

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

BRAHIMI Amel
IHADDADENE Seloua

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques

Ni²⁺ et Cu²⁺ par le polypyrrole chimique.

Etude de l'activité antibactérienne.

Soutenu le 21 /09 / 2015

Devant le jury composé de :

M ^{me} A. CHETOUANI	Maitre Assistante B	UAMO, Bouira	Présidente
M ^{me} E. SOLTANI	Maitre Assistante B	UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^{me} L.SEID	Maitre Assistante A	UAMO, Bouira	Encadreur

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira.

Avant tout propos, nous remercions <<Dieu>> le tout puissant qui nous a donné sagesse et santé pour accomplir ce modeste travail.

*C'est avec un grand plaisir que nous exprimons notre gratitude et nos sincères remerciements à notre promotrice **M^{me} L. SEID** pour son orientation et encadrement et ses conseils qui nous ont guidés dans l'élaboration de ce mémoire et notre respectueux remerciement à **M^{me} L. ARBIA** pour son aide et ses conseils.*

Nous voudrions exprimer toute nos reconnaissances aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

*Nous adressons nos sincères remerciements à **M^{me} A. CHETOUANI** , enseignante à l'Université de Bouira pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Nous tenons également à remercier **M^{me} E. SOLTANI**, enseignante r à l'Université de Bouira d'avoir honorer par sa présence le jury en qualité de membre.*

*Nous voudrions également remercier Les ingénieurs du laboratoire de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées **M' Ahmed, M^{me} Bourrasse, M^{me} Benakdi** pour leur aide et leur disponibilité.*

Pour finir, nous remercions chaleureusement nos parents pour leur soutien tout au long de ce travail

Dédicace

Pour chaque évènement dans ma vie, je ne manquerai pas d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.

Je dédié ce modeste travail :

A mes chers parents que Dieu les garde et les bénits de bonne santé et de longue vie.

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis, je veux dire merci pour votre présence avec moi.

À toutes les personnes qui ont affecté ma vie par un geste ou une parole

A toute personne qui m'a accordé aide ou conseil

Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je n'ai oublié.

Amel

Dédicace

Je tiens à dédier ce travail :

A la mémoire de mon très cher père et ma grande mère que

Dieu les accueille dans son vaste paradis

À celle qui a vibré à chaque instant que je m'heurte à un

obstacle :

la précieuse mère exemplaire que Dieu la garde et la bénit de

bonne santé et de longue vie

À mon grand père et sa femme ainsi ma grande mère

maternelle

A mes sœurs : Akila, Souhila et Wissam et Cyla

A mes frères : Tarik et Boukhalfa

A mes oncles : Makhoulf, Meziane et leurs familles

A mes tantes : Hakima, Daouia et Rachida et leurs familles

surtout aux petits : Ikram, Yacine, Amine , koukou , Romayssa

Mariya et Isselam

A mes chères amies : Kamélia , Kamila, Fatiha, Lewiza,

Nassira, Nadia et Aziza.

A ma promotion de Génie de l'environnement 2014/2015

Enfin pour tous les gens qui m'estiment espérant bien que je

n'ai oublié personne dans cette courte page

Saloua

Introduction générale

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir les champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [1-3], les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution), et l'optique non linéaire.

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline, etc. En vue de les tester dans de nouvelles applications, il est nécessaire de former des films de copolymères, issus de deux monomères différents comme par exemple, le bithiophène et le methyl-2 furanne ou le pyrrole. Les copolymères obtenus seront caractérisés par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et UV-visible.

Parmi les polymères organiques conducteurs, issus des hétérocycles pentagonaux, le polypyrrole et le polythiophène sont les plus largement étudiée. Ces polymères sont synthésés par électro-oxydation des monomères correspondant. Bien que des travaux théoriques ont été rapportés sur le polypyrrole, le polythiohène et le polyfuranne [4,5]. Comparé aux autres polymères, les polyfurannes ont été les moins étudiés en raison des difficultés de leur synthèse, leur comportement électrochimique, spectroscopique, électronique a été très peu rapporté [6].

Jusqu'à ce jour, plusieurs voies de synthèse conduisent à l'obtention de polymères conducteurs.

La voie électrochimique a été la voie la plus étudiée qui a permis de synthétiser des polymères ayant une bonne conductivité électrique tel que le polypyrrole [4] le polyacétylène et autre, mais ce type de synthèse conduit nécessairement à l'obtention d'un film cassant de mauvaise tenue mécanique et dont l'épaisseur ne peut excéder une ou deux dizaines de microns. Les rendements et les quantités inhérentes à cette voie de synthèse rendent celles-ci difficiles à exploiter industriellement.

Plus précisément, la voie électrochimique consiste en une électropolymérisation durant laquelle, le polymère se développe sur une électrode et est rendu conducteur par l'insertion d'espèces ioniques stabilisant la conduction parallèlement à la voie électrochimique.

Il existe une voie de synthèse purement chimique utilisant une polymérisation oxydative permettant d'obtenir une poudre conductrice avec des tailles submicroniques, avec un excellent rendement et de bonnes propriétés physiques et mécaniques.

Dans notre travail, nous présentons la synthèse de polypyrrole en milieu organique et la complexation des cations métalliques par ce polymère ainsi l'étude de l'activité antibactérienne envers les bactéries de gram⁺ (*Escherichia coli*, *Staphylococcus*) et gram⁻ (*Pseudomonas*).

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique sur les polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole. Les méthodes de synthèse, les mécanismes de polymérisation, rappel sur la conductivité, la complexation, le dopage et les principales applications sont présentées, on parle aussi sur l'activité antibactérienne.

Le deuxième chapitre comporte le matériel et la présentation des techniques de caractérisation de polypyrrole et ses complexes métalliques.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse du polypyrrole et sa caractérisation par différentes méthodes d'analyses (UV-vis, IR, ATG), ainsi nous présentons la complexation des cations métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+}) par le polypyrrole chimique et la caractérisation de ces complexes.

Le quatrième chapitre nous présentons l'activité bactérienne et l'effet antibactérien de polypyrrole, polypyrrole cuivre et polypyrrole nickel.

Enfin, le travail se termine par une conclusion.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce chapitre a pour objectif de faire le point de quelques travaux sur des polymères organiques conducteurs (**POC**), notamment ceux rentrant dans le cadre de notre travail :

Le polypyrrole (**PPy**).

Nous allons tout d'abord faire un bref historique sur les polymères organiques conducteurs, leur définition leur structure et la synthèse.

On va parler aussi sur le polypyrrole, le dopage, la complexation et on va terminer par des généralités sur les effets antibactériens, bref définition de quelque types des bactéries (*Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Escherichia coli*) et leurs effets sur la santé humaine.

I. Les polymères conducteurs

I.1. Historique sur les polymères conducteurs

La synthèse de polymère organique remonte au début du 19^{ème} siècle, en 1862.

Depuis longtemps, les polymères sont été utilisés comme isolants ou diélectriques dans les domaines de l'électricité et de l'électronique [7]. A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classique et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués des polymères possédant une conductivité électrique important, sont nommés <<polymère conducteur>> [8].

Tableau 1 : *Importantes évènements marquant l'histoire des polymères conducteurs* [9 -12]

Année	Evènement
1962	Nick Holonyak, un scientifique de General Electric, invente la diode électroluminescente (LED)
1963	Première des couvertes, par M. Pope montre des phénomènes d'électroluminescences à partir de courant continu. Ses travaux sont la première manifestation d'électroluminescence par injection dans des matériaux organiques, plus précisément dans des cristaux d'anthracène qui émettant dans le bleu.
1977	Allan Higger, Allan mac Diarmid et Hideki Chirakawa découvrent que c'est possible de doper polyacétylène moyennement l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons faisant alors passé les polymères de l'état isolant à celui de conducteurs.
1987	Première diode électroluminescente organique(OLED) multi-couche par Ching Tang et Steven Van Slyke (Eastman kodak).
1990	On reporte pour la première fois l'électroluminescence de poly (p- phénylène vinylène) (PPV). L'université de Cambridge mène des recherches OLED. Plus tard Cambridge Display technology (CDT) obtient la licence de cette technologie et poursuit ces recherches.
1997	Pioneer présente le premier produit commercialisable à base de semi-conducteurs organique (façade d'auto- radio).
1998	Bell Labs et Cavendish Laboratory publient chacun leur travaux sur l'intégration d'un transistor à effet de champ organique, à base de poly (3-héxylthéophène), commandé une diode d'électroluminescente organique.

2000	Première production en masse pour la commercialisation de l'auto-radio de Pioneer. Prix Nobel de chimie attribuée à A.Heeger, A.Macdiarmid et H.Chirakawa pour leurs travaux.
2002	Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. Présentant un prototype d'écran plat à base 15'' à base d'OLED (octobre).
2003	Commercialisation par Kodak d'un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescente (mars).
2009	SONY, CE Sony, CES (Consumer Electronique Show) à Las Vegas, pressante le modèle d'un PC (personnelle computer) entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1à2mm d'épaisseur.

1.2. Définition générale

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un **monomère** est un composé constitué de molécule simple pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme **macromolécule** est souvent utilisé à la place de polymère.

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles.

Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

I.3. La structure des polymères conducteurs

I.3.1. Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π).

Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

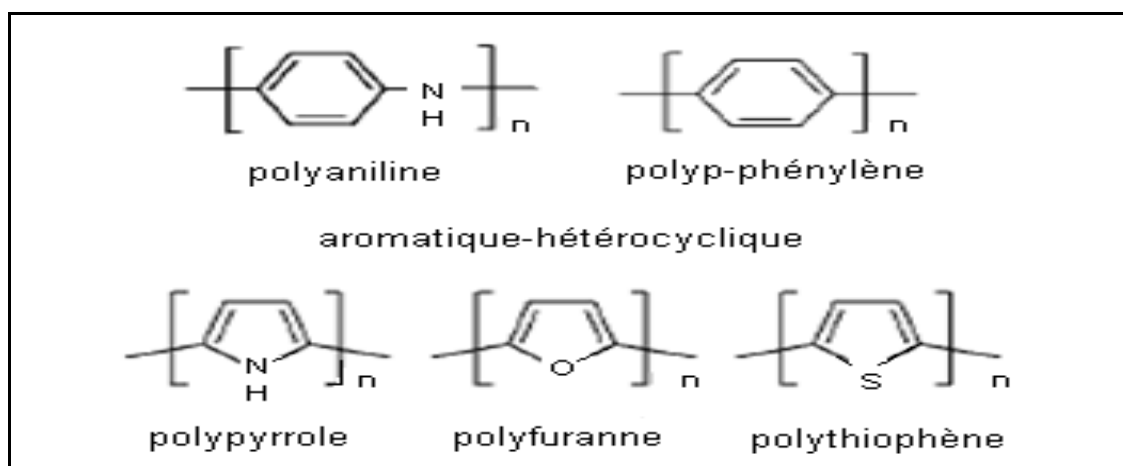


Figure 1 : Structures chimiques de polymères conducteurs

I.3.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères).

Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrètes. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues.

Pour un nombre infini de motifs [13]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de

conduction (Figure 2). Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

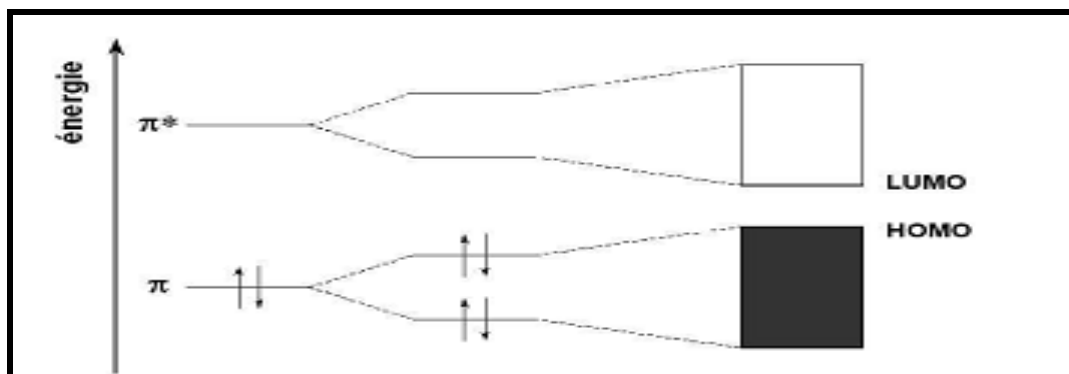


Figure 2: Structure de bandes des polymères conducteurs.

1.4. Généralité sur les polymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont la conductivité peut être modulée par dopage et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ($<10^{-10}$ S.cm⁻¹), à celle d'un semi-conducteur ($\sim 10^{-5}$ S.cm⁻¹) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ($>10^4$ S.cm⁻¹) proche de celle du cuivre (5×10^5 S.cm⁻¹) [14].

Les polymères conjugués ont une structure alternante des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons π sur la totalité de la chaîne). La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote (par exemple, la polyaniline) ou encore carbone-soufre (par exemple, le polythiophène). Parfois, des doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons ce qui est le cas, par exemple, pour le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et le polyacétylène (PA).

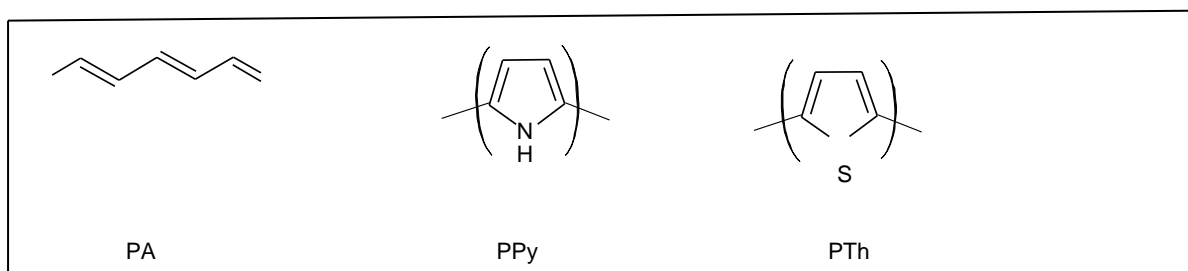


Figure 3 : Représentation des principaux polymères conducteurs organiques conjugués.

1.4.1. Les type de polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

1.4.1.1. Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs électroniques :

1.4.1.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélanges a des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "charge", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites [15,16].

1.4.1.1. 2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydes ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (Dopant) s'inséré dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

1.4.1.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères / sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [15].

1.5. Rappel sur la conductivité

Commençons par rappeler la loi empirique à la base de tout ce qui va suivre : **la loi d'Ohm** : U, la tension aux bornes d'un conducteur ohmique est égale au produit de sa résistance **R** Par l'intensité **I** du courant qui le traverse : $U = RI$.

La plupart des matériaux suivent cette loi pour des tensions relativement faibles. À des tensions élevées, les semi-conducteurs et les chaînes unidimensionnelles de polymères ont un comportement qui dévie par rapport à la loi d'Ohm. Dans les matériaux ohmiques, la résistance est proportionnelle à la longueur de l'échantillon considéré, et inversement

proportionnelle à sa section utile. On a donc $R = \rho l/A$ où ρ est la résistivité, l est la longueur de l'échantillon et A sa section transversale.

L'inverse de la résistivité est la conductivité, σ , qui se mesure en $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ou $S \cdot m^{-1}$. La conductivité dépend de la densité de porteurs de charge et de leur mobilité dans le matériau considéré. Dans les métaux, les porteurs de charge à considérer sont les électrons. Dans les semi-conducteurs, il faut également considérer les trous, porteurs de charges positives. La conductivité varie également en fonction de la température: pour des métaux, elle diminue lorsqu'on augmente la température, tandis que le comportement inverse est observé pour des semi-conducteurs ou des isolants.

Tableau 2 : *Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux*

	Polymères conjuguée	La conductivité ($S \cdot m^{-1}$)
Isolants	Quartz	10^{-16}
	Diamant	10^{-12}
	Verre	10^{-8}
Semi- Conducteurs	Silicium	$10^{-4} - 10^{-2}$
	Germanium	10^0
Conducteurs	Argent	10^8
	Fer	10^8
	Cuivre	10^8

On considère généralement qu'un matériau est conducteur lorsque $\sigma > 10^5$ S/m, isolant lorsque $\sigma < 10^{-7}$ S/m et semi-conducteur lorsque sa conductivité est comprise entre ces deux valeurs. Ces valeurs peuvent différer selon les ouvrages consultés. Les polymères dits "conducteurs" sont généralement des semi-conducteurs.

