

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université M'Hamed Bougara-Boumerdes**  
**Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie**



**Département Génie des Procédés**

**Mémoire de fin d'études**  
**En vue de l'obtention du diplôme de**

**Master**

**Domaine** : Sciences et Technologies

**Filière** : Hydrocarbure

**Option** : Technologie de la pétrochimie

**Présenté par** : KHELIFI Zohra

THEME

**La dissolution de l'urée à 71 % avec l'eau de condensats provenant de la colonne d'absorption C101.**

Devant le jury :

Mme A. BENHATHAT

Prof

UMBB

Président

Mr O. KADDOUR

Prof

UMBB

Encadreur

Mr A. SAOUD

Prof

UMBB

Examinateur

Année universitaire : 2023-2024

## *Remerciement*

*Je commence par exprimer ma profonde gratitude envers Dieu pour sa guidance et sa bénédiction tout au long de mon parcours académique. Sa lumière et sa miséricorde ont été des phares dans les moments de doute.*

*Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de mémoire, Mr O.KADDOUR. Sa patience, sa disponibilité et ses conseils avisés ont été des piliers essentiels de ce travail de recherche.*

*À toutes les professeures de ma faculté, je suis reconnaissante pour leur dévouement constant et leur soutien précieux. Leur expertise et leur disponibilité ont été des catalyseurs dans mon développement académique.*

*Un grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre mémoire et pour leurs suggestions constructives qui l'ont enrichie.*

*Enfin, à ma famille, je suis profondément reconnaissante pour leur soutien indéfectible, leurs encouragements et leur confiance en moi.*

*Un merci tout particulier à ma mère, dont le soutien constant a été ma plus grande force. Votre amour et votre soutien ont rendu tout cela possible.*

## Sommaire

<b>Liste des figures .....</b>	<b>1</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>2</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : présentation de complexe pétrochimique CP1/Z</b>	
I.1 historique du complexe .....	4
I.2 situation géographique .....	4
I.3 schéma d'implantation du complexe .....	5
I.4 Activités de complexe .....	6
I.5 service des utilités .....	6
<b>Chapitre II : généralités sur le Formaldéhyde et l'urée-formaldéhyde</b>	
II.1 Formaldéhyde .....	9
II.1.1 propriétés physiques .....	9
II.1.2 propriétés chimique .....	10
II.1.3 utilisation .....	10
II.1.4 effets sur la santé humaine .....	11
II.1.5 effets sur l'environnement .....	11
II.2 L'urée-formaldéhyde .....	12
II.2.1 les différentes méthodes de synthèse .....	12
II.3 L'urée-formaldéhyde à 80% .....	13
II.3.1 la synthèse et réticulation des résines urée-formaldéhyde .....	13
II.3.2 les spécifications de l'urée-formaldéhyde à 80% .....	14
<b>Chapitre III : l'unité de production 100</b>	
III.1 service résine synthétique (unité 100) .....	15
III.2 principaux équipements composants l'installation .....	15
III.3 procédés de fabrication du formaldéhyde à 36% et la formurée à 80% .....	18
III.3.1 production du gaz formaldéhyde .....	18

III.3.2	production du formaldéhyde à 36% en poids .....	21
III.3.3	production de l'urée-formaldéhyde à 80% en poids .....	22
III.3.4	schéma globale du procède.....	24
III.3.5	les facteurs influençant la réaction.....	24

#### **Chapitre IV : généralités sur les polymères**

IV.1	introduction.....	27
IV.2	définition des polymères .....	28
IV.3	l'architecture des polymères .....	28
IV.3.1	polymères linéaires .....	28
IV.3.2	polymères ramifiés .....	29
IV.3.3	polymère réticules.....	30
IV.4	structure chimique des polymères.....	30
IV.4.1	homopolymères .....	30
IV.4.2	copolymères .....	31
IV.5	type des liaisons dans les polymères .....	32
IV.6	propriétés des polymères .....	33
IV.7	utilisation .....	35

#### **Chapitre V : les procédés de polymérisation**

V.1	procédés de fabrication.....	37
V.2	polymérisation en masse.....	37
V.3	polymérisation en solution.....	39
V.4	polymérisation en émulsion .....	41
V.5	polymérisation en suspension .....	44

#### **Chapitre VI : différentes méthodes et mécanismes de la polymérisation**

VI.1	introduction.....	46
VI.2	polycondensation .....	46
VI.2.1	la condensation .....	46
VI.2.2	la liaison covalente .....	47

VI.2.3	polymérisation de molécule bi-fonctionnelle .....	47
VI.2.4	polymérisations de molécule de fonctionnalité supérieure à deux .....	48
VI.2.5	les étapes du processus .....	49
VI.3	la polyaddition .....	50
VI.4	les mécanismes réactionnels .....	51
VI.4.1	mécanisme radicalaire.....	51
VI.4.2	mécanisme ionique .....	52
VI.4.3	mécanisme par translation.....	56
VI.4.4	mécanisme par coordination .....	56
<b>Chapitre VII : la colle uréique et l'unité 600</b>		
VII.1	les thermodurcissables .....	58
VII.2	la colle uréique .....	61
VII.3	description du procédés de fabrication de la résine uréique « unité600 » .....	62
VII.3.1	caractéristique de la colle uréique liquide .....	64
VII.3.2	les analyses de laboratoire .....	64
<b>Chapitre VIII : la dissolution de l'urée « unité200 »</b>		
VIII.1	introduction .....	67
VIII.2	définition .....	67
VIII.3	la structure.....	67
VIII.4	les procédés d'obtention de l'urée .....	68
VIII.5	utilisation de l'urée .....	70
VIII.6	la dissolution de l'urée.....	71
VIII.6.1	caractéristiques de l'urée solide .....	71
VIII.6.2	la dégradation de l'urée pendant le transport et le stockage.....	72
VIII.7	description du procédé de la dissolution actuelle .....	72
<b>Chapitre IX : problématique.....</b>		<b>74</b>
<b>Chapitre X : partie pratique</b>		
X.1	caractérisation des eaux de condensats.....	76

X.2	détermination de la quantité de condensats rejetés de la TC3 .....	76
X.3	étude de faisabilité d'intégrer les condensats dans le processus de dissolution de l'urée à 71% en vue de la production de la colle L10.....	79
X.3.1	transition de l'échelle industrielle à l'échelle de laboratoire.....	79
X.3.2	préparation de la colle uréique selon la fiche de marche .....	81
X.3.3	préparation de la colle à l'aide des condensats.....	84
X.3.4	interprétation des résultats.....	86
X.3.5	calcul de la quantité d'eau déminéralisé utilisés pour la dissolution d'urée .....	86
X.3.6	solution proposé.....	87
X.4	schématisation de l'unité de dissolution de l'urée .....	87
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>88</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>89</b>

---

---

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : La situation géographique du complexe CP1/Z.....	5
<b>Figure I.2</b> : schéma d'implantation des équipements.....	5
<b>Figure II.1</b> : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie .....	14
<b>Figure III.1</b> : ventilateur de l'unité 100.....	15
<b>Figure III.2</b> : évaporateur de méthanol .....	16
<b>Figure III.3</b> : Colonne d'absorption C101 .....	17
<b>Figure III.4</b> : échangeur a plaques .....	18
<b>Figure III.5</b> : Description de phase gazeuse du procédé Formaldéhyde/Formurée .....	20
<b>Figure III.6</b> : Circuit de la phase liquide de la production du formaldéhyde .....	21
<b>Figure III.7</b> : Circuit de la phase liquide de la production du formurée 80 .....	23
<b>Figure III.8</b> : schéma globale de l'unité 100 .....	24
<b>Figure IV.1</b> : Polymère linéaire .....	29
<b>Figure IV.2</b> : Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée (b) .....	29
<b>Figure IV.3</b> : Polymère réticulé .....	30
<b>Figure VI.1</b> : Le changement d'état .....	47
<b>Figure VII.1</b> : Organigramme descriptive du procédé de fabrication de la Résine .....	63
<b>Figure VIII.1</b> : Structure chimique 2D et 3D de l'urée.....	67
<b>Figure IX.1</b> : Schéma de la colonne d'absorption C101 .....	74
<b>Figure X.1</b> : Description de la station de dissolution .....	87

---

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : les capacités de production des unités de CP1/Z .....	6
<b>Tableau II.1</b> : caractéristique physique du formaldéhyde .....	9
<b>Tableau II.2</b> : Spécification formurée à 80% .....	14
<b>Tableau III.1</b> : spécification techniques des réacteurs.....	17
<b>Tableau III.2</b> : les spécifications des analyses des trois tronçons de la colonne d'absorption ...	26
<b>Tableau IV.1</b> : les principaux polymères et leurs utilisations .....	36
<b>Tableau VII.1</b> : spécification de la colle uréique liquide L10 .....	64
<b>Tableau VIII.1</b> : valeurs des propriétés physique et chimique de l'urée .....	68
<b>Tableau VIII.2</b> : Les caractéristiques de l'urée solide .....	71
<b>Tableau X.1</b> : les caractéristiques d'eau de condensats .....	76
<b>Tableau X.2</b> : quantité de condensats rejeté par jour .....	78
<b>Tableau X.3</b> : les quantités nécessaires pour la préparation de la colle L10 .....	80
<b>Tableau X.4</b> : les différentes étapes et leurs analyses de la préparation de la colle.....	82
<b>Tableau X.5</b> : résultats des analyses de la colle uréique selon la fiche de marche .....	83

## **Introduction**

Dans un contexte mondial marqué par une prise de conscience accrue des enjeux environnementaux et de la nécessité de gestion durable des ressources, l'industrie cherche constamment à optimiser ses processus de production. L'une des approches innovantes pour atteindre cet objectif est la valorisation des flux résiduels et des sous-produits générés au cours des processus industriels. Ce mémoire se concentre sur l'un de ces flux, à savoir l'eau de condensats rejetée par la colonne d'absorption C101 de l'unité 100 au niveau du complexe pétrochimique CP1/Z, et son potentiel de réutilisation dans la dissolution de l'urée pour la fabrication de la colle L10 dans l'unité 600.

L'eau de condensats, souvent perçue comme un déchet, est en réalité une ressource précieuse. Sa réutilisation non seulement permet de réduire la consommation d'eau déminéralisée, mais contribue également à diminuer les rejets environnementaux, améliorant ainsi l'empreinte écologique de l'usine. Actuellement, une grande quantité d'eau de condensats sont rejetées vers les égouts, tandis que les procédés de fabrication nécessitent l'eau déminéralisée. Cette situation présente une opportunité unique pour réutiliser cette ressource interne et améliorer l'efficacité globale du processus de production.

L'objectif de cette étude est de démontrer la faisabilité technique et économique de la réutilisation de l'eau de condensats pour la dissolution de l'urée à 71 %. Dans les premiers chapitres, nous abordons les généralités des matières premières utilisées pour la production de la colle, ainsi que la description des différentes unités de production. Nous ajoutons ensuite des chapitres théoriques détaillant le concept des polymères et de la polymérisation afin de fournir une compréhension approfondie.

Dans le chapitre consacré à la partie pratique, nous avons mené une étude sur la composition de cette eau de condensats, la quantité des rejets et une étude de faisabilité de son utilisation dans la fabrication de la colle au niveau du laboratoire. Nous avons également effectué un calcul de la quantité nécessaire pour la dissolution de l'urée dans l'unité de production.

En adoptant cette approche, l'usine peut non seulement réaliser des économies substantielles en termes de consommation d'eau déminéralisée, mais aussi contribuer de manière significative à la protection de l'environnement. Ce mémoire s'inscrit donc dans une démarche de développement durable, en montrant comment une gestion innovante des ressources peut améliorer à la fois la performance économique et l'impact environnemental de l'industrie.

**Chapitre I**  
**Présentation du complexe pétrochimique**  
**CP1/Z**

### I.1 Historique du complexe

Dans le cadre de la politique de développement industriel et économique du pays, la société nationale algérienne SONATRACH et l'entreprise italienne SIR ont formé une co-entreprise en 1969, appelée ALMER, avec pour objectif initial la construction du complexe de méthanol et de résines synthétiques.

Ce complexe visait principalement la production de méthanol et des résines synthétiques.

En septembre 1970, ALMER a conclu un contrat avec la société HUPPHREYS et GLASGOW pour la construction de l'unité de méthanol, contrat qui est entré en vigueur en février 1971.

En novembre 1971, ALMER a été dissoute, mais SONATRACH a poursuivi le projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT : le premier en 1972 pour la construction des installations utilitaires et la second en 1973 pour les unités de production des résines.

À la suite de la restructuration de SONATRACH, l'Entreprise Nationale de Pétrochimie a été créée par le décret n°83-410 du 6 août 1983, remplaçant l'ancienne Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP). Sa mission était de prendre en charge les activités pétrochimiques et phytosanitaires. En combinant les compétences et les ressources des partenaires nationaux et étrangers, cette initiative a constitué un solide catalyseur pour le développement industriel de l'Algérie.

### I.2 Situation géométrique

Le Complexe du Méthanol et des Résines, s'étendant sur une superficie de 27 hectares dans la ville d'Arzew, sur le plateau du MOHGOUN, se trouve au nord de la raffinerie, à seulement deux kilomètres de la ville. Il est desservi par la route nationale Oran-Arzew-Mostaganem. Cette localisation privilégiée sur le littoral méditerranéen, dans la région d'Arzew, dans la wilaya d'Oran, en Algérie, offre un accès facilité aux infrastructures portuaires et aux pipelines pour le transport de produits pétroliers et de gaz.

Arzew, en tant que ville côtière, est un emplacement stratégique pour l'industrie pétrochimique. Le complexe tire également avantage de sa proximité avec les sources d'approvisionnement en matières premières et les voies de transport pour l'exportation des produits finis. En combinant ces avantages géographiques avec son étendue considérable le long du littoral, le complexe représente un pilier majeur de l'industrie pétrochimique en Algérie.



Figure I.1 : La situation géographique du complexe CP1/Z

### I.3 Schéma d'implantation du complexe

Le complexe CP1/Zest est divisé en plusieurs unités, chacune ayant sa propre tâche spécifique à accomplir. Le schéma ci-dessous illustre la répartition des différentes unités et l'emplacement des équipements.

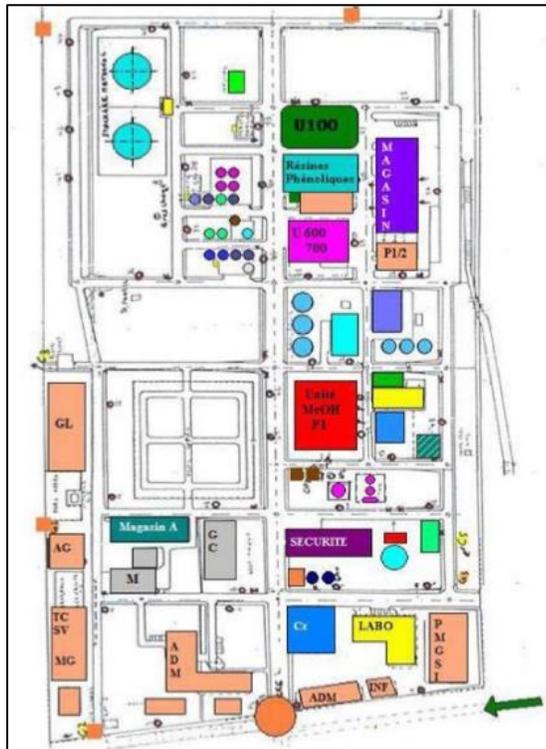


Figure I.2 : schéma d'implantation des équipements

#### **I.4 Activités de complexe**

Le complexe pétrochimique d'Arzew est un acteur majeur dans le domaine de la production des produits pétrochimiques, est impliqué dans la production et la transformation de divers produits. Ses activités principales comprennent la fabrication des produits suivants :

- Méthanol de qualité A
- Formaldéhyde à 36%
- Formurée à 80% (UFC80)
- Résines uréiques liquides L10

Jusqu'à la fin des années 90, et avant la cessation de la production de certaines unités en raison de difficultés de commercialisation et d'obsolescence des produits, le complexe manufacturait également les articles suivants, qui sont désormais hors service :

- Résines phénoliques liquides.
- Résines phénoliques en poudre pour moulage.
- Résines uréiques atomisées.
- Résines uréiques en poudre pour moulage.
- Résines mélaminiques.

Le tableau suivant représente les capacités de production des différentes unités au niveau du complexe :

<b>unités</b>	<b>Désignation des produits</b>	<b>Appellation abrégée</b>	<b>Capacité (tonne/an)</b>
<b>Méthanol ig</b>	Méthanol	MeOH	112000
<b>100</b>	Formaldéhyde/formurée	F36/UFC80	20000
<b>600</b>	Résine uréique	RUL	10000

**Tableau I.1** : les capacités de production des unités de CP1/Z

#### **I.5 Service des utilités**

Cette unité gère le traitement des ressources nécessaires au fonctionnement des autres unités de production :

- Air service
- Air instrument
- Azote pour inertie des installations
- Electricité
- Vapeur BP MP HP

- Gaz naturel
- Eau de refroidissement
- Eau déminéralisé

### Unité 11

Elle abrite trois chaudières : 11F1, 11F2 et 11F3. Actuellement, la chaudière 11F1 est hors service. Leur fonction principale est de générer de la vapeur pour alimenter les turbines. La vapeur produite est de type HP à 60 bar, puis est étendue en vapeur MP à 18 bar, avant d'être encore étendue en vapeur BP à 3,4 bar.

### Unité 12

Pour procéder à la déminéralisation de l'eau semi-déminéralisée provenant de l'entropie, on fait appel à deux lits mixtes, 12D1 et 12D2, contenant à la fois des résines anioniques et des résines cationiques.

### Unité 13

Sa fonction est de fournir aux unités de production de l'eau froide à une température de 22°C. Cette unité se présente sous la forme d'une tour de refroidissement divisée en quatre cellules : 13FAN1, 13FAN2, 13FAN3 et 13FAN4. Les trois premières cellules alimentent l'unité de méthanol, tandis que la dernière alimente l'unité de résine.

### Unité 14

Cette unité reçoit le gaz provenant de RTO sous une pression de 32 bar, qui est utilisé comme source d'alimentation pour :

- L'unité de méthanol
- Les chaudières 11F2 et 11F3
- La cuisine
- L'unité de résine

### Unité 15

L'unité est équipée de quatre compresseurs, désignés par 15K1, 15K2, 15K3 et 15K4. Leur fonction principale est de produire de l'air instrumental à une pression de 6 bars, destiné à alimenter tous les instruments fonctionnant à l'air.

### Unité 17

Son but est de produire de l'azote, utilisé pour démarrer l'unité de méthanol et pour nettoyer tous les éléments en cas d'arrêt.

### Unité 18

Elle contient trois générateurs, 18G2, 18G4 et 18G5, dont le rôle est d'alimenter automatiquement les équipements en électricité en cas de coupure électrique.

**Unité 25**

Cette unité contient 3 bacs de stockage 25TK1, 25TK2 et 25TK3 pour le stockage d'eau déminée.

**Chapitre II**  
**Généralités sur le formaldéhyde et l'urée-**  
**formaldéhyde**

## II.1 Formaldéhyde

Le formaldéhyde (synonyme : aldéhyde formique, aldéhyde méthylique, formol, formaline, methanal) est le premier terme de la série aldéhydique. Il répond à la formule :  $(CH_2O)$  <sup>1</sup>

Il est normalement gazeux ; il est commercialisé principalement en solution aqueuse de formaline contenant de 37 à 60% poids de produit pur. Celle-ci ont tendance à polymériser, et d'autant plus facilement qu'elles sont plus concentrés<sup>2</sup>

Les procédés d'obtention du formaldéhyde peuvent être en deux catégories<sup>2</sup> :

- L'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques: une faible partie du formol produit industriellement provient de l'oxydation directe des hydrocarbures dont il n'est qu'un sous-produit.<sup>2</sup>
- L'oxydation du méthanol : dans son principe, cette opération consiste à faire passer, aux environs de la pression atmosphérique, un mélange air-vapeur de méthanol sur un lit catalytique et à absorber le produit dans l'eau.<sup>2</sup>

### II.1.1 Propriétés physiques

À température ambiante, l'aldéhyde formique se présente sous forme d'un gaz incolore, libérant une odeur pénétrante et asphyxiante. Sa solubilité est notable, particulièrement dans l'eau et les solvants polaires tels que l'éthanol, l'acétone et l'oxyde de diéthyle. Ses caractéristiques principales sont les suivants :

	Formaldéhyde et solutions aqueuses	Formol (30 %)	Formol (37% / 8% de méthanol)
Point de fusion	- 92 °C à - 118 °C	- 15 °C	-
Point d'ébullition	- 20 à - 19°C	-	80 - 99 °C
Température d'auto-inflammation	424 °C	430 °C	430 °C
Point éclair	Il varie selon la composition de la solution : 83 °C pour une solution aqueuse à 37 % en poids de formaldéhyde sans méthanol et 50 °C si elle renferme 15 % de	80 - 85 °C	73 °C (coupe fermée)
Densité (à 20 °C)	0,816	1,09 - 1,15	1,09-1,1
Densité de vapeur relative (air = 1)	1,04 - 1,06	-	-
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air) :			
inférieure (LIE)	7 %	7 %	7 %
supérieure (LSE)	73 %	73 %	73 %

**Tableau II.1:** caractéristique physique du formaldéhyde <sup>3</sup>

### II.1.2 Propriétés chimiques

Le formaldéhyde, un composé chimique très réactif, est connu pour sa polyvalence en termes de réactions chimiques. Il réagit facilement avec les nucléophiles tels que les amines, les alcools et les thiols pour former des produits d'addition. De plus, il peut réagir avec lui-même ou avec d'autres aldéhydes et cétones pour former des aldols, des énols ou des acétals. À haute concentration ou en présence de catalyseurs, il polymérise pour former des polymères de paraformaldéhyde ou de résine urée-formaldéhyde. En outre, le formaldéhyde peut être réduit en méthanol ou oxydé en acide formique. Il réagit également avec les amines pour former des produits de condensation comme des imines ou des amines Schiff. En présence d'une base forte, il subit une réaction de Cannizzaro pour donner de l'alcool méthanol et de l'acide formique. Ces propriétés chimiques du formaldéhyde définissent sa réactivité et ses capacités à former une grande variété de produits chimiques et de polymères dans différentes conditions et en présence de divers réactifs.

### II.1.3 Utilisation

Le formaldéhyde est largement utilisé dans divers domaines industriels et commerciaux en raison de ses propriétés chimiques et de ses applications polyvalentes. Voici quelques-uns des domaines dans lesquels le formaldéhyde est utilisé :

- Dans l'industrie des plastiques et des résines le formaldéhyde est un monomère essentiel dans la production de divers types de plastiques, tels que le polyoxyméthylène (POM), ainsi que dans la fabrication de résines thermodurcissables telles que les résines phénoliques et urée-formaldéhyde.
- Il est largement utilisé dans la production d'adhésifs, de colles et de liants pour diverses applications industrielles et commerciales, en raison de sa capacité à former des liaisons chimiques solides avec une grande variété de substrats.
- Au niveau de l'industrie du textile et du papier le formaldéhyde est utilisé comme agent de finition dans le traitement des textiles et du papier pour améliorer leur résistance aux plis, leur durabilité et leur résistance à l'eau.
- Il est utilisé comme agent désinfectant dans les produits de nettoyage, les désinfectants pour les mains et les produits de conservation, en raison de ses propriétés antimicrobiennes.
- Industrie pharmaceutique et cosmétique : Le formaldéhyde est utilisé dans la production de médicaments, de cosmétiques et de produits de soins personnels, notamment comme agent de conservation pour prolonger la durée de vie des produits.
- Il est utilisé dans la fabrication de matériaux de construction tels que les panneaux de particules, les panneaux de fibres et les isolants en mousse, pour améliorer leurs propriétés de liaison et leur résistance à l'eau.
- Le formaldéhyde est également utilisé dans diverses applications environnementales, telles que la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées et la fabrication de résines de traitement du bois pour la préservation du bois.

