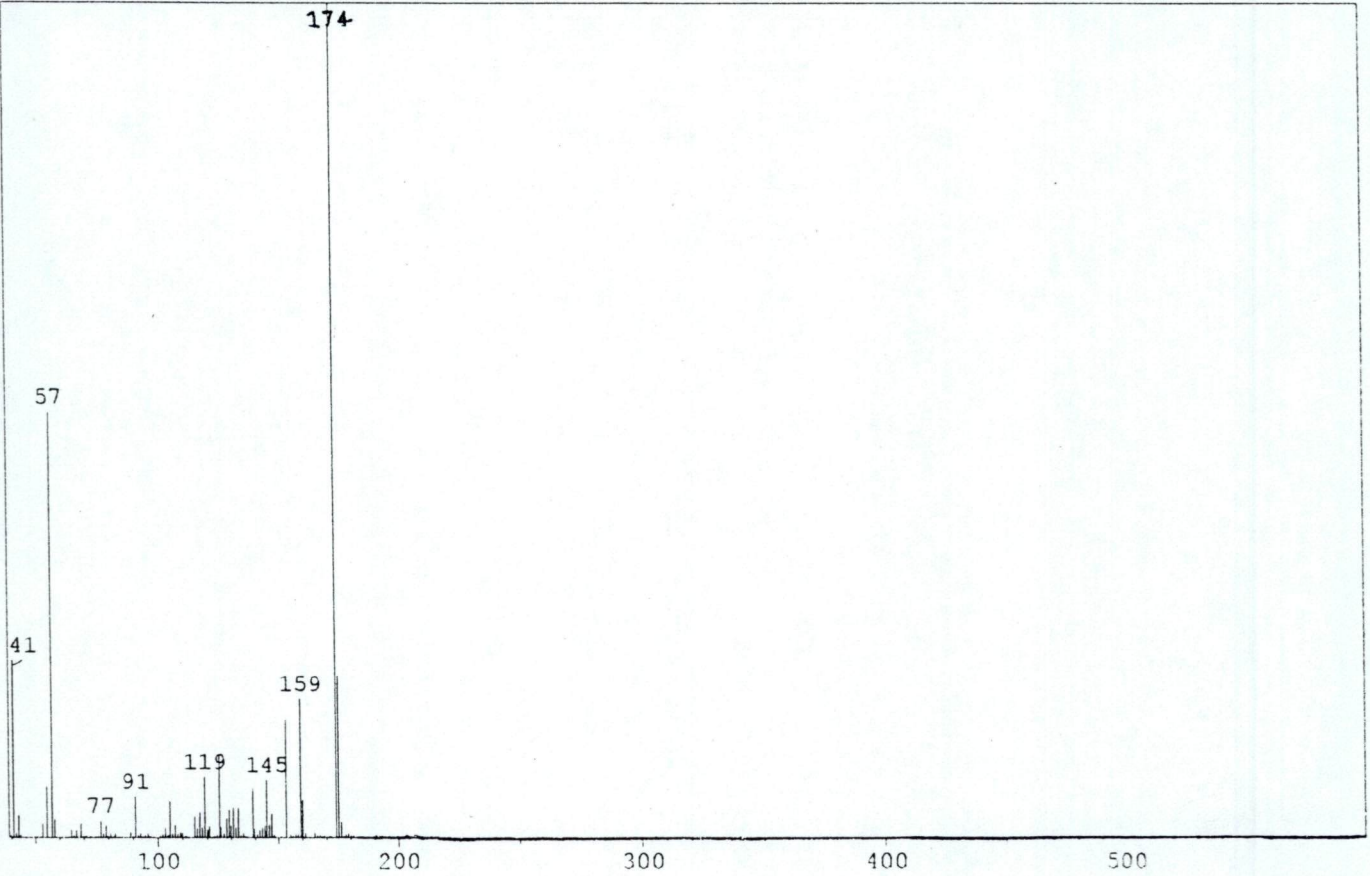
Spectres et chromatogrammes	Titres	N° des figures
Spectre 01	Identification du chlorure de benzyle et le xylylènedichlorure par spectrophotométrie de masse en utilisant le catalyseur à complexe anionique de zinc SP $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	Fig N° 10
Spectre 02	Identification du xylylènedichlorure par spectrophotométrie de masse en utilisant le catalyseur à complexe anionique de zinc SP $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	Fig N° 11
Spectre 03	Identification du chlorure de benzyle par spectrophotométrie de masse en utilisant le catalyseur à complexe anionique de zinc SP $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	Fig N° 12
Spectre 04	Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé et aminé à 20 % de réticulation par la spectrophotométrie Infrarouge	Fig N° 13
Spectre 05	Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé par la spectrophotométrie Infrarouge	Fig N° 14
Spectre 06	Identification du réactif polymérique chlorométhylé et aminé importé par la spectrophotométrie Infrarouge	Fig N° 15
Spectre 07	Identification des copolymères (styrène-divinylbenzène) chlorométhylés et aminés en comparaison avec le réactif polymérique importé par la spectrophotométrie Infrarouge	Fig N° 16
Spectre 08	Identification du xylylènedichlorure par spectrophotométrie infrarouge en utilisant 01 gr de catalyseur à complexe anionique de zinc SP $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	Fig N° 17
Spectre 09	Identification du chlorure de benzyle par spectrophotométrie infrarouge en utilisant 01 gr de catalyseur à complexe anionique de zinc SP $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	Fig N° 18
Spectre RX 01	Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé et aminé échangé au complexe anionique d'aluminium SP $[\text{AlCl}_4]^-$	Fig N° 19
Spectre RX 02	Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé	Fig N° 20
Spectre RX 03	Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé et aminé importé	Fig N° 21
Chromatogramme 01	Identification des ions chlorures de la fusion alcaline du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé par chromatographie ionique	Fig N° 22
Chromatogramme 02	Identification des ions chlorures de la fusion alcaline du chlorure de benzyle par chromatographie ionique	Fig N° 23
Chromatogramme 03	Identification des ions chlorures de la fusion alcaline du xylylènedichlorure par chromatographie ionique	Fig N° 24



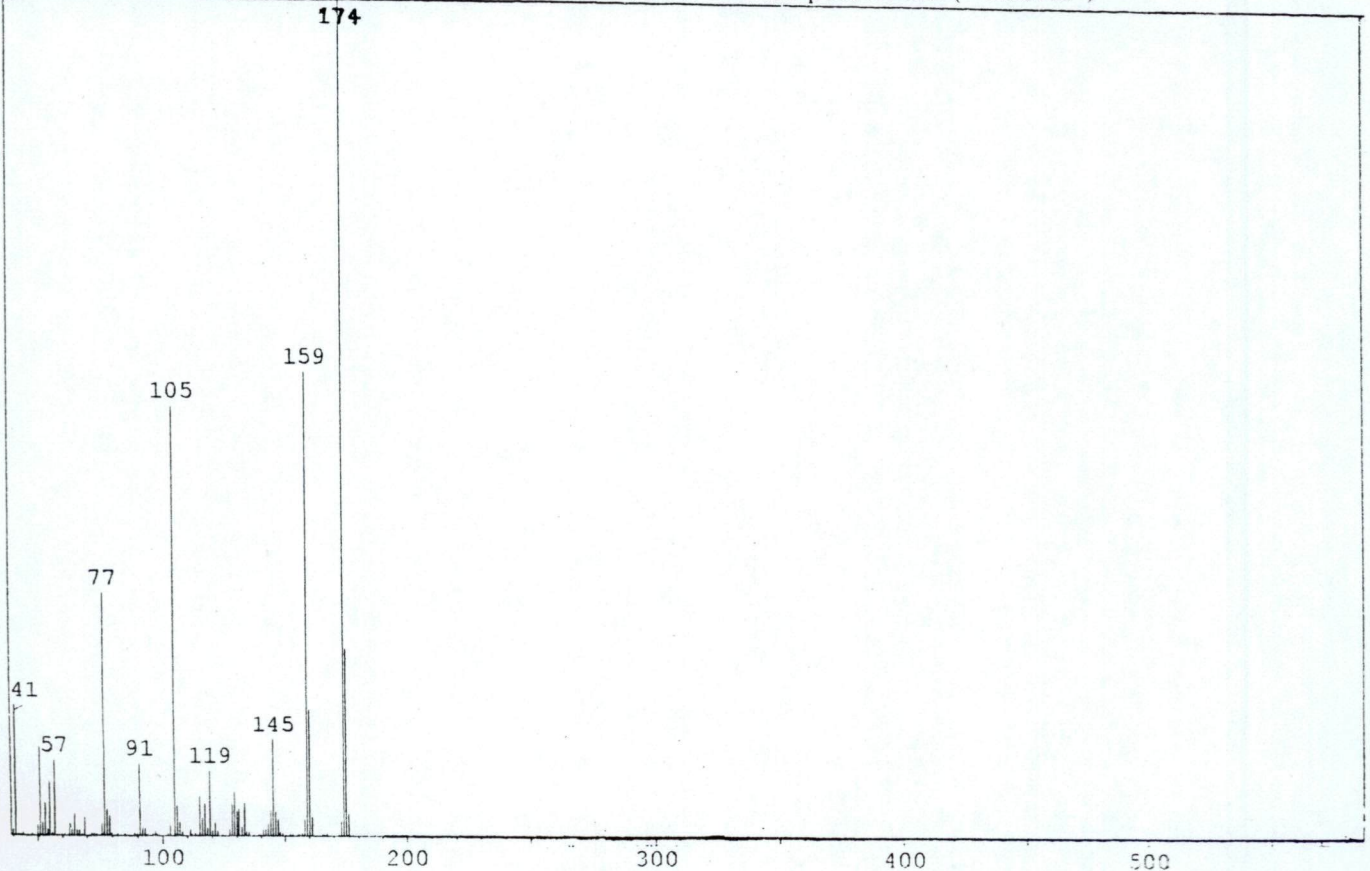
**Spectre 1 :** Identification du chlorure de benzyle et le xylène dichlorure par spectrophotométrie de masse en utilisant le catalyseur à complexe anionique de zinc