1.6. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus utilisée.

1.6.1. Synthèse par voie chimique

En principe les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse.

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [17]. C'est notamment le cas du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler. [18] Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole et dérivés, la polyaniline, le polythiophène,.... sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs. [19]

1.6.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme Procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [20,21]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour radical cationique qui réagit avec les autres radicaux pour former un polymère.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode.

Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de potentiel. Dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissous en milieu acide. Mais certains polymères comme les phénylène diamine ne sont soluble qu'en milieu organique. La polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant

un balayage entre -0.2V et 0.8V pour l'aniline en milieu acide [20]. Le pyrrole est aussi aisément électropolymérisable soit en milieu acide ou neutre et permet l'obtention de film polymère utilisable comme membrane. L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole Tels les N-(3-aminoprpyle) pyrrole, N-[(3dimethylpyridyl-2-yl) amino-propyl] pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électropolymérisation pour un usage comme capteur chimique.

1.7. Application des polymères conducteurs

Le champ d'applications possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport de signal électrique, l'électrochromisme.

1.7.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimique est essentiellement le polyacétyle, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3V).

Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée [22], ce qui provoque une différence de potentiel entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable (40 à 100W/kg), et sa puissance massique serait très intéressante (1KW/kg).

1.7.2. Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des cabales légères, particulièrement intéressantes pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [23].

1.7.3. Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique.

Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision.

1.8. Cas particulier le polypyrrole

1.8.1. Historique

Si le première polypyrrole a été synthétisé en 1916, par oxydation chimique de pyrrole [24] ; il a fallu attendre 1968 pour que Dall 'Olio et ses collaborateurs, réalisant la première polymérisation de pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Il obtient le « pyrrol Black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8 S.m^{-1} . Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent des nombreuses recherches. Diaz et ses collaborateurs préparent les premiers films auto supportés, facilement détachable d'électrode, stable à l'air, ayant une conductivité de 100 S.m^{-1} .

1.8.2. Synthèses de polypyrrole

La synthèse de polypyrrole réalisé chimiquement ou par électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique qui permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelque dizaine de monomètre à quelque millimètre).

1.8.2.1. Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisés conduisant à l'obtention d'une poudre noire [25]. Ces synthèses consistant à polymériser le pyrrol en solution (différents solvant possible : eau, benzène, éthanol [26,27], acide sulfonique ... [28]), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{+2} , Ag^{+2} , AlCl_3 ...).

Dans un milieu suffisamment oxydant [27,29], le pyrrol polymérise en se lient par position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenue est chargé positivement, l'électroneutralité étant assuré par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes [30], on peut en donner un schéma simplifié [31] correspondant à la réaction de polymérisation de pyrrol en présence de FeCl_3 :

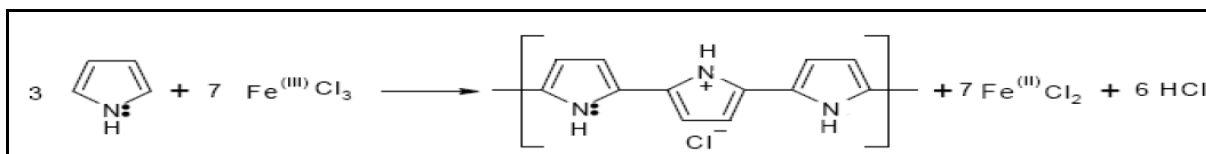


Figure 4 : Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

1.8.2.1.1. Polymérisation

La synthèse chimique à l'avantage peut être un processus simple capable de produire une grande quantité [32]. On peut obtenir du polypyrrol par simple mélange de deux solution aqueuses concentrées de pyrrol et de chlorure ferrique, qui donne après quelque minute une poudre noire caractéristique de polypyrrol : la polymérisation et l'oxydation sont simultanées, le polymère obtenu est directement dans une forme dopée [33].

La présence d'électrons conjugue confère aux polymères conducteurs intrinsèques la propriété d'être électriquement conducteurs, cette capacité de conduire le courant électrique résulte en la mobilité de porteurs de charge. Ces porteurs de type polarons et ou bipolarons, sont pressants on nombre beaucoup plus important que dans le cas de semi-conducteurs ; il portant des charge positives compensés par des anions : appelés dopant (ou contre ions), insérés dans le polymère [33].

1.8.2.1.2. Optimisation de la réaction de polymérisation

Pour améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) déférents auteurs on fait varie l'oxydant, le rapport oxydant/ pyrrol, le solvant, le temps de réaction ou la température.

a. Choix de l'amorceur

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur, qui doit être un oxydant. Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de Fer (III), tels que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de cuivre (II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique Fe^{+3} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'introduit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{+2} est facilement éliminable ou polymères. [34]

b. rapport oxydant /pyrrole

Les auteurs utilisant en générale le rapport oxydant/pyrrole de 2.2à 2.4 correspondant à 2 molécules oxydant par cycle de pyrrole pour permettre la polymérisation et 0.2 à 0.5 pour le dopage de polymère (sans dopant ajouté). Meyers a vérifié que le rendement est croit linéairement pour des rapports de 0 à 2 avant de se stabiliser pour des rapports supérieurs. [35]

c. choix de solvant

Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité. L'eau, les alcools, l'éther ou des mélanges de ces derniers [36] ont été utilisés. De manière générale, les solvants portiques conduisant à des polymères présentant une meilleure conductivité. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre nous sommes limités à l'usage d'eau distillée, comme ceci est souvent le cas dans la littérature.

d. durée de polymérisation

La plupart des auteurs choisissent des temps de polymérisation compris entre 20 mn et 1 h qui favorise la conductivité au dépend du rendement. Rapi et al. [37]. Ceci peut être expliqué par la copolymérisation d'un produit secondaire, la 2,5-bis(2-pyrrolyl)pyrroline, apparaissant en milieu acide. Ce monomère engendre une diminution de la longueur de conjugaison dans les chaînes de polypyrrole, et donc une décroissance de la conductivité.

D'autres travaux [38] ont montré, par analyse élémentaire, que le temps de dopage est diminué lui aussi avec le temps de polymérisation, les dérivés de pyrroline ne peuvent être dopés. La durée de polymérisation doit cependant être en accord avec la cinétique de polymérisation, qui est généralement terminée au bout de 24 h.

1.8.2.2. Synthèse électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse des polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme [39]. La solution électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

Pour notre application, l'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- L'absence de catalyseur (méthode propre).
- Le griffage direct de polypyrrole sur un substrat.
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

1.8.2.3. Elaboration électrochimique de polypyrrole

A la différence de PA, la PPy est exceptionnellement stable. Il a été élaboré pour la première fois par voie électrochimique en 1968 par A.Dall'Olio [40]. Diaz et ses Collaborateurs, [41] ont largement étudié les propriétés et la préparation des films de polypyrrole. Le polypyrrole peut être assez facilement en utilisant des techniques électrochimiques.

Les propriétés mécaniques et électrochimiques ainsi que la qualité des films de polymère déposé électrochimiquement dépendent de plusieurs paramètres. En effet, la nature, de solvant, l'électrolyte, la température de milieu, la nature des électrodes et la densité de courant ou le potentiel imposé pour l'électrodéposition [42] sont des paramètres qui jouent des rôles importants pour l'obtention d'un film avec les propriétés désirés.

Généralement les films de PPy sont préparés sous atmosphère inerte, dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes. La synthèse peut se réaliser en milieu organique et en milieu aqueux en utilisant couramment des sels.

Les techniques électrochimiques utilisées pour électrodéposition de PPy l'électrolyse en régime potentiostatique ou galvanostatique, ou bien la polarisation potentiodynamique. La structure des films polymères dépend des conditions d'électropolymérisation. Deslouis et Collaborateurs [43] ont montré que sous des conditions de courant/potentiel très basse, on obtient des films de polymère très compact mais la mobilité des anions dopant à travers la matrice de polymère sera restreinte. La voltamétrie cyclique (VC) est utilisée pour l'étude de comportement électrochimique des films de polypyrrole. Avec cette technique le potentiel est exploré linéairement jusqu'à des valeurs convenables.

1.8.2.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Le mécanisme de la synthèse s'explique par un processus d'oxydoréduction proposé par Diaz.

Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un doublet électronique d'azote. La seconde étape est moins bien connue.

Pour certains auteurs [44,45 -50] le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une

unité monomère, [51] et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet réaromatisation.

Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, [44,46 -51] la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constituer le composé réactif de la source.

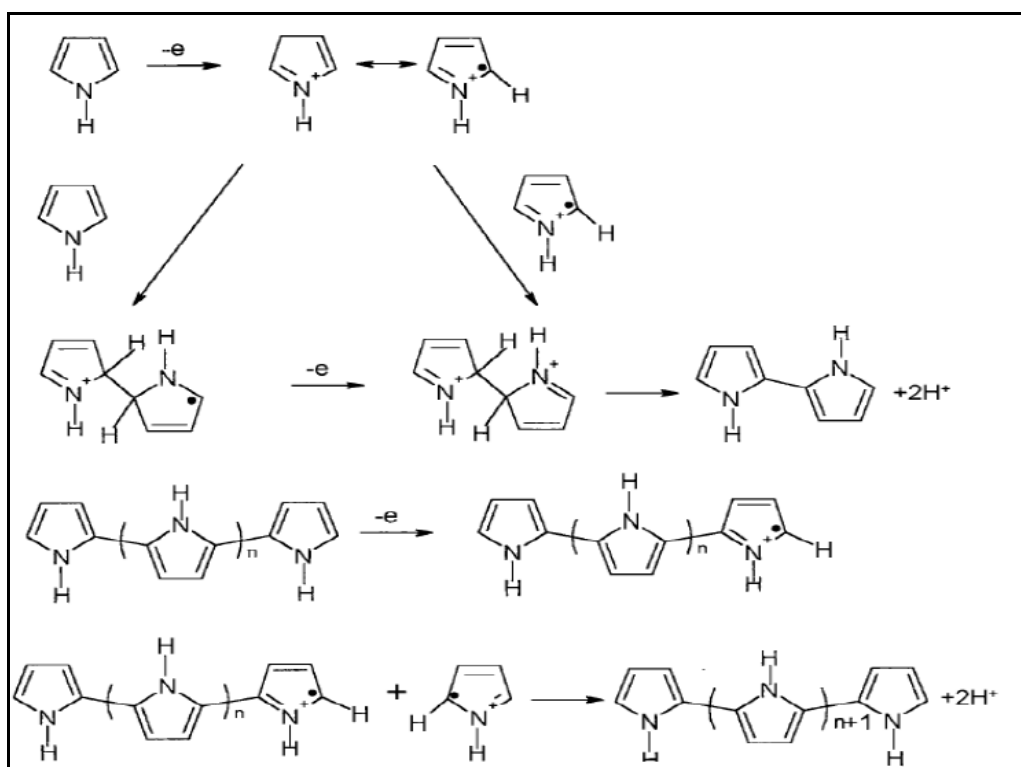


Figure 5 : Mécanisme de polymérisation de pyrrole.

1.8.2.5. Solubilité des polypyrroles

Quel que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, [52,53] la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel. [54] Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, [55] le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noire.

1.8.2.6. Principale applications de polypyrrole

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : textiles conducteurs, haut-parleurs transparents, [56] microlithographie, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs bioélectrochimiques, et dans le domaine de la protection contre la corrosion (Inhibiteurs ou revêtements).

1.8.3. Le dopage

1.8.3.1. Le principe de dopage

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs :

1.8.3.1.1. Dopage chimique

Les polymères conjugués sont isolants à l'état neutre mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système le rendant ainsi conducteur.

1.8.3.1.2. Dopage électrochimique

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.



A^- Et C^+ représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux n de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent

limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère. Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif.

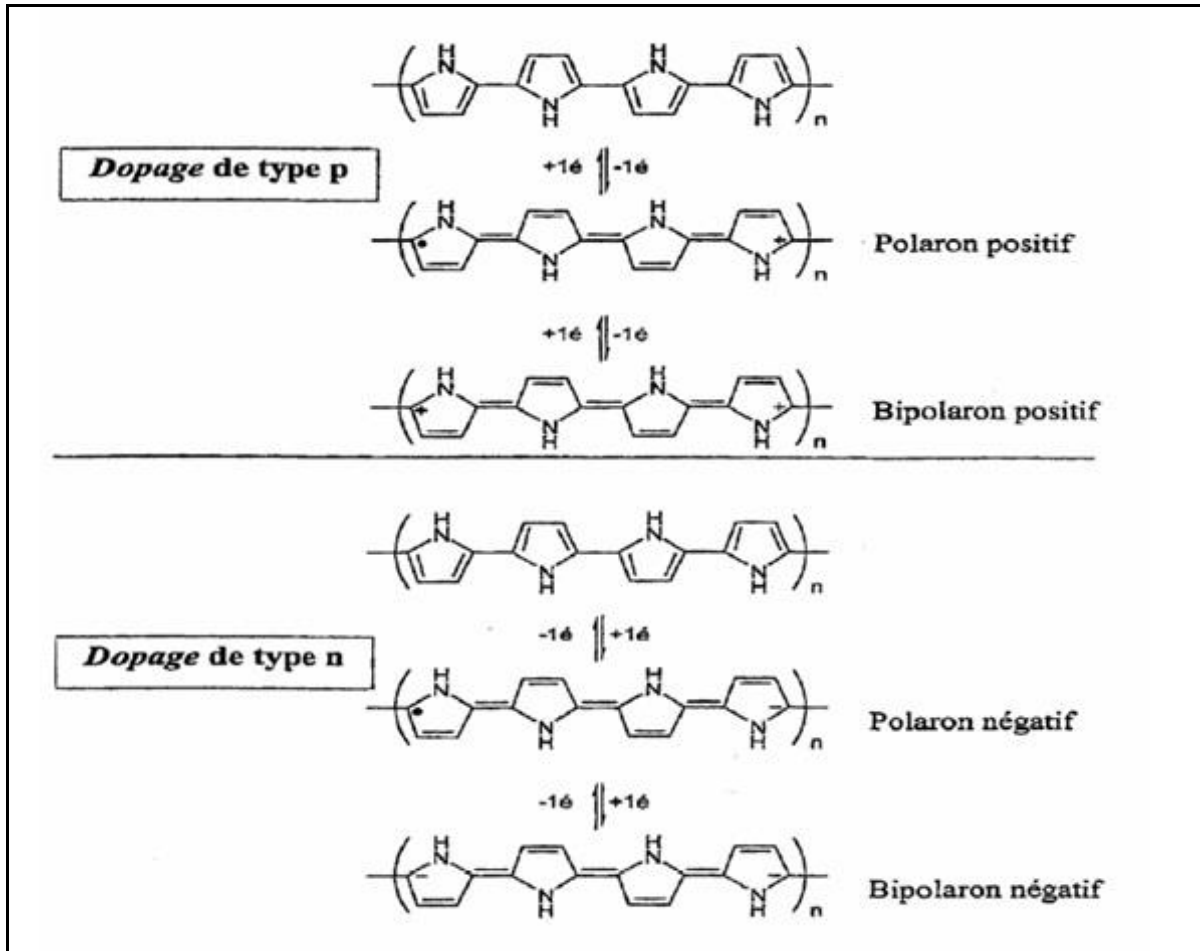


Figure 6: Représentation des diverses formes polaroniques Bipolaroniques du polypyrrole. [57]

1.8.3.2. Techniques de dopage

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- a- dopage gazeux ;
- b- dopage en solution ;
- c- dopage électrochimique ;
- d- auto dopage ;
- e- dopage par échange d'ions.

Les trois premières méthodes sont largement utilisées pour leur facilité et leur faible coût. Dans le processus de dopage gazeux, les polymères sont exposés aux vapeurs de l'argent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

Le dopage en solution consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

Le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément dans la technique de dopage électrochimique. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus. Les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolytes dans les solvants polaires tels que le nitrométhane l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.

L'auto-dopage (self doping) ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3 (2-éthane Sufonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère [58].

Des radiations de haute énergie tels que les rayons gamma, le faisceau électronique. Les radiations de neutrons sont utilisées pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations de neutrons en présence de I₂, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF₆ et le I₂, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [59].