### II.1.4 Effets sur la santé humaine

- ❖ Irritation des voies respiratoires : Le formaldéhyde peut causer une irritation des yeux, du nez, de la gorge et des poumons lorsqu'il est inhalé à des concentrations élevées.
- ❖ Sensibilisation cutanée : Le contact direct avec le formaldéhyde peut provoquer des irritations de la peau et dans certains cas, une sensibilisation cutanée.
- ❖ Risque de cancer : Le formaldéhyde est classé comme cancérigène par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et d'autres agences de réglementation. Une exposition prolongée peut augmenter le risque de développer certains types de cancers, notamment du nasopharynx et des voies respiratoires supérieures.
- ❖ Effets sur le système immunitaire : Des études ont suggéré que le formaldéhyde pourrait avoir des effets sur le système immunitaire, bien que les mécanismes exacts ne soient pas entièrement compris.

### II.1.5 Effets sur l'environnement

- ❖ Pollution de l'air : Les émissions de formaldéhyde provenant de diverses sources industrielles et de combustion peuvent contribuer à la pollution de l'air, notamment dans les zones urbaines.
- ❖ Impact sur la qualité de l'eau : Le formaldéhyde peut également contaminer les cours d'eau et les eaux souterraines par le biais de décharges industrielles et de rejets de produits chimiques.
- ❖ Effets sur la faune : Des études ont montré que le formaldéhyde peut avoir des effets néfastes sur la faune aquatique et terrestre, notamment sur les poissons, les crustacés et les amphibiens.

### II.2 L'urée-formaldéhyde

L'urée-formaldéhyde est une résine aminoplaste, appartenant à la catégorie des polymères thermodurcissables. Elle est produite par une réaction de polycondensation entre l'urée et le formaldéhyde, généralement en présence de catalyseurs et sous des conditions contrôlées de température, de pH et de la viscosité.

Les progrès dans le développement des résines urée-formaldéhyde (UF) ont ouvert la voie à une multitude d'applications, allant de l'imprégnation de feuilles décoratives à la fabrication de substrats pour circuits imprimés. Actuellement, les résines UF, qu'elles soient modifiées ou non, et à différents degrés de charge, dominent le secteur des adhésifs dans l'industrie du bois.

Sur le plan pratique, les résines UF présentent des caractéristiques attrayantes : une plage de températures de traitement étendue (typiquement de 90 à 200°C), des temps de prise variables allant de quelques secondes à quelques minutes, une teinte blanche, un coût relativement bas et une compatibilité avec une variété d'essences de bois.

Cependant, leur faible résistance à l'humidité et la libération de formaldéhyde limitent leur utilisation. Les panneaux de contreplaqué fabriqués avec des résines UF ne résistent que brièvement à l'immersion dans l'eau bouillante, ce qui les rend vulnérables aux conditions météorologiques adverses. Cette dégradation est attribuée à l'hydrolyse des liaisons chimiques responsables de la réticulation de la résine, notamment les liaisons méthylène-éther (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>) et méthylène (-CH<sub>2</sub>-).

Ce type de collage est donc réservé exclusivement à des utilisations en intérieur. En ce qui concerne l'émission de formaldéhyde des panneaux à base de bois collés avec des résines uréiques, il est important de noter que le taux de formaldéhyde, et donc le rapport urée/formaldéhyde (U : F), est directement influencé par le degré de polymérisation de la résine UF.

Une augmentation du taux de formaldéhyde (rapport U : F) entraîne une augmentation du formaldéhyde libre : une résine UF synthétisée avec un rapport urée/formaldéhyde très élevé contiendra donc un grand nombre de groupes méthylol et un degré de polymérisation plus faible par rapport à une résine avec un rapport molaire plus bas. De plus, elle présentera une résistance mécanique et un taux de formaldéhyde libre plus élevé que la même résine ayant un rapport urée/formaldéhyde plus faible.

Actuellement, toutes les résines UF utilisées dans les entreprises de fabrication de panneaux de contreplaqué ont un rapport molaire U : F de 1:1,2, mais leur résistance mécanique pourrait certainement être améliorée avec un rapport U : F plus élevé.

#### II.2.1 Les différentes méthodes de synthèse

La résine d'urée-formaldéhyde peut être synthétisée selon différentes méthodes, mais la méthode la plus courante implique **la polycondensation** de l'urée et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique. Ces méthodes de synthèse peuvent être adaptées en fonction des besoins

spécifiques de l'application et des propriétés désirées de la résine d'urée-formaldéhyde. Voici quelques-unes des méthodes de synthèse couramment utilisées :

### 1. Méthode en solution aqueuse

Cette méthode consiste à dissoudre de l'urée dans de l'eau pour former une solution aqueuse, puis à y ajouter du formaldéhyde en présence d'une base comme la soude caustique (NaOH) en tant que catalyseur. La réaction de polycondensation se produit alors dans la solution aqueuse, formant la résine d'urée-formaldéhyde. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour la fabrication de résines d'urée-formol.

### 2. Méthode en phase solide

Dans cette méthode, l'urée et le formaldéhyde sont mélangés sous forme de poudres solides. Ensuite, un catalyseur basique est ajouté, et la réaction de polycondensation est initiée par l'humidité ambiante ou par l'ajout d'eau. Cette méthode peut être utilisée pour produire des résines d'urée-formaldéhyde sous forme de poudre ou de granulés.

### 3. Méthode en phase gaz

Cette méthode implique la réaction directe entre l'urée et le formaldéhyde sous forme de vapeurs ou de gaz en présence d'un catalyseur. Cette approche est moins courante que les méthodes en solution aqueuse ou en phase solide, mais elle peut être utilisée dans certaines applications spécifiques où la production de résines sous forme de films minces est souhaitée.

## II.3 L'urée-formaldéhyde à 80%

Le condensat urée-formaldéhyde, connu sous les noms d'UFC-80, formurée 80 ou urée de monométhylol, est produit en faisant passer du formaldéhyde gazeux à travers une solution d'urée à 55% dans une colonne d'absorption.

### II.3.1 La synthèse et réticulation des résines urée-formaldéhyde

Dans cette synthèse les produits de bases qui sont utilisés sont l'urée et le formaldéhyde. Avec un rapport molaire formaldéhyde : urée (F : U) compris entre 1,3 et 2. Dans le cadre des pratiques industrielles, la synthèse du sirop UF se déroule en deux phases distinctes :

- Une première phase alcaline de méthylation, où des monométhylolurées (1), des diméthylolurées (2) et des triméthylolurées (3) sont formées.



- Une phase acide de condensation.

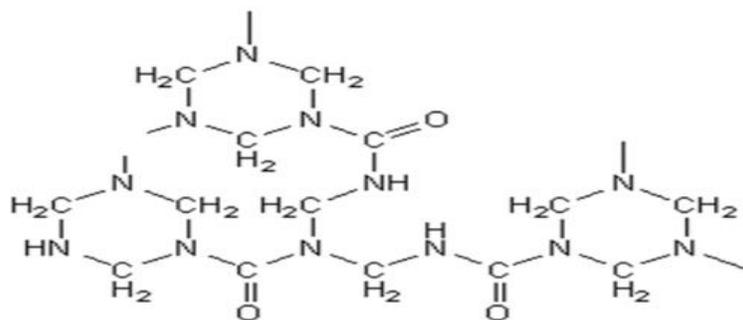
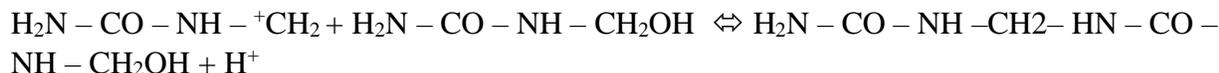
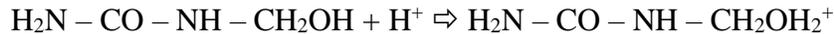


Figure II.1 : Réseau tridimensionnel d'une résine UF durcie

La synthèse de méthylolurée en milieu neutre ou alcalin se caractérise par une première phase rapide, suivie d'une réaction d'addition bimoléculaire réversible plus lente.

Cette addition est une réaction bimoléculaire avec une énergie d'activation de 54,3 kJ.mol<sup>-1</sup>. Par ailleurs, l'hydrolyse est une réaction monomoléculaire avec une énergie d'activation de 79,4 kJ.mol<sup>-1</sup>.

### II.3.2 Les spécifications de l'urée formaldéhyde à 80

La formurée 80 est une solution aqueuse concentrée et stabilisée de formaldéhyde et d'urée. Elle se présente sous forme d'un sirop limpide et dégage l'odeur piquante caractéristique du formaldéhyde. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Analyse	Résultat
Aspect	clair
Densité à 20°C	1285 - 1295 g/l
CH <sub>2</sub> O totale	57% - 57.5%
CH <sub>2</sub> O méthylolique	0.5 - 1.5%
Urée totale	23 - 23.5
PH à 20°C	6.5 - 7.5
Viscosité à 20°C	155 ± 20 cps

Tableau II.2 : Spécification formurée à 80%

# **Chapitre III**

## **L'unité de production 100**

### III.1 Service résines synthétiques (unité 100)

L'unité 100 produit alternativement deux solutions :

- Le formaldéhyde à 36%
- La formurée à 80%

### III.2 Principaux équipements composant l'installation

L'unité 100 est composée principalement des équipements suivants :

#### III.2.1 Un ventilateur

Son rôle est d'acheminer l'air requis vers les autres équipements pour stimuler la réaction. Il aspire un mélange d'air frais et de gaz recyclé provenant de la tête de la colonne. Ce mélange, constitué de gaz recyclé et d'air frais, est désigné sous le terme de "gaz total".



**Figure III.1** : ventilateur de l'unité 100

#### III.2.2 Echangeur de chaleur gaz-gaz

Il est segmenté en trois zones distinctes, chacune remplissant une fonction spécifique : la première chauffe l'air requis pour évaporer le méthanol, la deuxième chauffe le mélange air-méthanol avant la réaction, et la troisième refroidit les gaz de formaldéhyde après la réaction.

### III.2.3 Evaporateur de méthanol

Son rôle est de vaporiser le méthanol liquide et de le mélanger avec de l'air pour former le gaz réactif. C'est un cylindre vertical en acier inoxydable rempli d'anneaux de Pall de dimensions 35 x 35, équipé de grilles de soutènement et d'un tore distributeur. Les anneaux Pall visent à accroître la surface et le temps de contact entre le gaz et le méthanol.

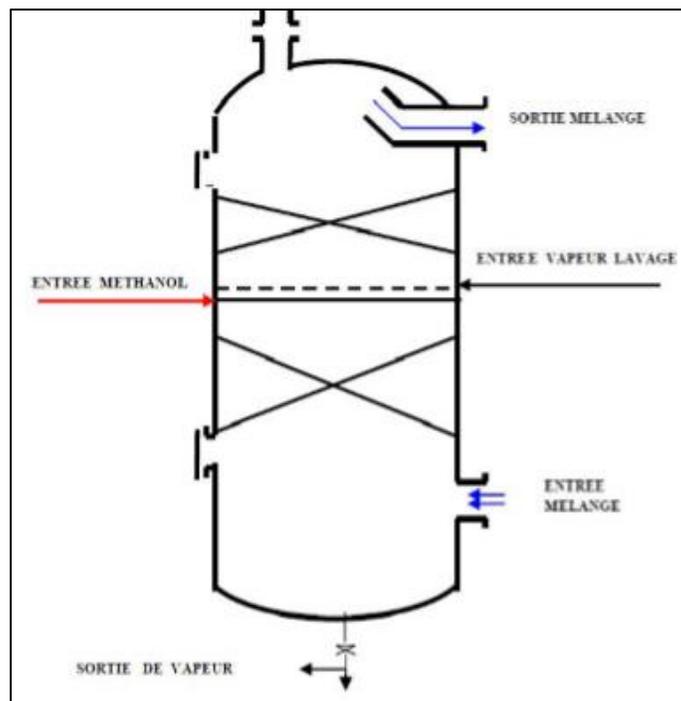


Figure III.2 : évaporateur de méthanol

### III.2.4 Chaudière de récupération

Il s'agit d'une chaudière de récupération de chaleur, conçue pour refroidir l'huile diathermique qui extrait la chaleur générée par la réaction dans les deux réacteurs. Cette chaleur récupérée est utilisée pour produire de la vapeur. La chaudière est constituée d'une enveloppe cylindrique horizontale et d'un faisceau tubulaire comprenant 46 tubes en U. Tant l'enveloppe que les tubes sont fabriqués en acier au carbone, et l'ensemble de l'appareil est recouvert d'un calorifugeage d'une épaisseur de 150 mm.

### III.2.5 Bac d'expansion

Son rôle est de séparer les fractions gazeuses qui pourraient être présentes dans l'huile diathermique.

### III.2.6 Deux réacteurs isothermes

Leur fonction est de catalyser la transformation du mélange gaz méthanol-air en formaldéhyde.

Nombre	2
Nombre de tubes	10400
Diamètre interne des tubes	15
Hauteur des tubes	800mm
Alimentation d'air recyclé + air atmosphérique + methanol	11400kg/h+3800kg/h+1180kg/h
Concentration du methanol dans le gaz total	6.5%
Volume des reacteurs	0.63m <sup>3</sup> x2
Densité du catalyseur	0.93

**Tableau III.1** : spécification techniques des réacteurs

### III.2.7 Une colonne

Il s'agit d'une colonne d'absorption utilisée pour absorber les gaz de formaldéhyde soit par l'eau en cas de fonctionnement à 36% de formaldéhyde, soit par l'urée en cas de fonctionnement à 80% de formurée. Cette colonne est fabriquée en acier inoxydable et se compose de trois sections remplies d'anneaux Pall, ainsi que d'une section intermédiaire comprenant 11 plateaux perforés. Ces éléments de garniture sont conçus pour maximiser la surface de contact et le temps de contact entre les gaz montants et le liquide descendant.



**Figure III.3** : Colonne d'absorption C101

### III.2.8 Echangeur à plaques

Leur fonction est de refroidir les solutions présentes dans les différents tronçons de la colonne.



**Figure III.4 :** échangeur a plaques

### III.2.9 Plusieurs bacs

Ils sont chargés de stocker les matières premières, les additifs produits et les auxiliaires nécessaires.

### III.2.10 Four à méthane

Il s'agit d'un four de forme cylindrique verticale, équipé d'un serpentin dans la zone de rayonnement. Son rôle est de chauffer l'huile diathermique lors du démarrage.

### III.2.11 Pompes et filtres à corbeilles

Chaque pompe est équipée d'un filtre sur sa tuyauterie d'aspiration afin de prévenir l'entrée de saletés et leur dépôt sur la roue de la pompe.

## III.3 procédé de fabrication du formaldéhyde 36 et la formurée 80

### III.3.1 Production du gaz formaldéhyde

La synthèse du formaldéhyde repose sur l'oxydation de l'alcool méthylique au-dessus d'un catalyseur à base de fer molybdate (FeMo). L'oxygène nécessaire provient de l'air ambiant et cette réaction s'avère exothermique. L'équation chimique correspondante est la suivante :



Pour ce processus, l'air total utilisé est composé de 75% de gaz recyclé, régulé par la vanne MC101, et de 25% d'air frais, aspiré par le ventilateur FP101 à température ambiante. Ensuite, il est chauffé à environ 170°C dans l'échangeur E102/1 du côté de la calandre, où le transfert thermique est assuré par les gaz de formaldéhyde provenant des réacteurs R101 et R102, qui traversent les tubes de l'échangeur.

L'air total préalablement chauffé est introduit dans l'évaporateur E101, où il est combiné avec du méthanol, sous le contrôle de la vanne XV101, afin de respecter un rapport précis entre le méthanol et l'air total, généralement fixé à environ 6,5. Ce ratio revêt une importance capitale, car le mélange méthanol-air peut devenir explosif dans des plages de concentration spécifiques, situées entre 7,5% et 36%, représentant respectivement les limites inférieure et supérieure d'explosivité du méthanol.

En cas d'arrêt du ventilateur FP101, un dispositif d'injection automatique de vapeur BP, sous le contrôle de la vanne XV103, est activé pour évacuer le méthanol de l'évaporateur. Cette évacuation est ensuite assurée par la vanne XV102.

Le mélange chaud de gaz total, comprenant de l'air et du méthanol, provenant de l'évaporateur E101 et atteignant une température d'environ 80°C, est dirigé vers l'échangeur E102/2 (partie supérieure) afin d'être chauffé jusqu'à 170°C.

Ce gaz total est ensuite introduit dans les deux réacteurs (R101, R102) pour subir une réaction de production de formaldéhyde à l'état gazeux. La chaleur générée par cette réaction est récupérée par l'huile diathermique circulant dans un circuit spécifique.

À la sortie des deux réacteurs, le formaldéhyde, à une température d'environ 295°C, est refroidi jusqu'à 140°C dans l'échangeur E102, côté tube, par les deux fluides, à savoir l'air total et le gaz total. Il est ensuite dirigé vers la colonne d'absorption (ou d'abattage) au niveau du fond de la colonne.

Cette colonne est composée de plusieurs sections, comprenant trois garnissages, trois réservoirs et 11 plateaux. Les garnissages sont utilisés pour améliorer l'absorption du formaldéhyde par le liquide descendant en contre-courant. Les plateaux sont conçus pour favoriser la formation de pré-condensat entre le formaldéhyde et l'urée.

Les réservoirs sont destinés à contenir du liquide pour l'alimentation des pompes de recirculation. Ces pompes renvoient le liquide vers un échangeur pour le refroidir, puis il est pompé au-dessus du garnissage de chaque réservoir respectif. Ce système maintient une température constante au niveau des réservoirs des trois tronçons de la colonne, TC1, TC2 et TC3.

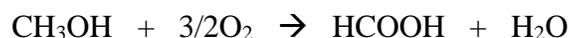
### **Circuit de l'huile diathermique**

L'huile diathermique, un liquide transporteur de chaleur, est utilisée pour absorber la chaleur libérée par la réaction dans les réacteurs R101/102. Dans le fonctionnement normal, l'huile est pompée du réservoir D103 par la pompe G102 et dirigée vers la chaudière EB101. Une partie de

l'huile entre dans le serpentin de la chaudière pour se refroidir en évaporant une quantité d'eau présente dans la chaudière, tandis que l'autre partie contourne la chaudière. Ensuite, l'huile circule vers les deux réacteurs du côté de la calandre pour absorber la chaleur de la réaction, puis retourne au réservoir de stockage D103. Et comme ça l'huile circule dans un circuit fermé.

### Remarque

La production de produits indésirables tels que l'acide formique (HCOOH), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et le diméthyléther (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) peut survenir dans plusieurs circonstances. Cela se produit lorsque la température de la réaction dépasse les normes définies, lorsque l'oxydation atteint un stade plus avancé que prévu, ou encore lorsque l'efficacité du catalyseur diminue. Ces conditions peuvent entraîner des réactions secondaires qui compromettent le rendement global de la production.



La production des gaz de formaldéhyde suit le même procédé jusqu'à son abatage au niveau de la colonne C101 où deux configurations différentes des équipements sont possibles selon le planning de production en formaldéhyde ou de UFC80.<sup>5</sup>

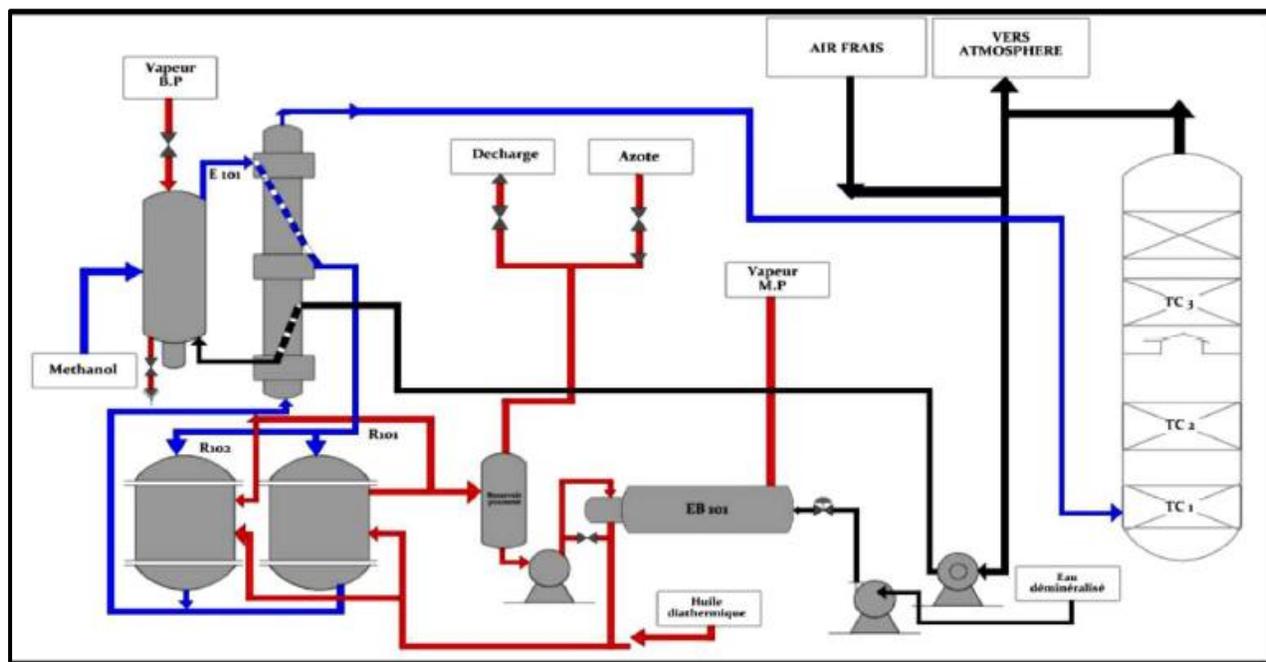


Figure III.5 : Description de phase gazeuse du procédé Formaldéhyde/Formurée<sup>5</sup>

### III.3.2 Production du Formaldéhyde 36% en poids

La colonne d'absorption C101 est composée de trois tronçons de condensation (TC1, TC2, TC3) et 11 plateaux perforés.

Pour l'absorption du formaldéhyde l'injection de l'eau déminée se fait au niveau du 11ème plateau. En descendant l'eau s'enrichit en gaz et le formaldéhyde ascendant s'appauvrit des gaz.