\*\*\* CLASS-5000 \*\*\* Report No. = 1 Data : EC2.D08 100/05/1 408:55:3  
Sample : ec2  
ID

Scan # : 2217 B.G. Scan # : 2268  
Mass Peak # : 220 Ret. Time : 22.467  
Base Peak : 174.20 ( 5834374)

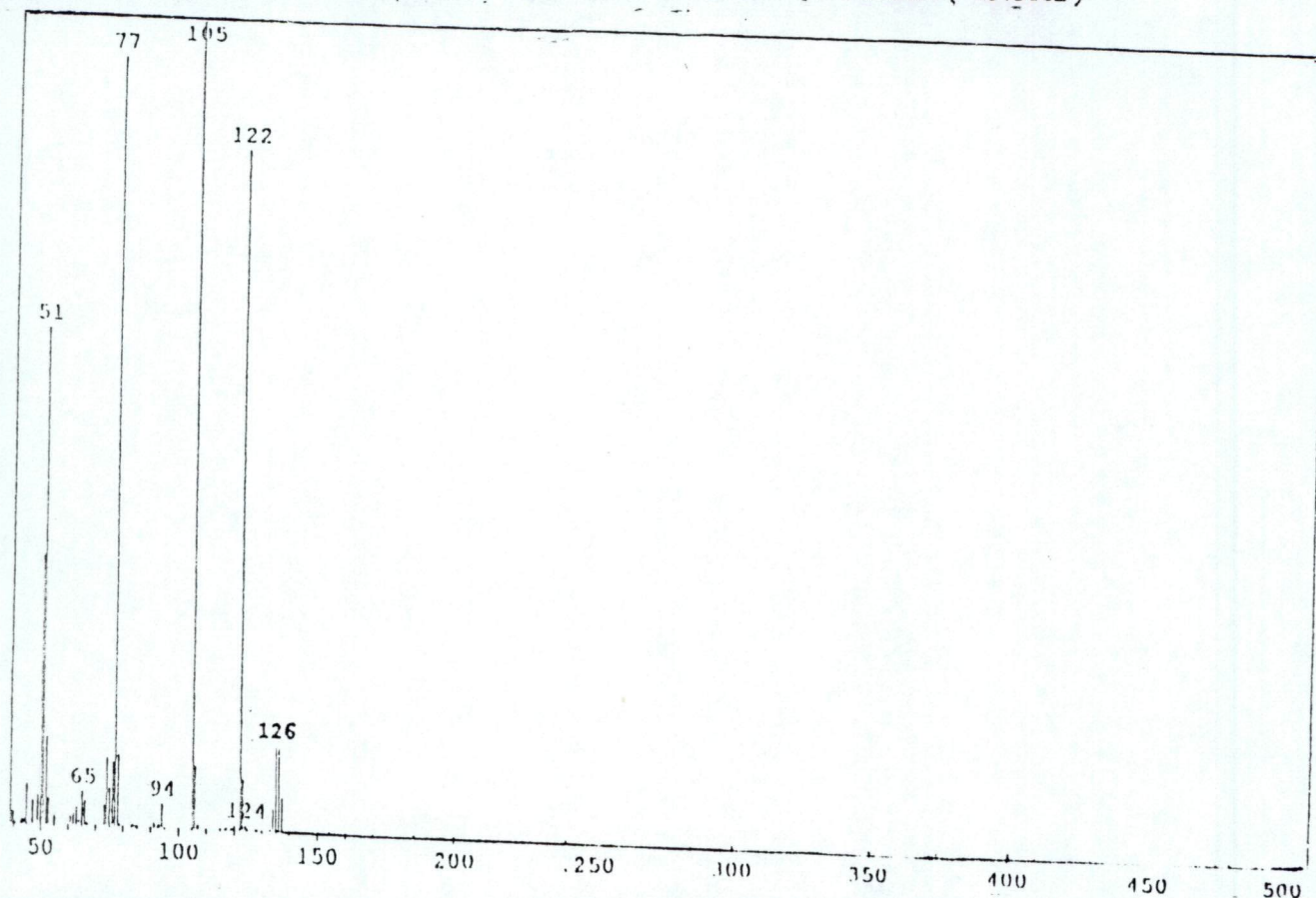


\*\*\* CLASS-5000 \*\*\* Report No. = 1 Data : EC2A.D09 100/05/1 411:36:1 Sample : ec2a ID : hex  
Scan #: 2336 B.G. Scan #: 2382 Mass peak # 184 Ret. Time : 22.458 Base peak : 174.20 ( 1332762 )

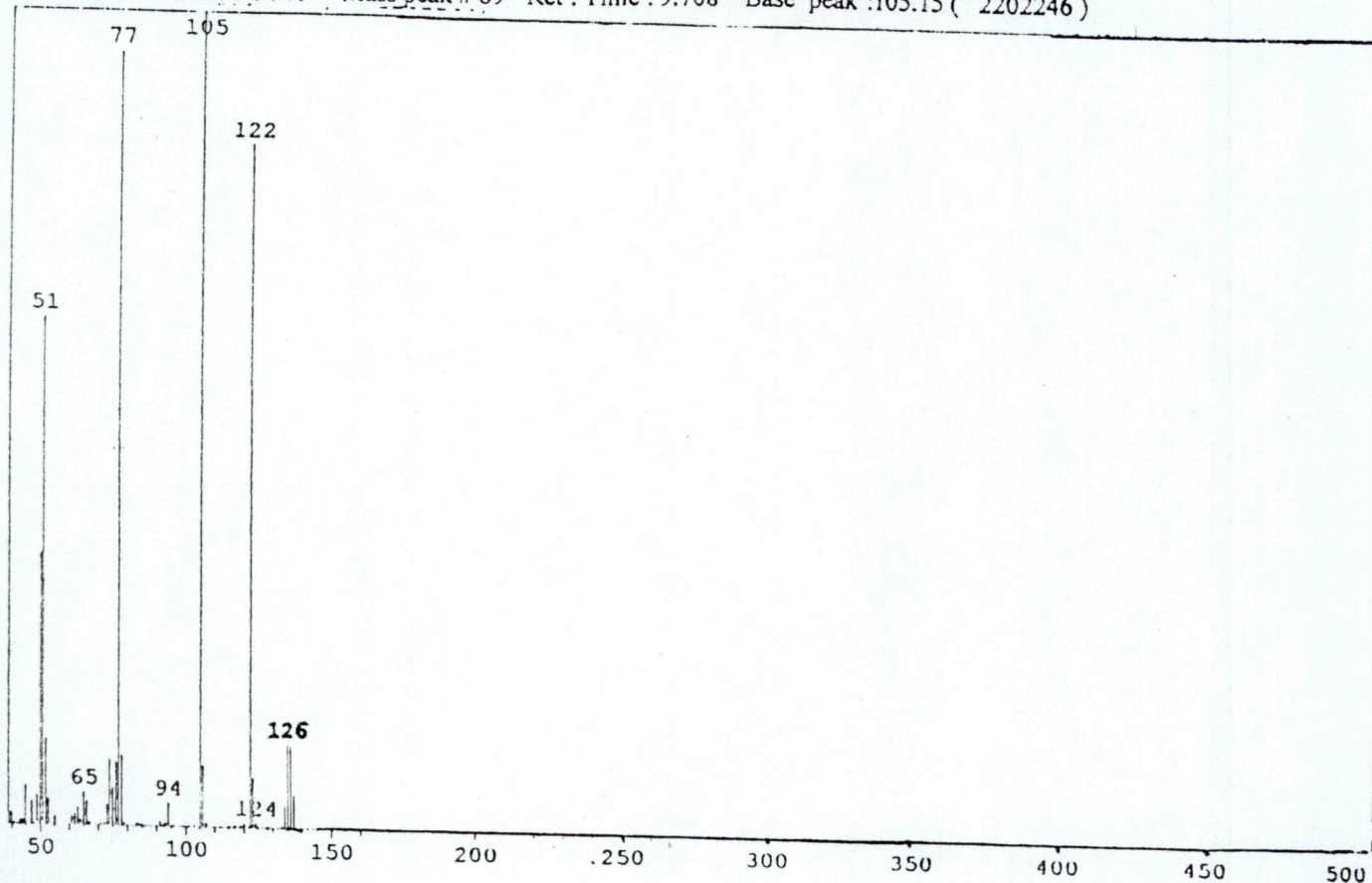


Spectre 2 : Identification du xylène dichlorure par spectrophotométrie

\*\*\* CLASS-5000 \*\*\* Report No. = 1 Data : EC2A.D08 100/05/1 411:36:1 Sample : ec2a ID : hex  
Scan # : 835 B. G. Scan # : 959 Mass peak # 87 Ret. Time : 9.950 Base peak : 105.10 ( 4573862 )