1.8.3.4. Influence du dopage sur la conductivité

La conductivité électrique des polymères dépend donc principalement du dopage. Elle est influencée par plusieurs facteurs, à savoir, la méthode de synthèse (qui résulte en différentes structures), la transformation des polymères, le degré de cristallinité et la température.

L'amélioration de la conductivité électrique d'un polymère dépend principalement de la réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère. Le même agent dopant ne peut pas être efficace pour différents polymères. L'iode par exemple, améliore la conductivité du polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation. L'AsF₅ étant un agent dopant oxydant plus fort, il peut avec succès doper le polyacétylène, le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène.

1.8.3.5. Le dopage de polymère organique conducteur

Les techniques de dopage sont diverses : chimique, électronique ou électrochimique. On distingue généralement deux méthodes, le dopage acido-basique et les réactions d'oxydoréduction. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés.

Cependant, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les mécanismes de Transition (métal/isolant) ne sont pas totalement compris [60].

1.8.3.5.1. Théorie des bandes

La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le modèle de l'électron libre.

Plusieurs théories permettent d'expliquer ce comportement des électrons. La plus importante est la théorie des bandes, car elle explique certains comportements au niveau de la Conductivité des métaux. On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ici ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même posséder une énergie différente de l'autre. On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche.

Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent.

Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément, leur densité d'état, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevé au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande, elle est nulle entre les bandes.

La conductivité des matériaux dépend aussi de ces bandes. On appelle la bande de valence la dernière bande contenant des électrons, la bande interdite l'espace entre les bandes et la bande de conduction, la première bande inoccupée.

Pour pouvoir intervenir dans le phénomène de conductivité électrique ou thermique, un électron doit être excité, c'est-à-dire occuper une orbitale de plus haut niveau.

Ainsi la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour pouvoir exciter les électrons, et donc la conductivité du matériau, un matériau possédant une bande interdite importante sera isolant tandis qu'avec une bande interdite faible, le matériau est dit semi-

conducteur (Il ne laisse passer l'électricité qu'à partir d'une certaine intensité). Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est conducteur.

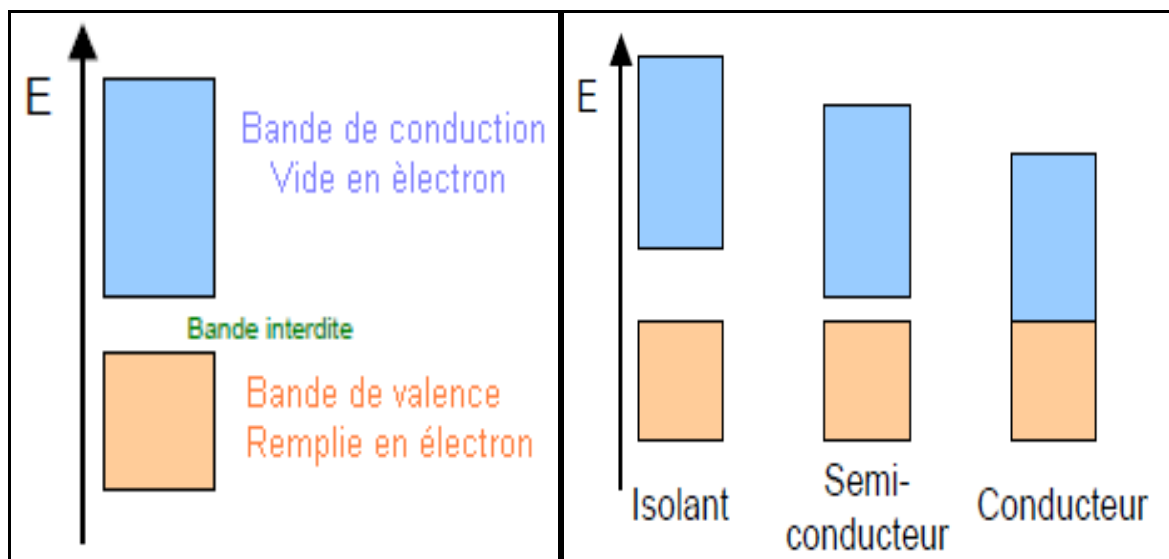


Figure 7 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur.

1.8.3.5.2. Conduction et mobilité

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques.

Elles sont comprises entre 10^{-1} et $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre 10^3 et $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique. Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre 10^{-7} et $10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à

éloigner les chaînes macromoléculaires et à introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de $S \cdot cm^{-1}$.

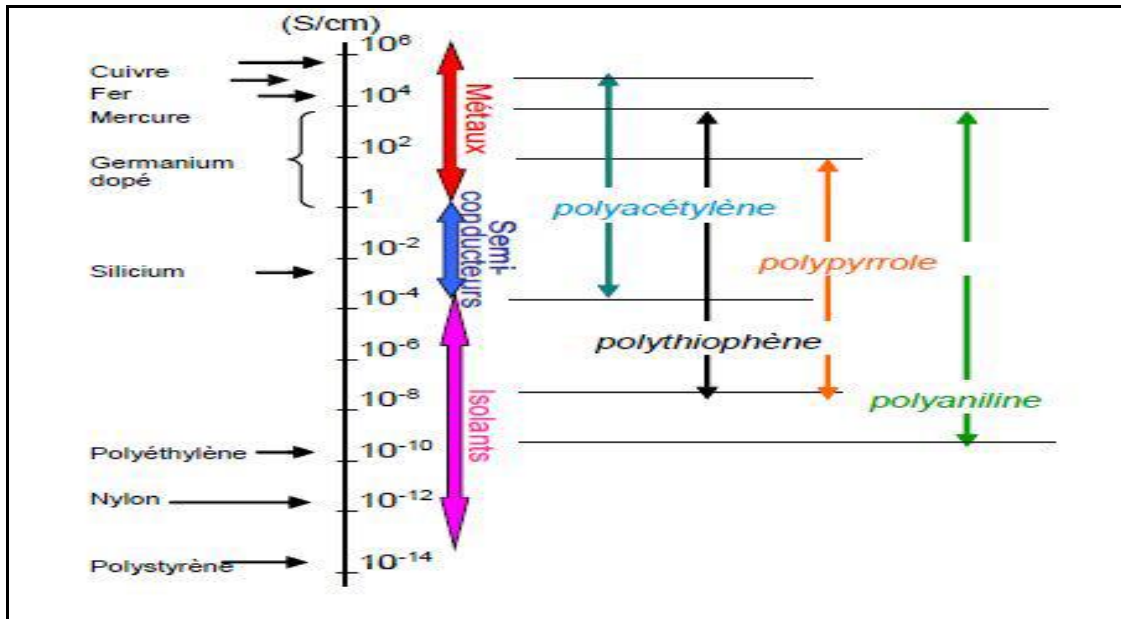


Figure 8: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [61].

I.9. Les métaux lourds

I.9.1. Généralité sur les métaux lourds

Les métaux sont des composants naturels présents dans tous les compartiments de la couche terrestre. Les roches situées sous la croûte terrestre peuvent ainsi renfermer des minéraux riches en **métaux lourds** comme le **nickel** et le **cuivre**. [62]

Certains métaux lourds sont des oligo-éléments, c'est-à-dire présents dans les organismes et utiles à la vie, toutefois à des doses infimes. C'est le cas par exemple du cuivre et du zinc.

Toutefois, les oligo-éléments possèdent également une toxicité pour l'organisme lorsqu'ils sont présents à des taux trop élevés [63]. À une concentration plus élevée que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain, la faune et la flore. Le plomb, le cadmium et le mercure sont considérés comme toxiques ou très toxiques.

On distingue deux types de toxicité: la toxicité aiguë et la toxicité chronique. La première concerne les effets nocifs provoqués par une seule exposition à une forte dose de métal lourd (par ingestion, voie respiratoire ou cutanée), de caractère plutôt accidentel. La seconde désigne les effets nocifs dus à une exposition répétée. Dans ce dernier cas, c'est

l'accumulation de petites doses dans le corps qui provoque à long terme des effets indésirables. [64]

1.9.2. Le cuivre

Le cuivre est un métal de transition. Il est indispensable à la vie en faible quantité, et toxique en quantité plus importante.

On peut trouver le cuivre sous forme de métal. Le symbole est : Cu, il a un couleur de rougeâtre. [65]

La date de la découverte du cuivre est assez vague mais les premiers objets sont apparus en 5000 av J.C. Entre 2300 et 1800 av J-C, le cuivre est extrait dans l'île de Chypre d'où son nom (du latin, cyprium aes qui signifie bronze de Chypre). C'est un métal malléable et ductile, ayant une bonne conductivité thermique et électrique (le meilleur après l'argent). À l'air humide et chargé en dioxyde de carbone, le cuivre se recouvre de patines verdâtres appelées « vert-degris».

Son densité est 8,93 c'est-à-dire que sa masse volumique est de 8,93g/cm³. La température de fusion est 1083°C. Prix à la tonne (septembre 2008) : environ 5000 €, son production annuelle en tonne est environ 16 millions de tonnes.

Principales utilisations : le cuivre est très utilisé dans l'industrie électrique (câbles) et thermique (tuyaux). Il sert aussi à la fabrication d'ustensiles de cuisine (chaudrons, casseroles).

Le cuivre n'existe plus dans la nature à l'état natif comme dans l'Antiquité. Il se présente dans des minerais sous forme de sels contenant 30 à 90% de cuivre, le minerai sulfuré (chalcopyrite) et le minerai carbonaté (azurite bleu et malachite vert)

Azurite



Chalcopyrite



Cuivre natif



Figure 9 : Aspect de cuivre

On le trouve dans de nombreux pays d'Afrique (République Démocratique du Congo, Zambie, Namibie), en Amérique du Sud (Chili, Pérou), en Océanie (Nouvelle-Guinée, Philippines) et en Europe (Pologne).

_ Principaux alliages : le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain). [66]

1.9.3. Le nickel

Le nickel représente 80 à 90 mg.kg-1 de la croûte terrestre. Il est présent à de fortes concentrations dans les roches-mères ferromagnésiennes où il se substitue partiellement au fer ou au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux des roches magmatiques basiques et ultrabasiques et dans les minéraux de type serpentine, où il présente des teneurs de l'ordre de 10 000 mg.kg-1 (Baize, 1997).

Le nickel existe dans le sol principalement sous la forme **Ni(II)**. Il peut se présenter sous les formes suivantes : Ni^{2+} , NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{NiCO}_3(\text{aq})$, NiHCO_3^+ . Il peut être adsorbé par la matière organique et minérale (oxydes d'Al, Mn, Fe et composés argileux). Cette adsorption dépend du pH.

Comme Cr, la présence de Ni dans le milieu naturel résulte de l'érosion de minéraux (chalcopyrite, pentlandite, garniérine et secondairement niccolite et millerite), mais aussi pour une grande part, de l'industrie. Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome

et au soufre pour obtenir l'alumel, au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine...). Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique. Il entre dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques. Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique. Il est utilisé comme mordant pour les textiles.



Figure 10 : Aspect de Nickel

1.9.4. Les impacts sur la santé humaine et l'environnement

1.9.4.1. Sur la santé humaine

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau 3).

Tableau 3 : Principaux effets des métaux lourds [67].

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveau modéré
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fort teneur

1.9.4.2. Sur l'environnement

- Dégradation de la végétation.
- L'érosion des sols nus.
- émissions polluantes pour les sols, les eaux et l'atmosphère provenant de l'extraction et des fonderies.
- modification et perturbation des paysages.
- Acidification des sols entraînant une certaine toxicité pour la végétation et la faune.
- Dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines.
- Nuisances dues aux transports des zones d'extraction vers les zones de transformation.

1.10. La complexation des cations métalliques

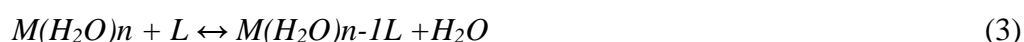
1.10.1. Généralités sur les complexes

D'une importance considérable dans un grand nombre de phénomènes biologiques, les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps [68].

On oppose généralement un ion complexe à un ion simple. Une réaction de formation de complexe correspondra à un processus au cours duquel un ion simple est transformé en ion Complexe.

Il n'existe réellement d'ions **nus** qu'en phase gazeuse à haute température. Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés, les molécules de solvant pouvant être toute fois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution, et il convient de noter que l'énergie de solvation de nombreux cations est de l'ordre de plusieurs centaines de kilocalories.

La formation d'un complexe correspond donc au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes, la réaction de complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par l'équation suivante :



M indique le métal ou cation métallique et L indique le ligand

L pouvant être une molécule ou un ion chargé, d'autres groupes L peuvent remplacer progressivement les groupes aqua restant jusqu'à la formation du complexe ML_n [69].

1.10.2. Différents types de complexes

1.10.2.1. Complexes simples

Ce sont ceux dans lesquels chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une seule Liaison de coordinence.

Le complexe formé peut être un ion positif $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ou un ion négatif $[Ag(CN)_2]^-$, il existe également des composés qui ont une composition analogue à un sel simple alors que leur comportement est analogue à celui des complexes lorsqu'ils sont en solution. Ce sont les autocomplexes comme le chlorure mercurique $HgCl_2$ et le $Hg(CN)_2$ [70].

Dans ce cas, les coordinaats sont appelés coordinaats un identés, car ils sont fixés en un Seul point-en à l'ion métallique tel que l'eau, l'ammoniac et les ions halogénures [69].

1.10.2.2. Chélates ou complexes internes

Dans ce cas, une molécule occupe non pas une mais plusieurs positions de coordination, c'est-à-dire que plusieurs atomes de la même molécule (ionisée ou non) sont liés à l'atome central [70].

Les molécules organiques ou les ions renfermant deux ou plusieurs centres coordinaateurs, c'est à dire plusieurs groupes donneurs, sont susceptibles de se substituer à deux ou plusieurs molécules d'eau ou groupements unidentés sur l'ion métallique. De tels coordinaats sont qualifiés de multidentés [69].

Un coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique. De tels composés cycliques sont appelés chélates.

Les chélates sont caractérisés par une stabilité remarquablement élevée, comparativement aux complexes formés avec les coordinats unidentés, renfermant des groupes fonctionnels analogues.

1.10.2.3. Complexes mononucléaires

Les équilibres des complexes en solution peuvent être définis par des équations déduites de la loi d'action de masse. On peut considérer deux catégories de réactions : celle qui déduisent à des espèces mononucléaire ML_n , et celles qui conduisent à des espèces polynucléaires M_mL_n .

1.11. Etude de l'activité antibactérienne

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires classés parmi les procaryotes, car ils ne possèdent pas de membrane nucléaire. Ce caractère les distingue des autres organismes unicellulaires classés parmi les eucaryotes (champignons, algues, protozoaires).

Elles sont divisées en bactéries proprement dites (Bacteria) et bactéries primitives (Archaea). Toutes les bactéries rencontrées en pathologie appartiennent aux Bacteria.

Les bactéries ont généralement un diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$. On peut les voir au microscope optique, à l'état frais ou après coloration. Leur forme peut être sphérique (cocci), en bâtonnet (bacilles), incurvée (vibrions) ou spiralée (spirochètes). Les détails de leur structure ne sont visibles qu'en microscopie électronique.

1.11.1. Définition d'Escherichia coli

Escherichia coli, appelée aussi E. Coli ou colibacille, est une bactérie, présente de façon naturelle dans le tube digestif de l'être humain et de nombreux animaux. Elle est en temps normal non pathogène, c'est-à-dire non responsable d'infection, mais peut le devenir dans certaines conditions.

Dans la plupart des cas, certaines souches entraînent des troubles intestinaux à type de **diarrhées**, mais E. Coli peut aussi coloniser d'autres organes, notamment les voies urinaires chez la femme, à l'origine de la plus grande partie des **cystites** par passage des **bactéries** des selles émises au niveau de l'anus vers le périnée et les organes génitaux.

Escherichia Coli est habituellement bien sensible aux **antibiotiques**, qui guérissent l'infection sans séquelle. Plus rarement, des infections généralisées ou des **méningites** sont également possibles.