La recirculation du liquide dans la colonne est assurée par :

- Le tronçon TC3 : assure la déshumidification de gaz sortant des plateaux de manière à en permettre le recyclage à une température ambiante.
- Le tronçon TC1 : le liquide est aspiré par la pompe G107 de la cuve de la colonne (C101) à une température de 52°C, ensuite refroidi dans les échangeurs à plaque E103 et E104, puis il entre dans le déversoir du TC1 à une température de 48°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC1.
- Le tronçon TC2 : Le liquide est sous tiré de la cuve de TC2 par la pompe G108 à une température de 33°C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E105, puis il entre dans le déversoir du TC2 à la température 28°C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC2.<sup>5</sup>

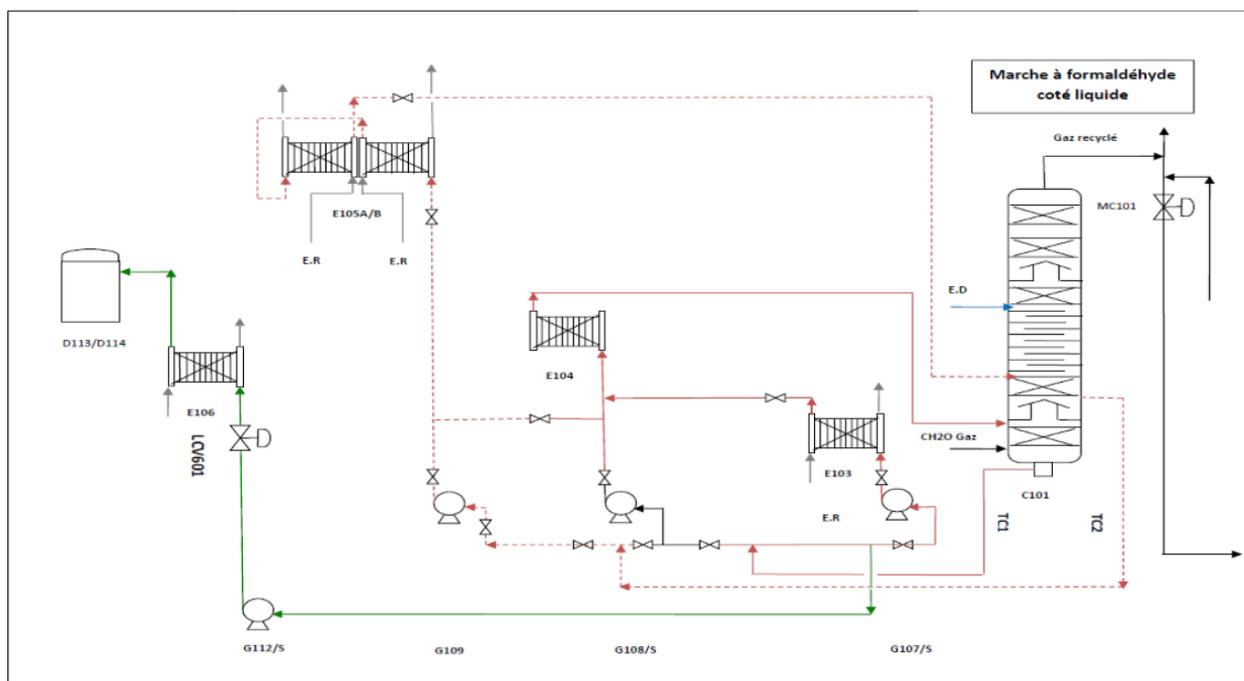


Figure III.6 : Circuit de la phase liquide de la production du formaldéhyde

### **Pré-stockage et stockage finale du formaldéhyde**

Le formaldéhyde produit est extrait du fond de la colonne. Si le niveau de la colonne dépasse 50% (ligne de soutirage), l'électrovanne LICV101 s'ouvre automatiquement pour faire circuler le produit à l'aide de la pompe G112 vers le bac de pré-stockage (D113 ou D114). Ce processus inclut le passage par l'échangeur à plaques E106 pour un refroidissement supplémentaire. Le formaldéhyde peut être ajusté à une concentration de 36% en poids en ajoutant une quantité d'eau calculée en fonction des résultats d'analyse fournis par le laboratoire

### **III.3.3 Production du formurée 80% en poids**

La formurée 80 (UFC80) est produite par l'absorption du formaldéhyde gazeux par une solution d'urée à 55% en poids dans la colonne d'absorption, comme illustré par la réaction suivante :



Pour l'absorption du formaldéhyde, l'injection de l'urée se fait au niveau du 7ème plateau, et la formurée 80 est obtenue au fond de la colonne. La recirculation du liquide dans la colonne est assurée par :

- Le tronçon TC 1

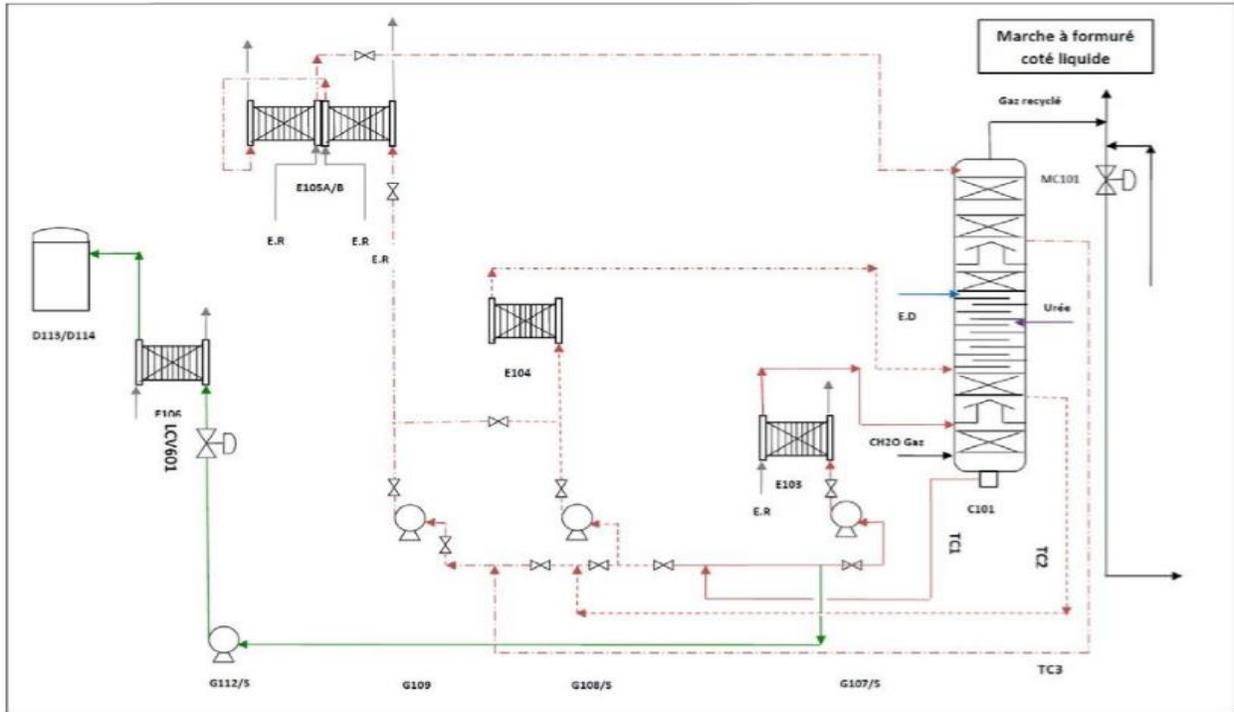
Le liquide est aspiré par la pompe G107 de la cuve de la colonne C101 à une température de 65 °C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E103, puis il entre dans le déversoir du TC 1 à une température de 60 °C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC 1.

- Le tronçon TC 2

Le liquide est soutiré de la cuve de TC 2 par la pompe G 108 à une température de 54 °C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E104, puis il entre dans le déversoir du TC 2 à une température de 48 °C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC 2.

- Le tronçon TC 3

Le liquide est soutiré de la cuve de TC3 par la pompe G 109 à une température de 34 °C, ensuite refroidi dans l'échangeur à plaque E 105, puis il entre dans le déversoir du TC 3 à la température de 28 °C, cette opération s'appelle la mise en circulation du TC 3.<sup>5</sup>



**Figure III.7 :** Circuit de la phase liquide de la production du formurée 80

### Pré-stockage et stockage finale de formurée

La formurée produite est récupérée du fond de la colonne. Si le niveau de la colonne dépasse 50%, l'électrovanne s'ouvre automatiquement pour faire circuler le produit à l'aide de la pompe G112 vers le bac de pré-stockage (D113 ou D114), en passant par l'échangeur à plaque E106 pour un refroidissement supplémentaire. Pour obtenir une concentration de 80% en poids, la formurée peut être ajustée en ajoutant une quantité calculée d'eau et d'urée, basée sur les résultats d'analyse fournis par le laboratoire. La formurée à 80% est stockée dans les bacs D202 A/B, d'une capacité de 500 m<sup>3</sup> chacun.

Idéalement, l'UFC 80 devrait être conservée à des températures comprises entre 20°C et 30°C, pour préserver ses propriétés chimiques intactes pendant au moins 6 mois dans ces conditions.

### III.3.4 Schéma globale du procédé :

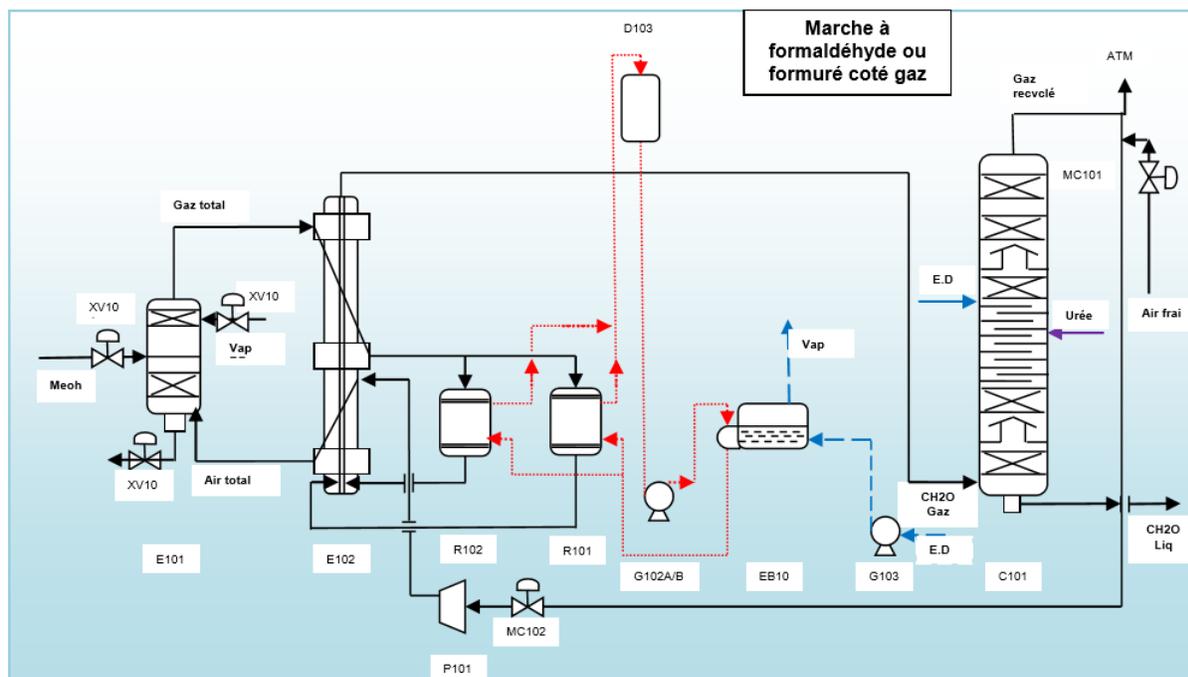


Figure III.8 : schéma globale de l'unité 100

### III.3.5 Les facteurs influençant la réaction

#### ❖ La température

Les températures à maintenir dans les trois tronçons de la colonne d'absorption sont essentielles pour assurer une production efficace de formurée 80. Dans le tronçon TC1, une température de 65°C est idéale pour favoriser une absorption maximale du formaldéhyde par la solution d'urée, tandis que dans le TC2, une température légèrement plus élevée de 54°C est maintenue pour prolonger le temps de contact entre les gaz et le liquide, favorisant ainsi la densification de la formurée. Enfin, dans le TC3, une température de 34°C est maintenue pour faciliter la déshumidification des gaz sortant des plateaux, permettant leur recyclage à température ambiante.

Ces températures sont soigneusement choisies pour maintenir une densité optimale de la formurée 80 pendant la production. En effet, la densité de la formurée varie en fonction de la température. Pour augmenter la densité, il est possible d'augmenter légèrement la température d'un ou deux degrés, tout en restant dans la plage d'absorption. Cette augmentation de température favorise l'évaporation de la vapeur d'eau, réduisant ainsi la teneur en eau du produit final et augmentant sa densité. En contrôlant étroitement les températures dans chaque tronçon, il est possible d'optimiser la densité de la formurée tout en maintenant des conditions de production efficaces.

### ❖ Temps de séjour

Le temps de séjour dans la production de formurée peut être ajusté de différentes manières selon l'emplacement dans la colonne d'absorption. Aux plateaux et au niveau du TC2, le temps de séjour est directement lié au niveau de production. Une augmentation du niveau de production entraîne un temps de séjour plus long, tandis qu'une diminution du niveau de production réduit le temps de séjour.

En revanche, au niveau du TC1, le temps de séjour peut être contrôlé en agissant sur le niveau de la solution au fond de la colonne. Un niveau élevé de solution correspond à un temps de séjour prolongé, tandis qu'un niveau bas entraîne un temps de séjour plus court. Ainsi, ces ajustements permettent de réguler efficacement le temps de séjour dans la colonne d'absorption pour optimiser le processus de production de formurée.

### ❖ Le PH

Dans ce cadre, maintenir un milieu alcalin est essentiel pour encourager la réaction entre l'urée et le formaldéhyde. Les niveaux de pH, environ 7 sur les plateaux et 8 au TC1 et TC2, sont critiques. Tout écart peut altérer la réaction de polycondensation, où les chaînes d'urée-formaldéhyde croissent vers la solidification. D'où l'importance d'un contrôle précis du pH pour des conditions de réaction optimales et une formurée de qualité. C'est pourquoi une injection de soude à 10 % de concentration est effectuée périodiquement, en fonction des analyses de pH réalisées au niveau de la colonne C101.

### ❖ Rapport molaire

Le rapport molaire, à maintenir à 1/5 dans notre production de formurée, est essentiel. Tout déséquilibre peut entraîner des complications : un excès d'urée conduit à des produits solides avec apparition de troubles au niveau du TC2 et des plateaux, tandis qu'un excès de formaldéhyde peut causer des troubles au niveau de TC1. Assurer ce rapport adéquat est crucial pour une production de qualité, nécessitant un contrôle attentif tout au long du processus.

### Remarque

Pour garantir le bon déroulement de la fabrication de la formurée, il est essentiel d'effectuer régulièrement des analyses au laboratoire de l'unité 100 pour mesurer le pH, la densité et la viscosité de notre produit. Cela permet de prévenir toute solidification indésirable du produit final.

Les valeurs de pH, densité et viscosité sont regroupées dans le tableau suivant :

<b>Analyses</b>	<b>7<sup>ème</sup> plateau</b>	<b>TC1</b>	<b>TC2</b>
<b>pH à 20°c</b>	6.8 - 7.0	7.9 - 8.00	7.9 - 8.00
<b>Densité (g/l) à 20°c</b>	-	1280	1180
<b>Viscosité (cps) à 20°c</b>	-	150 - 175	8 - 10

**Tableau III.2** : les spécifications des analyses des trois tronçons de la colonne d'absorption

# **Chapitre IV**

## **Généralités sur les polymères**

## IV.1 Introduction

Les polymères sont des substances constituées de molécules dont la taille est plus grande que celle de la majorité des espèces moléculaires. Ils existent dans la nature ou peuvent être synthétisés, ils sont devenus incontournables dans de nombreuses applications à cause de :

- Leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis,
- Leur faible coût,
- Leurs propriétés thermiques, mécaniques, électriques,....

Le développement industriel des polymères synthétiques commence avec la fabrication du nitrate de cellulose (en 1833). Celui-ci est obtenu par action de l'acide nitrique sur la cellulose, polymère naturel, pour produire un explosif.

Le coton nitré solubilisé dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther sulfurique permet, par évaporation, d'obtenir le « collodion », pellicule transparente, qui a des applications en médecine. Par extrusion, le collodion forme aussi un fil possédant des propriétés textiles.

En 1865, HYATT synthétise la première matière plastique : le « celluloïd ». Par action du camphre sur la nitrocellulose. En France et en Allemagne, à partir de l'acétate de cellulose est fabriqué un nouveau « celluloïd » ininflammable qui permet de fabriquer des fibres artificielles.

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, de nouvelles substances sont obtenues à partir des goudrons de houille et des produits de pyrolyse du bois. Un de ces produits, le phénol, réagit avec le formol pour former une résine : la « bakélite ». Cette synthèse a été réalisée par BAEKELAND (1909).

Jusqu'en 1920, les polymères sont considérés comme étant constitués d'agglomérats de petites molécules liées entre elles par des liaisons faibles. En 1922, cette hypothèse est contredite par STAUDINGER (Prix Nobel 1953) qui après l'étude d'échantillons de caoutchouc naturel, affirme que ce dernier est constitué de molécules d'isoprène associées entre elles par des liaisons covalentes. CAROTHERS confirme ces résultats en 1926, après avoir mis au point la synthèse de nouveaux produits comme les polyamides (nylon 6.6). Ainsi naît LA CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. En 1942, FLORY (Prix Nobel 1974) et HUGGINS établissent des théories pour expliquer la thermodynamique des solutions de polymères. Parallèlement, de nouvelles méthodes de synthèse apparaissent grâce au développement de catalyseurs (ZIEGLER et NATTA, Prix Nobel 1953; CHAUVIN, SCHROCK et GRUBBS, Prix Nobel 2005). Une meilleure compréhension des propriétés des polymères a été possible grâce à l'introduction des lois d'échelles par de GENNES (Prix Nobel 1991).

Aujourd'hui, l'accent est mis sur le développement de nouvelles techniques de polymérisation (Polymérisation Radicalaires Contrôlées) en vue d'obtenir des polymères d'architecture variée et de structure bien définie. De plus, les polymères biodégradables ou issus de la biomasse sont de plus en plus utilisés pour certaines applications.

La valorisation des polymères synthétiques usagés par leur incinération ou leur recyclage constitue également une des actions entreprises en vue de répondre à des préoccupations environnementales.<sup>6</sup>

## **IV.2 Définition des polymères**

Le terme polymère a une origine grecque. Il est formé à partir des mots grecs "poly", qui signifie "beaucoup" ou "plusieurs", et "meros", qui signifie "partie" ou "unité". Ainsi, littéralement, "polymère" se traduit par "beaucoup de parties" ou "plusieurs parties", regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités) <sup>7</sup>

## **IV.3 L'architecture des polymères**

La structure moléculaire des polymères fait référence à la manière dont les monomères sont arrangés dans la structure moléculaire du polymère. Elle peut varier en fonction de la manière dont les monomères sont liés les uns aux autres et de la disposition spatiale de ces liaisons

Selon Tomalia <sup>8</sup>, les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en trois grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés.

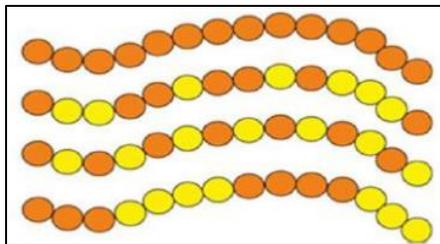
### **IV.3.1 Polymères linéaires**

Les polymères linéaires sont des macromolécules dans lesquelles les monomères sont reliés les uns aux autres pour former une chaîne linéaire sans ramifications. Donc, La structure moléculaire des polymères linéaires se caractérise par des chaînes allongées dans lesquelles les monomères sont reliés par des liaisons covalentes. Cette structure linéaire se forme lorsque les monomères s'assemblent bout à bout lors de la polymérisation. Chaque monomère est répété plusieurs fois le long de la chaîne, créant ainsi une structure moléculaire allongée et unidimensionnelle.

Ces grandes molécules sont unies par des liaisons secondaires, telles que les liaisons hydrogène ou les liaisons de Van der Waals, qui maintiennent la stabilité du polymère. Lorsque ces liaisons sont présentes, le matériau est solide et rigide. Cependant, avec une augmentation de la température, l'agitation moléculaire provoque progressivement la rupture de ces liaisons secondaires. Cela permet au matériau de devenir visqueux et de s'écouler sous son propre poids, adoptant ainsi les caractéristiques d'un liquide visqueux. Ce phénomène marque la transition vitreuse, où les longs segments de chaîne commencent à se déplacer, marquant ainsi le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.<sup>9</sup>

En termes de propriétés, les polymères linéaires ont tendance à avoir une densité de chaîne relativement élevée par rapport à d'autres architectures de polymères et une viscosité élevée en raison de leur longueur moléculaire. Ainsi qu'ils ont tendance à être plus rigides que les polymères ramifiés ou réticulés en raison de leur structure moléculaire allongée

Ces polymères ont souvent une meilleure solubilité dans les solvants que les polymères réticulés en raison de leur structure moins compacte. Et cette solubilité peut être un avantage dans certaines applications telles que la formulation de revêtements, d'encre ou de produits pharmaceutiques.



**Figure IV.1 :** Polymère linéaire

### IV.3.2 Polymères ramifiés

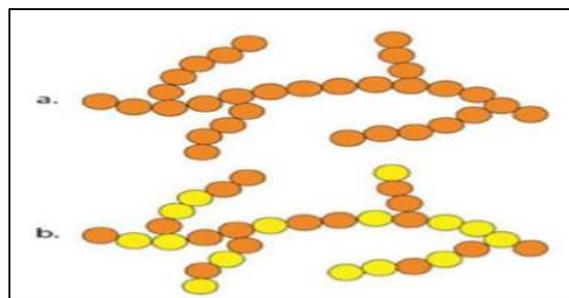
Les polymères ramifiés sont des macromolécules qui comportent des chaînes principales avec des branches latérales ou des groupes latéraux attachés le long de la chaîne principale à des intervalles réguliers ou irréguliers, créant ainsi une structure tridimensionnelle ou fortement ramifiée.

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires<sup>9</sup>.

Les polymères ramifiés ont tendance à avoir une densité de chaîne plus faible par rapport aux polymères linéaires en raison de la présence de branches latérales qui occupent de l'espace sans ajouter de longueur à la chaîne principale.

Cette structure ramifiée peut conférer aux polymères des propriétés uniques telles qu'une plus grande flexibilité, une meilleure résistance aux chocs, une viscosité plus faible et une meilleure aptitude au traitement.

En général, les polymères ramifiés ont tendance à être plus solubles que les polymères linéaires en raison de leur structure moins compacte. Cette solubilité accrue peut faciliter le traitement et la manipulation des polymères lors de leur transformation en différents produits finis.



**Figure IV.2 :** Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée (b)

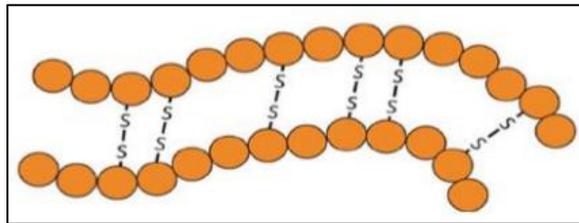
### IV.3.3 Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau<sup>9</sup>. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale Les élastomères et les thermdurcissables.

Les polymères réticulés ont tendance à être rigides, durs et résistants en raison de leur structure moléculaire tridimensionnelle.

Ils présentent généralement des propriétés mécaniques supérieures, telles qu'une plus grande résistance à la traction, une rigidité et une résistance à la chaleur, par rapport aux polymères linéaires ou ramifiés.

En raison de leur structure en réseau, les polymères réticulés ont également une faible solubilité et une faible ductilité, ce qui les rend souvent difficiles à fondre ou à transformer.



**Figure IV.3 :** Polymère réticulé

## IV.4 Structure chimique des polymères

La structure chimique des motifs permet de distinguer les composés macromoléculaires en deux catégories principales : les homopolymères et les copolymères.

### IV.4.1 Homopolymères

Les homopolymères sont des polymères constitués d'un seul type de monomère, qui est répété tout au long de la chaîne polymère.

Dans les homopolymères, les monomères sont liés les uns aux autres pour former une chaîne polymère linéaire, ramifiée ou réticulée, selon le type de monomère et les conditions de polymérisation.

Leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes<sup>10</sup>

Au sein des homopolymères, on peut trouver différentes familles, notamment les homopolymères linéaires, branchés et étoilés :

- **Homopolymères linéaires** : ils sont des polymères dans lesquels les chaînes polymères sont linéaires et ne comportent pas de ramifications ou de branches latérales. Les monomères sont liés les uns aux autres de manière linéaire, formant une chaîne continue.
- **Homopolymères branchés** : Les homopolymères branchés sont des polymères dans lesquels des chaînes latérales ou des branches sont présentes le long de la chaîne principale. Ces branches peuvent provenir de monomères fonctionnels ou de réactions de ramification pendant la polymérisation.
- **Homopolymères étoilés** : Les homopolymères étoilés sont des polymères dans lesquels plusieurs chaînes polymères linéaires ou ramifiées sont reliées à un point central, formant une structure semblable à une étoile. Ces points centraux sont souvent des molécules multifonctionnelles.