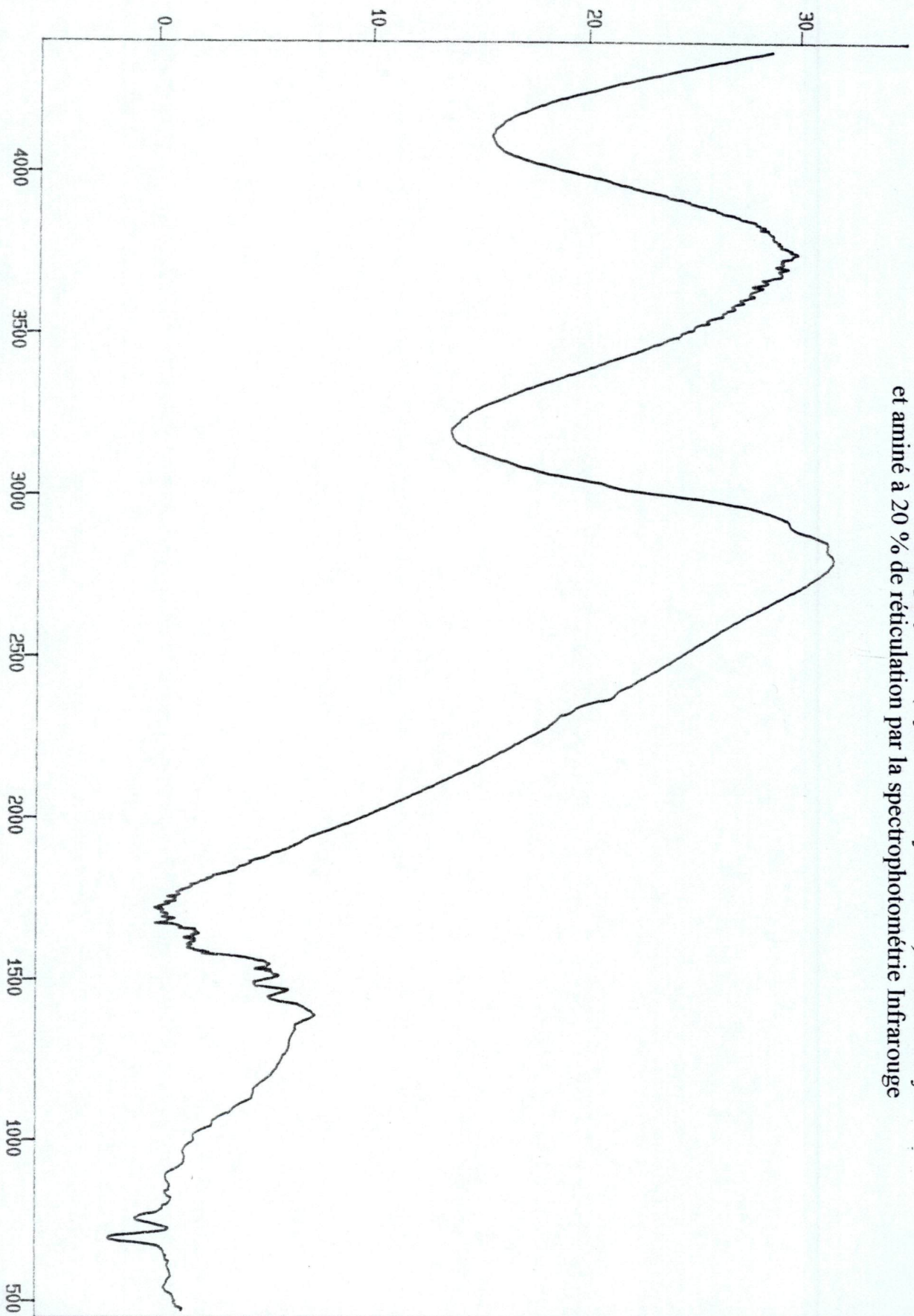


\*\*\* CLASS-5000 \*\*\* Report No. = 1 Data : EC2.D08 100/05/1 408:55:3 Sample : ec2 ID : hex  
Scan # : 686 B. G. Scan # : 740 Mass peak # 89 Ret. Time : 9.708 Base peak : 105.15 ( 2202246 )



**Spectre 04 :**

Identification du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé et aminé à 20 % de réticulation par la spectrophotométrie Infrarouge



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

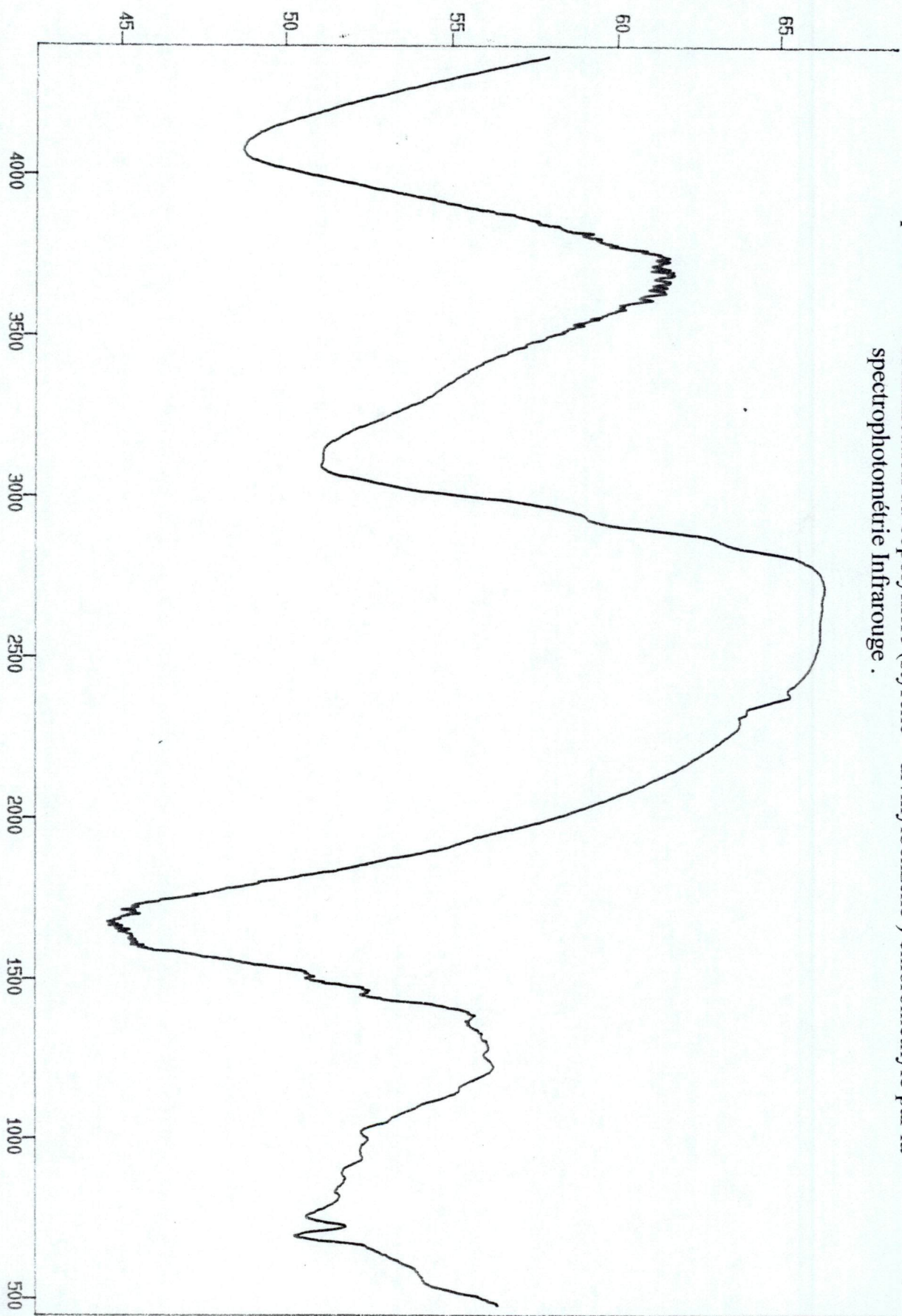
File # 4 : SAMPLE2

/LABORATOIRE ANALYSE I.A.P/E.I.B poly-amine/synthese

Number of Scans= 15 Apodization= None

18/7/99 11:50 AM Res=4 cm-1

**Spectre 05 : Identification du copolymère (styrène – divinylbenzène ) chlorométhylé par la spectrophotométrie Infrarouge .**