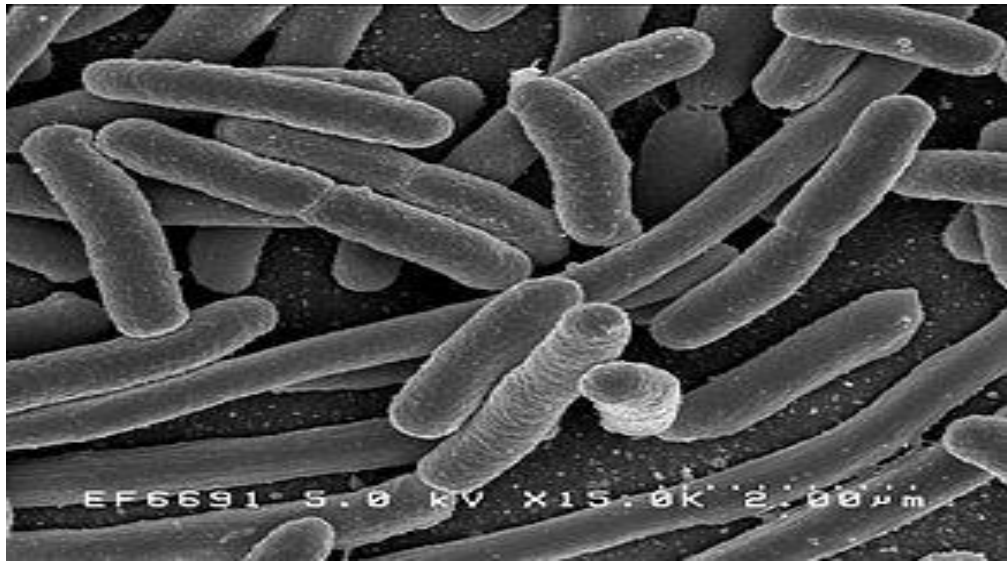


Figure 11 : Escherichia coli, Grossissement × 15 000

1.11.2. Le risque d'E.coli sur la santé humaine

Escherichia coli est l'une des espèces bactérienne les plus souvent rencontrées en pathologie humaine. Elle est responsable de 60 à 80 pour 100 des infections des voies urinaires. Certains sérotypes (K1 en particulier) sont capables d'induire des septicémies néonatales compliquées ou non de méningites. De nombreuses autres infections peuvent se rencontrer, certaines localisées aux voies digestives (cholécystites, appendicites) d'autres aux voies génitales et respiratoires. Enfin certains Escherichia coli sont entéropathogènes entraînant des entérites par destruction de la bordure en brosse digestive.

Escherichia coli est une entérobactérie, comme toutes les entérobactéries elle présente une résistance naturelle aux glycopeptides et à la pénicilline G.

1.11.3. Définition de Pseudomonas

Le genre Pseudomonas de la famille des Pseudomonaceae comprend une soixantaine d'espèces pouvant répondre à la définition suivante :

- bacilles à Gram négatif.
- Aérobie stricts.
- Capables de se multiplier à milieux usuels.
- Mobiles par ciliature polaire (sauf Pseudomonas mallei).
- Possédant une oxydase.

- Incapables de fermenter le glucose
- Pouvant produire des pigments.

Les *Pseudomonas* sont des bactéries ubiquitaires que l'on rencontre dans les sols, sur les végétaux et surtout dans les eaux douces et marines. De nombreuses souches pouvant se développer à basse température (souches psychrophiles) contaminent les denrées alimentaires ou produits pharmaceutiques conservés au réfrigérateur.

On peut occasionnellement les isoler de la flore intestinale de l'homme ou de l'animal mais leur capacité à résister à de nombreux antibiotiques explique leur présence de plus en plus fréquente en milieu hospitalière. Ils se comportent comme des **pathogènes opportunistes** souvent à l'origine d'**infections nosocomiales**.

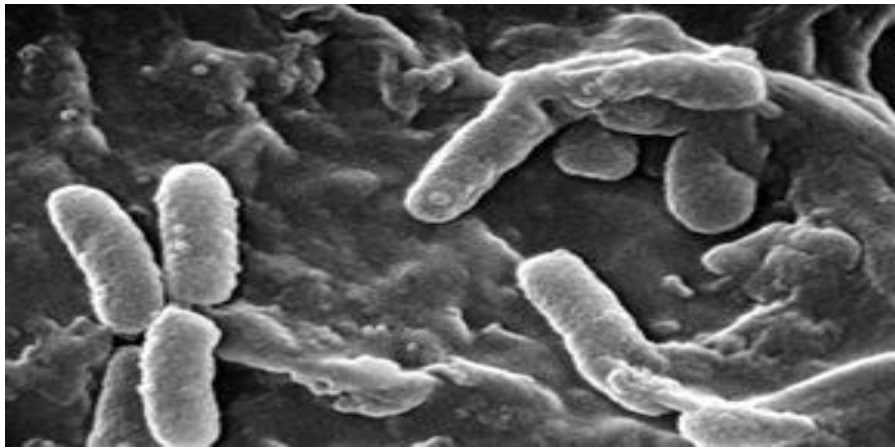


Figure 12 : Pseudomonas aeruginosa au microscope électronique à balayage.

1.11.4. Le risque de Pseudomonas sur la santé humaine

Pseudomonas sont des agents pathogènes opportunistes qui envahissent souvent le tissu de leurs hôtes et causent une infection et une bactériémie chez les hôtes immunodéprimés (p. ex. VIH/sida, fibrose kystique du pancréas, bronchiectasie et maladie pulmonaire obstructive chronique sévère, brûlures, affection maligne ou diabète sucré). [71] [72]

L'infection siège souvent dans les voies respiratoires inférieures et sa gravité varie, allant de la colonisation sans réponse immunologique à la bronchopneumonie nécrosante sévère; une telle infection grave chez des patients atteints de fibrose kystique est presque impossible à éradiquer une fois qu'elle est établie dans les voies respiratoires. [73]

1.11.5. Définition de Staphylococcus

Les bactéries du genre *Staphylococcus* sont des coques (cocci) à Gram positif, groupés en amas ayant la forme de grappes de raisin, immobiles, non sporulés, catalase positive et oxydase négative. Parmi les 27 espèces du genre actuellement répertoriées, les principales sont **Staphylococcus aureus**, **S.epidermidis** et **S.saprophyticus**. L'espèce **S.aureus** sera prise comme type de description.

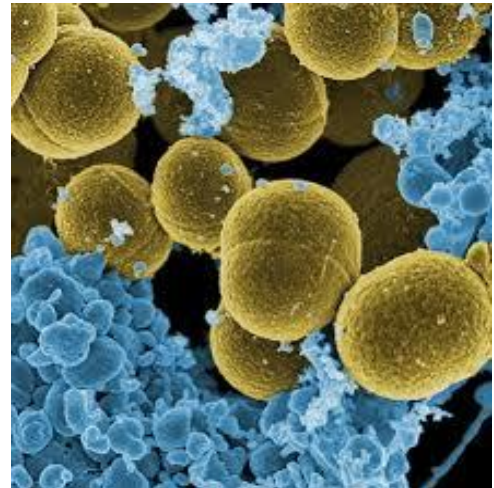
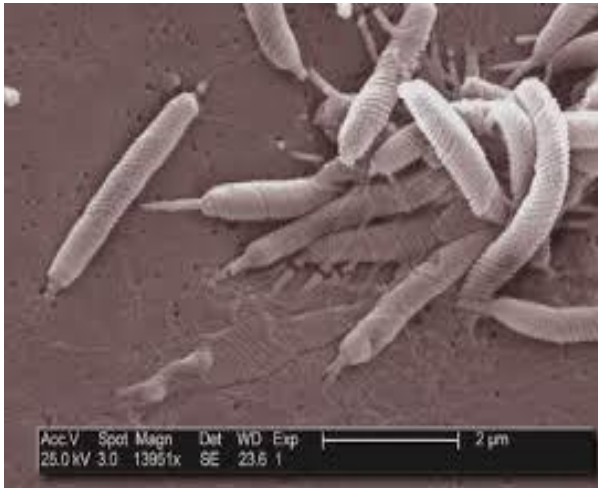


Figure 13 : Aspects de Staphylococcus.

1.11.6. Le risque de Staphylococcus sur la santé humaine

Les staphylocoques sont des bactéries de type cocci à Gram positif, qui se retrouvent fréquemment chez les personnes en bonne santé, habituellement dans la muqueuse du nez. La bactérie peut ensuite coloniser d'autres régions, via les mains, et en particulier les parties humides du corps comme les aisselles ou la zone génitale.).

Il peut néanmoins également être pathogène (responsable d'une **pathologie**) et à l'origine **d'infections** diverses notamment cutanées, dont le nom varie selon leur localisation, à savoir : furoncle, onyxis, **impétigo**, **orgelet**, **panaris**, **folliculite**, **érysipèle**. Il peut également se localiser dans des **organes** et infecter le **tissu_osseux** comme dans les ostéites ou les **ostéomyélites** par exemple, les **articulations** comme dans la **spondylodiscite** au des disques intervertébraux...

Chapitre II

Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

La synthèse de polypyrrole est réalisée par polymérisation chimique, sa complexation est réalisée par dopage chimique et leur caractérisation est effectuée par différentes méthodes d'analyses (UV-vis, IR et ATG).

Le deuxième chapitre comporte la présentation des techniques de caractérisation de polypyrrole et ses complexes métalliques.

II.1. Réactifs et solvants

II.1.1. monomère

Pyrrrole (PPy) est un produit (FLUKA) et sa formule chimique C_4H_5N .

II.1.2. Solvant

Le solvant organique qui utilisé est incolore et volatil.

- L'acétonitrile (produit MERK) de formule chimique CH_3CN avec une densité de 0,78 sa température d'ébullition est de $82^{\circ}C$.

II.1.3. Oxydant

La synthèse chimique de polymère a été faite par:

Le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) avec une densité de $2.477g/cm^3$ et sa masse molaire $270.322 g/mol$ solvate dans l'acide sulfurique (H_2SO_4 concentré), ce mélange est la mixture.

II.1.4. Dopant

- ❖ Sulfate de cuivre de formule chimique ($CuSO_4$), de concentration $[Cu^{+2}] = 10^{-1}M$.
- ❖ Nitrate de nickel de formule chimique ($Ni(NO_3)_2$), de concentration $[Ni^{+2}] = 10^{-1}M$

II.1.5. Stabilisant

P.V.A : Poly vinyl alcohol

II.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.1. Montage de polymérisation

Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse de polypyrrrole est constitué tel qu'il schématisé sur (la figure 1) de:

- ❖ (1) Ballon (contenant le pyrrole, le P.V.A et l'acétonitrile).
- ❖ (2) Ampoule à décanter (contenant la mixture).
- ❖ (3) Agitateur magnétique.

II.2.2 Centrifugeuse

Centrifugeuse de type BECKMAN TJ-6 destinée à la séparation du polypyrrrole chimique et du filtrat.

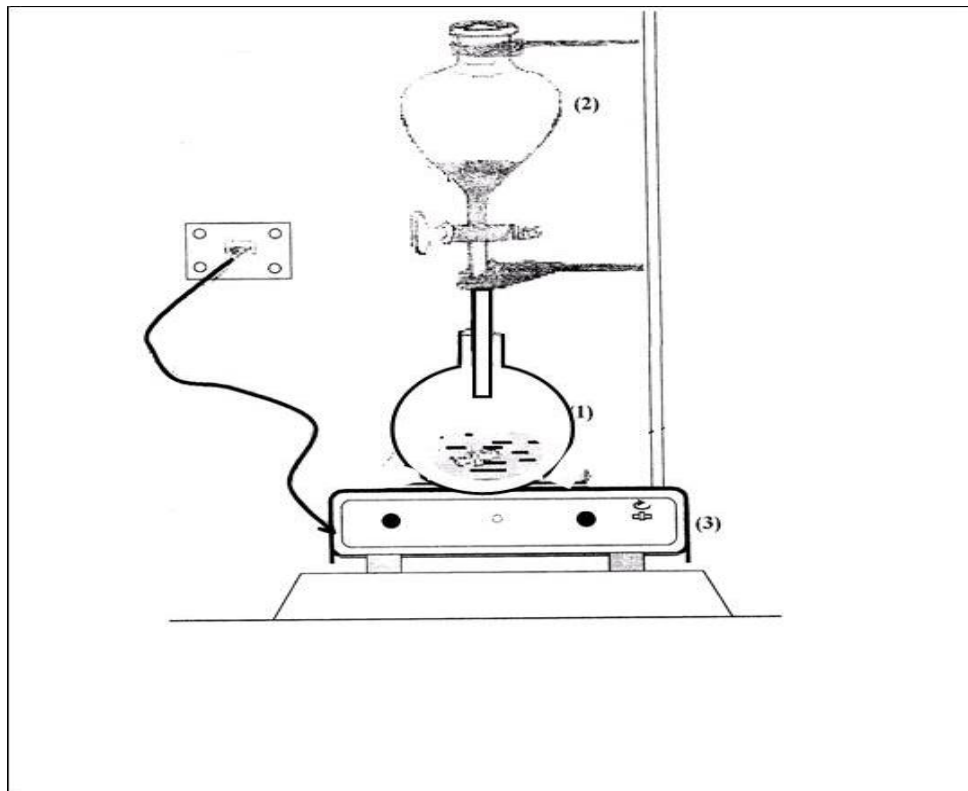


Figure 1 : Schéma du montage de la synthèse de polypyrrole

II.3. Le matériel et les produits pour l'effet antibactérien

- ❖ boîtes des pétrés.
- ❖ pince métallique.
- ❖ pipette Pasteur.
- ❖ des disques stérilisant.
- ❖ les échantillons (PPy- Cu, PPy- Ni, DMSO, PPy).
- ❖ l'étuve.
- ❖ réfrigérateur.
- ❖ bec bunsen.
- ❖ écouvillon.
- ❖ éthanol.
- ❖ la gélose (la molaire entonne).

- ❖ L'eau physiologie.
- ❖ BHIB: Bouillon cœur cervelle.

II.4. Souches bactériennes

Les souches bactériennes utilisées dans l'essai antibactérien sont: les bactéries à Gram- (Pseudomonas et Escherichia coli) et les bactéries à Gram+ (Staphylococcus).

II.5. Techniques expérimentales utilisées

II.5.1. Techniques spectroscopiques

II.5.1.1. La spectroscopie infrarouge IR

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) (Figure 2).

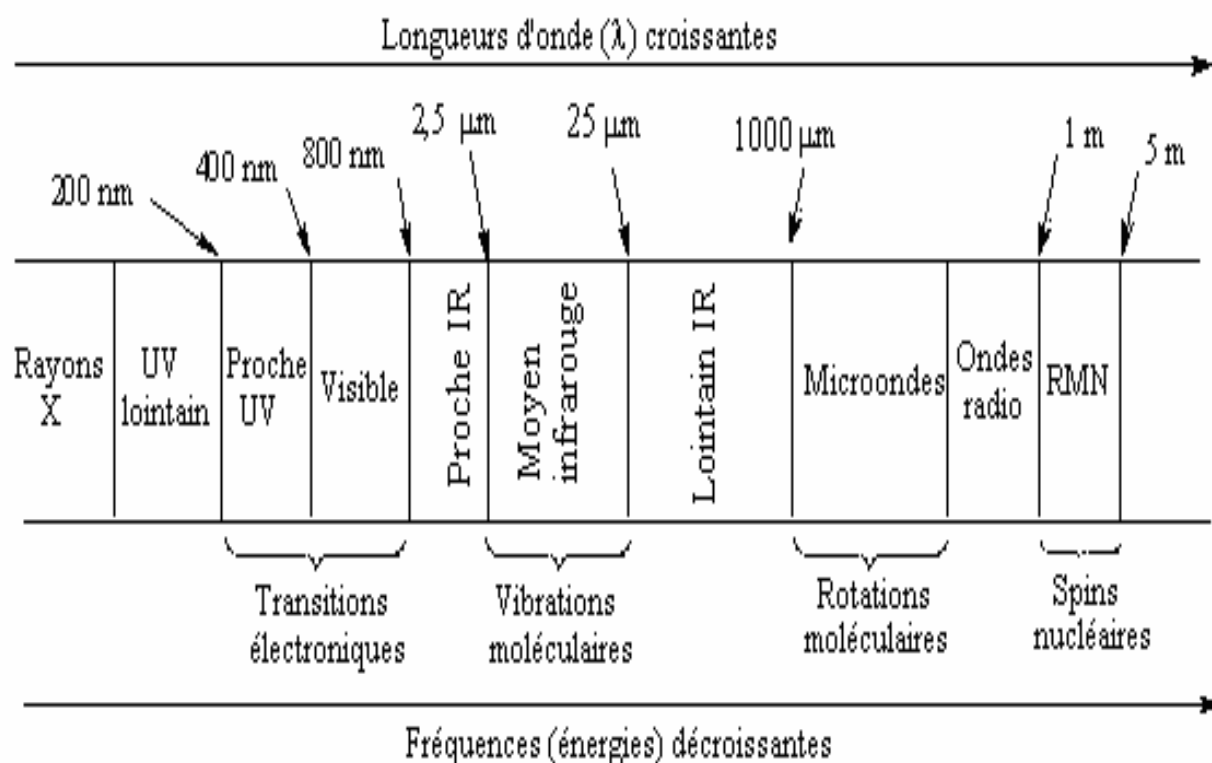


Figure 2 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

II.5.1.1.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires.

Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

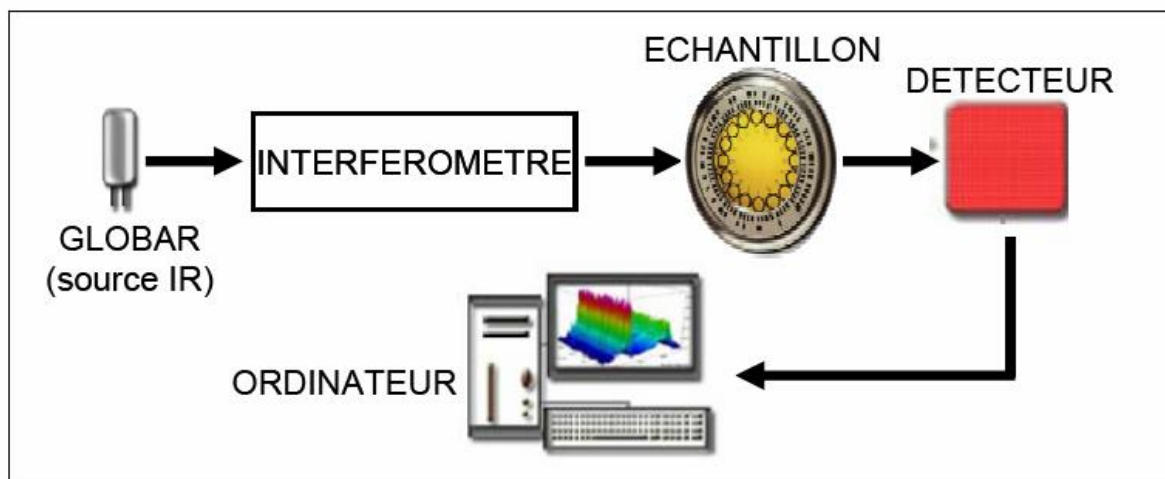


Figure 3 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

II.5.1.1.2. les domaines d'application de la spectroscopie infrarouge

On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage

des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

II.5.1.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale.

L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

II.5.1.2.1 Principe

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haute énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées [74] Ou h est la constante de Planck ($h = 6,6310 \cdot 10^{-34}$ Js).

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur Traversée par la lumière.

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT:

$$I = I_0 \exp(-K.L.C)$$

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente

C : concentration molaire de la solution en mol / dm³

K : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

- La transmission : $T = I_0/I$ (exprimée en pourcentage)
- Absorbance A : $A = \log (I_0/I) = K.L.C$

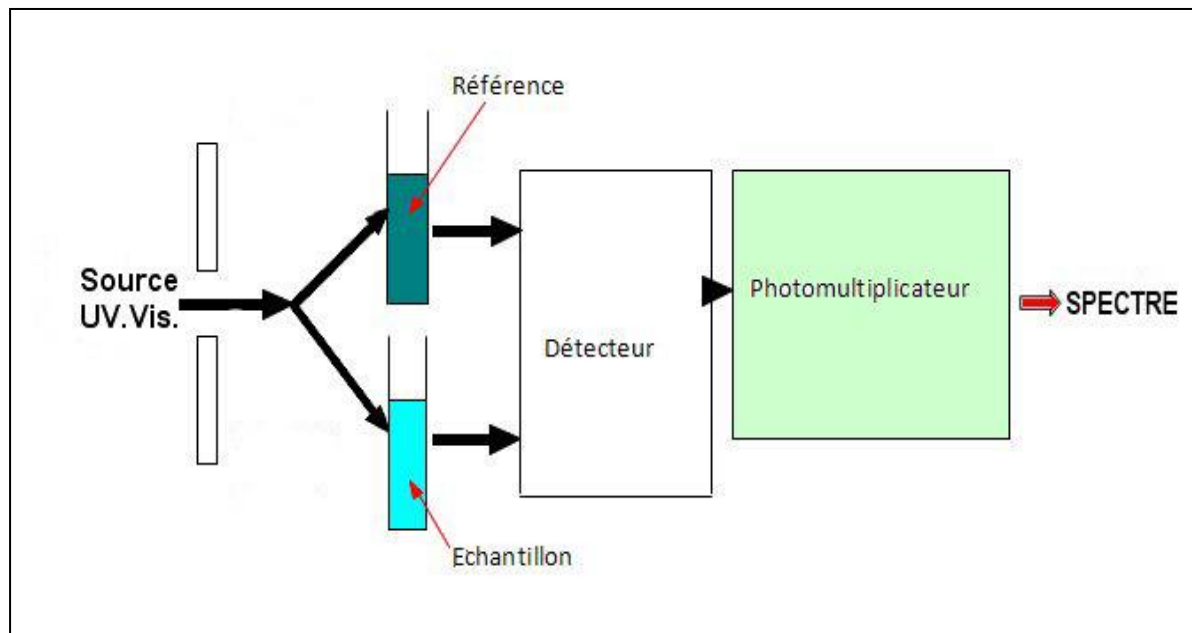


Figure 4 : Schéma de principe

II.5.1.2.2. Les domaines d'application de la spectroscopie UV-visible

Le plus souvent on se sert des spectres UV-visible pour déterminer:

- ❖ La pureté des substances chimiques.
- ❖ La composition d'un mélange dont les composants et leurs caractéristiques spectrales sont connus.
- ❖ La constante d'un équilibre chimique dans les solutions.
- ❖ La constante de dissolution des substances absorbantes.
- ❖ La constante d'acidité ou basicité des substances chimiques.

II.5.2. Techniques thermiques

II.5.2.1. La thermogravimétrie (ATG, ATD)

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une

atmosphère contrôlée. Le présent article décrit cette technique et fait le point sur l'évolution des technologies avant de s'intéresser à la mesure elle-même et les paramètres associés. Les aspects métrologiques de la mesure thermogravimétrique, en particulier l'étalonnage en masse et en température, sont clairement décrits, ainsi que différentes expérimentations types qui couvrent différents domaines d'applications. Les problèmes de compatibilité entre matériaux et atmosphères sont abordés. Enfin, sont traités les couplages de la thermogravimétrie avec d'autres techniques (ATD, DSC, analyse de gaz).

II.5.2.1.1. Le principe

L'ATG permet de mesurer la variation de masse de l'échantillon sous la variation de température. Ceci nous permet la détermination de la composition de l'échantillon. Cette technique permet aussi des informations sur la cinétique d'oxydation en corrosion à température élevée.

L'échantillon est utilisé en poudre ou en massif et la perte de la masse est calculée pendant un cycle thermique (température environ 1000°C) par rapport à une référence étalon.

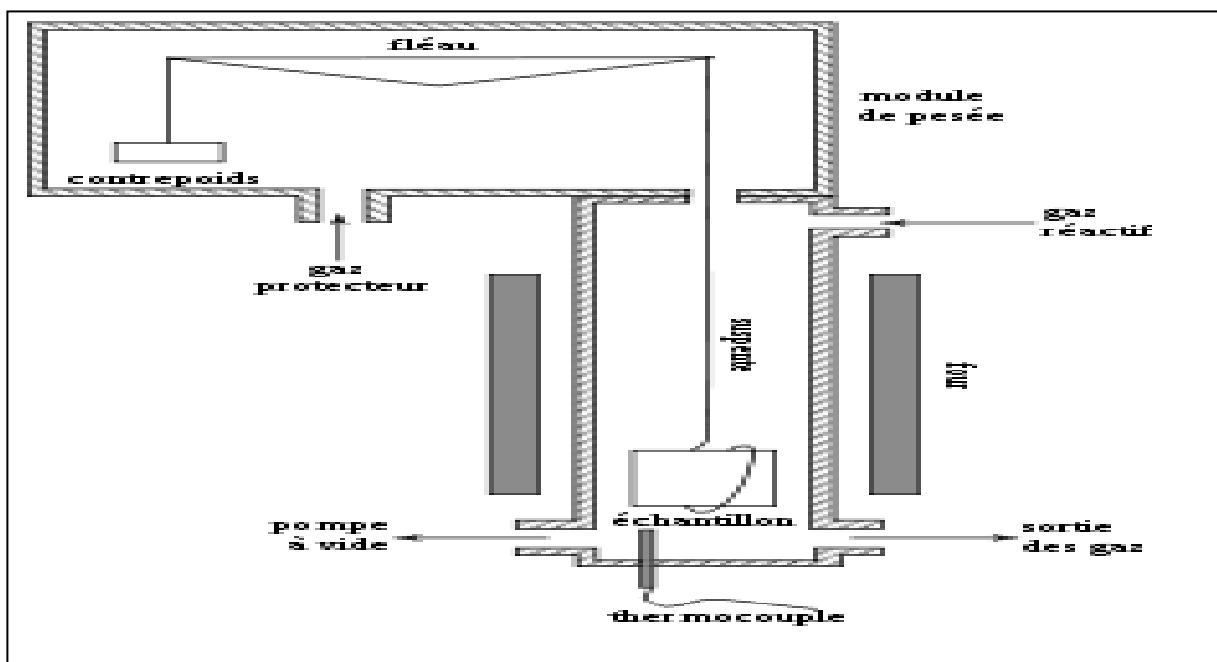


Figure 5 : Schéma représente la constitution de l'appareil (ATG).

II.5.2.1.2. Les applications

- ❖ Détermination de la stabilité thermique d'un matériel, ou la dégradation thermique.
- ❖ Caractériser la perte de poids d'un matériau vis-à-vis du temps à une température donnée.
- ❖ Examiner les propriétés retardant la combustion d'un matériau.

Chapitre III

La complexation des cations métalliques

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique on raison des avantages que présente le procédé de synthèse chimique par rapport au électrochimique à savoir :

- ❖ la facilité de synthèse.
- ❖ procédé moins coûteux et plus simple.

Dans ce chapitre on va étudier la synthèse chimique de polypyrrole par voie chimique, la complexation des cations métalliques (Cu^{+2} et Ni^{+2}) et sa caractérisation par spectroscopie IR, UV et l'ATG.

III.1. Synthèse chimique de polypyrrole

La polymérisation chimique de pyrrole s'effectue dans l'acétonitrile comme solvant en présence d'un agent stabilisant le poly vinyle alcoolde (le P.V.A) ou, la mixture comme catalyseur.

III.1.1. Mode opératoire :

Dans un ballon de 200 ml, on prépare le mélange suivant :

- ❖ 0,1 g de pyrrole (0,1N)
- ❖ 0,01 g de poly vinyle alcoolde (PVA)
- ❖ 10 ml de CH₃CN

Dans une ampoule à décanter on prépare la mixture:

- ❖ 1 g de K₂S₂O₈ avec 4ml de H₂SO₄.

Des particules dispersées de polypyrrole (PPy), ont été préparées par polymérisation chimique de pyrrole, en utilisant une mixture ajoutée goutte à goutte au mélange à température ambiante et à pression atmosphérique.

Dès que la première goutte de mixture atteint le mélange, ce dernier change de couleur du transparent au vert et enfin au noir, ceci indique le début de formation de polymère.

Après 24h d'agitation (pour permettre à toutes les molécules du monomère de réagir), on obtient une solution noire colloïdale. Après plusieurs lavages avec de l'eau distillée, une opération de centrifugation à 4000 tr /min pendant une durée de 20 min est effectuée afin de séparer le solide (polymère) et l'eau distillée.

A la fin de cette opération et après séchage à une température élevée de 100 °C (dont le but d'éliminer de la réaction de synthèse toute trace d'eau de lavage) on obtient une poudre noire de polymère dont le rendement est équivalent à 80% . .

III.2. Complexation chimique des cations métalliques (Cu²⁺ et Ni²⁺) par de polypyrrole

La complexation des cations métalliques (Cu²⁺ et Ni²⁺) par le polypyrrole est effectuée par un dopage chimique qui consiste à incorporer le dopant dans la poudre de

polymères, des espèces chargés, peuvent se déplacer le long des chaînes carbonées et améliorent la conductivité des matériaux.

Pour effectuer cette opération, on a versé une quantité de 0,5 mg de poudre de polymère dans des tubes contenant 10 ml de solution ($\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4$) à une concentration en ion égale 10^{-1} M.

Après, un temps prolongé de 24 h, une opération de filtration est effectuée afin de séparer le complexe métallique, qui sera caractérisé par différentes techniques d'analyses (IR, UV- visible et ATG-DTG) dans le but est de rassembler le maximum d'informations sur la mise en évidence de la complexation des cations métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} par le polypyrrole.

III.2.1. Caractérisation et étude comparative entre le polypyrrole et les complexes métalliques PPy -Cu et PPy -Ni

III.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (F-T-I R)

Nous avons initialement commencé par cette méthode de caractérisation car elle nous a permis l'indication de coordination de cation métallique par l'atome d'azote du polypyrrole par une liaison dative et par conséquent la formation des complexes métalliques.

Les spectres d'absorption IR de polypyrrole et des complexes sont donnés par la figure 1, ces derniers nous ont permis de rassembler les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations de ligand et de chaque complexe dans le tableau 1.

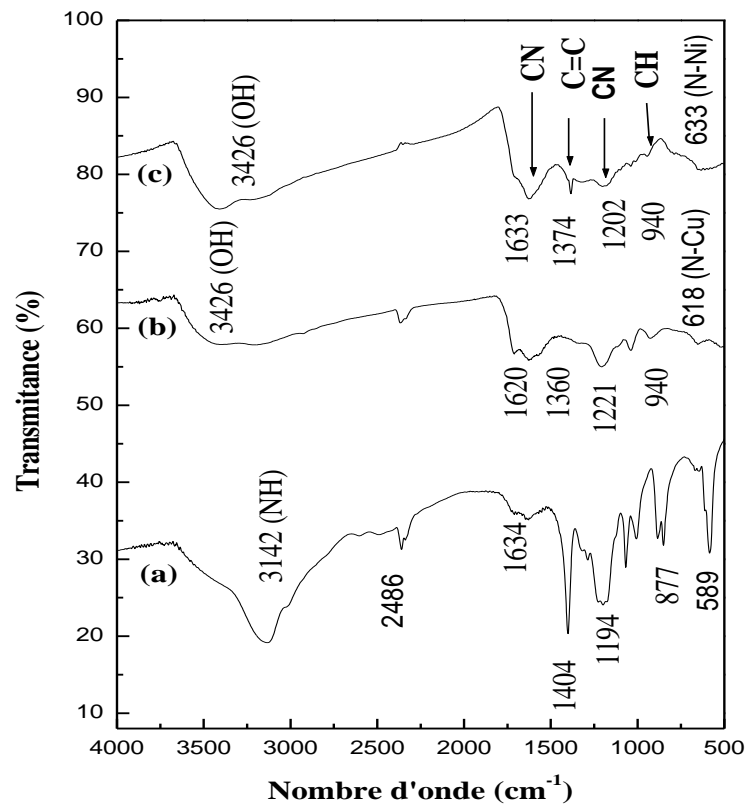


Figure 1 : Spectres IR de polypyrrole (a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) en pastille de KBr

Tableau 1 : Principales bandes d'absorption IR de deux complexes métalliques et de polypyrrole

bandes d'absorption IR (cm ⁻¹)	PPy	PPy-Cu	PPy-Ni
ν_{OH}	-	3426	3426
ν_{NH}	3142	-	-
ν_{CN}	1634	1615	1633
$\nu_{\text{C=C}}$	1404	1360	1374
ν_{CN}	1194	1221	1282
δ_{CH}	877	940	940
$\nu_{\text{N-M}}$	-	618	633
ν_{NH}	2486	-	-

En comparant, les bandes d'absorption des polymères dopés par le cuivre et le nickel, aux bandes d'absorption FTIR, du polypyrrole chimique, on remarque un déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues entre 778 et 400 cm⁻¹, indiquant que la coordination de ligand s'est effectuée avec le cation central.