Chaque structure de homopolymère peut avoir des propriétés et des applications différentes en fonction de sa configuration moléculaire. Par exemple, les homopolymères linéaires peuvent être plus flexibles et faciles à traiter, tandis que les homopolymères branchés et étoilés peuvent avoir des propriétés mécaniques améliorées mais être plus difficiles à synthétiser.

### IV.4.2 Copolymères

Les copolymères sont des polymères constitués de deux ou plusieurs types de monomères différents, qui sont répétés de manière selon leur type. Il existe plusieurs types de copolymères, notamment les copolymères aléatoires, les copolymères en bloc, les copolymères alternés et les copolymères greffés, en fonction de la distribution et de l'ordre des monomères dans la chaîne polymère.

Les copolymères peuvent être synthétisés pour combiner les propriétés de différents monomères dans un seul matériau, ce qui permet d'obtenir des propriétés uniques et des performances améliorées par rapport aux homopolymères.

- **Copolymère aléatoire** : est un polymère composé de deux types de monomères différents, où les monomères sont liés de manière aléatoire le long de la chaîne polymère. Il n'y a pas de séquence régulière dans l'arrangement des monomères. Ils combinent les propriétés des deux monomères de manière homogène, ce qui peut conduire à une variété de propriétés intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.
- **Copolymère en bloc** : est un polymère constitué de deux types de monomères différents, où les monomères sont regroupés en blocs distincts le long de la chaîne polymère. Chaque bloc de monomères peut avoir des propriétés chimiques et physiques différentes, ce qui peut conduire à des variations abruptes de propriétés à l'interface entre les blocs.

- **Copolymère alterné** : est un polymère constitué de deux types de monomères différents, où les monomères sont répétés de manière régulière et alternée le long de la chaîne polymère. Ils peuvent avoir des propriétés spécifiques déterminées par la séquence régulière des monomères, ce qui peut influencer leur cristallinité, leur solubilité et d'autres propriétés.

### IV.5 Types des liaisons dans les polymères

Les polymères, essentiels dans de nombreux domaines, sont souvent classés selon leur structure et leurs caractéristiques. Au cœur de leur composition, diverses liaisons moléculaires façonnent leurs propriétés uniques.

Les principales liaisons que l'on rencontre dans ces matériaux polyvalents sont :

#### IV.5.1 Liaisons covalentes

Ces liaisons se forment lorsque les atomes partagent des électrons pour former des liaisons stables. Dans les polymères, les liaisons covalentes relient les monomères pour former des chaînes polymères. Par exemple, les polymères organiques comme le polyéthylène et le polystyrène sont formés par des liaisons covalentes entre les atomes de carbone.

#### IV.5.2 Liaisons ioniques

Ces liaisons se forment lorsque des atomes perdent ou gagnent des électrons pour former des ions, qui sont ensuite attirés l'un vers l'autre en raison de leurs charges opposées. Bien que moins courantes dans les polymères organiques, les liaisons ioniques peuvent être présentes dans les polymères inorganiques comme les polyphosphates.

#### IV.5.3 Liaisons hydrogène

Ces liaisons se forment entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (comme l'oxygène, le fluor ou l'azote) et un autre atome électronégatif. Les liaisons hydrogène peuvent jouer un rôle important dans les propriétés des polymères, en particulier dans la structure des polymères à chaînes latérales comme les polyamides (nylons).

#### IV.5.4 Liaisons de van der Waals

Les forces de van der Waals comprennent trois types principaux :

- **Forces de dispersion (forces de London)** : Ce sont les forces de van der Waals les plus courantes. Elles résultent de la fluctuation temporaire de la distribution électronique autour des atomes ou des molécules. Ces fluctuations créent des dipôles instantanés qui induisent des dipôles dans les molécules voisines, entraînant une attraction entre elles. Ces forces sont plus importantes entre les molécules ayant une grande surface de contact et des électrons très polarisables.

- **Forces de répulsion de Pauli :** Ces forces émergent lorsque les électrons de deux atomes se rapprochent trop près les uns des autres, ce qui entraîne une répulsion électrostatique. Elles sont responsables de l'effet de stéricité, où les atomes ou les groupes d'atomes ne peuvent pas s'approcher trop près les uns des autres en raison de leur répulsion.
- **Forces dipôle-dipôle :** Ces forces existent entre les molécules polaires qui ont des dipôles permanents. Les régions chargées positivement d'une molécule attirent les régions chargées négativement d'une autre molécule, entraînant une attraction électrostatique. Les forces dipôle-dipôle sont plus faibles que les forces ioniques ou les liaisons covalentes, mais elles peuvent néanmoins contribuer à la stabilité des molécules et des structures plus grandes.

#### IV.6 Propriétés des polymères

Les polymères offrent une gamme variée de propriétés qui les rendent polyvalents et adaptés à une multitude d'applications.

- **Propriétés mécaniques :** Les propriétés mécaniques des polymères sont essentielles pour évaluer leur résistance et leur comportement sous différentes contraintes. La plupart des polymères sont utilisés pour supporter des charges, ce qui implique qu'ils remplissent une fonction mécanique importante. Afin de garantir le bon fonctionnement de ces pièces, il est essentiel de dimensionner correctement les structures pour assurer leur résistance mécanique et leur durée de vie en service. Ces propriétés mécaniques sont étroitement liées à la température et à la vitesse de déformation<sup>11</sup> :

**1. Résistance à la traction :** C'est la capacité d'un polymère à résister à une force de traction appliquée dans sa direction longitudinale. Elle mesure la force maximale qu'un polymère peut supporter avant de se rompre.

**2. Élongation à la rupture :** C'est la capacité d'un polymère à se déformer avant de se rompre sous tension. Elle indique la capacité d'un polymère à s'étirer ou à se déformer avant de se casser.

**3. Module d'élasticité (ou module de Young) :** C'est une mesure de la raideur d'un polymère, c'est-à-dire sa résistance à la déformation élastique sous contrainte. Un module d'élasticité élevé indique une rigidité élevée du matériau.

**4. Résilience :** C'est la capacité d'un polymère à absorber de l'énergie lorsqu'il est déformé élastiquement et à la restituer lorsque la contrainte est relâchée. Une résilience élevée indique une capacité à absorber les chocs sans se rompre.

**5. Dureté :** C'est la résistance d'un polymère à la pénétration d'un matériau plus dur. La dureté peut être mesurée à l'aide de différentes échelles, telles que l'échelle de dureté Rockwell ou l'échelle de dureté Shore.

**6. Résistance à la flexion :** C'est la capacité d'un polymère à résister à une force appliquée perpendiculairement à sa surface, ce qui entraîne une flexion ou une courbure du matériau.

**7. Ténacité :** C'est la capacité d'un polymère à absorber de l'énergie lorsqu'il est soumis à une charge de choc ou à une contrainte de choc avant de se rompre. Une ténacité élevée indique une résistance élevée aux chocs.

Ces propriétés mécaniques sont cruciales pour évaluer la performance des polymères dans diverses applications, telles que l'ingénierie, l'automobile, l'aérospatiale, l'emballage, et bien d'autres.

### ➤ Propriétés thermiques :

**Les thermoplastiques :** les thermoplastiques, tels que le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) et le polystyrène (PS), sont caractérisés par leur capacité à ramollir sous l'effet de la chaleur et à se solidifier à nouveau lorsqu'ils refroidissent. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes <sup>12</sup>

Cette propriété leur confère une réversibilité qui permet leur recyclage et leur remoulage, les rendant adaptés à une large gamme d'applications, notamment dans l'emballage, l'automobile et l'industrie de la construction.

**Les thermodurcissables :** Les thermodurcissables, tels que l'urée-formaldéhyde, le polyester renforcé de fibre de verre (FRP), l'époxy et le phénol-formaldéhyde (bakélite), se caractérisent par leur capacité à durcir irréversiblement lorsqu'ils sont chauffés au-delà de leur température de décomposition. Ce durcissement est dû à la réaction de réticulation chimique, qui conduit à la formation de composés macromoléculaires tridimensionnels. Ces matériaux, appelés thermodurcissables ou thermosets, sont formés à partir de chaînes de départ plus courtes et plus réactives, qui se lient ensemble chimiquement. Cette réaction engendre des liaisons chimiques rigides et implique toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel. <sup>13</sup>

Ce qui confère aux thermodurcissables une excellente résistance à la chaleur, à la corrosion et aux solvants, les rendant idéaux pour les applications nécessitant une stabilité dimensionnelle et une résistance mécanique élevées, telles que les composites de haute performance et les revêtements protecteurs.

**Les élastomères :** Les élastomères, tels que le caoutchouc naturel, le polyuréthane et la silicone, se distinguent par leur capacité à retrouver leur forme d'origine après avoir été déformés, ainsi que par leur grande élasticité et leur flexibilité. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer <sup>14</sup>

Ces matériaux sont largement utilisés dans les applications nécessitant une capacité de déformation réversible et une résilience élevée, telles que les joints d'étanchéité, les pneus, les pièces d'amortissement des vibrations et les produits médicaux.

➤ **Propriétés électriques**

En raison de la nature des liaisons atomiques présentes dans les polymères, telles que les liaisons covalentes le long des chaînes et les liaisons de Van der Waals ou les ponts hydrogène entre les chaînes, ces matériaux ne comportent aucun porteur de charges électriques, tels que des électrons ou des ions. Par conséquent, les matières plastiques présentent une résistivité élevée et sont d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous l'influence de champs électriques de haute fréquence dépend de la polarité des molécules. À cet égard, les polyéthylènes et les polypropylènes, en raison de leur structure régulière composée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, sont particulièrement intéressants<sup>15</sup>. C'est pourquoi ces polymères sont souvent utilisés pour l'isolation des câbles électriques à haute fréquence.

#### IV.7 L'utilisation des polymères

Les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne, jouant un rôle essentiel dans de nombreuses applications industrielles et domestiques. Leur utilisation est vaste et diversifiée : des emballages alimentaires aux pièces automobiles, en passant par les matériaux de construction et les dispositifs médicaux. Les propriétés uniques des polymères, telles que leur légèreté, leur résistance, leur flexibilité et leur durabilité, en font des matériaux extrêmement polyvalents et adaptés à un large éventail d'applications. En outre, leur capacité à être fabriqués sous différentes formes et à être modifiés chimiquement pour répondre à des exigences spécifiques en termes de performance les rend indispensables dans de nombreux domaines de la technologie moderne.

Dans le tableau ci-dessous, quelques-uns des principaux polymères et leurs utilisations ont été mentionnés :

<b>polymère</b>	<b>structure</b>	<b>Utilisations</b>
Polyéthylène (PE)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	Emballages alimentaires, bouteilles en plastique, tuyaux
Polypropylène (PP)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$	Emballages, pièces automobiles, fibres textiles
Polystyrène (PS)	$-(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$	Emballages alimentaires, isolants, emballages pour CD/DVD

Polychlorure de vinyle (PVC)	$-(\text{CH}_2\text{-CHCl})_n$	Tuyaux, revêtements de sol, fenêtres, câbles électriques
Polyéthylène téréphtalate (PET)	$-(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$	Bouteilles en plastique, fibres textiles
Polycarbonate (PC)	$-(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OC(=O)-C}_6\text{H}_4)_n$	Lentilles de lunettes, boîtiers de CD/DVD, bouteilles réutilisables
Polyamide (PA)	$-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH-CO})_n$	Fibres textiles (comme le nylon), pièces automobiles, revêtements
Polyéthylène basse densité (LDPE)	$-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$	Films plastiques, sacs poubelle
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	$-(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	Revêtements antiadhésifs, joints d'étanchéité, pièces pour l'industrie chimique
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$	Plexiglas, vitres d'automobiles, prothèses dentaires

**Tableau IV.1** : les principaux polymères et leurs utilisations

**Chapitre V**  
**Les procédés de polymérisation**

L'industrie des polymères repose sur une compréhension approfondie des différents procédés de polymérisation. Ces méthodes de production permettent de transformer les monomères en polymères, essentiels à une multitude d'applications industrielles.

Dans ce chapitre, nous explorerons en détail les divers procédés de polymérisation utilisés dans la synthèse des polymères, en mettant en lumière leurs mécanismes, leurs applications et leurs implications dans la fabrication de matériaux modernes.

### V.1 Procédés de fabrication

Généralement, la transformation des monomères en polymères peut se faire de manière discontinue ou continue à travers l'un des procédés ci-dessous :

- Polymérisation en suspension
- Polymérisation en masse ou en bloc
- Polymérisation en émulsion
- Polymérisation en phase gazeuse
- Polymérisation en solution

### V.2 Polymérisation en masse

La polymérisation en masse, connue également sous l'appellation de polymérisation en vrac, représente un procédé fondamental dans la synthèse des polymères. Contrairement à d'autres méthodes de polymérisation qui utilisent des solvants ou des milieux de dispersion. Dans cette méthode, les monomères purs sont chauffés sans l'adjonction de solvants ou de milieux de dispersion. Initialement, les monomères liquides sont combinés avec des initiateurs de polymérisation, puis soumis à un chauffage pour amorcer la réaction. À mesure que la réaction progresse, le mélange devient plus visqueux<sup>16</sup>.

Ce processus exothermique offre une diversité appréciable en termes de masses moléculaires produites. Bien que la polymérisation en masse soit privilégiée pour sa simplicité et sa capacité à générer des polymères de haute pureté, elle peut néanmoins présenter des défis en matière de régulation thermique et de gestion des réactions exothermiques.

Elle est utilisée pour la plupart des polymères à croissance par étapes et de nombreux types de polymères à croissance en chaîne. Dans le cas des réactions de croissance en chaîne, qui sont généralement exothermiques, la chaleur produite peut rendre la réaction trop vigoureuse et difficile à contrôler à moins d'utiliser un refroidissement efficace<sup>16</sup>.

Elle trouve couramment application dans la fabrication de polymères thermoplastiques tels que le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène, ainsi que dans la production de certains polymères thermodurcissables.

### V.2.1 Avantages

- La polymérisation en masse ne nécessite pas l'utilisation de solvants ou de milieux de dispersion, ce qui simplifie le processus de fabrication et réduit les coûts associés à l'achat et à l'élimination des solvants. Cela rend également le processus moins dépendant de paramètres externes complexes.
- En l'absence de solvants, la polymérisation en masse produit des polymères de haute pureté. La pureté accrue du produit réduit le besoin de purification supplémentaire, ce qui peut être coûteux et chronophage. Cela permet également d'obtenir des produits finaux de meilleure qualité.
- Faible consommation d'énergie : La polymérisation en masse nécessite moins d'énergie que d'autres méthodes de polymérisation qui utilisent des solvants ou des milieux de dispersion. Cela est dû à l'absence de processus de séparation et d'évaporation des solvants, ce qui en fait une option plus écologique et économique.

### V.2.2 Inconvénients

- Difficulté de contrôle de la température : La réaction exothermique associée à la polymérisation en masse peut rendre difficile le contrôle précis de la température du système. Les variations de température peuvent influencer la cinétique de réaction et donc les propriétés finales du polymère.
- Gestion des réactions exothermiques : Les réactions exothermiques peuvent entraîner une accumulation de chaleur dans le système de réaction. Si cette chaleur n'est pas correctement dissipée, elle peut provoquer des problèmes tels que la formation de bulles ou de fissures dans le polymère final, affectant ainsi sa qualité.
- La polymérisation en masse peut parfois conduire à une distribution non uniforme de la masse moléculaire dans le polymère final. Des variations dans la masse moléculaire peuvent influencer les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du polymère, ce qui peut rendre difficile la prédiction et le contrôle de ses performances.

### **V.2.3 Utilisation**

La polymérisation en masse est répandue dans de nombreux domaines industriels pour la fabrication de divers polymères. Elle est utilisée dans diverses applications courantes, notamment :

- Dans l'industrie des plastiques pour produire des polymères thermoplastiques tels que le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène.
- Pour fabriquer des caoutchoucs synthétiques, tels que le caoutchouc butadiène-styrène (SBR) et le chloroprène (néoprène). Ces caoutchoucs sont utilisés dans la fabrication de pneus, de pièces d'étanchéité, de tuyaux et d'autres produits industriels.
- La production des résines thermodurcissables telles que les résines époxy et les résines phénoliques. Ces résines sont largement utilisées dans l'industrie des composites, de l'électronique et de la construction pour fabriquer des matériaux composites, des adhésifs et des revêtements.
- La synthèse des fibres synthétiques telles que le polyester et le nylon. Ces fibres sont utilisées dans la fabrication de textiles, de tapis, de cordages et d'autres produits industriels et de consommation.

### **V.3 Polymérisation en solution**

La polymérisation en solution est un processus qui s'effectue suivant un système homogène (seule phase), Dans cette procédure, un monomère est dissous dans un solvant non réactif qui contient un catalyseur ou un initiateur. Les monomères réagissent pour former des polymères en chaîne dans la solution<sup>16</sup>.

La polymérisation en solution inclut le monomère, l'initiateur et le solvant. Elle est la méthode préférée à adopter pour la polymérisation de croissance en chaîne. Le solvant permet de disperser la chaleur et de réduire l'intensification rapide de la viscosité dans le mélange réactif.<sup>17</sup>

Ce processus peut se dérouler à température ambiante ou à des températures plus élevées, en fonction des exigences de la réaction.

#### **V.3.1 Avantages**

- Contrôle de la cinétique de réaction : La polymérisation en solution permet un contrôle précis de la vitesse de réaction, ce qui permet d'ajuster la formation du polymère selon les besoins.

- Distribution de la masse moléculaire homogène : En contrôlant les conditions de réaction, il est possible d'obtenir des polymères avec une distribution de masse moléculaire étroite et uniforme, ce qui peut améliorer les propriétés du polymère final.
- Possibilité de modifier les propriétés du polymère : Les réactions en solution offrent la possibilité d'introduire des modifications chimiques dans le polymère pendant la polymérisation, ce qui permet d'ajuster ses propriétés physiques et chimiques.

### V.3.2 Inconvénients

- La polymérisation en solution nécessite l'utilisation de solvants appropriés, ce qui peut entraîner des coûts supplémentaires et des problèmes environnementaux liés à la manipulation et à l'élimination des solvants.
- Les propriétés du solvant utilisé peuvent influencer la cinétique de réaction et les propriétés du polymère final, ce qui peut rendre le processus de contrôle plus complexe.
- La présence de solvants peut entraîner la contamination du polymère par des impuretés provenant du solvant ou d'autres sources, ce qui peut affecter ses propriétés et sa qualité. Et ça nécessite ainsi une séparation basée sur le degré de solubilité.
- L'un des principaux inconvénients de la technique de polymérisation en solution est que, aussi inerte que puisse être le solvant choisi, le transfert en chaîne vers le solvant ne peut être complètement exclu et par conséquent, il est difficile d'obtenir un produit de poids moléculaire très élevé<sup>16</sup>.

### V.3.3 Utilisation

- La polymérisation en solution est utilisée pour produire une large gamme de plastiques, tels que le polystyrène, le polyvinylchlorure (PVC), le polyéthylène et le polypropylène. Ces plastiques sont largement utilisés dans des applications allant de l'emballage à l'automobile en passant par l'électronique.
- Elle est utilisée pour produire des fibres textiles synthétiques telles que le nylon, le polyester et le polyacrylique. Ces fibres sont utilisées dans la fabrication de vêtements, de tapis et d'autres textiles.
- La production des polymères spéciaux avec des propriétés uniques, tels que les polymères conducteurs, les polymères réactifs et les polymères à mémoire de forme. Ces polymères trouvent des applications dans des domaines variés comme l'électronique, la médecine et l'aérospatiale.

- La polymérisation en solution est utilisée dans la fabrication de revêtements et d'adhésifs pour une large gamme d'applications industrielles et commerciales
- Utilisée pour produire des polymères utilisés dans des applications biomédicales, telles que les implants médicaux, les dispositifs de libération contrôlée de médicaments et les matériaux pour l'ingénierie tissulaire.
- Les résines urée-formaldéhyde (UF) sont également produites par polymérisation en solution. Ces résines sont largement utilisées dans l'industrie pour fabriquer des adhésifs destinés à l'industrie du bois. Les adhésifs à base de résines UF sont couramment utilisés pour coller des panneaux de particules, des panneaux de fibres, des contreplaqués et d'autres produits en bois. Cette utilisation des résines UF dans les adhésifs pour l'industrie du bois constitue donc une application importante de la polymérisation en solution.

### V.4 Polymérisation en émulsion :

La polymérisation en émulsion est l'une des méthodes les plus importantes de la polymérisation d'un grand nombre de monomères<sup>16</sup>. Dans ce processus les monomères sont dispersés dans un milieu aqueux en présence d'un émulsifiant pour former une émulsion. Sous l'effet d'une stimulation appropriée, telle que la chaleur ou un catalyseur, les monomères réagissent pour former des polymères en chaîne dans la phase dispersée de l'émulsion. Ce processus se déroule généralement à des températures modérées et sous agitation pour assurer une dispersion uniforme des monomères et une réaction homogène.

Pour augmenter l'émulsion, on applique une agitation et on ajoute des agents tensioactifs pour créer des micelles, où la réaction se déroule à la surface de ces micelles.

#### V.4.1 Les émulsifiants

Dans la polymérisation en émulsion, les émulsifiants jouent un rôle crucial en stabilisant les gouttelettes de monomère dans le milieu aqueux pour former une émulsion stable. Les émulsifiants les plus couramment utilisés comprennent les tensioactifs anioniques, cationiques et non ioniques.

Les tensioactifs anioniques, tels que le sulfate de sodium lauryl et le laurylsulfate d'ammonium, sont particulièrement populaires pour leur capacité à stabiliser les émulsions en formant des micelles. Les tensioactifs cationiques, tels que les chlorures de cétyltriméthylammonium et de benzalkonium, ainsi que les tensioactifs non ioniques, tels que les alkylphénols éthoxylés et les alcools gras éthoxylés, sont également utilisés pour améliorer la stabilité de l'émulsion. Le choix des émulsifiants dépend des propriétés du monomère, des conditions de réaction et des caractéristiques souhaitées du polymère final.

Les conditions et exigences de la polymérisation en émulsion incluent :

- Une agitation adéquate est nécessaire pour maintenir la dispersion des gouttelettes de monomère dans le milieu réactionnel et favoriser la formation de micelles.
- Des agents tensioactifs ou émulsifiants sont ajoutés pour stabiliser les gouttelettes de monomère en formant des micelles, ce qui facilite la réaction de polymérisation à la surface de ces micelles.
- La température de réaction est contrôlée pour assurer des conditions optimales de polymérisation. Des températures modérées sont généralement utilisées, bien que cela puisse varier en fonction du système de polymérisation spécifique.
- Des initiateurs de polymérisation appropriés sont ajoutés pour amorcer la réaction de polymérisation. Ces initiateurs peuvent être thermiques ou photo-initiés, selon les besoins du processus.
- Le pH de la solution réactionnelle peut être ajusté pour optimiser les conditions de réaction et favoriser la formation de micelles stables.
- La concentration des monomères dans la solution réactionnelle est contrôlée pour assurer une polymérisation efficace et une formation de polymères de taille souhaitée.
- Des mesures doivent être prises pour gérer les déchets générés par le processus de polymérisation en émulsion, notamment la récupération et le traitement des agents tensioactifs et des solvants utilisés.

### V.4.2 Avantages

La polymérisation en émulsion présente plusieurs avantages par rapport au autre technique de polymérisation ; par exemple :

- La polymérisation en émulsion est plus rapide que la polymérisation en masse ou en solution à la même température. Elle atteint généralement une conversion de près de 100%, et la masse moléculaire moyenne obtenue est généralement supérieure à celle obtenue avec la polymérisation en masse ou en solution menée à la même vitesse<sup>16</sup>.
- La polymérisation en émulsion permet de produire des particules de polymère de taille uniforme, généralement dans la gamme de nanomètres à micromètres, ce qui peut conduire à des propriétés améliorées du matériau final.
- En raison de la dispersion fine des monomères dans la solution, la polymérisation en émulsion permet une utilisation efficace des monomères, réduisant ainsi les pertes et les coûts associés.
- Cette méthode de polymérisation peut conduire à une polydispersité réduite des polymères produits, ce qui signifie que les polymères ont des poids moléculaires plus uniformes et des propriétés plus prédictibles.
- La polymérisation en émulsion peut être utilisée pour synthétiser une large gamme de polymères, y compris des polymères à haute performance, des polymères conducteurs et des copolymères complexes.