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

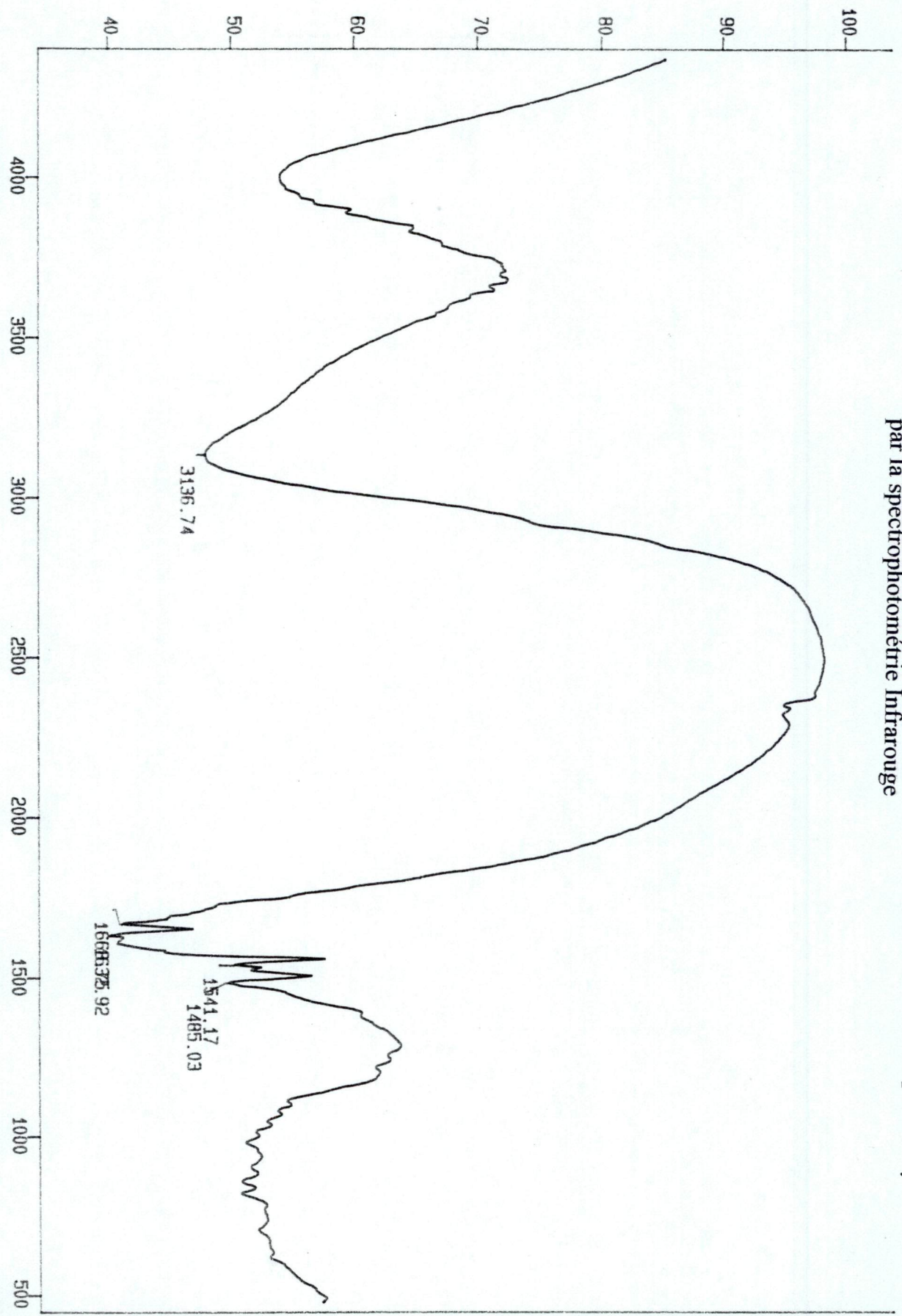
File # 3 : SAMPLE1

LABORATOIRE ANALYSE I.A.P/E.I.B chloro-meth

Number of Scans= 15 Apodization= None

18/7/99 11:39 AM Res=4 cm-1

**Spectre 06 :** Identification du réactif polymérique chlorométhylé et aminé importé par la spectrophotométrie Infrarouge

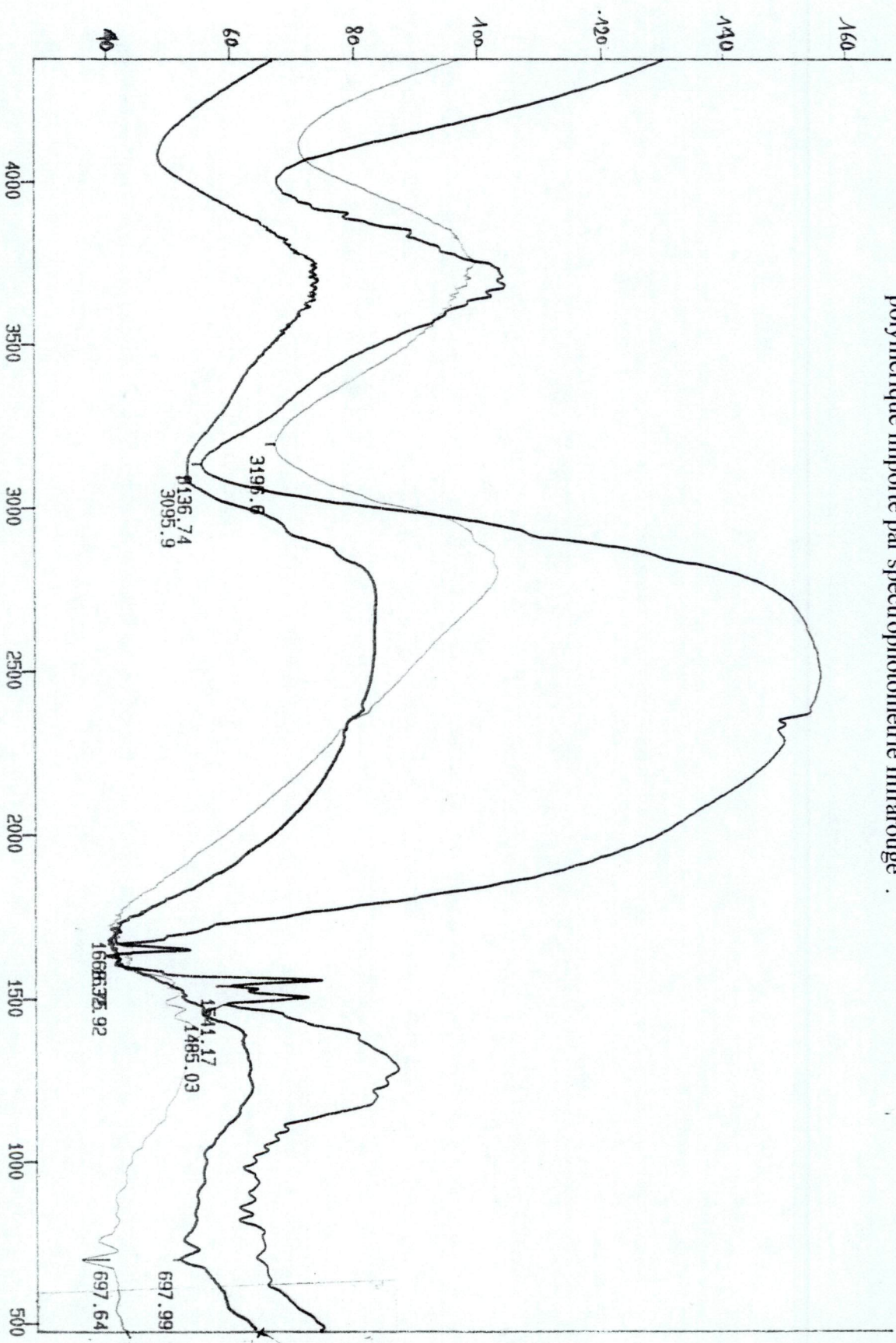


File # 2 : RESIN / Importe

Number of Scans= 15 Apodization= None

18/7/99 11:12 AM Res=4 cm-1

**Spectre 7 : Identification des copolymères ( styrène – divinylbenzène ) chlorométhylés et aminés (20% et 16% de réticulation ) en comparaison avec le réactif polymérique importé par spectrophotométrie Infrarouge .**



Copolymère Importé  
 Copolymère Chlorométhylé et aminé 20%  
 Copolymère Chlorométhylé et aminé 16%

Transmittance / Wavenumber (cm-1)

