

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
X•O٧•EX •KIE E:K:IA :I•X - X:OEO:t -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أولحاج
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En CHIMIE

Spécialité : Chimie durable et environnement

Par: M^{elle} **DELLYS HANANE**

M^{elle} **AKKAL THILALI**

Sujet :

***Synthèse, caractérisation et la complexation des
cations métalliques Ag⁺ par la polyaniline chimique.
Etude de l'activité antibactérienne.***

Soutenu publiquement le 24/09/2017.

Devant le jury composé de :

Mr. M. HALOUANE	MAA, Université de Bouira	Président
M^{me}. N. HAMRI	MAA, Université de Bouira	Examinatrice
M^{me}. L. ARBIA	MAA, Université de Bouira	Examinatrice
M^{me}. L. SEID	MCB, Université de Bouira	Encadreur

REMERCIEMENTS

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

Nous remercions tout d'abord le bon Dieu de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage afin d'atteindre nos objectifs et surmonter les moments difficiles durant nos études.

*Quant à l'élaboration de ce mémoire, nous tenons d'abord à remercier notre promotrice **M^{me} L. SEID**, qui nous a apporté son aide et nous a orienté tout au long de ce travail. Nous saisissons cette occasion pour exprimer notre profonde gratitude, tout en lui témoignant notre respect.*

*Nous remercions également **M^{me} L. ARBIA** pour son aide et ses conseils, on ne saurait jamais la remercier assez de tout ce qu'elle a fait pour nous aider.*

Nous présentons aussi nos remerciements aux membres du jury pour avoir évalué notre travail, afin de nous faire des remarques voir des suggestions dans le but évident d'améliorer nos connaissances.

*Nous adressons nos sincères remerciements à **M^r M. Halouane** enseignant à l'Université de Bouira pour avoir accepté de présider le jury.*

*Nous tenons également à remercier **M^{me} L. ARBIA** et **M^{me} N. Hamri** enseignantes à l'Université de Bouira pour avoir honoré par leur présence le jury en qualité de membres.*

*Nous voudrions également remercier Les ingénieurs du laboratoire de Chimie de l'Université de Setif et ceux du laboratoire de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, en particulier **M^r A. Ammouche**, pour leur aide et leur disponibilité.*

Enfin nous remercions nos parents pour leur soutien, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici notre sincère gratitude.

Dédicaces

*A mes très chers parents pour votre amour,
vos sacrifices, votre dévouement
et votre patience inconditionnelle,
Que Dieu vous garde.*

A mon très cher frère.

*A toute ma famille : grands parents, tantes, oncles
et cousines.*

*A tous ceux que j'aime,
Je dédie ce mémoire.*

THILALI

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents à qui je dois beaucoup, jamais je ne saurais m'exprimer quant aux sacrifices et aux dévouements que vous avez consacré à mon éducation et mes études.

Les mots expressifs soient-ils restent faibles pour énoncer ma gratitude hautement profonde, qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté.

A mes sœurs, les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour pour vous

A mes frères et mes belles sœurs

A mes nièces et mes neveux que j'aime tant

A mes amies

A tous ceux qui me sont chers

Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Hanane

Table des matières

Table de figures et tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1. Histoire sur les polymères conducteurs.....	6
I.2. Définition générale.....	7
I.2.1. Polymère.....	7
I.2.2. Monomère.....	7
I.2.3. Macromolécule	8
I.2.4. Polymères conjugués	8
I.3. La structure des polymères conducteurs	9
I.3.1. Structure chimique	9
I.3.2. Structure électronique	10
I.4. Généralités sur les polymères conducteurs électroniques	12
I.4.1. Les types des polymères conducteurs	13
I.4.1.1. Polymères conducteurs électroniques	13
I.4.1.1.1. Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	13
I.4.1.1.2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	13
I.4.1.2. Polymères conducteurs ioniques	13
I.5. Rappel sur la conductivité	13
I.6. Synthèse des polymères conducteurs	14
I.6.1. Synthèse par voie chimique	14
I.6.2. La synthèse électrochimique	14
I.7. Le dopage	14
I.7.1. Principe	14
I.7.2. Dopage chimique	15
I.7.3. Dopage électrochimique	15
I.8. Application des polymères conducteurs	15
I.8.1. Batteries organiques	15
I.8.2. Protection des métaux contre la corrosion	16
I.8.3. Capteurs/Détecteurs chimiques : Transduction en signal électrique ou optique	17
I.9. Cas particulier la Polyaniline	17
I.9.1. Généralités	17