### **V.4.3 Inconvénients**

- La polymérisation en émulsion peut être un processus complexe nécessitant un contrôle précis des conditions de réaction, y compris la température, le pH et la concentration des monomères, ce qui peut entraîner des coûts et des défis techniques supplémentaires.
- Les agents tensioactifs ou émulsifiants utilisés pour stabiliser les gouttelettes de monomère peuvent être coûteux et peuvent nécessiter des étapes supplémentaires pour les éliminer du produit final, ce qui peut entraîner une augmentation des coûts de production et des préoccupations environnementales.
- Les résidus d'émulsifiants peuvent être présents dans le produit final, ce qui peut affecter les propriétés du polymère et nécessiter des étapes supplémentaires de purification ou de traitement.
- La polymérisation en émulsion peut être sensible aux impuretés présentes dans les réactifs ou le milieu de réaction, ce qui peut affecter la qualité du produit final et nécessiter des contrôles de qualité stricts.

### **V.4.4 Utilisation**

La polymérisation en émulsion est largement utilisée dans divers domaines industriels pour la fabrication de polymères aux propriétés variées. Voici quelques exemples d'utilisation de cette méthode :

- Les polymères produits par polymérisation en émulsion sont souvent utilisés comme liants dans les peintures, les vernis et les revêtements pour améliorer l'adhérence, la durabilité et la résistance aux intempéries.
- Les adhésifs à base de polymères en émulsion sont utilisés dans une gamme d'applications, notamment dans l'assemblage de meubles, la fabrication de cartons, l'industrie du papier et de l'emballage, offrant une excellente adhérence et une résistance à l'humidité.
- Elle est utilisée pour produire des polymères utilisés dans la fabrication de fibres synthétiques telles que le nylon, le polyester et l'acrylique, utilisées dans la production de vêtements, de tapis et d'autres textiles.
- Les polymères en émulsion sont utilisés comme agents de renforcement dans la fabrication de papier, améliorant la résistance à la traction et la rétention d'eau.
- Certains polymères en émulsion sont utilisés dans la formulation de produits de soins personnels tels que les lotions, les crèmes et les shampooings, offrant des propriétés émoullissantes et conditionnantes.

- La polymérisation en émulsion est utilisée dans la fabrication de matériaux pour des applications biomédicales telles que les implants médicaux, les dispositifs de libération contrôlée de médicaments et les matériaux pour l'ingénierie tissulaire.
- Les polymères en émulsion sont utilisés dans la fabrication de mortiers et de bétons polymères, offrant une meilleure résistance à l'eau et une adhérence améliorée aux substrats.

### V.5 Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension, parfois appelée polymérisation perlée, perlée ou granulaire, est l'une des techniques de polymérisation les plus utilisées<sup>16</sup> pour produire des polymères sous forme de particules dispersées dans un milieu liquide.

Ce processus implique la présence du monomère, de l'initiateur, du solvant (généralement de l'eau) et de l'agent de surface. Tant le monomère que l'initiateur, tels que le styrène et le peroxyde de benzoyle, sont insolubles dans le solvant (eau). Par conséquent, le monomère se précipite sous forme de gouttelettes, semblable à la polymérisation en émulsion, mais l'initiateur est contenu à l'intérieur de ces gouttelettes plutôt que dans la phase aqueuse. L'agent de surface a pour unique fonction de stabiliser ces gouttelettes.<sup>17</sup>

Dans la phase aqueuse, aucune micelle n'est présente. Ainsi, le lieu de la polymérisation se situe entièrement à l'intérieur des gouttelettes de monomères. Par conséquent, le processus de polymérisation ressemble à celui de la polymérisation en masse à l'échelle microscopique, mais il est restreint à chaque goutte de monomère individuellement<sup>17</sup>.

#### V.5.1 Avantages

- Les problèmes de transfert de chaleur sont considérablement réduits par rapport à la polymérisation en masse, car la phase aqueuse peut dissiper la chaleur générée presque entièrement, améliorant ainsi le contrôle des conditions de réaction.
- La distribution moléculaire des particules finales est généralement similaire à celle des gouttes de monomère initiales en émulsion, ce qui permet d'obtenir des polymères de haute qualité avec une distribution uniforme des particules.
- La polymérisation en suspension offre un transfert de chaleur satisfaisant, une faible viscosité de la dispersion et des coûts de séparation relativement faibles<sup>17</sup>.

### V.5.2 Inconvénients

- Le processus est discontinu, ce qui peut entraîner des temps d'arrêt entre les lots de production et des fluctuations dans les conditions de réaction.
- La polymérisation en suspension génère une quantité relativement élevée d'eaux usées, ce qui nécessite des mesures de traitement supplémentaires pour minimiser l'impact environnemental.
- Il existe un risque d'encrassement des parois du réacteur en raison de la formation de polymères, ce qui peut nécessiter des opérations de nettoyage fréquentes et augmenter les coûts de maintenance.
- Des résidus d'agents de suspension peuvent être présents dans le produit fini et les flux de déchets, nécessitant des étapes supplémentaires de purification ou de traitement pour obtenir un produit final de haute qualité.

### V.5.3 Utilisation

L'utilisation de la polymérisation en suspension est répandue dans de nombreux secteurs industriels pour la fabrication de divers produits polymères. Voici quelques-unes des utilisations courantes de ce procédé :

- La polymérisation en suspension est largement utilisée pour produire du polystyrène, un polymère utilisé dans une variété d'applications, y compris les emballages alimentaires, les récipients, les appareils électroniques et les isolants.
- Le chlorure de polyvinyle (PVC) est produit en grande quantité par polymérisation en suspension. Le PVC est utilisé dans la fabrication de tuyaux, de fenêtres, de revêtements de sol, de câbles électriques et d'une gamme d'autres produits.
- Production des polymères acryliques qui sont produits par polymérisation en suspension et sont utilisés dans des applications telles que les peintures, les adhésifs, les revêtements, les textiles et les produits de soins personnels.
- Fabrication de résines de mélamine-formaldéhyde qui est utilisée pour produire des résines de mélamine-formaldéhyde utilisées dans la fabrication de revêtements de surface, de panneaux de particules, de laminés et d'adhésifs.

**Chapitre VI**  
**Différentes méthodes et mécanismes de la**  
**polymérisation**

### VI.1 Introduction

Le monde des polymères offre une diversité fascinante de matériaux aux propriétés variées, qui trouvent leur utilisation dans de nombreux domaines de la vie quotidienne et de l'industrie. Pour créer ces matériaux polyvalents, une gamme de méthodes de polymérisation est employée, chacune offrant ses propres avantages et limites. Dans ce chapitre, nous explorerons les différentes méthodes de polymérisation utilisées pour synthétiser une grande variété de polymères. De la polyaddition à la polycondensation en passant par d'autres processus novateurs, nous examinerons en détail les mécanismes, les conditions de réaction, les applications industrielles et les perspectives futures de ces méthodes. En comprenant les nuances de chaque méthode, nous pourrions mieux apprécier la complexité et la richesse de la science des polymères, ainsi que son impact sur notre monde moderne.

### VI.2 Polycondensation

Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes impliquent l'assemblage de molécules polyfonctionnelles, c'est-à-dire celles contenant plusieurs groupes fonctionnels tels que les groupes acide, alcool, amine, etc<sup>18</sup>.

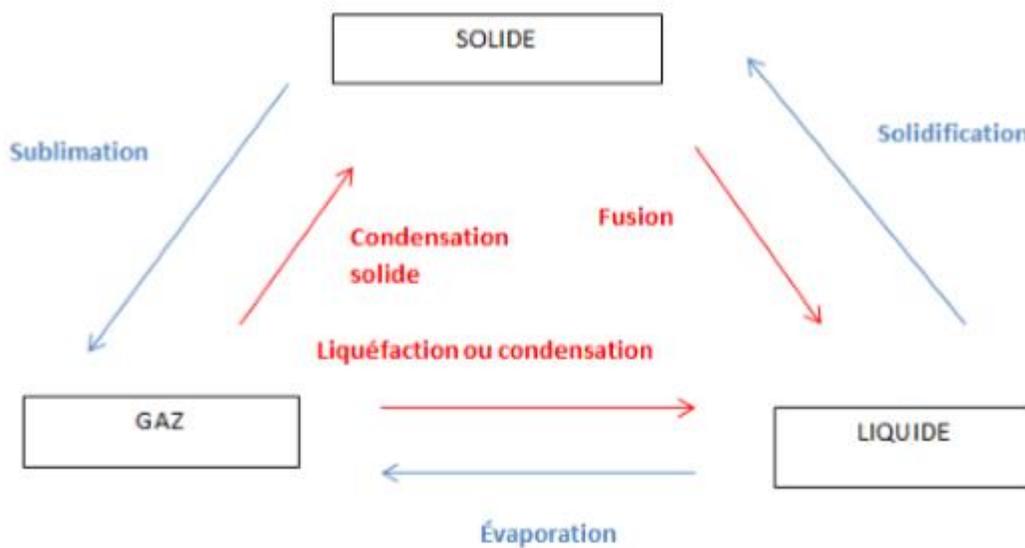
Les monomères portant deux ou plusieurs groupes fonctionnels entrent en réaction pour initialement former des dimères, puis des trimères et des oligomères de taille croissante, avant de conduire à la formation de polymères à longues chaînes.

La réaction se déroule dans des conditions typiques des réactions des groupes fonctionnels organiques concernés, généralement par chauffage ou en présence d'un catalyseur approprié. Les condensations, qui impliquent généralement l'élimination d'un tiers de la molécule à chaque étape, comme de l'eau, un alcool ou un acide, se produisent initialement entre les molécules monomères. En avançant dans la réaction, ces condensations se produisent entre les molécules polymères formées, avec pour objectif théorique d'aboutir à une unique macromolécule<sup>19</sup>.

#### VI.2.1 La condensation

La condensation est le nom donné au phénomène physique de changement d'état de la matière d'un état gazeux à un état condensé (solide ou liquide)<sup>20</sup>.

La condensation est une réaction chimique au cours de laquelle deux ou plusieurs molécules se combinent pour former une seule molécule plus grande, généralement accompagnée de la libération d'une petite molécule telle que l'eau, un alcool ou un acide. Ce processus conduit souvent à la formation de liaisons covalentes entre les molécules réactives, résultant en la création de nouveaux composés chimiques (condensat). La condensation peut se produire dans divers contextes chimiques et biologiques, jouant un rôle important dans la synthèse de polymères, la formation de liaisons peptidiques dans les protéines, et d'autres réactions chimiques importantes.



**Figure VI.1 : Le changement d'état** <sup>20</sup>

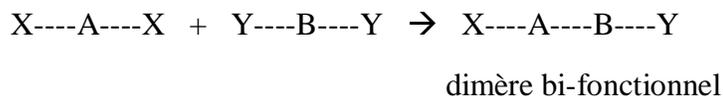
### VI.2.2 La liaison covalente

Une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle deux atomes partagent une paire d'électrons de valence pour former une molécule. Cette liaison se forme lorsque les atomes impliqués ont une différence d'électronégativité relativement faible, de sorte qu'ils partagent équitablement les électrons de valence. Les électrons de la paire covalente sont attirés par les noyaux des deux atomes, créant ainsi une force d'attraction qui maintient les atomes ensemble dans la molécule.

Les liaisons covalentes peuvent être simples, doubles ou triples en fonction du nombre de paires d'électrons partagées entre les atomes. Elles sont essentielles pour la formation de molécules stables dans la chimie organique et inorganique.

### VI.2.3 Polymérisation de molécules bi-fonctionnelles

- a) Deux monomères possédant chacun un type de fonction <sup>19</sup>:



Dimère + monomère → trimère

Dimère + dimère → tétramère, etc,

Soit n-mère + m-mère → (n+m)-mère.

B) un seul monomère possédant les deux fonctions réactives <sup>19</sup>:



Dimère

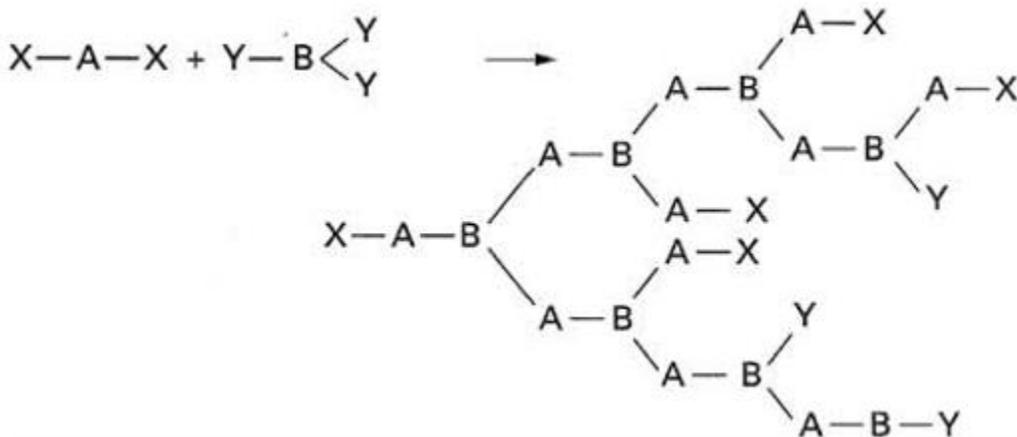
Dimère + monomère  $\rightarrow$  trimère, etc,

Dans les deux cas, le processus conduit à des macromolécules linéaires.

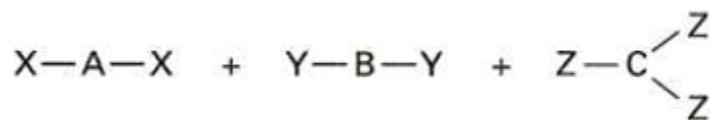
#### VI.2.4 Polymérisation de molécules de fonctionnalité supérieure à deux<sup>19</sup>

Les résines thermodurcies sont en générale des polycondensats tridimensionnels obtenus à partir de monomères de fonctionnalité moyenne supérieure à deux

La réaction entre un monomère bi-fonctionnel et un monomère trifonctionnel conduit à un réseau tridimensionnel :



La réticulation est également obtenue lorsque l'on introduit un tiers constituant réactif trifonctionnel dans un mélange bi-fonctionnel :



### VI.2.5 Les étapes du processus

Les étapes de la polycondensation, qui conduit à la formation de polymères à partir de monomères polyfonctionnels :

#### 1. Formation des liaisons covalentes

- Les monomères polyfonctionnels, portant plusieurs groupes réactifs tels que des groupes hydroxyle, des groupes acides carboxyliques ou des groupes amine, réagissent entre eux.
- Les réactions typiques incluent l'estérification, l'amidification, l'anhydrification, etc., selon les groupes fonctionnels des monomères.
- Pendant ces réactions, les groupes réactifs des monomères se combinent pour former des liaisons covalentes, généralement des liaisons ester ou amide.

#### 2. Élimination de petites molécules

- Au fur et à mesure que les liaisons covalentes se forment entre les monomères, des petites molécules sont libérées en tant que sous-produits de la réaction.
- Par exemple, dans le cas de la polycondensation de l'acide carboxylique et de l'alcool, l'eau est libérée. Dans le cas de la polycondensation d'une amine et d'un acide carboxylique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique peuvent être produits.

#### 3. Croissance de la chaîne polymère

- Les réactions de formation de liaisons covalentes et d'élimination de petites molécules se produisent de manière cyclique, ce qui permet la croissance continue de la chaîne polymère.
- Les liaisons covalentes nouvellement formées entre les monomères ajoutent des unités de monomère à la chaîne polymère en croissance, allongeant ainsi la chaîne.

#### 4. Terminaison

- La réaction de polycondensation se poursuit jusqu'à ce que tous les groupes réactifs des monomères soient épuisés ou que la chaîne polymère atteigne une longueur souhaitée.
- À ce stade, la réaction est terminée et la chaîne polymère résultante est stabilisée.

### **VI.3 La polyaddition**

La polyaddition est une réaction chimique au cours de laquelle des monomères contenant des groupes fonctionnels réactifs, tels que des doubles liaisons (alcènes) ou des groupes époxydes, réagissent pour former des polymères linéaires ou ramifiés. Contrairement à la polycondensation, qui produit souvent des sous-produits comme l'eau ou des petits composés organiques, la polyaddition ne génère généralement pas de sous-produits, mais résulte simplement en l'addition répétée des monomères pour former la chaîne polymère

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule **M** est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance. Si l'on appelle une chaîne active pour laquelle  $DP = n$ , la polymérisation peut être schématisée par<sup>19</sup> :



Désigne un centre actif radicalaire, cationique, anionique<sup>19</sup>.

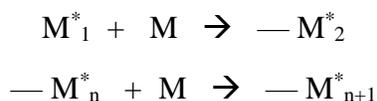
- **Amorçage**

Ce terme désigne la réaction au cours de laquelle une molécule monomère **M** est transformée en centre actif



- **Propagation**

Il s'agit de l'étape au cours de laquelle se répètent un grand nombre d'additions successives des molécules monomères sur le centre actif ainsi formé :



- **Terminaison**

Cette étape peut donner lieu :

Soit à la disparition du centre actif



Soit à son transfert sur une autre molécule du milieu, laquelle à son tour, génère une nouvelle chaîne



Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants<sup>19</sup> :

- polymérisation radicalaire ;
- polymérisation anionique ;
- polymérisation cationique ;
- polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition)

Dans le premier cas, le centre actif est un radical libre. Dans les trois derniers cas, l'extrémité active de la macromolécule peut être associée à un contre-ion ou bien à un complexe de coordination. C'est le dernier type de polymérisation qui, à présent, est le plus important sur le plan industriel.

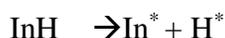
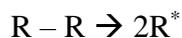
### VI.4 Les mécanismes réactionnels

#### VI.4.1 Mécanisme radicalaire

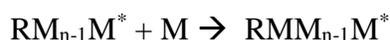
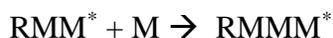
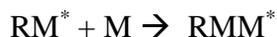
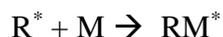
Ce mécanisme se décompose en trois étapes principales : l'initiation, la propagation, et la terminaison.

**Initiation :** L'initiation est l'étape où les radicaux libres sont formés. Ces radicaux libres sont des espèces réactives nécessaires pour démarrer la polymérisation. Cette étape peut être réalisée en utilisant des initiateurs thermiques, des initiateurs photo-réactifs (UV), ou des initiateurs chimiques. Le choix de l'initiateur dépend du monomère et des conditions de réaction.

Un initiateur (In) se décompose pour former deux radicaux libres (R\*).



**Propagation :** La propagation est l'étape où les radicaux libres réagissent avec les monomères pour former des radicaux polymères de plus en plus longs. Cette réaction continue tant que des monomères sont disponibles.



À chaque étape, le radical polymère intermédiaire (RM\*) réagit avec un nouveau monomère pour allonger la chaîne.

**Rupture de la chaîne:** La terminaison est l'étape où la croissance de la chaîne polymère s'arrête. Il existe plusieurs mécanismes par lesquels cela peut se produire :

- a) combinaison des radicaux : Deux radicaux polymères se combinent pour former une molécule polymère sans radicaux libres dans des conditions de température basse.



- b) dismutation : sous l'effet de l'augmentation de la température, un radical polymère transfère un atome d'hydrogène à un autre radical polymère, formant ainsi deux macromolécules stables.

Dans ce cas, la macromolécule formée par combinaison est plus grande que celle formée par dismutation



- c) transfert : Un radical polymère réagit avec une molécule de transfert (S), ce qui arrête la croissance de la chaîne polymère actuelle et génère un nouveau radical libre.



### VI.4.2 Mécanisme ionique

#### VI.4.2.1 Mécanisme cationique

La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique qui se produit via des espèces intermédiaires cationiques.

Ce processus est généralement utilisé pour polymériser des monomères contenant des groupes donneurs d'électrons, comme les oléfines avec des substituant électro-donneurs (par exemple, isobutène, styrène, etc.)

#### L'initiation

L'initiation de la polymérisation cationique est généralement réalisée à l'aide de catalyseurs qui génèrent des ions carbocationiques nécessaires pour démarrer la réaction. Ces catalyseurs peuvent être classés en trois grandes catégories :

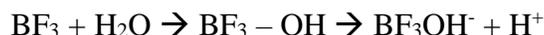
- Les acides protoniques,
- Les acides de Lewis,
- Les acides métalliques.

- 1. les acides protoniques :** ils sont des acides qui libèrent des protons ( $H^+$ ) en solution par réaction de dissociation (faible et forte). Ces protons peuvent initier la polymérisation en formant des ions carbocationiques lorsqu'ils réagissent avec les monomères. Comme par exemple l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , et l'acide trifluorométhanesulfonique  $CF_3SO_3H$ .



- 2. les acides Lewis :** Les acides de Lewis sont des accepteurs d'électrons qui peuvent accepter une paire d'électrons d'un donneur. Dans la polymérisation cationique, les acides de Lewis forment des complexes avec les monomères, générant des ions carbocationiques. Par exemple on a le trifluorure de bore  $BF_3$ , le trichlorure d'aluminium  $AlCl_3$  et le tétrachlorure de titane  $TiCl_4$ .

Le  $BF_3$  forme un complexe avec une molécule d'eau ou un autre donneur de proton pour générer un proton ( $H^+$ ).



- 3. Les acides métalliques:** Ces facilitent la polymérisation cationique en formant des complexes de coordination avec les monomères ou co-initiateurs. Cette interaction, où le métal accepte une paire d'électrons, génère des protons qui protonent les monomères, créant des carbocations. Ces carbocations initient et propagent la polymérisation, rendant ce mécanisme efficace pour produire des polymères avec des structures contrôlées.

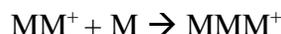
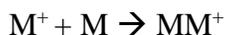
Les acides métalliques sont moins courants mais peuvent offrir des avantages spécifiques en termes de réactivité et de contrôle du processus de polymérisation.

En fin dans tous les cas le proton ( $H^+$ ) se lie au monomère ( $M$ ) pour former un ion carbocationique ( $M^+$ ), qui peut ensuite réagir avec d'autres monomères pour propager la chaîne polymère.



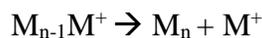
### Propagation :

Le cation formé réagit avec d'autres monomères pour allonger la chaîne polymère. Chaque étape de propagation implique l'addition du monomère au cation croissant, formant un nouveau carbocation à la fin de la chaîne.



Le macro-cation obtenu à la dernière étape de la propagation peut soit se décomposer en récupérant le centre active, soit réagir avec l'anion dans le cas des acides protoniques forts.

**Terminaison :** Dans la terminaison de la polymérisation cationique, le catalyseur entre en réaction avec le macro-cation formé au dernier stade de la propagation. Cette interaction entraîne une diminution de la concentration du catalyseur et l'arrêt de la croissance de la chaîne polymère.



Le type de catalyseur utilisé dans la polymérisation cationique, qu'il soit un acide fort ou faible, influence fortement la stabilité des carbocations, la vitesse de propagation et les réactions de terminaison. Les acides forts tendent à produire des polymères avec une masse moléculaire moyenne plus élevée et une distribution de masse moléculaire plus étroite, tandis que les acides faibles peuvent produire des polymères avec une masse moléculaire moyenne plus faible et une distribution de masse moléculaire plus large. Le choix du catalyseur est donc essentiel pour contrôler les propriétés finales du polymère, notamment sa masse moléculaire moyenne.

### VI.4.2.2 Mécanisme anionique

La polymérisation anionique est un procédé où l'espèce active est un anion. Elle est utilisée pour des monomères contenant des groupes électrophiles, cette méthode produit des polymères avec des distributions de poids moléculaire très étroites, et pour synthétiser des polymères spécialisés, cette méthode permet un contrôle précis de l'architecture et des propriétés des polymères, tels que le polystyrène et les polybutadiènes.