Le spectre infrarouge du PPy présente une absorption à 1634 cm⁻¹, attribuée à la vibration de valence du groupement C-N. L'abaissement de la fréquence C-N dans les spectres des PPy-métal nous indique la coordination d'ion métallique par l'atome d'azote du PPy. Cette conclusion est aussi confirmée par le déplacement de la bande due à la vibration de valence de la liaison C-H à 877 cm⁻¹ dans le spectre IR du ligand, vers des fréquences plus hautes.

Le spectre IR du PPy présente aussi une bande peu intense à 2486 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation du groupement N-H associé par des liaisons hydrogène. On remarque la disparition de cette bande dans les spectres des deux complexes, qui est due à la déprotonation du groupement N-H, suivie par la coordination de l'azote aux ions métalliques.

De même, pour les complexes de nickel et cuivre, on constate un déplacement positif (bathochrome) de la bande C-N par rapport à celle du ligand libre (PPy) située à 1194 cm^{-1} , ceci suggère la coordination par azote. Cette conclusion est appuyée par l'apparition, dans les zones 778 et 400 cm^{-1} , des bandes de vibration, mettant en évidence la formation des liaisons métal-N.

Dans les spectres des complexes, on observe aussi l'apparition de nouvelle bande à 3426 cm^{-1} , due à la vibration de valence de la liaison O-H de l'eau de coordination.

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PPy- métal résultant de la participation des atomes d'azote aux liaisons datives avec le cuivre (II) et nickel (II).

III.2.1.2. Caractérisations par spectroscopie UV- visible

Le spectre UV-vis du PPy enregistré dans le domaine (200-800) nm en milieu (DMSO) présente une bande intense d'absorption vers 261 nm qui est attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et montre une importance transmission dans le domaine du visible.

De même, Le spectre UV-vis des complexes enregistré dans le domaine 200-800 nm dans le DMSO présente une bande d'absorption à 261nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Nous remarquons ainsi la présence d'un épaulement aux alentours de $\lambda = 395$ et 384 nm respectivement pour le PPy Cu et le PPy Ni attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et une autre bande à 539 et 544 nm attribué à la transition d-d de l'espèce de Cu (II) ou Ni (II) respectivement, qui caractérise le complexe comme la montre la figure 2 suivante :

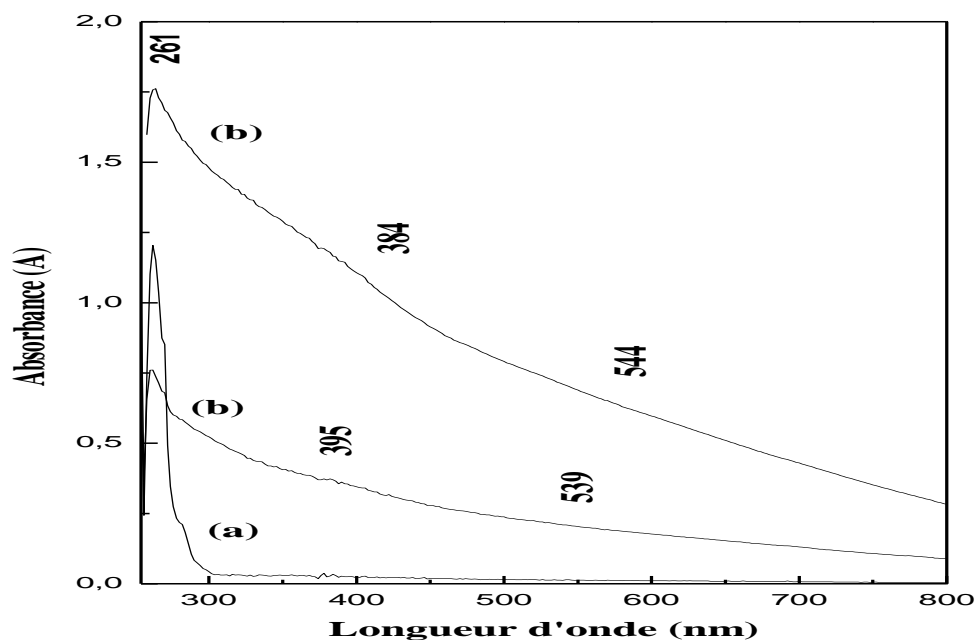


Figure 2 : Spectres UV-Visible polypyrrole(a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) dans le DMSO

Les spectres UV-visible obtenus pour le polypyrrole dopé par le Cu (II) et le Ni(II) montrent une nette diminution de la transmission dans le domaine du visible en comparaison avec le polypyrrole non dopé. Le PPy dopé absorbe plus la lumière dans le visible que PPy, alors que l'allure du spectre dans la région de l'ultraviolet est semblable.

La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible nous permet de mettre en évidence l'effet du dopage sur les propriétés optiques des matériaux.

III.2.1.3.. Analyse thermogravimétrique (ATG et DTG)

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans le but d'évaluer l'effet de l'extraction des éléments métalliques sur la stabilité thermique de polymère. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes ATG et DTG donnant, respectivement, les variations de la perte de masse et du dérivé de la masse par rapport au temps, en fonction de la température.

La figure 3 représente la superposition des courbes ATG et DTG et montre l'allure générale des courbes de décomposition de polypyrrole, de polypyrrole cuivre et de

polypyrrole nickel dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 800°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 50 mg.

Pour le polypyrrole nickel, les pertes de masse se font en trois étapes. La première étape de masse se produit dans l'intervalle de température allant de 76 à 107 °C. Cette perte de masse de 8 % est due au départ des molécules d'eau. La seconde perte de masse de 20 % se produit entre 212 et 393°C correspondant à la décomposition par oxydation du complexe. La dernière perte de masse de 8 % se produit dans l'intervalle 538 et 602 °C correspondant à la décomposition du deuxième complexe formé lors de la deuxième zone de l'oxydation de Ni.

Pour le polypyrrole dopé par le cuivre, nous avons enregistré une perte de masse de 9 % dans l'intervalle de température [76 - 150 °C] correspondant à l'évaporation d'eau. Une deuxième perte de masse de 31% est enregistrée dans l'intervalle de températures qui s'étant de 204 à 473 °C. La dernière perte de masse de 8 % se produit dans l'intervalle 590 et 683 °C correspondant à la décomposition du deuxième complexe formé lors de la deuxième zone de l'oxydation de Cu.

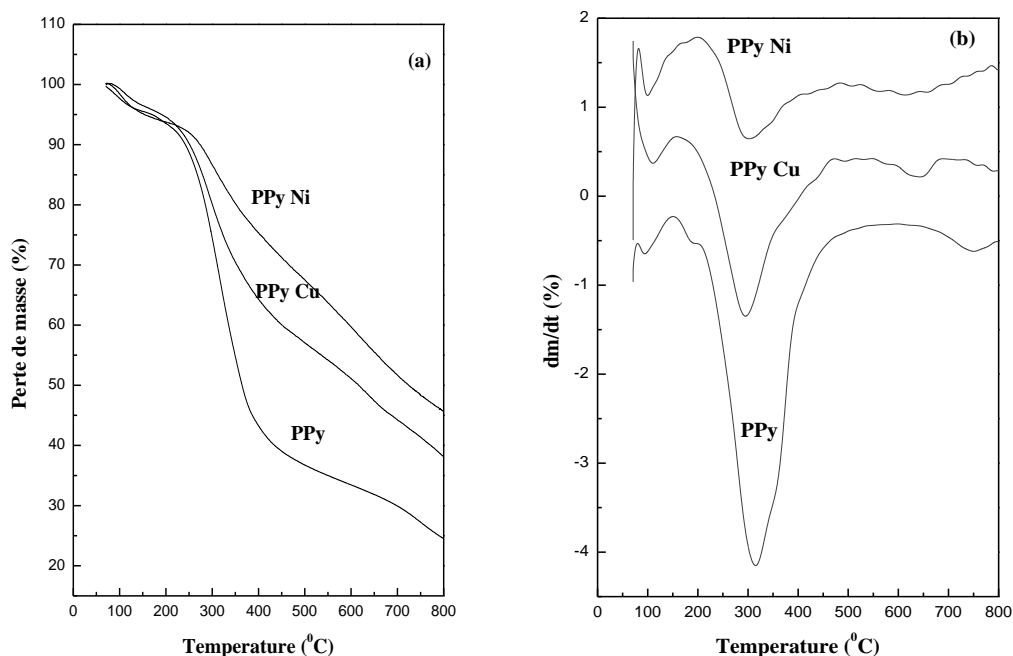


Figure 3 : Superposition des thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de PPy, PPy Cu et PPy Ni

Chapitre IV

Etude de l'activité antibactérienne

Afin d'évaluer les propriétés antimicrobiennes des PPy- Cu, PPy- Ni et PPy, des tests qualitatifs et quantitatifs ont été réalisés selon la méthode de diffusion par disque. Ces tests nécessitent entre 2 et 3 jours de manipulation. Ils ont été réalisés à partir de des souches bactériennes les bactéries à Gram- (Pseudomonas et Escherichia coli) et les bactéries à Gram+ (Staphylococcus).

IV.1. Activité antibactérienne

IV.1.1. Evaluation de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion par disque

Cette méthode permet d'évaluer l'activité antibactérienne PPy-Cu, PPy-Ni et PPy. Bien qu'elle soit reconnue comme fiable et reproductible, elle est surtout utilisée en étape préliminaire à des études plus approfondies, car elle permet d'accéder à des résultats essentiellement qualitatifs. La technique utilisée est une modification de la méthode de Hayes et Markovic. Elle consiste à déposer un disque stérile, imbibé soit de PPy Cu ou, PPy Ni et ou PPy, un tapis bactérien au tout début de sa croissance et de mesurer la zone où les bactéries n'ont pas pu se développer. Le diamètre d'inhibition, qui traduit l'activité antibactérienne de polypyrrole et les complexes métalliques est ainsi déterminé (figure 1).

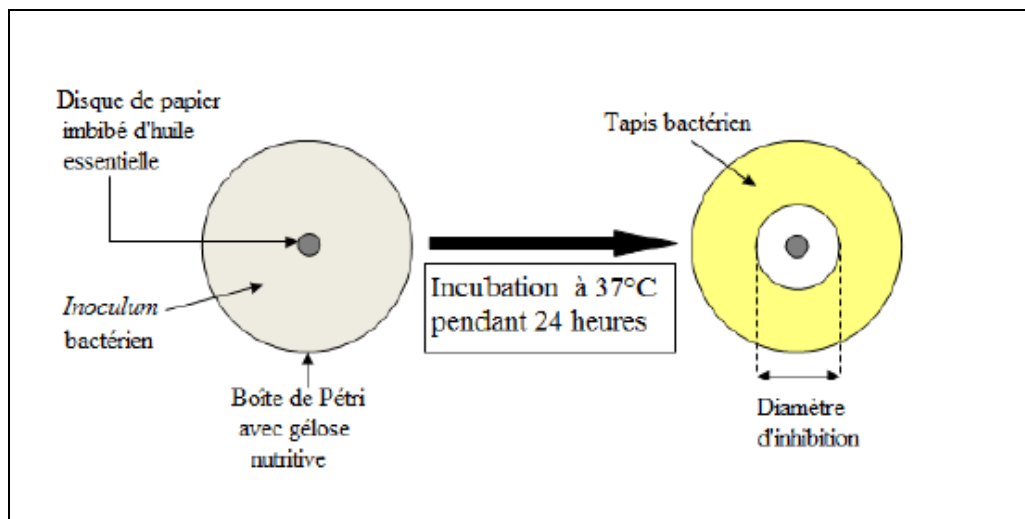


Figure 1: Principe de la méthode de diffusion par disque

IV.2. Protocole d'évaluation de l'activité antibactérienne (test de sensibilité)

L'évaluation de l'activité antibactérienne a été réalisée par la méthode de diffusion de disque ou les disques sont imbibés par des solutions de PPy, PPy-Cu, PPy-Ni.

IV.2.1. Préparation de l'inoculum

Dans la zone septique du bec Bunsen, à partir d'une culture pure de 18h sur une gélose nutritive, on racle à l'aide d'une pipete de Pasteur trois colonies bien isolées et identiques de chacune des souches bactériennes à tester (E.colli, Pseudo, Staph).

On décharge la pipete de Pasteur dans le BHIB et on mélange bien.

La solution doit être laissée dans l'étuve pendant 24h pour la réalisation de développement des bactéries.

IV.2.2.ensemencement et dépôt des disques

❖ Tremper un écouvillon dans la suspension bactérienne

On essore en pressant fermement (en le tournant) sur la paroi interne du tube et on frotte l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée dans la boîte de pétri, de haut en bas en stries serrées.

❖ Répéter l'opération deux fois en tournant la boîte de 60°C à chaque fois.

On finit l'ensemencement en passant l'écouvillon une dernière fois sur toute la surface gélosée et on recharge l'écouvillon à chaque fois qu'on ensemence plusieurs boîtes de Pétri avec la même souche.

On dépose les disques imprégnés de l'échantillon délicatement sur la surface de gélose inoculée à l'aide d'une pince métallique stérile.

De même les antibiogrammes avec des échantillons appropriés sous forme de disques prêts à l'emploi ont été utilisés pour comparer les résultats (témoin positif) et des disques de Wattman imprégnés de DMSO seulement servent de témoin négatif.

On laisse les boîtes de pétri dans le réfrigérateur pendant 30 min pour effectuer la diffusion des bactéries.

On incube les boîtes de Pétri dans l'étuve pendant 18 à 24 heures à 37°C.

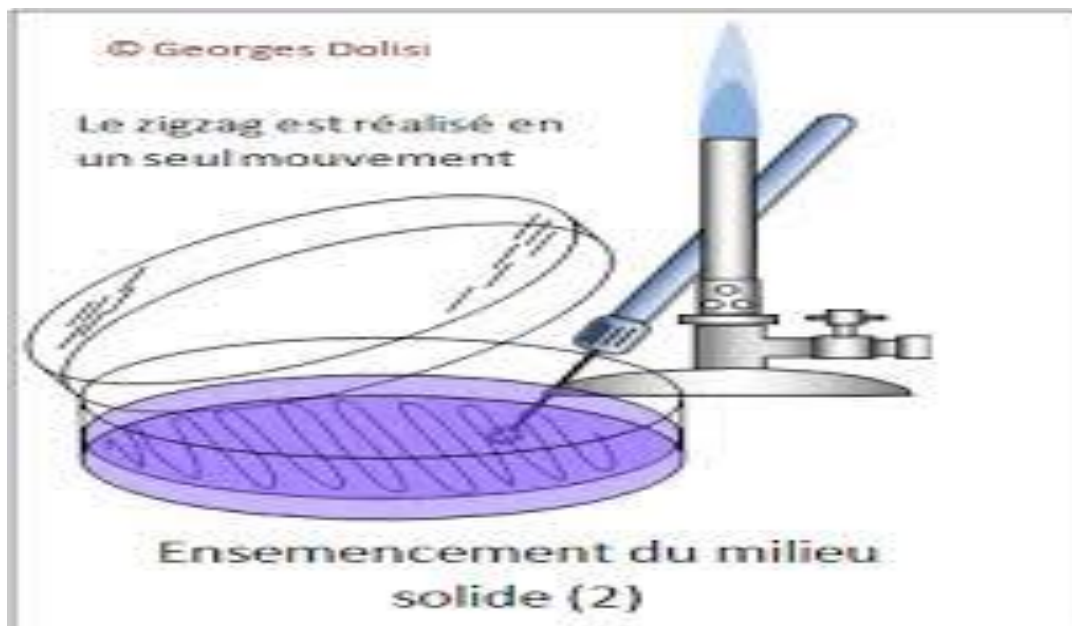


Figure 2 : Schémas représenté l'ensemencement des bactéries.

IV 2.3. Lecture des antibiogrammes

La lecture des antibiogrammes a été faite à l'aide d'un pied à coulisse, elle est réalisée au verso des boîtes de Pétri. L'effet est considéré actif s'il y a un diamètre d'inhibition autour du disque.