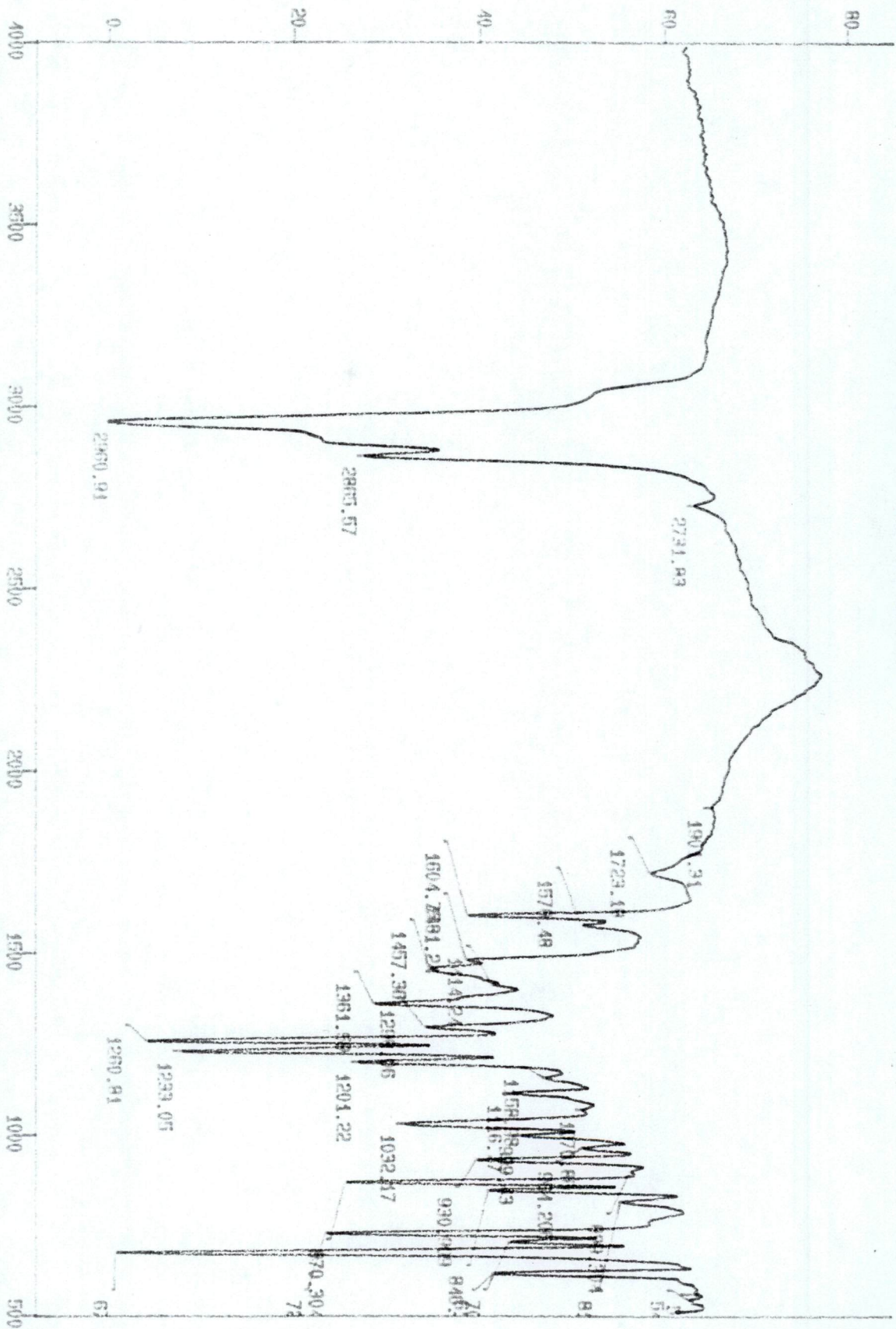
Number of Scans= 15 Apodization= None

File # 1 : RESIN

18/7/99 11:12 AM Res=4 cm-1

nazef/LABORATOIRE ANALYSE I.A.P/E.I.B

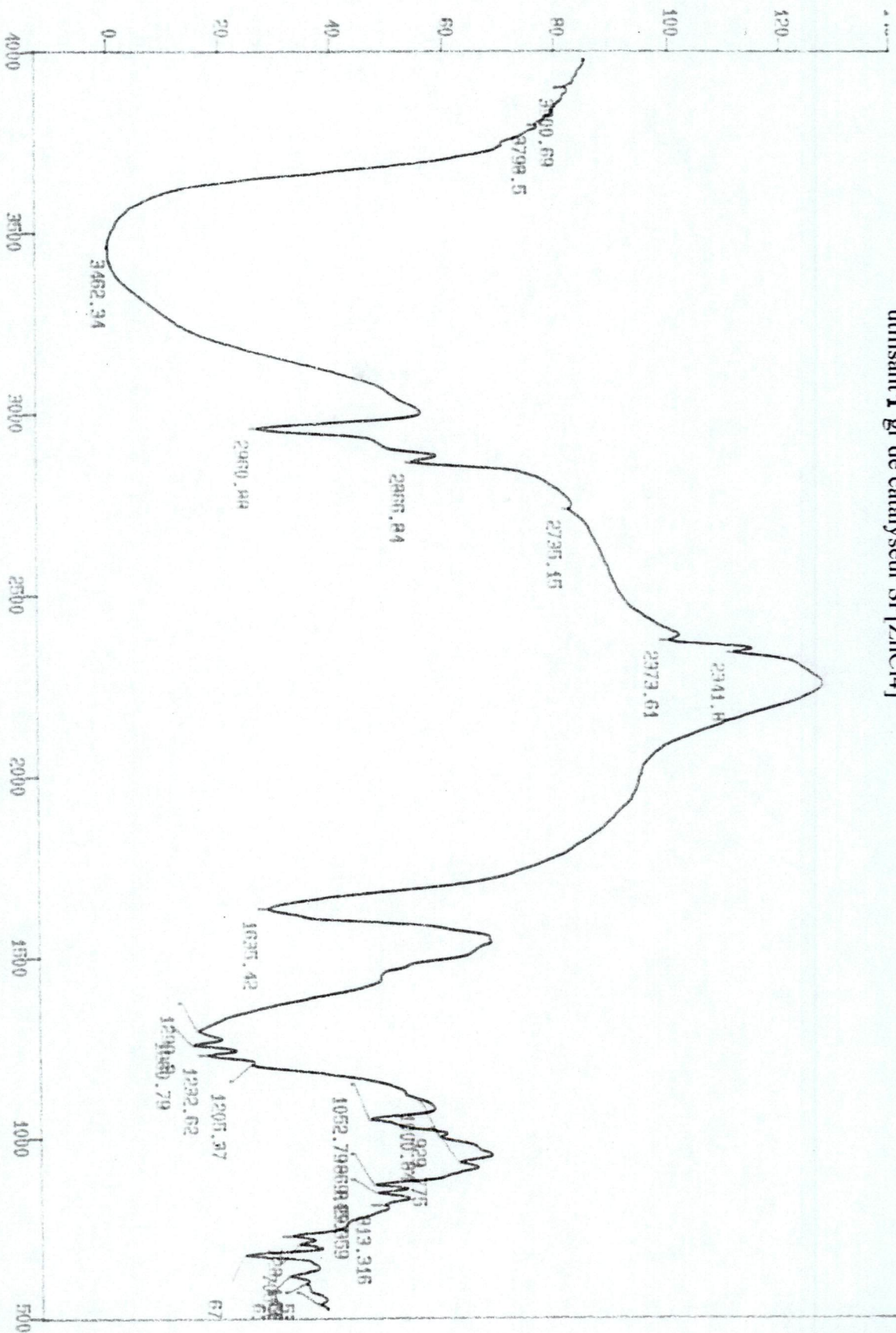
**Spectre 08 :** Identification du xylylènedichlorure par spectrophotométrie Infrarouge en utilisant **1** gr de catalyseur SP[ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>



Transmittance / Wavenumber (cm-1)  
 File # 3 : C1R2

Number of Scans: 35 Apodization: Strong  
 6/5/00 2:18 PM Horva CM-1

**Spectre 09 : Identification du chlorure de benzyne par spectrophotométrie Infrarouge en utilisant 1 gr de catalyseur  $SP[ZnCl_4]^2-$**