**Initiation :** La formation des centres actifs anioniques se fait en utilisant des catalyseurs anioniques, principalement des bases fortes et des alcoolates. Ces catalyseurs génèrent des anions qui initient la polymérisation anionique

Dans le cas des :

- **Bases fortes :** Lorsqu'une base forte comme le  $\text{KNH}_2$  est dissoute, elle se dissocie en ion potassium ( $\text{K}^+$ ) et ion amide ( $\text{NH}_2^-$ ).



- **Alcoolates :** Les alcoolates, tels que le méthylate de sodium ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), se dissocient en ion méthylate ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) et ion sodium ( $\text{Na}^+$ ).



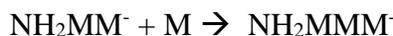
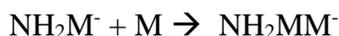
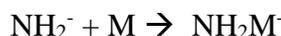
Ces anions actifs peuvent alors initier la polymérisation en attaquant les monomères électrophiles, formant ainsi des chaînes polymériques anioniques.

**Remarque :** Dans cette polymérisation, il n'est pas possible d'utiliser toutes les bases, car certaines peuvent réagir avec les monomères au lieu d'initier le mécanisme de polymérisation. Par exemple, certaines bases peuvent provoquer des réactions de saponification, ce qui inhibe le processus de polymérisation.

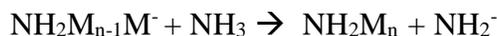
**Propagation :** cette étape est caractérisée par l'addition successive de monomères au centre actif anionique, allongeant ainsi la chaîne polymérique.

Un initiateur anionique, tel qu'un alcoolate ou une base forte, réagit avec un monomère pour former un anion actif, puis il réagit avec une autre molécule de monomère, transférant la charge négative au nouveau terminus de la chaîne.

Ce processus se répète, chaque nouvelle addition de monomère prolongeant la chaîne polymérique. L'anion actif se trouve toujours à l'extrémité de la chaîne en croissance.



**Rupture de la chaîne :** La rupture de la chaîne dans la polymérisation anionique peut se produire par l'introduction d'un agent de transfert S. Cet agent de transfert réagit avec le centre actif anionique, stoppant la croissance de la chaîne polymérique.



Cette réaction stoppe la propagation de la chaîne polymérique en transformant le centre actif en une forme inactive.

### Concentration de l'Agent de Transfert

- La concentration de l'agent de transfert S doit être soigneusement contrôlée. Une concentration trop élevée pourrait stopper trop rapidement la polymérisation, et jouer le rôle d'un inhibiteur de polymérisation, entraînant des polymères de faible poids moléculaire.
- Une concentration trop faible pourrait ne pas affecter significativement la polymérisation, laissant la majorité des chaînes polymériques continuer à se propager sans interruption.

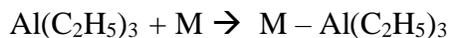
La concentration de l'agent de transfert est cruciale pour contrôler les propriétés finales du polymère, notamment son poids moléculaire et sa distribution. En ajustant la quantité de S, les chimistes peuvent réguler la longueur des chaînes polymériques, obtenant ainsi des matériaux avec des caractéristiques spécifiques pour des applications données.

### VI.4.3 Mécanisme par translation

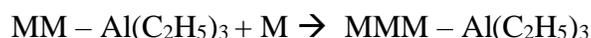
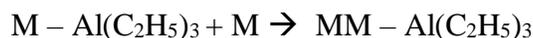
Ce mécanisme permet d'obtenir en générale des masses moléculaires moyennes relativement faibles

Le catalyseur le plus utilisé est le triéthyle d'aluminium  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

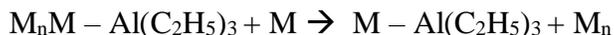
**Initiation :** L'initiation dans le mécanisme de polymérisation par transfert de chaîne implique l'utilisation de l'aluminium triéthyle ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) comme agent de transfert



**Propagation :** La propagation de la chaîne polymérique se fait par la rupture d'une faible liaison entre l'agent de transfert et la chaîne polymérique en croissance, suivie de l'ajout d'un autre monomère



**Rupture de la chaîne :** Lorsque le nombre de monomères dans la chaîne polymérique augmente, l'énergie de liaison entre la chaîne et l'agent de transfert diminue. À un certain point, cette liaison devient suffisamment faible pour entraîner la rupture de la chaîne polymérique.



Dans ce mécanisme, le degré de polymérisation dépend uniquement de la température, indépendamment de la concentration des monomères ou du catalyseur. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la constante de vitesse de réaction, ce qui se traduit par une diminution du degré de polymérisation. C'est pourquoi ce catalyseur est utilisé dans les procédés qui sont sensibles à la température. Ainsi, tant que la température diminue, la masse moléculaire moyenne du polymère augmente. Cependant, des températures très basses peuvent empêcher la rupture des liaisons en raison de l'énergie de rupture élevée requise. Par conséquent, la température doit être maintenue dans une plage appropriée pour permettre la polymérisation avec un degré de polymérisation optimal.

### VI.4.4 Mécanisme par coordination

C'est une réaction de polymérisation qui se fait sur la base de formation d'une liaison de coordination

Généralement les catalyseurs utilisés sont les catalyseurs de Ziegler-natta qui sont des composés organométalliques, généralement à base de titane, qui agissent comme centres actifs dans le mécanisme de polymérisation par coordination. Ils sont largement utilisés dans la production de polyoléfines, telles que le polypropylène et le polyéthylène. Ces catalyseurs sont capables de contrôler la stéréorégularité et la structure des polymères produits, ce qui est crucial pour obtenir des propriétés spécifiques telles que la densité, la cristallinité et la résistance.

**Initiation :** Cette étape débute par la formation d'une liaison de coordination entre le catalyseur métallique et le monomère. Cette coordination se produit généralement à basse température.

- La première étape implique souvent la substitution de groupements sur le complexe catalytique,
- Tandis que la deuxième étape peut impliquer un changement de valence, également basé sur la substitution des groupements. Ces réactions préparent le catalyseur à initier la polymérisation.

**Propagation :** Le mécanisme de propagation se déroule selon un processus cationique. Le monomère réagit avec le complexe catalytique actif pour former une liaison de coordination. Au fur et à mesure que le nombre de carbones dans la chaîne polymérique augmente, la liaison entre le monomère et le catalyseur devient plus faible. Cela permet à la chaîne polymérique de croître de manière contrôlée.

**Rupture :** Lorsque la chaîne polymérique atteint une longueur critique, elle peut se détacher du catalyseur. Dans un mécanisme anionique, la liaison de coordination entre le monomère et le catalyseur est déjà assez faible. Par conséquent, la rupture de cette liaison entraîne la formation de la macromolécule, libérant ainsi le catalyseur pour initier de nouvelles réactions de propagation.

Le mécanisme de polymérisation par coordination implique une série d'étapes coordonnées, de l'initiation à la propagation jusqu'à la rupture de la chaîne, permettant ainsi la formation contrôlée de chaînes polymériques de différentes longueurs et structures.

# **Chapitre VII**

## **La colle uréique et L'unité 600**

## VII.1 Les thermodurcissables

Matière plastique qui sous l'action de la chaleur, se durcissent progressivement pour atteindre un état solide irréversible. Ces matières ne peuvent être recyclées. Exemple : polyuréthane (PUR), silicone, Polyesters insaturés (UP) pour les coques de bateaux, mélamine, békélite ....

### VII.1.1 Propriétés des polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables possèdent un ensemble de propriétés qui les rendent particulièrement adaptés à des applications industrielles variées. Ces propriétés découlent principalement de leur structure réticulée et de la nature irréversible de leur durcissement.

- **Réticulation et durcissement irréversible:** Les polymères thermodurcissables subissent un processus de réticulation, où les chaînes polymériques sont liées de manière covalente pour former un réseau tridimensionnel. Ce processus est irréversible, ce qui signifie qu'une fois durcis, ces polymères ne peuvent pas être remoulés ou fondus par chauffage. Cette réticulation confère une stabilité dimensionnelle et une robustesse accrues.
- **Résistance à la craction:** Les thermodurcissables possèdent une excellente résistance à la traction, leur permettant de supporter des forces d'étirement sans subir de déformation permanente. Cette propriété est cruciale pour les applications structurelles où les matériaux doivent résister à des charges élevées.
- **Résistance à la compression:** Ces polymères montrent une haute résistance à la compression, ce qui les rend idéaux pour les applications nécessitant une capacité à supporter des forces compressives importantes sans se déformer.
- **Résistance à la flexion:** Les thermodurcissables ont une grande résistance à la flexion, permettant au matériau de rester intact et de ne pas se fissurer sous des contraintes de pliage répétées ou intenses.
- **Haute stabilité thermique:** En raison de leur réseau réticulé, les polymères thermodurcissables maintiennent leurs propriétés mécaniques et physiques à des températures élevées. Ils peuvent souvent fonctionner de manière stable à des températures bien supérieures à celles des thermoplastiques.
- **Inertie thermique:** Ces matériaux ne ramollissent pas lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, ce qui est essentiel pour des performances constantes dans des environnements à haute température.
- **Inertie chimique:** Les thermodurcissables sont résistants à une large gamme de produits chimiques, y compris les solvants, les acides et les bases. Cette inertie chimique les rend adaptés à des environnements agressifs où d'autres matériaux pourraient se dégrader.

- **Durabilité en milieu agressif:** Leur résistance chimique élevée permet une utilisation prolongée dans des conditions industrielles difficiles, prolongeant ainsi la durée de vie des produits fabriqués à partir de ces polymères.
- **Isolation électrique:** De nombreux polymères thermodurcissables, comme les résines époxy, sont d'excellents isolants électriques, utilisés dans les circuits imprimés et autres composants électroniques. Ils empêchent la conduction électrique, protégeant ainsi les composants sensibles.
- **Stabilité électrique:** Ces matériaux maintiennent leurs propriétés isolantes même à des températures élevées et en présence de produits chimiques, garantissant une performance fiable dans des conditions variées.
- **Adhésion:** Les thermodurcissables présentent une excellente adhésion aux surfaces variées, ce qui les rend très efficaces comme adhésifs industriels. Leur capacité à créer des liaisons solides et durables est exploitée dans de nombreuses applications, y compris le collage de composites et de matériaux stratifiés.
- **Résistance à l'abrasion:** Ces polymères montrent une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion, ce qui est essentiel pour les applications où les surfaces sont soumises à des frottements ou des contacts répétés.
- **Transparence:** Certaines résines thermodurcissables, comme les résines époxy, peuvent être formulées pour être transparentes, ce qui est avantageux pour des applications décoratives, optiques ou de revêtement où l'apparence esthétique est importante.
- **Variété de couleurs:** Les polymères thermodurcissables peuvent être formulés dans une variété de couleurs, offrant une flexibilité esthétique pour les produits finis. Cette caractéristique est particulièrement utile dans les applications où la couleur et l'apparence jouent un rôle crucial.

En résumé, les polymères thermodurcissables offrent une combinaison unique de propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et électriques, qui les rendent indispensables dans diverses applications industrielles et techniques. Leur structure réticulée et leur durcissement irréversible leur confèrent une robustesse et une durabilité exceptionnelles, même dans des conditions extrêmes.

## VII.1.2 Mécanismes de réticulation et de durcissement

Les polymères thermodurcissables subissent un processus de réticulation et de durcissement qui les distingue des polymères thermoplastiques. La formation de réseaux covalents tridimensionnels confère à ces matériaux une combinaison unique de rigidité, stabilité thermique, et résistance chimique, les rendant indispensables dans des domaines allant de l'aérospatiale à l'électronique et à l'industrie du bois.

Ce mécanisme est suiviez par les étapes suivantes :

### 1 Initiation de la réaction de polymérisation

**Agents de durcissement :** La réticulation des polymères thermodurcissables est généralement initiée par des agents de durcissement (ou réactifs) qui déclenchent la formation de liaisons covalentes entre les chaînes polymériques. Ces agents peuvent être des peroxydes, des amines, des acides ou des anhydrides.

**Température et catalyseurs :** La réaction peut être initiée par l'application de chaleur ou l'ajout de catalyseurs spécifiques. Par exemple, les résines époxy sont souvent durcies à l'aide d'amines ou de catalyseurs acides.

### 2 Propagation de la réaction

**Formation de liaisons covalentes :** Une fois l'initiation commencée, les chaînes polymériques commencent à former des liaisons covalentes entre elles. Ce processus se produit par l'addition de groupes fonctionnels réactifs présents sur les chaînes polymériques.

**Réseau tridimensionnel :** À mesure que la réaction progresse, les chaînes polymériques se lient de plus en plus, créant un réseau tridimensionnel. Ce réseau augmente la rigidité et la résistance mécanique du matériau.

### 3 Stade de gélification

**Transition gel :** La gélification est le point où le polymère passe de l'état liquide ou visqueux à un état solide ou semi-solide. À ce stade, une quantité significative de liaisons covalentes a été formée, conférant au matériau une structure stable.

**Augmentation de la viscosité :** Pendant la gélification, la viscosité du matériau augmente considérablement, et il perd sa capacité à s'écouler. Cela marque le début de la formation du réseau polymérique réticulé.

#### 4 Durcissement final

**Complétion de la réaction :** Le durcissement final continue après la gélification, jusqu'à ce que la majorité des groupes réactifs aient formé des liaisons covalentes. Le matériau atteint alors ses propriétés mécaniques et thermiques maximales.

**Stabilisation thermique :** Une fois durci, le polymère ne peut plus être fondu ou remoulé. Cette stabilité thermique est due à la structure réticulée qui empêche le mouvement des chaînes polymériques.

#### 5 Facteurs influents

**Rapport molaire des réactifs :** Le rapport molaire entre les monomères et les agents de durcissement influence fortement les propriétés finales du polymère. Par exemple, dans les résines urée-formaldéhyde, un rapport urée/formaldéhyde plus élevé peut augmenter la rigidité mais aussi la libération de formaldéhyde résiduel.

**Conditions de la réaction :** La température, la durée de la réaction, et la présence de catalyseurs ou inhibiteurs affectent également la réticulation. Des conditions de durcissement optimales sont essentielles pour obtenir les propriétés désirées.

### VII.1.3 Applications industrielles

Les propriétés des polymères thermodurcissables les rendent indispensables dans de nombreux secteurs :

- Industrie Automobile et Aérospatiale comme composites pour les carrosseries, pièces structurelles, etc.
- Dans l'électronique au tant que incuits imprimés, encapsulant, matériaux isolants dans le domaine de l'électronique.
- Adhésifs pour contreplaqué, panneaux de particules.
- Revêtements protecteurs, adhésifs industriels.

### VII.2 La colle uréique

Les colles uréiques sont des adhésifs synthétiques à base de résine urée-formaldéhyde (UF), largement utilisés dans l'industrie du bois. Elles sont obtenues par réaction entre l'urée et le formaldéhyde, formant un polymère thermodurcissable. Ces colles sont appréciées pour leurs propriétés adhésives robustes, leur prise rapide et leur coût relativement bas. Cependant, elles présentent une résistance limitée à l'humidité et peuvent émettre du formaldéhyde, un composé volatil potentiellement nocif.

En raison de ces limitations, les colles uréiques sont principalement employées pour des applications intérieures, telles que le contreplaqué, les panneaux de particules et d'autres produits de bois composite.

Dans la pratique industrielle, la synthèse de cette colle est réalisée en contrôlant la viscosité. La distribution de la masse moléculaire influe sur le "point de tolérance à l'eau" et le temps de gel.

La préparation suit deux phases : addition et condensation.

- L'addition se fait à pH alcalin à partir d'un pré-condensat urée + formaldéhyde (de rapport molaire  $U : F = 1 : 2$ ) ou de la formurée (appelée aussi pré-condensat).
- Dans la deuxième phase, après formation des produits méthylolés, le système est acidifié par la condensation des méthylol-urées entre elles avec l'urée.

En fonction de la viscosité souhaitée, la condensation est stoppée en élevant le pH.

Une deuxième quantité d'urée est additionnée pour arriver à un rapport molaire ( $U : F = 1 : 1,2$  -  $1 : 1,4$ ) et réduire l'émission de formaldéhyde libre.

A ce point, la synthèse est bloquée par neutralisation et on obtient un mélange de molécules de différentes longueurs et de poids moléculaires ou de degrés de polymérisation dépendant des conditions de fabrication et de l'usage de la résine.

### **VII.3 Description du procédé de fabrication de la résine uréique « unité 600 »**

La résine uréique en solution est préparée par condensation du mélange formurée - urée en autoclave à une température de 90 - 95 °C, catalysé par l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Le processus de condensation est interrompu au moment choisi ou l'on peut déterminer par les mesures de la viscosité en portant le pH à des valeurs légèrement alcalines par l'ajout de la soude à 30 %.

L'autoclave R 601 est muni d'un agitateur, une chemise de chauffage et de refroidissement. On verse de la formurée UFC 80 et l'urée à 71% selon les quantités fixées et on homogénéise le tout avec l'agitateur.

Les réactifs principaux sont pesés automatiquement dans l'autoclave en moyen d'une balance, tandis que les additifs sont mesurés au niveau des réservoirs d'alimentation D 605 et D 603.

On chauffe le mélange jusqu'à une température de 65°C, ensuite, on ajoute de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 80% et on maintient la température à 90°C et le pH à 5,3 - 5,7. Lorsque la viscosité atteint 2100 cps, on bloque la réaction avec NaOH à 30 % et on refroidit la solution à une température de 35°C, enfin, on ajoute la deuxième fraction d'urée 71 % et on corrige le pH à 7,8 - 8 et la viscosité à 700 - 900 cps dans le finisseur D 608 <sup>21</sup>

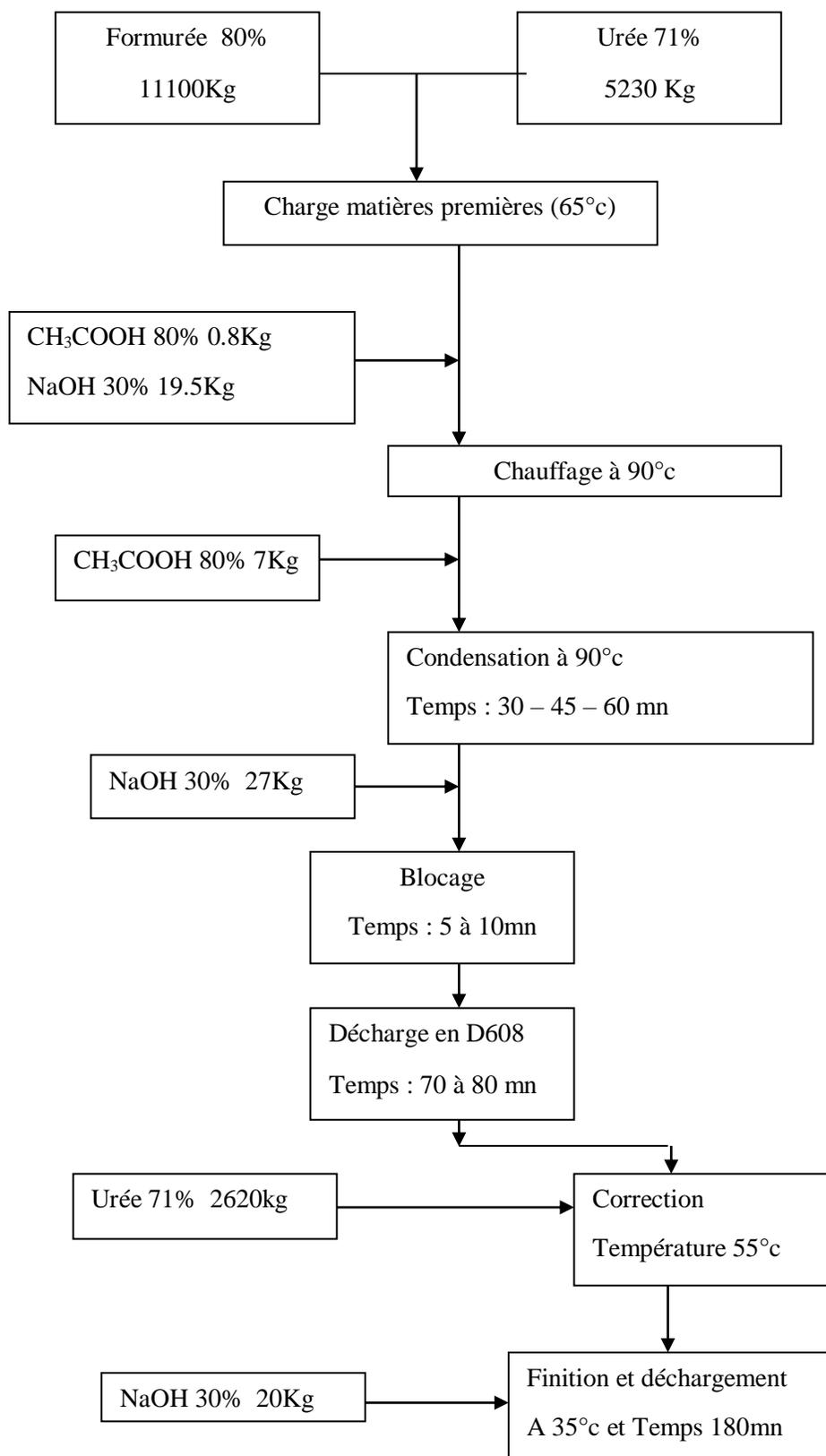


Figure VII.1 : Organigramme descriptive du procédé de fabrication de la Résine

### VII.3.1 Caractéristique de la colle uréique liquide

Les analyses se font au niveau du laboratoire de CP1/Z ou la charge doit respecter les spécifications suivantes :

Analyses	Méthode	Unité de mesure	Spécification
Aspect	Visuelle	-	Liquide laiteux
Ph à 20 °c	21.023	-	7.8 – 8
Poids spécifique à 20°c	31.001	gr/cm <sup>3</sup>	1.300
Viscosité à 20°c	33.001	Cps	700 – 900
Formaldéhyde libre	52.078	%	≤0.6
Extrait sec à 120°C	57.007	%	64.0 ÷ 66.0
Temps de gel à 100°c	42.027	secondes	70 ÷ 100

Tableau VII.1 : spécification de la colle uréique liquide L10 <sup>22</sup>

### VII.3.2 Les analyses de laboratoire

- Détermination de la densité

Ce test a été réalisé conformément à la norme ASTM D 1298. Pour ce faire, le densimètre est soigneusement plongé dans une éprouvette remplie aux trois quarts du liquide à analyser. Après avoir atteint l'équilibre, le densimètre est abaissé de deux graduations dans le liquide avant d'être relâché pour remonter librement. L'éprouvette est maintenue à une température de 20°C ± 1°C (contrôlée par thermostat). Une fois que le densimètre a atteint sa position d'équilibre, le chiffre correspondant au bas du ménisque est lu.



- **Détermination de la viscosité ( $\eta$ ) :**

Elle est évaluée conformément à la méthode MA 33.001 de la norme Montedison <sup>23</sup>, utilisant un viscosimètre HÖPPLER. Ce viscosimètre se compose d'un tube de chute où le liquide à analyser est versé, entièrement enveloppé d'une chemise à travers laquelle un liquide est pompé depuis un thermostat. À l'intérieur du tube se trouvent une série de billes (verre, acier, tungstène) ayant des caractéristiques variées (poids, diamètre, densité) adaptées aux valeurs de viscosité allant de 1 cps à 200 000 cps. Une bille est placée dans le tube, qui est ensuite scellé avec un bouchon spécial. Ensuite, le temps que met la bille pour parcourir la section du tube entre deux marques sur sa paroi est chronométré (temps de chute T). Si ce temps de chute est inférieur à 20 s ou supérieur à 200 s, la bille utilisée doit être remplacée par une autre ayant une constante différente (inférieure dans le premier cas et supérieure dans le deuxième). La valeur de la viscosité est alors calculée en multipliant le temps de chute de la bille par le facteur de cette dernière :  $V = t_{\text{chute}} \times F_{\text{bille}}$ .