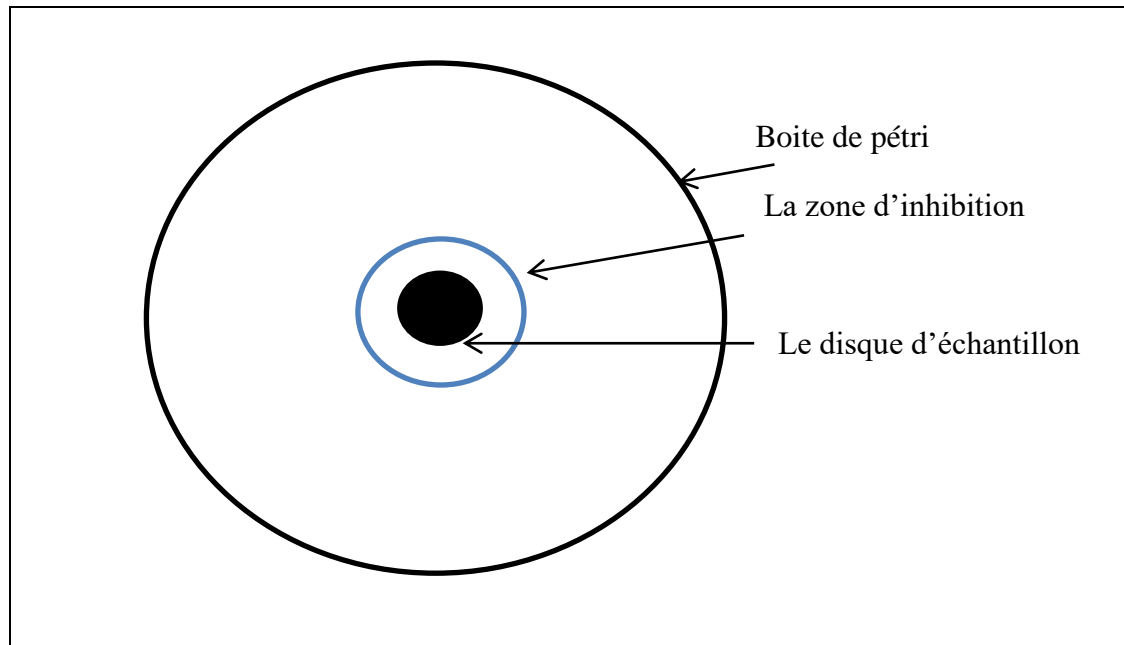


Figure 3 : Schémas représenté la zone d'inhibition.

IV.3. Caractérisation de la sensibilité aux PPy-Cu, PPy-Ni et PPy

Les souches de bactéries Gram + (*Staphylococcus*) et Gram- (*Escherichia coli* et *Pseudomonas*) ont été testées en présence de PPy-Cu, PPy-Ni, PPy et DMSO.

Comme les images le montrent sur les figures (4, 6), les bactéries se sont parfaitement développées sur la gélose nutritive. Il est possible de constater que le DMSO et le PPy-Ni n'ont aucun caractère antibactérien. Pour ce qui est des deux matériaux PPy-Cu et PPy (Figure 5,7), il n'y a eu aucun développement de bactérie *Pseudomonas* Gram- sur la zone en contact avec ces deux complexes. Ces premiers résultats qualitatifs démontrent bien l'effet antimicrobien que confèrent le polypyrrole et le polypyrrole cuivre envers les bactéries notamment *Pseudomonas* Gram-

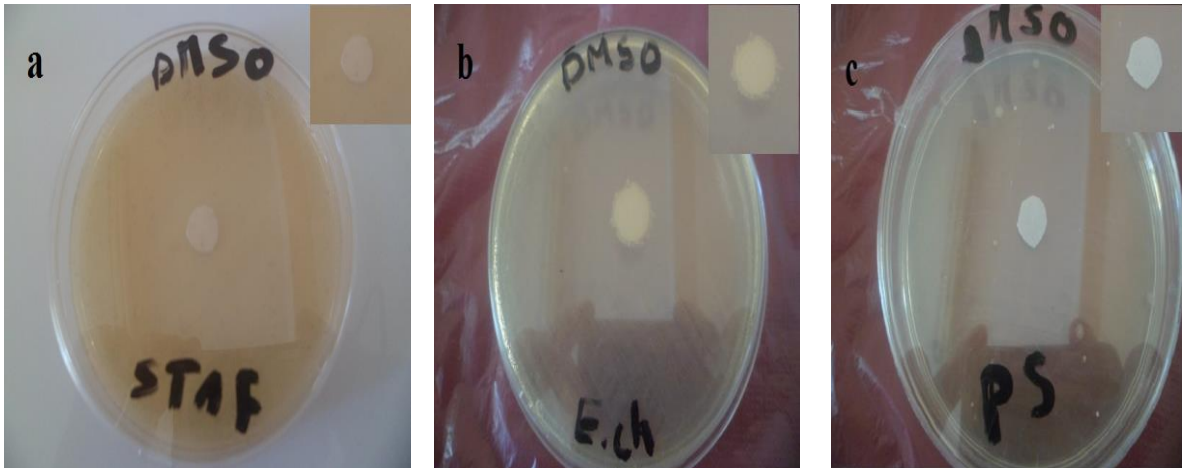


Figure 4 : Tests antibactérien en présence de DMSO
Envers a) *Staphylococcus* b) *Escherichia de coli* c) *Pseudomonas*

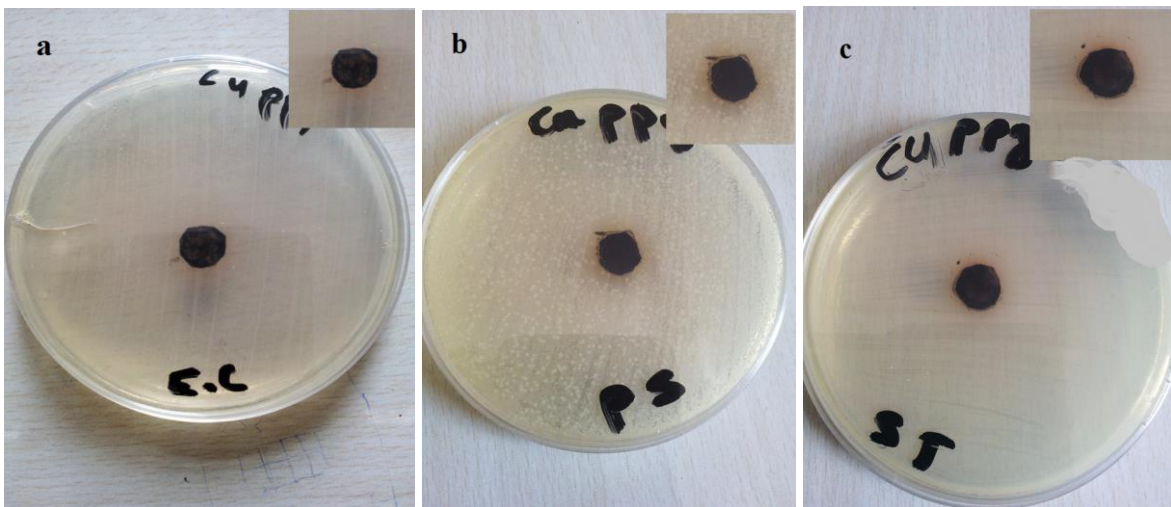


Figure 5 : Tests antibactérien en présence de PPy-Cu de 5%
Envers a) *Escherichia de coli* b) *Pseudomonas* c) *Staphylococcus*

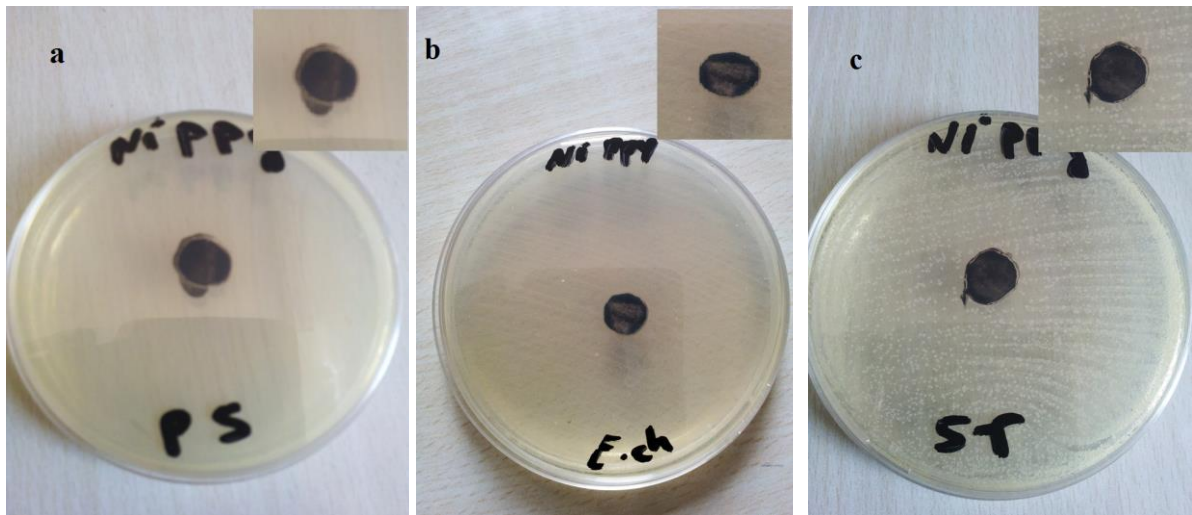


Figure 6 : Tests antibactérien en présence de PPy- Ni 5%
Envers a) *Pseudomonas* b) *Escherichia de coli* c) *Staphylococcus*



Figure 7 : Tests antibactérien en présence de PPy de 5%
Envers a) *Escherichia de coli* b) *Staphylococcus* c) *Pseudomonas*

Suivant les résultats présentés dans le tableau 1. Le diamètre d'inhibition, qui traduit l'activité antibactérienne est plus important en présence de polypyrrole cuivre (17mm) que le polypyrrole (11 mm).

Tableau 1: Diamètre de zone d'inhibition en mm en présence de quelques échantillons.

Echantillons Souche	PPy-Cu	PPy-Ni	PPy	DMSO
Escherichia coli	-	-	-	-
Pseudomonas	(17mm)	-	(11mm)	-
Staphylococcus	-	-	-	-

Conclusion

Des particules dispersées de polypyrrole ont été préparées par polymérisation chimique dans un solvant organique « l'acétonitrile » à température ambiante et à pression atmosphérique, en utilisant un mélange oxydant à base d'acide sulfurique et de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8 + H_2SO_4$ concentré) en présence d'un agent stabilisant le poly (vinyle alcoolde) P.V.A.

Le rendement de la polymérisation chimique de pyrrole est de 80 %.

L'extraction des cations métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} par le polypyrrole est effectuée par un dopage chimique dont le but d'améliorer les propriétés électriques, optiques et catalytiques du polypyrrole. Ces matériaux sont, en premier lieu caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (UV-visible, IR et la thermogravimétrie ATG)

- ❖ La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PPy -métal par déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues vers 778 et 400 cm^{-1} pour PPy Cu et PPy Ni respectivement indiquant que la coordination de polypyrrole s'est effectuée avec le cation métallique.
- ❖ Caractérisation spectroscopique UV-visible montre que le comportement des complexes a été différent de celui de polypyrrole, concernant la bande à 261 cm^{-1} il y'a eu changement d'intensité et concernant l'épaule, il y'a eu un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome) pour le polymère dopés avec Cu^{2+} et Ni^{2+} . Le PPy dopé absorbe plus la lumière dans le visible que PPy, alors que l'allure du spectre dans la région de l'ultraviolet est semblable.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique des complexes montre une amélioration de la stabilité thermique du polypyrrole après complexation.

Conclusion

Concernant la partie de l'activité antibactérienne, les résultats obtenus montre que :

- ❖ les bactéries se sont parfaitement développées sur la gélose nutritive et que le DMSO et le PPy-Ni n'ont aucun caractère antibactérien.
- ❖ Pour ce qui est des deux matériaux PPy-Cu et PPy , il n'y a eu aucun développement de bactérie *Pseudomonas* Gram-. sur la zone en contact avec ces deux complexes. Ces premiers résultats qualitatifs démontrent bien l'effet antimicrobien que confèrent le polypyrrole et le polypyrrole cuivre envers les bactéries notamment *Pseudomonas* Gram-.

D'une manière générale, les particules de polypyrrole joue deux rôles bénéfiques: (1) extraction des métaux lourds à partir de solutions aqueuses et (2) étude de l'activité antibactérienne .

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure 1 : Structures chimiques de polymères conducteurs	6
Figure 2 : Structure de bandes des polymères conducteurs	7
Figure 3 : Représentation des principaux polymères conducteurs organiques Conjugués	7
Figure 4 : Réaction de polymérisation simplifié du pyrrole par voie chimique	13
Figure 5 : Mécanisme de polymérisation de pyrrole	16
Figure 6 : Représentation des diverses formes polaroniques Bipolaroniques du Polypyrrole	18
Figure 7 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur	21
Figure 8 : Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs	22
Figure 9 : Aspect de cuivre	24
Figure 10 : Aspect de Nickel	25
Figure 11 : Escherichia coli, Grossissement $\times 15\ 000$	29
Figure 12 : Pseudomonas aeruginosa au microscope électronique à balayage	30
Figure 13 : Aspects de Staphylococcus	31
Tableau 1 : Importantes évènements marquant l'histoire des polymères conducteurs	4
Tableau 2 : Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux	9
Tableau 3 : Principaux effets des métaux lourds	26

Chapitre II : Dispositifs et matériels

Figure 1 : Schéma du montage de la synthèse de polypyrrole	34
Figure 2 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	35
Figure 3 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	36
Figure 4 : Schéma de principe	38
Figure 5 : Schéma représente la constitution de l'appareil (ATG)	39

Chapitre III : La complexation des cations métalliques

Figure 1 : Spectres IR de polypyrrole (a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) en pastille de KBr	44
Figure 2 : Spectres UV-Visible polypyrrole(a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) dans le DMSO	47
Figure 3 : caractérisations par ATG	48
Tableau 1 : principales bandes d'absorption IR de deux complexes métalliques et de polypyrrole	45

Chapitre IV : Activité antibactérienne

Figure 1 : Principe de la méthode de diffusion par disque	50
Figure 2 : Schémas représenté l'ensemencement des bactéries.	51
Figure 3 : Schémas représenté la zone d'inhibition	52
Figure 4 : Tests antibactérien en présence de DMSO Envers a) Staphylococcus b) Escherichia de coli c)Pseudomonas	53
Figure 5 : Tests antibactériens en présence de PPy-Cu de 5% Envers a) Escherichia de coli b) Pseudomonas c) Staphylococcus	53
Figure 6 : Tests antibactériens en présence de PPy- Ni de 5% Envers a)Pseudomonas b) Escherichia de coli c) Staphylococcus	54
Figure 7 : Tests antibactériens en présence de PPy de 5% Envers a)Escherichia de coli b) Staphylococcus c) Pseudomonas	54
Tableau 1 : diamètre de zone d'inhibition en mm en présence de quelques échantillons	55

Références bibliographiques

- [1]. EMIRKHANIAN Ri ; Thèse doctorat : << propriétés électrochimiques et mécanique de fibre de polyaniline : Limites d'utilisation comme actionneurs >> ; Ecole Centrale de Lyon ; 2005.
- [2]. BOUANGA VANGA Christel ; Thèse doctorat << Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs >> ; Université de Maine ; 2010.
- [3]. Ngoc Nhan HOANG ; Thèse doctorat : << Réalisation et caractérisation de structure composite Polyaniline – Polyurthane dans le domaine micro-ondes, modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique >> ; Université de Bordeaux, 2005.
- [4]. LIANG Chenghua ; Thèse doctorat : << Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquences (DC à 20 GHz) >> ; Université de Littoral côte d'opale ; 2010.
- [5]. BEN KHALIFA Mohamed ; Thèse doctorat << Etude de transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures >> ; Ecole Central de Lyon ; 2004.
- [6]. SCIFO Lorette ; Thèse doctorat << Structuration et propriétés électroniques de Matériaux Conjugés de Modèle Sondé à L'Echelle Moléculaires par Microscopie en Champ Proche >> ; Université Joseph Fourier ; 2007.
- [7]. U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [8]: R.S. Kohlman, and, A.J.Epstein, Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, inc. ed, ed. Second. 1998, New York.
- [9]. S. ETIENNE et L. DAVID; << Introduction à la physique des polymères >>, paris, (2002).
- [10]: H. H.KAUSCH, N. HEYMANS, C. J. PLUMER et P. DECROLY; << Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques >>, presser Polytechnique et universitaires romandes, Lausanne. (2001).
- [11]. Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci, 13, 1943 (1975).
- [12]: Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Chem, Ed. 12, 11 (1974).