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

File # 4 : S2

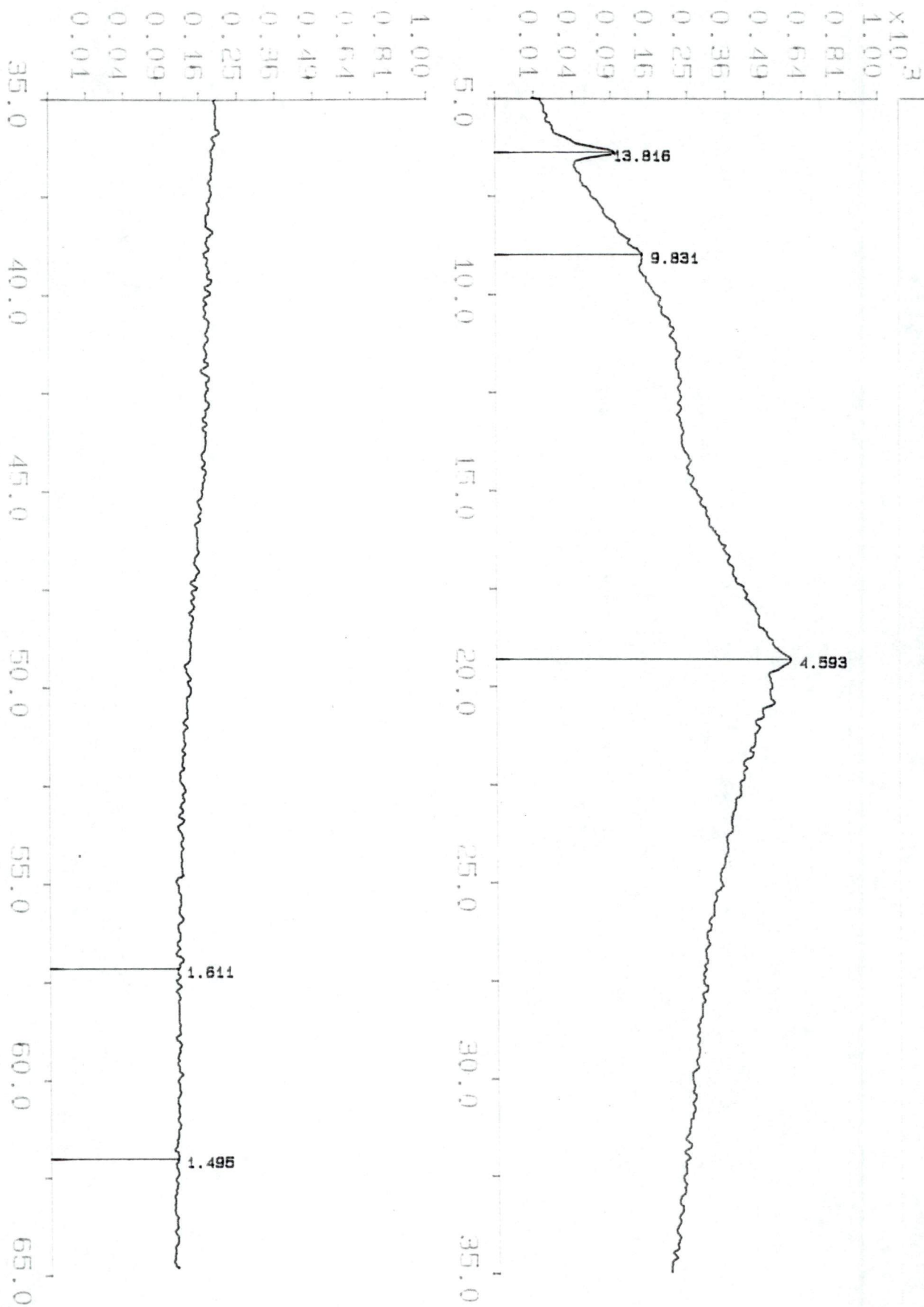
1 0 0

Number of Scans = 35 Apodization = Strong

L/29/00 22:29 PM Rev24 CM-1

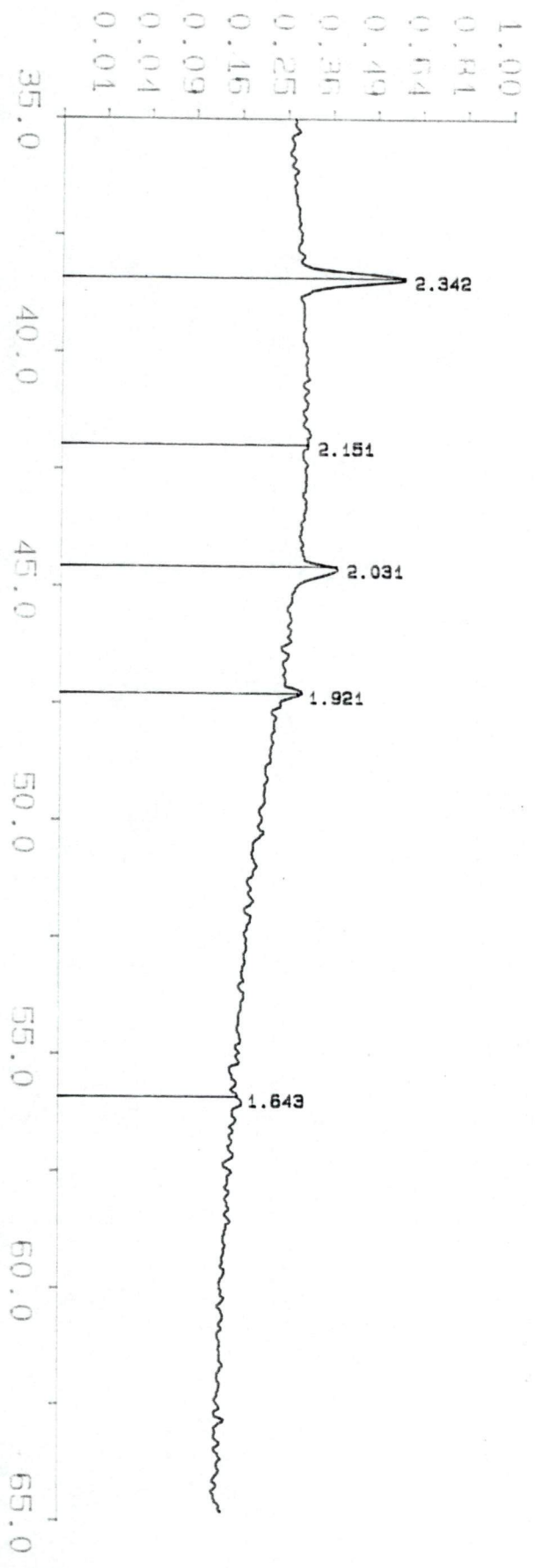
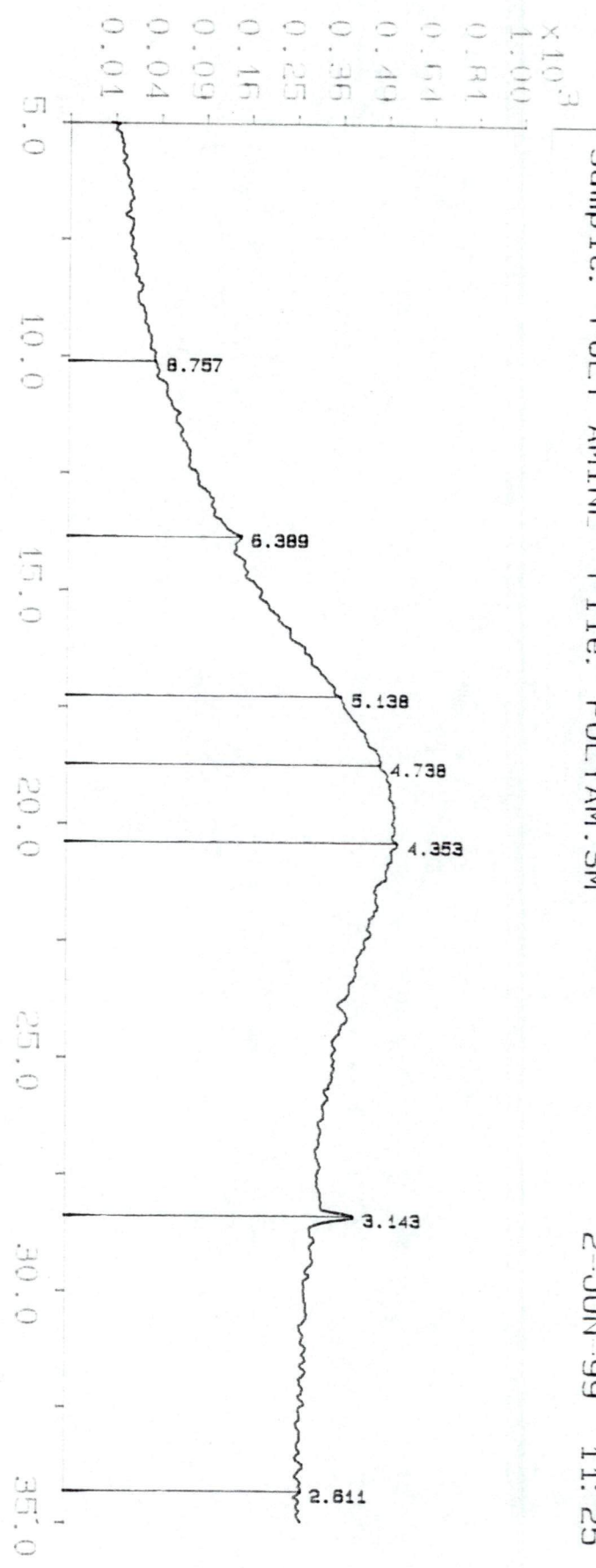
Sample: CHLORO.METH. File: CHLORO.SM

2-JUN-99 11:29



Spectre de RX : du copolymère ( styrène - DVB ) chlorométhylé et aminé échangé  
 Au complexe anionique d'aluminium  $SP[AlCl_4]^-$