- **Détermination du pH :**

Le pH est une évaluation de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Au cours de cette étude, nous avons effectué les mesures de pH en utilisant le pH-mètre HANNA instruments pH 209, équipé d'une électrode à immersion résistante et d'une sonde de température. Après l'étalonnage, nous avons surveillé les changements de pH tout au long de la synthèse de la résine uréique liquide L10.

- **Détermination de l'extrait sec :**

L'extrait sec d'une résine correspond à la quantité de matière solide restante après l'évaporation complète des composés volatils, exprimée en pourcentage et calculée par

rapport au poids de la solution liquide initiale. Pour effectuer cette mesure, 1,5 g d'échantillon sont exactement pesés dans un pèse-filtres, puis placés dans une étuve équipée d'un thermostat réglé à 120°C pendant 2 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, l'échantillon est pesé avec une précision de 0,0001 g. Cette méthode de test est conforme à la méthode MA 57.007 de la norme Montedison<sup>23</sup>.

Pour obtenir le pourcentage de matière sèche, la formule suivante est utilisée :

$$\% \text{ matière sèche} = (A/P) \times 100$$

Où :

A : représente le poids en grammes de l'échantillon séché

P : représente le poids en grammes de l'échantillon.

Une moyenne est calculée à partir de trois essais distincts.

- **Détermination du temps de gel des colles uréiques :**

Ce test a été exécuté en accord avec la méthode MA 42.027 de la norme Montedison<sup>23</sup>. Habituellement, lorsque l'on évoque le temps de gel, il est question du mélange visqueux composé de la résine et du durcisseur. Ce temps de gel représente la période écoulée entre l'addition d'un durcisseur (par exemple, pour les résines uréiques : NH<sub>4</sub>Cl ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et le début du processus de gélification. Pour établir les temps de gel d'un mélange visqueux, nous introduisons 2 g de ce dernier dans un tube à essais, que nous immergions ensuite dans un bécher d'eau bouillante (à 100°C). Ensuite, nous agitons le mélange avec une tige jusqu'à l'obtention de la gélification. Le temps de gel est mesuré à partir du moment où le tube est plongé dans le bécher jusqu'à ce que la gélification se produise.

- **Détermination de la teneur en formaldéhyde libre :**

Ce test a été exécuté selon la méthode MA 52.078 de la norme Montedison<sup>3</sup>. Dans un erlenmeyer de 300 ml, un échantillon d'environ 10 g, pesé avec une précision de ± 0,001 g, est introduit. Ensuite, 50 ml de dioxane préalablement refroidi dans un bain de glace sont ajoutés. L'erlenmeyer est maintenu dans le bain de glace pendant 20 minutes, puis rapidement et sous agitation, 30 ml d'acide chlorhydrique 0,5 N et 25 ml de sulfite de sodium préalablement refroidis à la température de la glace fondante sont ajoutés. Environ 1 ml de thymolphthaleine est ensuite ajouté, et l'excès d'acide chlorhydrique est immédiatement titré avec de l'hydrate de soude 0,5 N jusqu'à l'apparition de la première coloration azur.

**Chapitre VIII**  
**La dissolution de l'urée**  
**« Unité 200 »**

### VIII.1 Introduction

Ce corps important a été découvert par Rouelle le jeune (1771), et obtenu à l'état de pureté par Fourcroy et Vauquelin (1779), qui lui donnèrent son nom et en constatèrent les principales propriétés.

En 1828, Woehler traitant le cyanate d'argent par le chlorhydrate d'ammoniaque, obtint, par double décomposition, du chlorure d'argent et du cyanate d'ammoniaque que la concentration convertit en urée. Cette remarquable réaction fut la première synthèse d'un corps organique.

Parmi les nombreuses réactions qui donnent naissance à l'urée artificielle, la plus suivie dans la pratique est celle Liebig : 28 parties de ferro-cyanure de potassium et 14 parties de peroxyde de manganèse sont chauffées au rouge sur une plaque de tôle. On lessive avec l'eau froide le cyanate de potasse ainsi formé, et on obtient ensuite du cyanate d'ammoniaque en ajoutant à cette solution filtrée 20 ½ parties de sulfate d'ammoniaque.

Inversement, on obtient du cyanate d'argent et du nitrate d'ammoniaque par l'évaporation d'un mélange d'urée et de cyanate d'argent en solution.

La synthèse de l'urée se fait donc, d'une manière générale, dans toutes les réactions qui donnent de l'acide cyanique et de l'ammoniaque.<sup>30</sup>

### VIII.2 Définition

L'urée est une substance organique cristalline blanche incolore, inodore (ou qui dégage parfois une très légère odeur d'ammoniac en présence d'humidité), non combustible.<sup>24</sup> Sa formule chimique est  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , son poids moléculaire est de 60 g/mol et une mole d'urée contient 28g d'azote.<sup>25</sup>

### VIII.3 La structure

L'urée a pour formule chimique  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Sa structure est plane en phase solide tandis qu'elle est pyramidale dans la phase gazeuse.<sup>24</sup> Sa structure chimique 2D et 3D est représentée dans la Figure suivante.

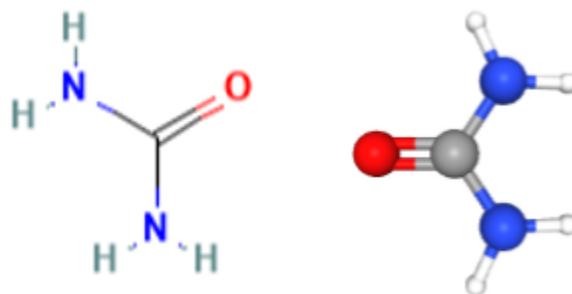


Figure VIII.1 : Structure chimique 2D et 3D de l'urée<sup>24</sup>

Ses propriétés physique et chimique sont résumées dans le tableau suivant :

Densité	1.33g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Poids moléculaire	60g/mol
Quantité d'azote	28g d'azote / mole d'urée
Point de fusion	132.7°C
Point d'ébullition	Non applicable
Point d'éclair	72.7 ± 22.6 °C
Solubilité	670g/l (eau à 0°C)
Pression de vapeur d'équilibre	1.2 x 10 <sup>-5</sup> mm Hg à 25°C
Viscosité	1.78mPa.s
Ph	7.2 (10% solution aqueuse)
PKa	0.1 à 21°C

**Tableau VIII.1** : valeurs des propriétés physique et chimique de l'urée <sup>24 26</sup>

L'urée est soluble dans l'eau, benzène, alcool et légèrement soluble dans l'éther<sup>29</sup>

#### **VIII.4 Les procédés d'obtention de l'urée**

On peut distinguer deux grandes catégories de procédés<sup>31</sup> :

- Les techniques conventionnelles
- Les technologies avec décomposition du carbamate d'ammonium par entrainement gazeux

##### **VIII.4.1 les procédés conventionnels**

Les diverses réalisations industrielles de ce type se différencient de la façon suivante :

###### **a) Les procédés sans recyclage**

Ce sont les plus anciens, opérant sous 24.10<sup>6</sup> Pa abs, et vers 180-190°C, dans lesquels la décomposition du carbamate s'obtient vers 160°C par simple détente, en deux temps (1,7 et 0,2.10<sup>6</sup> Pa abs). L'ammoniac et le gaz carbonique récupérés sont envoyés à d'autres unités (acides nitriques, sulfate d'ammonium..)<sup>31</sup>.

Ce type d'installation, industrialisé notamment par Chemico (I), Stamicarbon, Weatherly etc, a été abandonné avec l'accroissement des capacités unitaires de fabrication et, par suite, des débouchés à trouver pour les sous-produits.<sup>31</sup>

**b) Les procédés à recyclage partiel d'ammoniac liquide**

L'effluent du réacteur de synthèse est détendu, puis envoyé à une colonne où l'ammoniac en excès est séparé, condensé et recycle le liquide au réacteur. La décomposition du carbamate s'effectue ensuite par détente en deux temps. Cette technique a été développée en particulier par Chemico, Inventa, etc.<sup>31</sup>

**c) Les procédés à recyclage total**

La décomposition du carbamate d'ammonium s'effectue par détente en plusieurs étapes (2 à 4). Le recyclage de l'ammoniac et du gaz carbonique en excès ou libérés peut alors être effectué au réacteur qui opère sous environ 20 à 21.10<sup>6</sup> Pa abs, vers 200°C, selon deux variantes possibles :

- Sous forme gazeuse, ce qui a l'inconvénient d'entraîner des frais de recompression élevés, bien qu'une nette amélioration ait été apportée par l'introduction de compresseurs centrifuges.
- Sous forme liquide (ammoniac et carbamate d'ammonium), en associant à chaque étage de détente (2 en général) un absorbeur fonctionnant à la même pression ; cette opération ,en présence d'eau, assure après leur condensation la recombinaison des réactifs fournissant en fond une solution aqueuse de carbamate, et l'évaporation en tête, du fait de l'exothermicité de la réaction, de l'ammoniac en excès, qui est alors recondensé . Ces recyclage liquides évitent l'emploi de compresseur, mais entraînent des phénomènes de corrosion importante.<sup>31</sup>

**d) les procédés intégrés**

Cette version, développée notamment par Snam, Mitsui Toatsu, Ammonia-Casale etc, intègre les unités de fabrication d'ammoniac et d'urée. Les avantages en sont :

- L'élimination des dépenses de compression du CO<sub>2</sub> qui provient directement de la préparation du gaz de synthèse de l'ammoniac.
- La mise en œuvre directe de l'ammoniac.
- La simplification du schéma d'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'unité de fabrication de l'ammoniac puisque la section de régénération de l'absorbant disparaît, le gaz carbonique étant alors directement récupérés au moyen d'une solution aqueuse de carbamate et d'ammoniac.<sup>31</sup>

**VIII.4.2 les procédés avec décomposition du carbamate par entrainement gazeux**

Ce sont des procédés à recyclage total qui opèrent avec une boucle de recirculation des produits non transformés à une pression quasi constante, comprise entre 15 et 20.10<sup>6</sup> Pa abs.

Comme dans les techniques conventionnelles, la production de l'urée a lieu vers 180-200°C. par contre, la décomposition du carbamate résiduel s'effectue à la pression de synthèse, par diminution de sa pression partielle au moyen d'un entraînement gazeux. La recombinaison des réactifs ainsi libérés s'obtient, après leur condensation, par passage dans un absorbeur ou un laveur qui permet également de recondenser les fractions vaporisées lors de la réaction et d'assurer un recyclage entièrement sous forme liquide. Pour limiter les problèmes de corrosion, la circulation des divers effluents est réalisée le plus souvent possible soit par gravité, soit par vaporisation, soit encore au moyen d'éjecteurs.<sup>31</sup>

Les procédés industriels opérant selon ce principe se distinguent par la nature du gaz d'entraînement choisi :

- **Stamicarbon II** : l'originalité de ce procédé consiste à introduire de faibles quantités d'oxygènes dans le milieu réactionnel pour limiter la corrosion. Il repose sur la décomposition du carbamate d'ammonium par entraînement à l'aide de gaz carbonique.<sup>31</sup>
- **Snam II** : ce procédé qui a donné lieu à plusieurs variantes, met en œuvre l'entraînement à haute pression par l'ammoniac des produits résultants de la décomposition du carbamate d'ammonium. A l'origine, cette opération s'effectuait directement avec l'ammoniac d'appoint ; mais étant donné sa grande solubilité dans la solution aqueuse d'urée, on a préféré par la suite pré-saturer le milieu et générer in situ par chauffage l'ammoniac gazeux nécessaire à l'entraînement.<sup>31</sup>
- **Montedison** : ce procédé opère sous 20.106Pa abs, vers 190-200°C, le carbamate non transformé est décomposé en deux étapes d'entraînement gazeux successives, l'une à l'ammoniac, l'autre au CO<sub>2</sub>, dans les conditions de pression de la synthèse de l'urée, soit 20.106Pa abs.<sup>31</sup>

### **VIII.5 Utilisation de l'urée**

L'urée est utilisée dans divers secteurs en raison de ses propriétés chimiques et de ses applications polyvalentes

- **Fertilisation**

En agriculture, l'urée est utilisée de manière intensive afin d'apporter une source azotée à certaines plantes. En effet, l'azote est un facteur limitant sur la croissance des plantes et notamment sur la germination. En ajoutant de l'engrais azoté, on diminue la pression de sélection de nos cultures et on augmente la teneur en protéine des plantes<sup>27</sup>.

- **Traitement des eaux usées**

L'urée est utilisée dans certains systèmes de traitement des eaux usées comme source d'azote pour favoriser la croissance des bactéries bénéfiques qui dégradent les contaminants organiques présents dans l'eau.

- **Cosmétique**

L'urée est présente dans de nombreux produits cosmétiques et de soins de la peau en raison de ses propriétés hydratantes. Elle agit comme un agent hydratant en aidant à retenir l'humidité dans la peau, ce qui la rend efficace pour traiter la sécheresse cutanée et d'autres problèmes de peau.

- **Industrie chimique**

L'urée est utilisée comme matière première dans la fabrication de divers produits chimique, tels que les résines uréiques, les plastique, les adhésifs, les revêtements et es produits de nettoyage.

- **Médecine**

En médecine, l'urée est utilisée comme composant dans certains médicaments, notamment les diurétiques et les produits dermatologiques. Elle est également utilisée dans les tests de laboratoire pour évaluer la fonction rénale

## VIII.6 La dissolution de l'urée

### VIII.6.1 Les caractéristiques d'urée solide

Les caractéristiques actuelles de l'urée utilisée dans la production de formurée, et les colles uréiques liquides sont regroupées dans le tableau suivant :

Couleur	Blanche
Titre	>98.8%
Ammoniac	<0.02%
Anhydride carbonique	<0.02%
Humidité	<0.5%
Ph dans la solution de formaldéhyde	(8 – 9.5)
Cendres	<0.05%
Chlorures	<10ppm
Sulfates	<10ppm
nitrates	<10ppm

**Tableau VIII.2** : Les caractéristiques de l'urée solide <sup>26</sup>

### VIII.6.2 La dégradation de l'urée pendant le transport et le stockage

Cette dégradation est un sujet important dans les industries où cette substance est manipulée en grandes quantités. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à la dégradation de l'urée au fil du temps, notamment :

- ❖ L'exposition à l'humidité : cela peut contribuer à la formation d'agglomérats ou de compactage des prills et des granulés qui peut entraîner une dissolution partielle de l'urée suivie par une recristallisation et une agglomération des particules.
- ❖ Conditions environnementales inappropriées : La chaleur et l'humidité peuvent également favoriser la croissance microbienne, ce qui peut entraîner une dégradation de l'urée.
- ❖ L'exposition à la lumière : la lumière ultraviolette peut provoquer des réactions chimiques indésirables dans l'urée, entraînant une perte de qualité et de pureté du produit.
- ❖ Contamination : La présence de contaminants dans l'environnement de stockage, tels que des impuretés chimiques ou des matières étrangères, peut accélérer la dégradation de l'urée.

Une dégradation importante de l'urée compromettre leur qualité et leur intégrité physique et affecte sa réactivité chimique lors de la réaction de polycondensation avec le formaldéhyde tel que une urée de qualité inférieure peut entraîner une conversion inefficace en formurée, ce qui peut réduire le rendement de notre processus de production ainsi une abaisse de la qualité du produit final.

#### Prévention

Pour prévenir la dégradation de l'urée pendant le stockage, il est essentiel de prendre des mesures de précaution appropriées. Cela peut inclure le stockage dans des entrepôts bien ventilés et protégés de l'humidité, le maintien de conditions de température et d'humidité contrôlées, et la protection contre l'exposition à la lumière directe du soleil. De plus, des analyses régulières de la qualité de l'urée peuvent être effectuées pour détecter tout signe de dégradation et prendre des mesures correctives si nécessaire.

### VIII.7 Description du procédé de la dissolution actuelle

La solution d'urée dans de l'eau dé-ionisée est produite dans les cuves **D203** en mélangeant de l'urée granulaire avec de l'eau dé-ionisée et de la vapeur. La vapeur est essentielle car le processus de dissolution de l'urée est très endothermique, et une fois condensée, elle contribue à fluidifier le mélange de dilution.

La température de la solution en cours de préparation ne doit pas dépasser 90°C, car au-delà de cette température, une grande quantité d'ammoniac se développe, entraînant une dégradation rapide de la solution d'urée.

La solution ayant un titre 55%, est utilisée dans la production de formurée 80 et elle est stockée dans le réservoir **D205** d'une capacité de 100 m<sup>3</sup>, suffisante pour 8 jours de

fonctionnement continu. L'alimentation continue est assurée par les pompes **G111/112** qui aspirent des réservoirs **D111** ou bien **D112**. En revanche, l'alimentation discontinue de la solution à 71% vers l'unité 600 est stockée dans le réservoir **D204** de 25 m<sup>3</sup>, suffisant pour 2 jours de production.

Le temps de stockage a été déterminé en fonction de la dégradabilité de l'urée en solution. Donc, tous les deux jours, une opération de dissolution est effectuée pour la solution à 55%, afin d'obtenir 33 m<sup>3</sup> de solution.

Tous les réservoirs sont thermostatés à l'eau chaude pour maintenir la solution à 55% à 50°C et la solution à 71% à 65°C. L'utilisation d'eau chaude est nécessaire pour éviter que les températures des parois des serpentins ne deviennent trop élevées, ce qui entraînerait une dégradation inacceptable de la solution.

### **Problème lié au procédé de dissolution**

Le processus de dissolution de l'urée solide dans des cuves ouvertes présente plusieurs défis économiques et environnementaux, regroupés comme suit :

- La dégradation de l'urée due aux conditions de stockage.
- Les pertes de matières lors du déchargement.
- La propagation d'odeurs d'ammoniac lors de la dissolution en raison du système ouvert des cuves.
- La dégradation de l'urée due au contact direct avec la vapeur très chaude, entraînant une forte odeur d'ammoniac.
- Le colmatage de l'urée causé par les conditions de stockage, rendant l'opération de dissolution difficile.
- L'absence d'une quantité précise de vapeur et d'eau à ajouter pendant la dissolution, entraînant un risque accru d'accidents et d'erreurs

# **Chapitre IX**

## **Problématique**

## IX.1 Problématique

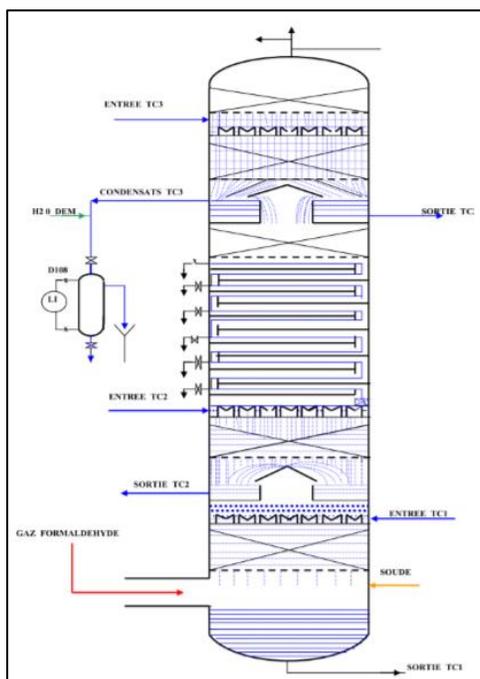
La colonne d'absorption C101 se compose de trois tronçons de condensation (TC1, TC2, TC3) et de 11 plateaux perforés. L'injection d'eau déminéralisée se réalise au niveau du 11ème plateau. L'eau descendante s'enrichit en gaz tandis que le formaldéhyde ascendant s'appauvrit en gaz.

Le tronçon TC3 assure la déshumidification des gaz sortant des plateaux, permettant ainsi leur recyclage à température ambiante. L'eau générée dans ce processus est dirigée vers le ballon D108. Cependant, au fil du temps, les liquides de condensation de la C101 s'accumulent en trop plein et sont évacués vers l'égout.

Ces liquides de condensats se composent principalement d'eau, accompagnée d'une concentration significative de formaldéhyde et d'une faible proportion d'urée, ce qui les rend potentiellement nuisibles pour l'environnement et la santé humaine. Cette situation représente non seulement un risque pour la santé et l'écosystème, mais également une perte économique considérable, en raison de la quantité importante d'eau et des produits évacués.

Le problème qui se pose est :

Quelle est la quantité de condensats rejetés résultant de la condensation des vapeurs d'eau ? De quelle manière peut-on réutiliser les eaux de condensation dans d'autres processus ?