Références bibliographiques

- [13]: J. H. Edwards, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, Anal. Chem, 56, 1000 (1996).
- [14]: Z Adamcova, et Dempirova L., <<Film-Forming Electropolymerization Prog. Org>>. Coat. (1989); 16 - pp. 295-320.
- [15]: C., Oudet, << Polymère : Shtcture et Propriétés>>, Ed. Masson, Pans, 1993, pp.206-208.
- [16]. J. BOST, M. PLASTIQUE, T. I; Chimie. App .Tech. Ed doc. Paris 2nd (1985).
- [17]. J. M. MARGOLIS;<< Conductive polymers and plastics, Chapman et Hall>>, New York, (1989).
- [18].Olmedo, L, Hourquibie, P, Buvat, P, Antec 952, (1997) 1320.
- [19].Kazuyoschi, T, Tokuchige, S, Michio, T, Synth Met, 1989, 30,271.
- [20].C.W.Kwon, thèse de l'université de Bordeaux 1,2002.
- [21].Lei, J, Cai, Z, Martin. C.R, Synth. Met., 1992, 46, 53.
- [22]. Shen, Y, Wan, M, Synth Met, 1998, 96,127.
- [23].Tochima, N, Ihata, O, Synth Met, 1996, 79,165.
- [24].T, Kazuyoschi, S, Tokochige, T, Michio, << Teoretical Study of polymérisation of pyrrol>> Synth Met, 30, 271(1989).
- [25].B, François, <<Les polymères conducteurs : synthèse et dopage par voie chimique >> GFP 9,87-135(1993).
- [26].Michael S Freund et Bhavanal Deore ;<< Self doped conducting polymers>> , University of Manitoba canada 2007.
- [27]. AKKouch Adil : Thèse ;<< incorporation de fibronectine et d'albumine de sérum bovin à un biopolymère composé de polypyrrol et poly (l'acide lactique) pour promouvoir la régénération tissulaire>> ; faculté de médecine Université Laval, Québec.2008.
- [28].M. Planche :<<Etude des mécanismes de vieillissement de polymère conducteurs polypyrrol et améliorations possibles>> thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (1994).

- [29].R.E. Myers << chemical oxydative polymérisation as a synthetic route to electrically conducting polypyrrol>> J.Electron .Mater 15,61(1986).
- [30].T.Mandal.B.Mandal. <<Ethylhydroxyethylcellulose stabilized polypyrrol dispersions>> polymer, 36,1911, (1995).
- [31].S.Rapi. V.Boucchi, G.P.Gardini, <<conducting polypyrrol by chemical synthesis in water>>Synth, Met, 24,217, (1988).
- [32].S.Machida. S. Mayata.A.Tichagumputch ;<<chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole >>, Synth, Met, 31,311, (1989).
- [33].HEINZE.J. << Electronically conducting polymères. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV>> Vol.152.1990.Springer-Verlag, p1-47.
- [34].A.Dall'Ollio, G, Dascola, V, Varacca and V, Bouchi ; Co.mp, Rend 267,433 (1968).
- [35].A.Diaz.J.M.Vasquez Vallejo, and A.Martinez Douran ; IBM, J, RES, develop 42,25 (1981).
- [36].U.Johanson. M. Marandi. T. Tamm, J.Tamm ; Electrochimica acta 50 (2005) 1523,1528.
- [37].C.Delouis, M.M.Moussiani, B.Triboulet, M, A.Vorotynev, J.Electrochem. Soc 142, (1995) 1902.
- [38].HEINZE, J, << Electronically conducting polymères>>, Topic current chemistry, Electrochemistry IV Vol 152,1990, Springer-Verlag p ; 1-47.
- [39].GENIES, E, M, BIDAN, G. and DIAZ A, F<< spectroelectrochemical study of polypyrrole films, Journale of electroanalytical chemistral, 1983, 149, p 101,113.
- [40].WALTMAN, R, J and BARGON, J<< Electrically conducting polymers : a review of the electropolymerization reaction, of the effect of the chemical structure on polymers films properties, and of application towards technology>>.Canadia journal of chemistry 1986.46 p76-95.

- [41].WOOD, G, A. and IROH, J, O<<Efficiency of electropolymerization of pyrrole onto carbon fibres>>. Synthtic Metals, 1996,80 p95, 102.
- [42].AUDEBERT, P and HAPIOT, P, Fast electrochemical studies of the polymerization mechanisms of pyrroles and thiephenes. Identification of the first steps. Existance of pidimers in solution. Synthetic Metals. 1995, 75, p 95, 102.
- [43].BAKER C, K, and REYNOLDS J, R, <<A cartez microbalance study of the electrosynthesis of polypyrrol. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988, 251, p 307-325.
- [44].AUDBERT, P et al, << Electrochemical oxidation of five-unit hetrocycles : a discussion on the possible dimerization mechanisms>>. Journal of physical Chemistry, 1995,99 p 11923-11929.
- [45].Lee G, J ; Lee S, H ; J, Appel. Poly, Sci, 2002, 84, 2583.
- [46].Kim C, Y ; Lee J, Y ; Kim D, Y, Patent 5,795, 953, 1998.
- [47].Kim I, W ; Lee J, Y ; Lee H, Synthetic Metals 1996, 78, 117.
- [48].Oh, E, J, Jang, K, S. Synth. Met 2001, 119,109.
- [49].Qi, Z., Pickup, P, G. Chem Mater. 1997,9, 2934.
- [50].Peng H, Soller, C, Cannell M, B ; Boumaker G, A ; Cooney R, P, Travas-Sejdic, J, Biosensors and bioelectronics 2006, 21 (9), 1727.
- [51]. JIMMY BOUCHARD. <<Nouveaux dérivés de polyfluorène : synthèse et Propriétés électriques>>. Thèse de doctorat de l'université Laval, 2000, p. 5.
- [52]. H. Kebiche, <<Synthèse et caractérisation électrique et électronique d'un polymère conducteur intrinsèque et son utilisation comme charge dans les composites polymères conducteurs extrinsèques (PCI/PCE)>>, Mémoire de magister université Ferhat Abbas Sétif (2004) ;
- [53]. S. Maiti, <<'Recent trends in conducting polymers problems and promises>>, Ind. J.Chem., 33a, p.524-539 (1994);
- [54]. A. J. Heeger, Synth. Met; 125 (2002) 23.

Références bibliographiques

- [55] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, << Handbook of Conducting Polymers>>, 2nd Ed M. Debber; (1998) 29.
- [56]. Article : Métaux des profondeurs de la croûte terrestre, 2007, Planète terre, les sciences de la terre pour tous voyage au centre de la Terre, noyau et controverse, dossier environnement de l'internaute > www.internaute.com
- [57].Article : Se reporter à l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC) pour les valeurs de tolérance et à l'Annexe 13 de l'Ordonnance du DFI sur les aliments spéciaux pour les apports journaliers admissibles chez les adultes.
- [58]. Un article <<les métaux lourds>> : www.SKbodem.nl; fondation développement et transfert de connaissances sur le sol.
- [60].Article : Source : le livre « fenêtre ouverte sur la science les métaux », divers sites dont le site de l'Onisep pour les métiers.
- [59].Article : Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire ; Source : INERIS – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. -Agent de l'Eau.
- [60]. Naseem R and Tahir S.S., <<Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent>>. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982–3986.
- [61]. Ui, J, Kitamura, S. << Mercury in the Adriatic>>. Mar Pollut Bull ; 2 : 56-8. (1971).
- [62].P.J. Flory, The Journal of Chemical Physics, 10, 15 (1942).
- [63]. J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy et D. Bauer, 'Chimie des solutions', Lavoisier, technique et documentation, 1990.
- [64] : A. Ringbom, 'Les complexes en chimie analytique', DUNOD, 1967.
- [65] : M. Guernet et M. Hamon, 'Abrégé de chimie analytique', tome I, 2ème édition, Masson, 1990.
- [66] : LIU, P. V., & MERCER, C. B. (1963). Growth, Toxicity and Virulence of Pseudomonas Aeruginosa. The Journal of Hygiene, 61, 485-491.
- [67] : Feldman, M., Bryan, R., Rajan, S., Scheffler, L., Brunnert, S., Tang, H., & Prince, A. (1998). Role of flagella in pathogenesis of Pseudomonas aeruginosa pulmonary infection. Infection and Immunity, 66(1), 43-51

Références bibliographiques

[68] : Banerjee, D., & Stable forth, D. (2000). The treatment of respiratory pseudomonas infection in cystic fibrosis: what drug and which way? *Drugs*, 60(5), 1053-1064.

Résumé

Des particules dispersées de polypyrrole ont été préparées par polymérisation chimique dans un solvant organique en utilisant un mélange oxydant ($H_2SO_4 + K_2S_2O_8$) comme initiateur et de polyvinyle alcool ou PVA comme stabilisant.

Le rendement de la polymérisation chimique de pyrrole est de 80 %. Par diverses techniques de caractérisation (IR, UV, ATD et ATG) nous avons pu rassembler le maximum d'informations sur les propriétés physico-chimiques de polypyrrole chimique et les complexes métalliques et indiquer la coordination de polypyrrole par le cuivre ou le nickel.

Les résultats obtenus sont très positifs puisqu'ils démontrent bien un 'effet antimicrobien de nos matériaux PPy, et PPy Cu envers les Pseudomonas grams négatives.

L'essayer l'effet antibactérien de polypyrrole pendant trois bactéries (Escherichia coli, Pseudomonas, Staphylococcus) et présente la sensibilité et la résistance de ces bactéries au polymère.

Mots clés: polypyrrol, la synthèse, ions métalliques, l'effet antibactérien, la sensibilité, la résistance.

Abstract

Polypyrrole dispersed particles were prepared by chemical polymerization in an organic solvent using an oxidizing mixture ($H_2SO_4 + K_2S_2O_8$) as an initiator and polyvinyl alcohol or PVA as stabilizer

The yield of the chemical polymerization of pyrrole is 80%. By various characterization techniques (IR, UV, DTA and TGA) we were able to gather as much information on the physicochemical properties of polypyrrole chemical and metal complexes indicate coordination and polypyrrole by copper or nickel.

The results are very positive as they demonstrate a good antimicrobial effect of our materials PPy and PPy Cu toward negative Pseudomonas grams

Try it on the antibacterial effect of polypyrrole for three bacteria (Escherichia-coli, Pseudomonas, and Staphylococcus) shows the sensitivity and resistance of these bacteria to the polymer.

Key words: Polypyrrol, Synthesis, metallic ions, antibacterial effect, sensitivity, resistance.

ملخص

جزيئات متناثرة من متعدد البيروول تم تحضيره بطريقة كيميائية في وسط عضوي باستعمال خليط من سولفات البوتاسيوم و حمض السولفوريك ($H_2SO_4 + K_2S_2O_8$) كمؤكسد ومتعدد اوكسيد البينيل كمثبت لهذه الجزيئات.

مردود هذا المبلمر المحضر هو 80%. تقنيات مختلفة للمعايرة (IR، UV، ADM، ATG، الفولتامترية الحلقية و قياس الناقلية) أكدت وجود رابطة بين الشوارد Cu(II) و Ni(II) مع متعدد البيروول و كان توصيف الايسوترم تشكيلا حاسما الحد الأقصى.

النتائج المتحصل عليها ايجابية للغاية لأنها تبرهن على وجود تأثير مضاد جيد للميكروبات من موادنا PPy, PPy-Cu نحو Pseudomonas.

محاولة تأثير مضاد للجراثيم من polypyrrole لثلاثة أنواع من البكتيريا (الإشريكية القولونية، الزانفة، المكورات العنقودية) ويعرض حساسية ومقاومة البكتيريا للبوليمر.

كلمات مفتاح: البوليبيرول، التركيب، ايونات المعادن، تأثير مضاد للجراثيم، الحساسية، المقاومة.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I.les polymères conducteurs	4
I.1. Historique sur les polymères conducteurs	4
I.2.definition générale	5
I.3.la structure des polymères conducteurs	6
I.4. généralité sur les polymères conducteurs électroniques	7
I.4.1. les types de polymères conducteurs	8
I.4.1.1. polymères conducteurs électriques	8
I.4.1.2. polymères conducteurs ioniques	8
I.5.Rappels sur la conductivité	8
I.6. synthèse des polymères conducteurs	9
I.6.1. synthèse par voie chimique	10
I.6.2. synthèse par voie électrochimiques	10
I.7.Application de polymères conducteurs	11
I.7.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques	11
I.7.2. Transports électriques	11
I.7.3. Electrochromisme	11
I.8. cas particulière le polypyroole	12
I.8.1.Historique	12
I.8.2. synthèses de polypyrrole	12
I.8.2.1.syntheses chimique	12
I.8.2.1.1.polymérisation	13
I.8.2.1.2.optimisation de la réaction de polymérisation	13
I.8.2.2.synthèses électrochimique	14
I.8.2.4.mécanisme de polymérisation de pyrrole	15
I.8.2.5.solubilité de polypyrroles	16
I.8.2.6.principale application de polypyrrole	17
I.8.3.le dopage	17
I.8.3.1.le principe de dopage	17

Table des matières

I.8.3.2.techniques de dopage	18
I.8.3.4.influence du dopage sur la conductivité	19
I.8.3.5. le dopage de polymères organiques conducteurs	20
I.8.3.5.1.théorié des bandes	20
I.8.3.5.2.conduction et mobilité	21
I.9.Les métaux lourds	22
I.9.1.généralité sur les métaux lourds	22
I.9.2. le cuivre	23
I.9.3.le nickel	24
I.9.4.les impactes sur la santé humaine et l'environnement	25
I.10.la complexation des cations métalliques	26
I.10.1.généralité sur les complexes	26
I.10.2.defférents types de complexes	26
I.10.2.1.complexe simple	26
I.10.2.2.chélates ou complexes internes	27
I.10.2.3.complexe mononucléaires	28
I.11. Etude de l'activité antibactérienne	28
I.11.1. Définition d'Escherichia coli	28
I.11.2. Le risque d'E.colli sur la santé humaine	29
I.11.3. Définition de Pseudomonas	29
I.11.4. Le risque de Pseudomonas sur la santé humaine	30
I.11.5. Définition de Staphylococcus	31
I.11.6. Le risque de Staphylococcus sur la santé humaine	31
Chapitre II : Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation	31
II.1.Réactifs et solvants	33
II.3.Le matériel et Les produits pour l'effet antibactérien	34
II.4. Souches bactériennes	35
II.5.Techniques expérimentales utilisées	35
II.5.1.Techniques spectroscopiques	35
II.5.1.1.La spectroscopie infrarouge IR	35
II.5.1.1.1. Principe	36

Table des matières

II.5.1.1.2. les domaines d'application de la spectroscopie infrarouge	36
II.5.1.1.3.Spectroscopie UV-visible	37
II.5.1.1.4.Principe	37
II.5.1.1.5. Les domaines d'application de la spectroscopie UV-visible	38
II.5.2.Techniques thermiques	38
II.5.2.1.La thermogravimétrie (ATG, ATD)	38
II.5.2.1.1.Le principe	39
II.5.2.1.2. Les applications	40
Chapitre III : La complexation des cations métalliques	41
III.1. Synthèse chimique de polypyrrole	42
III.1.1. Mode opératoire	42
III.2.complexation chimique des cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par de polypyrrole	42
III.2.1.Caractérisation et étude comparative entre le polypyrrole et les complexes métalliques PPy -Cu et PPy -Ni	43
III.2.1.1.Caractérisation par spectroscopie infrarouge (F-T-I R)	43
III.2.1.2.Caractérisations par spectroscopie UV- visible	46
III.2.1.3.. Analyse thermogravimétrique (ATG et DTG)	47
Chapitre IV : Etude de l'activité antibactérienne	48
IV.1.1.Evaluation de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion par disque	49
IV.2 .Protocole d'évaluation de l'activité antibactérienne (test de sensibilité)	50
IV.2.1.Préparation de l'inoculum	50
IV.2.2.Ensemencement et dépôt des disques	51
IV 2.3.Lecture des antibiogrammes	52
IV.3.Caractérisation de la sensibilité aux PPy-Cu, PPy-Ni et PPy	52
Conclusion	56
Table de figures et tableaux	58
Références bibliographiques	60