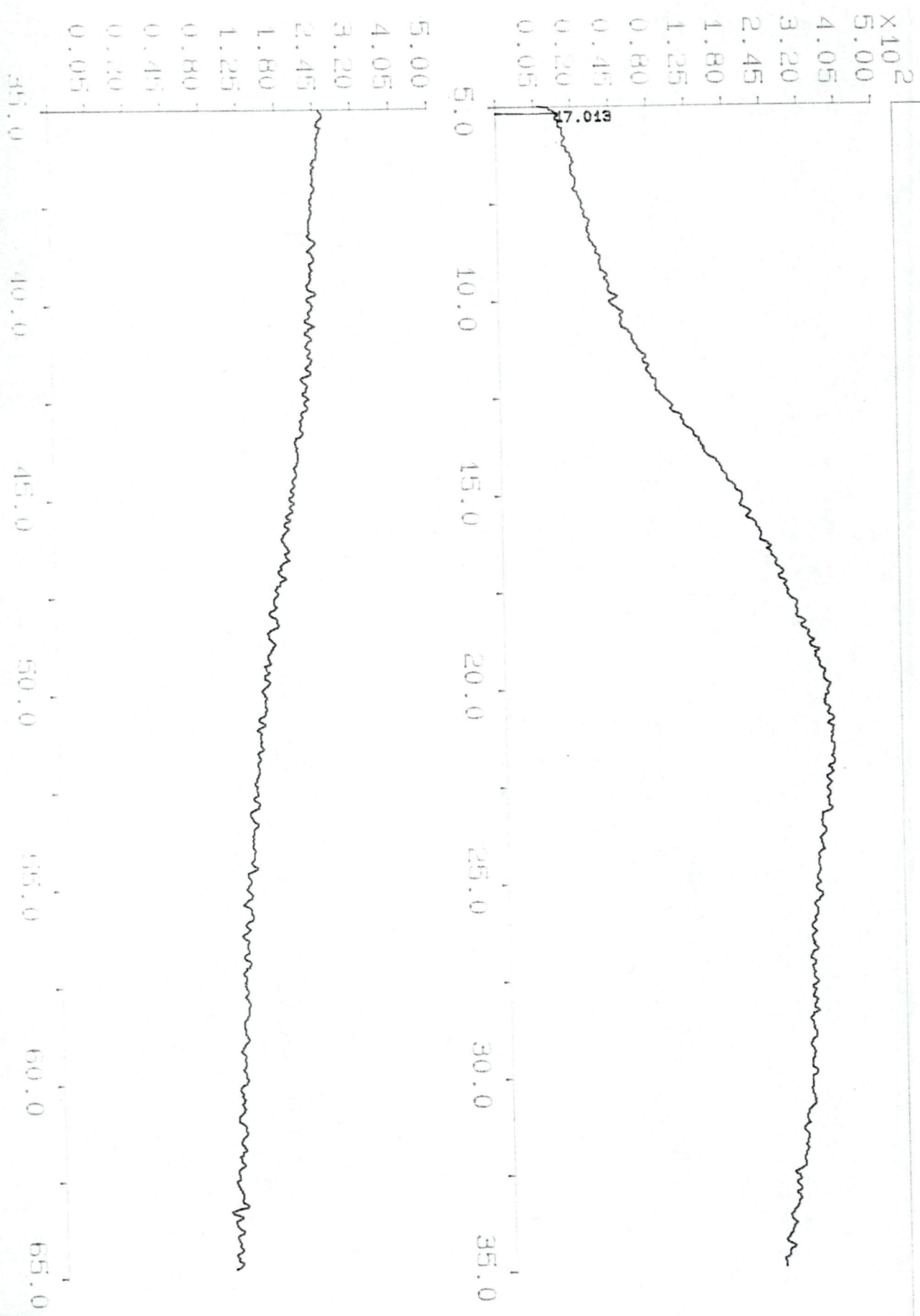
2-JUN-99 11:25



Spectre de RX : du copolymère ( styrène - DVB ) chlorométhylé et aminé 3m porte

Sample: IMPORTE File. IMPORT.SM

2-JUN-99 11:22



64 63.8350 0.12 121. 49. 1.4770 15.60 x x 0.95

DETECTED PEAKS FILE

2-JUN-99 10:39

Listed DI file name : IMPORT.DI

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)	Type			Sign
							A1	A2	0t	
1	5.1900	0.24	12.	0.	17.0135	100.00	x	x		0.87

*Amorph*

DETECTED PEAKS FILE

2-JUN-99 10:40

Listed DI file name : CHLORO.DI

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)	Type			Sign
							A1	A2	0t	
1	6.3925	0.06	90.	11.	13.8155	43.52	x	x		0.91
2	8.9875	0.32	112.	34.	9.8315	54.19	x	x		0.91
3	19.3075	0.20	207.	384.	4.5935	100.00	x	x		1.15
4	57.1425	0.05	18.	110.	1.6107	8.51	x	x		0.87
5	62.0125	0.05	21.	106.	1.4953	10.20	x	x		0.85

*Amorph*

DETECTED PEAKS FILE

2-JUN-99 10:41

Listed DI file name : POLYAM.DI

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)	Type			Sign
							A1	A2	0t	
1	10.0925	0.03	28.	21.	8.7574	8.39	x	x		0.81
2	13.8500	0.12	86.	59.	5.3888	25.83	x	x		0.76
3	17.2450	0.05	177.	199.	5.1379	52.82	x	x		0.87
4	18.7125	1.76	240.	240.	4.7382	71.74	x	x		7.08
5	20.3875	1.44	196.	320.	4.3525	58.53	x	x		4.17
6	28.3775	0.08	128.	296.	3.1426	38.13	x	x		1.41
7	34.3125	0.06	49.	243.	2.6114	14.63	x	x		1.07
8	38.4125	0.16	<del>335.</del>	<del>255.</del>	<del>2.3415</del>	100.00	x	x		5.17
9	41.9725	0.08	31.	282.	2.1508	9.36	x	x		0.95
10	44.5800	0.10	<del>100.</del>	<del>275.</del>	<del>2.0309</del>	29.86	x	x		1.32
11	47.2825	0.16	49.	240.	1.9209	14.63	x	x		1.15
12	55.9150	0.48	14.	144.	1.6431	4.31	x	x		1.25

*Amorph*

DATA REPROCESSED ON Wed Apr 28 09:03:53 1999

=====  
: Sample Name: DAHOU 2 Date: Wed Apr 07 13:40:17 1999:  
: Data File : C:\DX\DATA\5ANIONS\ECH11331.D01  
: Method : C:\DX\METHOD\5ANIONS.MET  
: ACI Address: 1 System : 1 Inject#: 1 Detector: COND  
=====

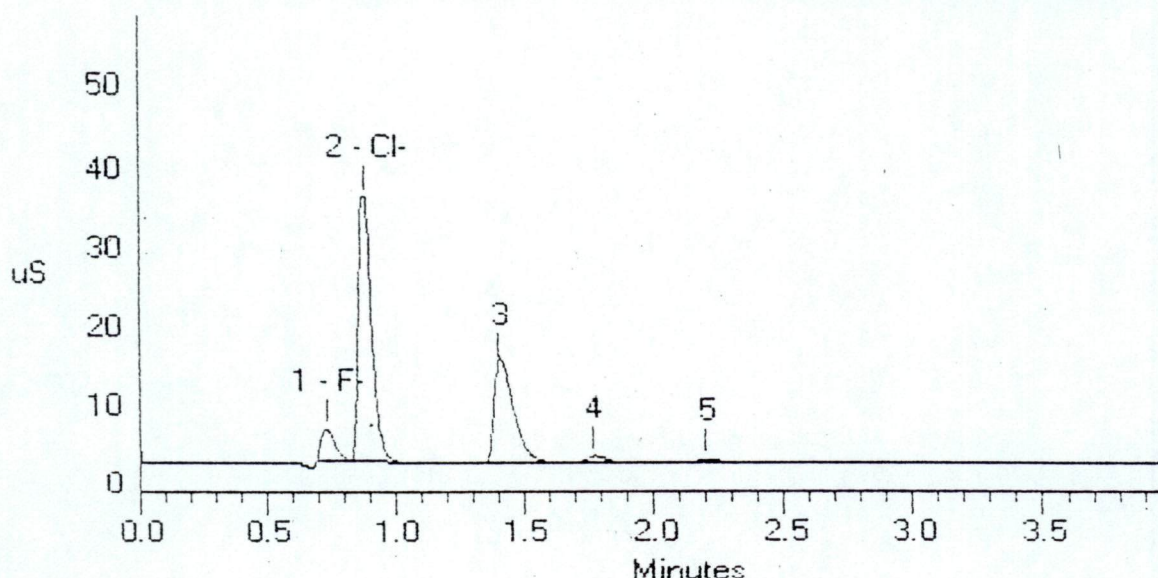
\*\*\*\*\* PEAKS NOT FOUND IN THIS RUN \*\*\*\*\*  
Name Adjusted Ret Time Reference Peak

NO3- 1.58 0  
HPO4- 1.98 0  
SO4- 2.40 0

REPORT VOLUME DILUTION POINTS RATE START STOP AREA RET  
-----  
External 1 1 1200 5Hz 0.00 4.00 1000

PK. Num	Ret Time	Component Name	Concentration ppm	Height	Area	El. Code	%Delta
1	0.73	F-	1.477	133568	504428	2	1.85
2	0.88	Cl-	37.523	1113529	3974828	2	0.38
3	1.40		0.000	416586	2361416	2	
4	1.77		0.000	28344	175792	2	
5	2.20		0.000	14862	100731	1	
Totals			39.000	1706889	7117195		

File: C:\DX\DATA\5ANIONS\ECH11331.D01 Sample:



**Chromatogramme 01 :** Identification des ions chlorures de la fusion alcaline du copolymère (styrène-divinylbenzène) chlorométhylé par chromatographie ionique

DATA REPROCESSED ON Wed Oct 06 09:18:12 1999

=====  
! Sample Name: INH1 1/50 Date: Tue Jul 13 11:56:21 1999!  
! Data File : C:\DX\DATA\5ANIONS\ECH11801.D01  
! Method : C:\DX\METHOD\5ANIONS.MET  
! ACI Address: 1 System : 1 Inject#: 1 Detector: COND  
=====

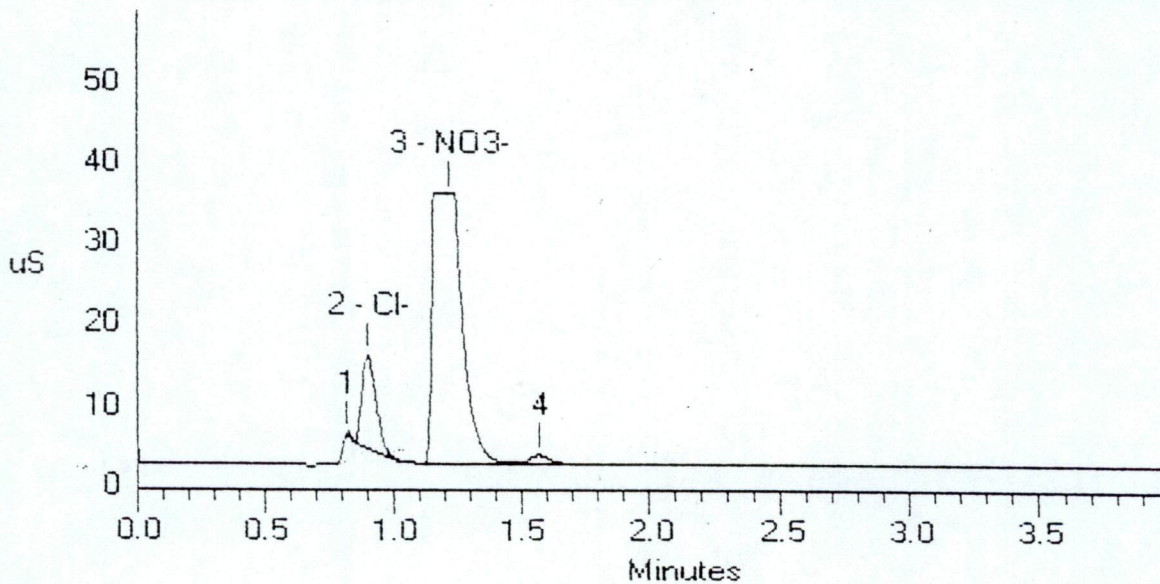
\*\*\*\*\* PEAKS NOT FOUND IN THIS RUN \*\*\*\*\*  
Name Adjusted Ret Time Reference Peak