**Figure IX.1 :** Schéma de la colonne d'absorption C101

**IX.2** Pour résoudre ce problème, nous allons suivre ces étapes :

- Procéder à l'analyse des eaux de condensats de la colonne afin d'évaluer leurs propriétés caractéristique.
- Déterminer la quantité de condensats rejetés de la TC3.
- Etude de faisabilité d'intégrer les condensats dans le processus de dissolution de l'urée à 71% en vue de la production de la L10, en remplaçant l'eau distillé par les condensats.
- Schématisation de cette solution

**Chapitre X**  
**Partie pratique**

## X.1 Caractérisation des eaux de condensats

Le tableau suivant représente une comparaison entre l'eau déminéralisée et l'eau de condensats (ces résultats sont obtenus à partir du bulletin d'analyse F80 du TC3 au niveau du complexe)

Analyse	Unité de mesure	Résultats	
		Eau déminéralisée	Eau de condensat
Aspect	-	Clair	Clair
PH à 20°C	-	7.150	6.810
Poids spécifique à 20°C	g/cm <sup>3</sup>	1.000	0.995
Teneur en eaux	%p/p	100.0	97.908
Formaldéhyde totale	%p/p	-	2.045
Urée totale	%p/p	-	0.047

**Tableau X.1** : les caractéristiques d'eau de condensats

- On remarque dans ce tableau de comparaison, en termes de ph et de poids spécifique, une légère différence entre les deux eaux. Ces variations ne sont probablement pas significatives dans de nombreux contextes d'utilisation courante.
- On remarque aussi la présence d'un taux de formaldéhyde d'environ 2.045%, une teneur notable qui a conduit à envisager leur récupération et leur réutilisation dans des applications potentielles, comme dans notre cas « pour la dissolution d'urée a 71% pour l'unité 600 »

## X.2 Détermination de la quantité de condensats rejetés de la TC3

### X.2.1 Théoriquement

**Calcul de la quantité d'eau rejetée** : pour calculer la quantité totale d'eau on applique le bilan de matière pour H<sub>2</sub>O, donc :

$$Q_{\text{eaux entre la colonne}} + Q_{\text{eaux dans l'urée}} = Q_{\text{eaux dans la production}} + Q_{\text{eau rejetés}} + Q_{\text{eaux sortie vers atmosphère}}$$

Et suivant les données du complexe on a :

Type d'eau	Eaux entre la colonne	eau dans l'urée	Eau dans la production	Eau sortie vers atmos
Débit (kg/h)	588.2	218.25	221.36	55.12

Donc :

$$Q_{\text{eau rejetés}} = (Q_{\text{eaux entre la colonne}} + Q_{\text{eaux dans l'urée}}) - (Q_{\text{eaux dans la production}} + Q_{\text{eaux sortie vers atmosphère}})$$

$$= (588.2 + 218.25) - (221.36 + 55.112) = 529.97 \text{kg/h}$$

### Calcul de la quantité des condensats rejetés

D'après le bulletin d'analyse F80, la teneur en eau dans le condensat rejeté représente 97.908%. Donc :

$$529.97 \text{kg/h} \rightarrow 97.908\%$$

$$Q_{\text{condensats rejeté}} \rightarrow 100\%$$

$$Q_{\text{condensats rejeté}} = (529.97 \times 100) / 97.908$$

$$Q_{\text{condensats rejeté}} = 541.293 \text{kg/h}$$

### La quantité des condensats rejetés par jour

$$Q_{\text{condensats rejeté}} = 12991.032 \text{kg/jour} = 12.991 \text{Tonne/jour}$$

## X.2.2 Pratiquement

L'eau déversée de D108 vers l'égout traverse une tuyauterie associée à une vanne

Au niveau du site, une expérience a été menée pour évaluer le débit de condensat rejeté. Pour ce faire, un bidon de 5.5 litres a été rempli à partir de la sortie des condensats tandis que le temps était mesuré à l'aide d'un chronomètre. Cette expérience a été répétée trois fois pour obtenir des mesures plus précises

Les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant :

L'expérience	1	2	3
Temps en S	37.3	37.1	37.2
Temps moyen en S	37.2		

**Calcul de débit**

Le volume de condensat rejeté dans une heure est :

$$V_{\text{condensat rejeté}} = (3600/37.2) \times 5.5$$

$$V_{\text{condensat rejeté}} = 532.258 \text{ litre/heure}$$

**Le débit en kg/h**

D'après les analyses on a : le poids spécifique =  $Q_{\text{condensat rejeté}} / V_{\text{condensat rejeté}} = 0.995 \text{ g/m}^3$  donc :

$$Q_{\text{condensat rejeté}} = \text{le poids spécifique} \times V_{\text{condensat rejeté}}$$

$$Q_{\text{condensat rejeté}} = 0.995 \times 532.258 = \mathbf{529.596 \text{ kg/h}}$$

**La quantité des condensats rejetés par jour**

$$Q_{\text{condensat rejeté}} = 529.596 \times 24 = 12710.322 \text{ kg/jour} = \mathbf{12.71 \text{ Tonne/jour}}$$

**X.2.3 La moyenne entre les deux valeurs pratique et théorique :**

$$Q_{\text{condensat rejeté}} = (12.991 + 12.71) / 2 = \mathbf{12.8505 \text{ tonne/jour}}$$

**Résumé des résultats**

	théoriquement	Pratiquement
Débit de condensats rejeté (Tonne/jr)	12.991	12.710
La moyenne (Tonne/jr)	12.850	

**Tableau X.2 :** quantité de condensats rejeté par jour

### X.3 Etude de faisabilité d'intégrer les condensats dans le processus de dissolution de l'urée à 71% en vue de la production de la colle L10

#### X.3.1 Transition de l'échelle industrielle à l'échelle de laboratoire

Pour élaborer la colle urée formaldéhyde liquide, en se référant à la fiche de marche utilisée au sein de l'unité de production des colles uréique liquides L10, en conservant les mêmes quantités de matière première calculées à l'échelle du laboratoire selon la méthode suivante :

- Le volume du réacteur au niveau de l'unité 600 est :  $V_{\text{réacteur}} = 18000$  litre
- Et le volume du ballon réacteur au niveau de laboratoire est :  $V_{\text{ballon}} = 4$  litre

Donc, pour passer de l'échelle industrielle à l'échelle laboratoire on applique cette règle de trois :

**Echelle industrielle → 18000L**

**Echelle laboratoire → 4L**

- Par exemple : La matière première du UFC80 utilisé à l'échelle industrielle est :

$m_{\text{UFC80}} = 11100$  kg donc à l'échelle laboratoire on a :

**11100kg → 18000L**

**$m_{\text{UFC80}} \rightarrow 4L$**

Alors :  $m_{\text{UFC80}} = (4 \times 11100) / 18000 = 2.466\text{kg} = 2466.66\text{g}$

- Concernant l'urée à 71% utilisée dans notre procédé, nous calculons la valeur totale de l'urée liquide. Toutefois, lors de l'expérience au niveau de laboratoire, nous avons calculé à la fois la quantité d'urée solide et celle d'eau nécessaire pour la dissolution. Par exemple :

La quantité d'urée à 71% utilisé dans la première phase est :  $m_{\text{urée à 71\%}} = 1161.55\text{g}$  et on a :

**$m_{\text{urée à 71\%}} = 1161.55\text{g} \rightarrow 100\%$**

**$m_{\text{urée solide}} \rightarrow 71\%$**

**$m_{\text{eau de dissolution}} \rightarrow 29\%$**

Donc :  $m_{\text{urée solide}} = (1161.55 \times 71) / 100 = 824.70\text{g}$

$m_{\text{eau de dissolution}} = (1161.55 \times 29) / 100 = 336.85\text{g}$

Pour l'obtention de 1161.55g d'urée à 71%, on fait la dissolution de 824.70g d'urée par 336.85g d'eau.

Le tableau suivant regroupe les quantités nécessaires utilisées selon les étapes de préparation de la colle sont résumées dans le tableau ci dessous :

phases	Matière première	Quantité industrielle (kg)	Quantité laboratoire (kg)	Température (°c)
Phase de préparation	UFC80	11100	2.46666	-
	Urée à 71%	5227	1.16155	-
	Soude caustique	12	0.00266	65
	Acide acétique	5	0.00111	
Phase de condensation	Acide acétique	12	0.00266	88
	Soude caustique	32	0.00711	90
Phase de finissage	Urée à 71%	2617	0.58155	55
	Soude caustique	34	0.00755	32

**Tableau X.3** : les quantités nécessaires pour la préparation de la colle L10

**Remarque** :  $\rho_{\text{NaOH}} = 1.33 \text{ g/ml}$  et  $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.07 \text{ g/ml}$

### X.3.2 Préparation de la colle uréique selon la fiche de marche

Pour cette expérience, nous avons préparé une colle uréique au niveau du laboratoire selon les quantités des matières premières et étapes nécessaires.

#### Mode opératoire :

- On pèse avec précision les matières premières de l'UFC80 et urée à 71% selon le tableau ci dessus, et on les place dans un ballon de 4L.
- On applique une agitation uniforme sur le mélange et on commence à chauffer progressivement.
- Une fois la température atteinte à  $T=65^{\circ}\text{c}$ , on ajoute  $v_{\text{NaOH}}=2\text{ml}$  et  $v_{\text{CH}_3\text{COOH}}=2.4\text{ml}$
- Après l'injection, on laisse le mélange en agitation 5 minutes, puis on prélève un échantillon pour effectuer l'analyse du PH et la viscosité.
- Lors que la température atteint  $T=88^{\circ}\text{c}$ , on ajoute  $V_{\text{acide acétique}}=2.4\text{ml}$ , et on vérifie le PH du milieu.
- à  $T=90^{\circ}\text{c}$ , on commence à prélever des échantillons toutes les 5 à 10 minutes.
- Lors la viscosité augmente significativement, on bloque la réaction en ajoutant  $V_{\text{NaOH}}=5.3\text{ml}$ , après 5min, on vérifie le PH
- On refroidi jusqu'à  $55^{\circ}\text{c}$ , puis on ajoute la deuxième fraction d'urée (phase de finissage)
- On continue à refroidir jusqu'à  $32^{\circ}\text{c}$ , puis on ajoute le dernier volume de soude
- On transfère le mélange dans une bouteille de 5l pour le stockage, puis on commence les analyses sur cet essai le lendemain

Le tableau suivant résume les différentes étapes et leurs analyses durant l'expérience :

<b>Phase de préparation</b>					
Matières premières	Quantité (g)	heure	Température (°c)	PH	viscosité
UFC80	2466.66	09 :05	24	-	-
Urée solide	824.70			-	-
Eau distillé	336.85			-	-
Soude caustique	2.66	09 :56	65	-	-
Acide acétique	1.11			-	-
		5min		7.2	
<b>Phase de condensation</b>					
Acide acétique	2.66	10 :34	88	5.2	-
		5min	90	-	
		10:42		-	420
		10:53		-	552
		11:02		-	631.27
		11 :06		-	705.33
		11 :13		-	745
		11 :20		-	810.5
		11 :25		-	1165
La soude caustique	7.11	11 :30		7.1	-
<b>Phase de finissage</b>					
Urée solide	412.9	12 :14	55		
Eau distillée	168.65				
Soude caustique	7.55	12 :50	32		815.95

**Tableau X.4 :** les différentes étapes et leurs analyses de la préparation de la colle

**Résultats des analyses :** Le tableau suivant montre les résultats des analyses effectuées au niveau du laboratoire sur cet essai :

Analyse	Unité de mesure	Spécification	Résultats
Aspect	-	Liquide laiteux	Liquide laiteux
PH à 20°C	-	7÷8	7.86
Poids spécifique à 20°C	g/cm <sup>3</sup>	1.300	1.310
Viscosité à 20°C	Cp	700÷900	825.32
formaldéhyde libre	% p/p	≤0.6	0.18
Extrait sec à 120°C	% p/p	64÷66	65.97
Temps de gel à 100°C	secondes	70÷100	85

**Tableau X.5 :** résultats des analyses de la colle uréique selon la fiche de marche

### Commenter les résultats

- L'aspect visuel de la colle est conforme à la spécification, ce qui indique une bonne uniformité et un mélange adéquat des composants.
- Le pH est bien dans la plage spécifiée, assurant ainsi la stabilité chimique et l'efficacité de la colle dans les conditions normales d'utilisation.
- Le poids spécifique de la colle uréique est légèrement supérieur à la spécification, avec une valeur de 1.310 g/cm<sup>3</sup> contre 1.300 g/cm<sup>3</sup> attendu. Cette légère variation pourrait être due à des différences dans les matières premières ou dans le processus de préparation, mais reste généralement acceptable.
- La viscosité est bien dans la plage spécifiée, assurant une bonne application et une manipulation aisée de la colle.
- La teneur en formaldéhyde libre est bien en dessous de la limite spécifiée, ce qui est favorable pour la sécurité et l'environnement, réduisant les émissions potentielles de formaldéhyde.
- L'extrait sec est dans la plage spécifiée, ce qui indique une bonne concentration en solides, essentielle pour les performances adhésives de la colle.
- Le temps de gel est dans la plage spécifiée, assurant une réactivité adéquate de la colle lors de son application.

En conclusion les résultats d'analyse de la colle uréique montrent une conformité générale aux spécifications, avec des paramètres clés tels que l'aspect, le pH, la viscosité, le formaldéhyde libre, l'extrait sec et le temps de gel respectant les normes requises. Le poids spécifique est légèrement supérieur, mais cela n'affecte pas significativement les performances globales de la colle.

### X.3.3 Préparation de la colle uréique à l'aide des condensats :

Pour cette préparation, on a réalisé deux essais, dans ces essais, on a remplacé la quantité d'eau utilisée pour la dissolution de l'urée, à la fois dans la phase de préparation et dans la phase de finissage, en utilisant l'eau des condensats de la C101

Les deux tableaux suivants montrent les résultats des analyses de spécification effectuée au niveau de laboratoire des deux essais :

#### Essai 1 :

Analyse	Unité de mesure	Spécification	Résultats
Aspect	-	Liquide laiteux	Liquide laiteux
PH à 20°C	-	7÷8	7.74
Poids spécifique à 20°C	g/cm <sup>3</sup>	1.300	1.290
Viscosité à 20°C	Cp	700÷900	840
formaldéhyde libre	% p/p	≤0.6	0.81
Extrait sec à 120°C	% p/p	64÷66	69.75
Temps de gel à 100°C	secondes	70÷100	78

#### Essai 2

Analyse	Unité de mesure	Spécification	Résultats
Aspect	-	Liquide laiteux	Liquide laiteux
PH à 20°C	-	7÷8	8.06
Poids spécifique à 20°C	g/cm <sup>3</sup>	1.300	1.295
Viscosité à 20°C	Cp	700÷900	793
formaldéhyde libre	% p/p	≤0.6	0.73
Extrait sec à 120°C	% p/p	64÷66	72.72
Temps de gel à 100°C	secondes	70÷100	72

**Commenter les résultats**

- L'aspect visuel de la colle dans les deux essais répond aux attentes, présentant un liquide laiteux conforme à la spécification. Cela suggère que la préparation du produit est correcte et que l'utilisation de l'eau de condensat n'a pas affecté la consistance visuelle de la colle.
- Le pH est dans la plage spécifiée dans le premier essai et légèrement au-dessus dans l'essai deux, mais reste proche de la limite supérieure, ce qui assure la stabilité chimique.
- Le poids spécifique est légèrement inférieur à la norme dans les deux essais. Cette différence peut être attribuée à la composition de l'eau de condensat, qui contient du formaldéhyde et de l'urée, influençant la densité globale de la colle.
- La viscosité est conforme aux spécifications dans les deux essais, assurant une manipulation et une application appropriées de la colle, même avec l'utilisation de l'eau de condensat.
- La teneur en formaldéhyde libre est supérieure à la limite spécifiée dans les deux essais. Cette augmentation est due à la présence de formaldéhyde dans l'eau de condensat. Un contrôle plus strict est nécessaire pour garantir la sécurité et la qualité du produit final.
- L'extrait sec est supérieur aux spécifications dans les deux essais, ce qui peut également être attribué à la composition de l'eau de condensat. Cette variation nécessite des ajustements pour garantir une performance optimale de la colle.
- Le temps de gel est conforme dans les deux essais, indiquant une réactivité adéquate de la colle.

En conclusion, les résultats de l'analyse montrent que l'aspect, le pH, la viscosité et le temps de gel de la colle uréique sont conformes aux spécifications, ce qui est positif pour la qualité de base du produit. Cependant, le poids spécifique, la teneur en formaldéhyde libre et l'extrait sec présentent des écarts par rapport aux normes spécifiées. Des ajustements dans la formulation ou le processus de fabrication sont nécessaires pour aligner ces paramètres avec les spécifications, garantissant ainsi la sécurité, la stabilité et la performance optimale de la colle.

### **X.3.4 Interprétation des résultats**

Suivant les résultats, on a remarqué que l'utilisation de l'eau de condensat dans la préparation de la colle uréique a montré des résultats globalement positifs pour certains paramètres clés, comme l'aspect, le pH, la viscosité et le temps de gel. Cependant, on a remarqué qu'il existe quelque différence entre cette colle à base d'eau de condensats et la colle par l'eau déminéralisé

Il a été observé une différence dans la teneur de formaldéhyde libre et d'extrait sec à 120°C qui est due à la composition de l'eau de condensats qui contiennent une teneur en formaldéhyde et des traces d'urée.

L'augmentation de la quantité de formaldéhyde libre dans la colle uréique pour l'industrie du bois peut compromettre la qualité de l'adhésion, nuire à la santé des utilisateurs et poser des problèmes de conformité réglementaire.

L'extrait sec élevé dans la colle uréique préparée avec de l'eau de condensats s'explique par la composition de cette eau. Ces composants supplémentaires augmentent la concentration totale de matières solides dans la colle. Et un extrait sec élevé peut rendre l'application de la colle plus difficile et non uniforme. De plus, cela peut affecter la polymérisation, compromettant la force et la durabilité de l'adhésion.

Pour remédier à ce problème, il est recommandé de:

- diminuer la teneur en formaldéhyde en diluant l'eau de condensat avec de l'eau déminéralisée,
- Ou d'augmenter la quantité de matière première urée pour favoriser la réaction de polymérisation.

### **X.3.5 Calcul de la quantité d'eau déminéralisé utilisés pour la dissolution d'urée :**

#### **L'urée a 71%**

L'unité 600 besoin 5230kg et 2600kg finissage

Pour deux charges de L10 par jour on a :

$$(5230+2600) \times 2 = 15660 \text{ kg d'urée à 71\%}$$

$$\text{La quantité d'eau : } Q_{\text{eaux } 71\%} = (15660 \times 29) / 100 = \mathbf{4541.4 \text{ kg par jour}}$$

#### **L'urée à 55%**

La quantité d'urée utilisée dans l'unité 100 est : 538 kg/h

$$\text{Donc : } Q_{\text{eaux } 55\%} = (538 \times 45) / 100 = 242.1 \text{ kg/h}$$

$$\text{Par jour : } Q_{\text{eaux } 55\%} = \mathbf{5801.4 \text{ kg /jour}}$$

La quantité d'eau totale utilisée par jour :

$$Q_{\text{eaux } 71\%} + Q_{\text{eaux } 55\%} = 4541.4 + 5801.4 = \mathbf{10342.8 \text{ kg/jour}}$$

### X.3.6 Solution proposé

D'après les résultats obtenus, nous avons proposé la création d'une station de dissolution pour résoudre notre problème ainsi que les difficultés rencontrées dans le procédé de dissolution actuel. Cette nouvelle station de dissolution présente plusieurs avantages :

- ✓ Récupération d'une grande quantité d'eau de condensat rejetée vers les égouts (environ 10.35 tonnes par jour).
- ✓ Utilisation des eaux de condensat pour la dissolution de l'urée, nécessaire à l'unité 600, ainsi que pour l'unité 100 au besoin.
- ✓ Réduction de la pollution.
- ✓ Protection de l'écosystème.
- ✓ Récupération des quantités perdues de formaldéhyde et d'urée.
- ✓ Économies sur l'achat d'eau déminéralisée.

### X.4 Schématisation de l'unité de dissolution de l'urée

Cette schématisation présente une unité de dissolution de l'urée à 71% à l'aide des eaux de condensat provenant de la colonne d'absorption, incluant un by-pass pour permettre la dissolution de l'urée à 55% (proposée).

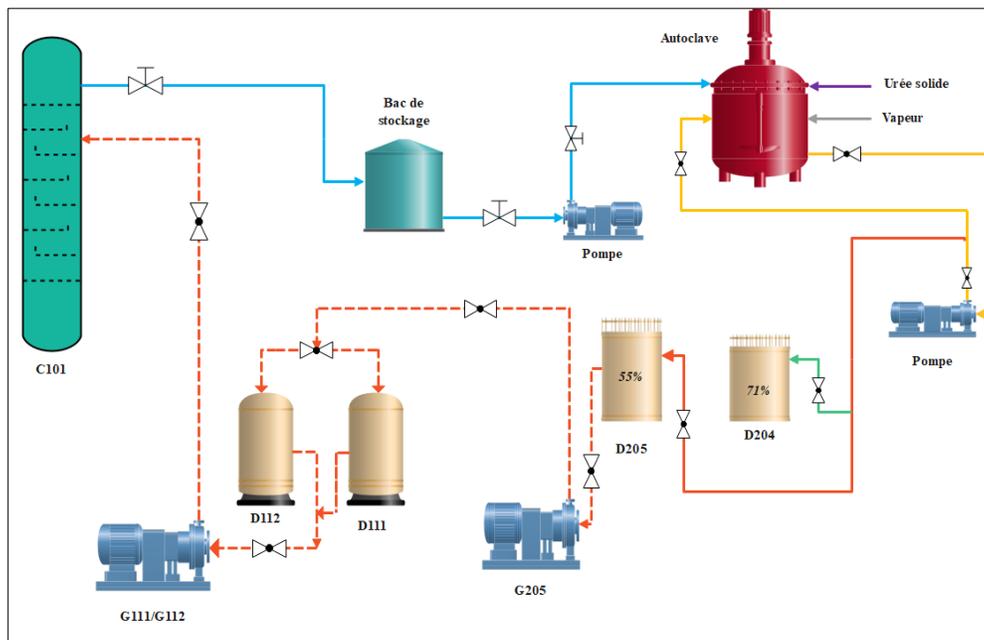


Figure X.1 : Description de la station de dissolution

### **Conclusion générale**

Ce mémoire a exploré la réutilisation de l'eau de condensats rejetée par la colonne d'absorption C101 vers les égouts dans le processus de dissolution de l'urée à 71 % pour la fabrication de la colle L10 dans l'unité 600. L'étude a révélé que 12,850 tonnes par jour d'eau de condensats étaient rejetées, alors que 10,35 tonnes par jour d'eau déminéralisée étaient nécessaires pour les procédés de fabrication, mettant en lumière le potentiel de valorisation de ces eaux de condensats.

Des analyses et des essais en laboratoire ont montré que, malgré quelques écarts par rapport aux spécifications (poids spécifique, teneur en formaldéhyde libre et extrait sec), les paramètres critiques tels que l'aspect, le pH, la viscosité et le temps de gel étaient conformes, indiquant une qualité de base satisfaisante.

La réutilisation de l'eau de condensats présente plusieurs avantages significatifs. Elle permet de réduire considérablement la consommation d'eau déminéralisée, générant des économies importantes. De plus, cette approche diminue l'impact environnemental en réduisant les rejets d'eau, contribuant à la protection des ressources en eau et à la préservation de l'écosystème. L'utilisation de l'eau de condensats soutient également les objectifs de développement durable de l'entreprise.

En conclusion, bien que des ajustements soient nécessaires pour aligner certains paramètres avec les normes spécifiées, la réutilisation de l'eau de condensats dans la dissolution de l'urée offre des avantages économiques et écologiques considérables. Il est crucial de continuer à affiner les procédés de fabrication pour surmonter les défis posés par les variations de composition de l'eau de condensats, assurant ainsi la production d'une colle uréique de haute qualité conforme aux exigences industrielles et réglementaires.

## Références bibliographiques

- [1] Trillat, A. (1896). La formaldéhyde et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés. Paris: Georges Carré.
- [2] Chauvel, A., Lefebvre, G. & Castex, L., 1985. Procédés de pétrochimie : Caractéristiques techniques et économiques, Tome 1 : Le gaz de synthèse et ses dérivés. Les grands intermédiaires hydrocarbonés. Paris: Technip et Rueil-Malmaison: Institut Français du Pétrole
- [3] Dpl personnel, « Dossier technique : le formaldéhyde, Division pétrochimie, GNL et raffinage », N°1-1980.
- [4] Manuel de production ; installation : formaldéhyde- formurée au niveau du complexe CP1/Z
- [5] Manuel opératoire de l'unité 100
- [6] Chassanieux, C., Lefebvre, H., & Pascual, S. (2008). L'indispensable en polymères. Bréal.
- [7] M. hadji, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2014.
- [8] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, 2001. [5] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi », Hermann Editeurs, 2005. .
- [9] G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris, 2000.
- [10] S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; Option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [11] Suzanne Degallaix et Bernhard Ilchner. Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, 2007
- [12] Différents types de matières plastiques : [http// : cap sciences.net/upload/differents\\_plastiques](http://sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [13] [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes\\_cours/5.2polymeres.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6).
- [14] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [15] Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot. Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.
- [16] Octobre 2020, cours : les polymères présenter par Dr. CHAKER Yassine
- [17] MP/EIPPCB/POL\_BREF\_FINAL (Octobre 2006) - Document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des polymères.
- [18] Gourgue-Lorenzon, A.-F., & Haudin, J.-M. (Eds.). (Année de publication). Matériaux pour l'ingénieur. Collection Les Cours de l'École des Mines de Paris.

- [19] Fontanille, M., & Vairon, J.-P. (Année de publication). Polymerisation. Éditions Universitaires de Bordeaux. Numéro de document : A 3 040 – 1.
- [20] Infineo, la polymérisation, fiche pédagogique.
- [21] Rapport d'induction réalisé par Mlle Z.BAZE et Mr O.AOURAGHI, ingénieurs de process au niveau de l'unité de production du formaldéhyde.
- [22] Laboratoire CP1/Z
- [23] Manuel du laboratoire, Collection De Méthodes Analytiques Pour Le Contrôle De L'usine De Formaldéhyde et résines d'ARZEW
- [24] National Center for Biotechnology Information [Internet]. Consulté en juillet 2022. PubChem Compound Summary for CID 1176, Urea. Disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Urea>.
- [25] Tillon JP [Thèse d'état de doctorat]. 1970. Maïs-fourrage et urée dans la production du taurillon de boucherie en Bretagne. École nationale vétérinaire d'Alfort.
- [26] Manuels opératoires : unité 200 au niveau du complexe CP1/Z
- [27] <http://H:/wekip/Azote%20-%20> wikipedia-htm
- [28] Witte CP. 2011. Urea metabolism in plants. DOI: 10.1016/j.plantsci.2010.11.010
- [29] [www.technique-ingenieur.fr;uree-j6660](http://www.technique-ingenieur.fr;uree-j6660).
- [30] Fouilhoux, L. (1874). Essai sur la valorisation de l'urée. Paris : Adrien Delahaye.
- [31] Chauvel, A., Lefebvre, G. & Castex, L., 1985. Procédés de pétrochimie : Caractéristiques techniques et économiques, Tome 1 : Le gaz de synthèse et ses dérivés. Les grands intermédiaires hydrocarbonés. Paris: Technip et Rueil-Malmaison: Institut Français du Pétrole