Table des matières

I.9.2.Historique	17
I.9.3. Synthèse de la polyaniline	19
I.9.3.1.Synthèse chimique	19
I.9.3.2.Synthèse électrochimique	19
I.9.3.3.Mécanisme de polymérisation de polyaniline	19
I.9.3.4. Applications de la polyaniline	21
I.9.3.4.1.Systèmes optoélectroniques et électrochromes	22
I.9.3.4.2.Utilisation en tant que membrane	22
I.10.Argent	23
I.10.1.Définition	23
I.10.1.2.Toxicité de l'argent et son impact sur la santé humaine et l'environnement	24
I.10.1.3.Les autres effets d'argent sur la santé humaine	24
I.11.Définition des bactéries	27
I.12.Activité antibactérienne	27
I.12.1. <i>Escherichia coli</i>	27
I.12.1.1.Description générale	27
I.12.1.2.Les causes et les dangers d' <i>Escherichia coli</i>	28
I.12.2. <i>Staphylococcus aureus</i>	28
I.12.2.1.Causes et risques des <i>Staphylococcus aureus</i> sur la santé humaine	29
I.12.3. <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	29
I.12.3.1.Risques des <i>Pseudomonas aeruginosa</i> sur la santé humaine.	30
 Chapitre II: Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation	
II.1.Produits et solvants	33
II.2.Dispositifs expérimentaux	33
II.2.1.Montage de polymérisation	33
II.2.2.Centrifugeuse	34
II.3.Le matériel et les produits pour l'effet antibactérien	35
II.4.Les souches bactériennes	35
II.5.Techniques expérimentales utilisées	35
II.5.1.Techniques spectroscopiques	35
II.5.1.1.La spectroscopie infrarouge IR	36
II.5.1.1.1.Principe	37

Table des matières

II.5.1.1.2.Les domaines d'application de la spectroscopie infrarouge	37
II.5.1.2.Spectroscopie UV-visible	38
II.5.1.2.1.Principe	39
II.5.1.2.2.Les domaines d'application de la spectroscopie UV-visible	40
 Chapitre III: La synthèse de polyaniline et sa complexation par l'argent	
III.1.Synthèse chimique de polyaniline	43
III.1.1.Mode opératoire	43
III.2.Complexation chimique des cations métalliques (Ag ⁺) par la polyaniline	44
III.2.1.Caractérisation spectroscopique de la polyaniline	44
III.2.1.1.Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (FTIR)	44
III.2.1.2.Caractérisation par spectroscopie UV visible	46
 Chapitre IV: Etude de l'activité antibactérienne	
IV.1.Activités antibactériennes	49
IV.1.1.Coloration de Gram	49
IV.1.1.1. Protocole	50
IV.1.1.2. Lecture des résultats	51
IV.1.2.Diffusion par disque	51
IV.1.2.Principe	52
IV.1.3.Préparation des disques	52
IV.1.4.Préparation des précultures	52
IV.2.Préparation de l'inoculum	52
IV.2.1.Préparation des suspensions bactériennes	53
IV.2.2.Ensemencement	53
IV.3.Lecture	53
IV.3.1.Discussion des résultats	57
IV.4.La méthode de dilutions	58
IV.4.1.Concentration minimale inhibitrice (CMI)	58
IV.4.2.Lecture des résultats	58
IV.4.3.Discussion	59

Table des matières

Conclusion	60
Références	62

Table de figures et tableaux

Chapitre I: Etude bibliographique

Figure I.1: Structure électronique des polymères organiques conducteurs.....	7
Figure I.2: Le recouvrement de deux orbitales sp ² crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales 2p _z crée des liaisons π et π^*	8
Figure I.3: Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.....	9
Figure I.4: Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.....	9
Figure I.5: Représentation des orbitales π et σ de la molécule d'éthylène.....	10
Figure I.6: Structure de bandes des polymères semi-conducteurs.....	11
Figure I.7: Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants.....	11
Figure I.8: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	16
Figure I.9: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	16
Figure I.10: Structures chimiques des différentes formes de polyaniline.....	18
Figure I.11: Formation du cation radical de l'aniline.....	20
Figure I.12: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	20
Figure I.13: Couplage de deux cations-radicaux.....	20
Figure I.14: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	20
Figure I.15: Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	20
Figure I.16: Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.....	21
Figure I.17: <i>Escherichia coli</i> vue au microscope électronique (X 15000).....	28
Figure I.18: Aspect de <i>Staphylococcus aureus</i> en microscopie électronique (X 20000).....	29
Figure I.19: <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	30

Tableau I.1: La conductivité de quelques polymères conducteurs.....	12
Tableau I.2: Les différents domaines d'application de PANI.....	22
Tableau I.3: Propriétés physiques de l'argent métal.....	23