-----  
F- 0.72 0  
HF04- - 1.98 0  
SO4- - 2.40 0

REPORT VOLUME DILUTION POINTS RATE START STOP AREA REJ  
-----  
External 1 1 1200 5Hz 0.00 4.00 1000

Pk. Num	Ret Time	Component Name	Concentration ppm	Height	Area	Bl. Code	%Delta
1	0.82		0.000	10957	13552	1	
2	0.90	Cl-	9.331	378606	1406547	1	0.00
3	1.22	NO3-	72.576	1114684	9043585	2	-0.27
4	1.57		0.000	35526	189101	2	
Totals			81.908	1539774	10652785		

File: C:\DX\DATA\5ANIONS\ECH11801.D01 Sample: INH1 1/50



**Chromatogramme 02 :** Identification des ions chlorures de la fusion alcaline du chlorure de benzyle par chromatographie ionique

DATA REPROCESSED ON Wed Apr 23 08:53:39 1998

```

=====
: Sample Name: ECH DAHOUI/50           Date: Sun Jun 30 15:07:30 1991:
: Data File  : C:\DX\DATA\5ANIONS\ECH11411.D01
: Method     : C:\DX\METHOD\5ANIONS.MET
: ACI Address: 1           System : 1       Inject#: 1   Detector: CONO
=====

```

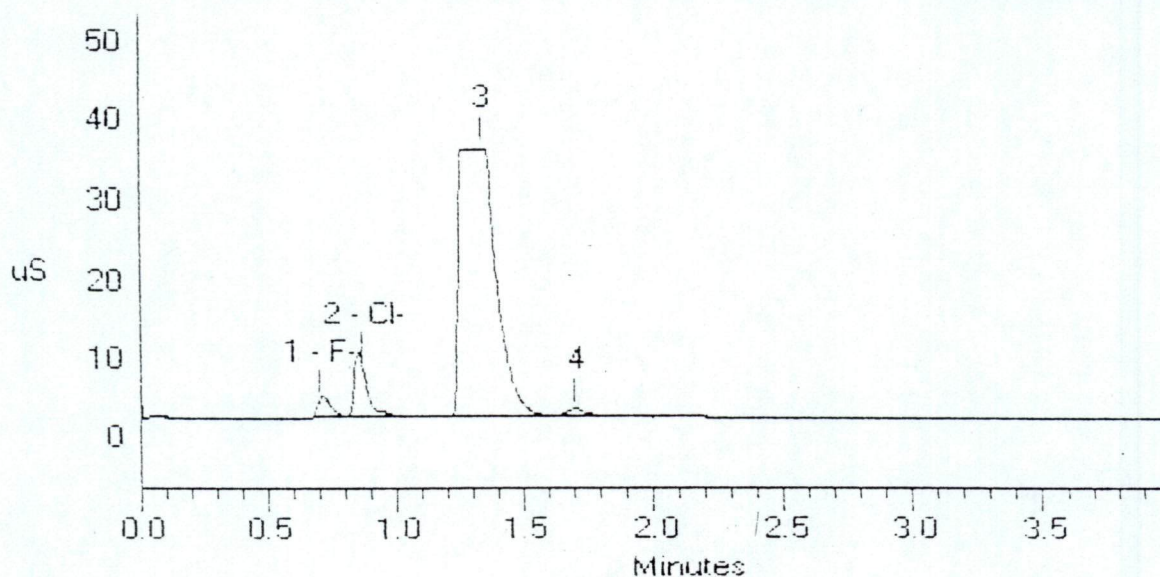
\*\*\*\*\* PEAKS NOT FOUND IN THIS RUN \*\*\*\*\*

Name	Adjusted Ret Time	Reference Peak
NO3-	1.58	0
HPO4- -	1.98	0
SO4- -	2.40	0

REPORT	VOLUME	DILUTION	POINTS	RATE	START	STOP	AREA	REJ
External	1	1	1200	5Hz	0.00	4.00	1000	

PK. Num	Ret Time	Component Name	Concentration ppm	Height	Area	REL. Delta Code
1	0.70	F-	0.802	67320	294763	2 -2.78
2	0.87	Cl-	4.128	222614	932458	2 -0.38
3	1.33		0.000	1122267	11308048	2
4	1.70		0.000	33893	197401	2
Totals			4.930	1446094	12732670	

File: C:\DX\DATA\5ANIONS\ECH11411.D01 Sample: ECH



**Chromatogramme 03 :** Identification des ions chlorures de la fusion alcaline du xylénedichlorure par chromatographie ionique

## SUMMARY

The functional polymeric matters including polymeric reagents with complex metals and the polymeric supports have an importance in the science of selective polymers thanks to their properties in the field of the organic synthesis.

During these last years, these polymeric compounds were applied in several fields, especially in the purification of used water, the separation of heavy metals and more precisely the catalysis.

The development of the method of synthesis of the polymeric reagents at base of réticulé copolymer (styrene-divinylbenzene) chlorométhylé followed reaction of quaternation contribute to the development of selective polymers in much of applicability.

In our work, one is interested in the application of these polymeric reagents in quality of catalysts for the reaction of chlormethylation of the benzene skeleton like in the case of the purification of industrial worn water.

## النتيجة :

- دراسة الخصائص الفزيوكيميائية للمفاعلات البوليميرية متعددة الوحدات ( ستيران-ديفينيل بنزان) ذات الوظيفة امونيوم الرباعية ( مؤشر الحموضة مح = 1,84 ميلي تكافؤ/ غرام، حجم المسامي : حم = 0,4560 سم<sup>3</sup>/غرام، القطر المسامي قم = 32,66 أ ) مما ساعدنا على تطبيقها كوسائط كيميائية في التفاعل الكلوروميثيلي للمركبات الحلقية.
- نجحنا على إصاق الشوارد المركبة السالبة للمعادن الثقيلة على مساحة الحامل البوليميري الذي تتمثل فيه خاصية الوسائط الكيميائية (  $[Fe Cl_4]^-$ ,  $[Co Cl_4]^{2-}$ ,  $[Al Cl_4]^-$ ,  $[Zn Cl_4]^{2-}$ ,  $[Sb Cl_6]^{3-}$ ,  $[Sn Cl_4]^{2-}$  )
- طبق الحامل البوليميري الوسيطي في التفاعل الكلوروميثيلي لكوبوليمير ( ستيران- ديفينيل بنزان) و كذلك في التفاعل الكلوروميثيلي للهيكل البنزيني بحيث تمت دراسة مدققة لوقت التفاعل و درجة الحرارة للتفاعل الكيميائي بدون ان ننسى كمية الوسيط الكيميائي .
- تم تطبيق المتفاعل البوليميري في ميدان تنظيف المياه القذرة ، بالمعادن الثقيلة ( $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) الآتية من مؤسسة الروبية الصناعية لتصليح الأعمدة المعدنية.
- تم إعادة تنظيف الحامل البوليميري من المعادن الثقيلة عن طريق امتزاجه بمحلول الصود ذات تركيز قوي (Naoh à 2 N) متبوع بمحلول حمض الكلور الهيدروجين ذات تركيز ضعيف 20 % .

## ملخص :

المواد البوليميرية ذات الوظيفة الكيمائية و المتفاعلات البوليميرية متعددة الوحدات ذات المعادن المركبة و المدعمات الوسيطة البوليميرية لهم أهمية كبيرة في ميدان علم البوليميرات متعددة الوحدات و نظرا لتحصلهم على خصائص أساسية تؤهلهم لتطور كبير في ميدان البتروكيمياة والتصنيع البتروكيمياوى .

في السنوات الماضية طبقت هذه العناصر البوليميرية في ميادين علمية كثيرة منها تنظيف المياه الفذرة و خاصة في ميدان الوسائط الكيمائية.

تم اكتشاف منهاج علمي جديد لتصنيع متفاعلات بوليميرية على أساس الكوبوليمير ( ستيران-ديفينيل بنزان) كلوروميثيلي متبوع بتفاعل كيميائي آميني، كل هذه المتفاعلات السابقة الذكر لها دور كبير و فعال في تطوير علم البوليميرات و في عدة ميادين تطبيقية .

نقدم في بحثنا العلمي هذا المنهاج جديد لتطوير هذه المتفاعلات البوليميرية و العمل على تطبيقها كوسائط كيمائية للتفاعل الكلوروميثيلي للهيكل الحلقي العطري و كذلك تطبيقها في ميدان تنظيف المياه الفذرة الاصطناعية .

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة بومرداس  
كلية المحروقات و الكيمياء  
فرع الهندسة الكيميائية و الصيدلانية  
مخبر التصنيع العضوي و البتروكيمياوي

ملخص مذكرة موضوع البحث للحصول على شهادة الماجستير التي تحمل العنوان التالي :

الحصول على منهاج لتصنيع وتطوير متفاعلات كيميائية بوليميرية متعددة الوحدات  
تستعمل كمدمعات وسيطية و تطبقها في ميدان تنظيف المياه القذرة "

يقدم من طرف : الأناسة : ناصي حليلة  
مهندسة في الكيمياء الصناعية

مدير المذكرة : السيد : م نابياف  
أستاذ لدى كلية المحروقات و الكيمياء.