Chapitre II: Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

Figure II.1: Schéma du montage de la synthèse de PANI.....	34
Figure II.2: Centrifugeuse de type BECKMAN TJ-6.....	34
Figure II.3: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR de type <i>Perkin-Elmer1000</i>	36
Figure II.4: Spectromètre UV- visible Unicam UV 300.....	39
Tableau II.1: Produits et solvants	33
Tableau II.2: Matériel et produits utilisés pour l'effet antibactérien	35

Chapitre III: La synthèse de polyaniline et sa complexation par l'argent

Figure III.1: (a) Réaction de polymérisation de l'aniline par voie chimique, (b) image de la poudre de polyaniline.....	44
Figure III.2: Spectres infrarouges (a) PANI, (b) PANI-Ag 10^{-1} M, (c) PANI-Ag 10^{-2} M, (d) PANI-Ag 10^{-3} M, (e) PANI-Ag 10^{-4} M.....	45
Figure III.3: Spectre UV-visible (a) PANI, (b) PANI-Ag 10^{-4} M, (c) PANI-Ag 10^{-3} M, (d) PANI-Ag 10^{-2} M, (e) PANI- Ag 10^{-1} M.....	47

Chapitre IV: Etude de l'activité antibactérienne

Figure IV.1: La structure de la paroi bactérienne à Gram+ et Gram-.....	49
--	----

Table de figures et tableaux

Figure IV.2: Résultats obtenus de la coloration de Gram: (a) <i>P.aeruginosa</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>S. aureus</i>	51
Figure IV.3: Principe de la méthode de diffusion par disque.	52
Figure IV.4: Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de DMSO sur (a) <i>S. aureus</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>P.aeruginosa</i>	54
Figure IV.5: Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI non dopée sur (a) <i>S. aureus</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>P.aeruginosa</i>	54
Figure IV.6: Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag 10^{-1} M sur (a) <i>S. aureus</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>P.aeruginosa</i>	55
Figure IV.7: Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag 10^{-2} M sur (a) <i>S. aureus</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>P.aeruginosa</i>	55
Figure IV.8: Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag 10^{-3} M sur (a) <i>S. aureus</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>P.aeruginosa</i>	56
Figure IV.9: Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag 10^{-4} M sur (a) <i>S. aureus</i> , (b) <i>E.coli</i> , (c) <i>P.aeruginosa</i>	56
Figure IV.10: Test de CMI sur les souches bactériennes : (a) <i>S.aureus</i> , (b) <i>E.coli</i>	58
Tableau IV.1: Les différents diamètres de zones d'inhibitions obtenues.....	57
Tableau IV.2: La sensibilité des souches vis-à-vis des échantillons utilisés.....	57

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Ag	Argent
ATCC	American type culture collection
Bouillon MH	Bouillon Muller Hinton
CMI	Concentration minimale inhibitrice
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EB	Émeraüdine base
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
LEB	Leucoémeraüdine base
<i>P.aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PANI	Polyaniline
PANI-Ag	Polyaniline-argent
PPY	Polypyrrole
P.V.A	Poly vinyl alcohol
<i>S.aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, il est impossible d'ignorer l'importance des plastiques dans le développement des nouvelles technologies. Ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatiale en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement moindre à la majorité de leurs concurrents.

Les polymères ont longtemps été considérés non seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, vêtement, emballage), mais une nouvelle classe de polymères, les polymères conducteurs électroniques, révélée par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) a permis d'élargir leurs champs d'application. Ces polymères sont des polymères conjugués, comme le polyacétylène, le polythiophène ou encore la polyaniline, rendus conducteurs par dopage [1].

Leurs propriétés électroniques intéressent beaucoup les scientifiques pour développer de nouveaux concepts physiques et de nouvelles applications technologiques. Ils combinent à la fois les propriétés électriques et optiques des métaux ou des composés inorganiques semi-conducteurs. De plus, en comparaison avec leurs homologues inorganiques, les polymères conducteurs sont très malléables (faciles à mettre en œuvre), très léger (faible densité), pas couteux.... Ils peuvent être par conséquent, d'excellents candidats pour combler certaines attentes des industriels.

Le terme (polymères conducteurs) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Ils se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Ils sont généralement obtenus à partir de monomères appropriés en utilisant une polymérisation chimique ou électrochimique.

Les polymères qui sont caractérisés par des groupements fonctionnels acides N-H et S-H et contenant (O, N, S et P) atomes donneurs ont la possibilité de former des liaisons datives avec les différents ions métalliques. Ces polymères ont trouvé leur application dans le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques et inorganique.

Introduction générale

Parmi ces polymères la polyaniline qui est facilement préparée par la polymérisation de monomère aniline. Cette polymérisation résulte d'une oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline en solution en milieux aqueux ou organiques [2].

La conductivité de ces polymères peut être augmentée comme dans le cas du polyacétylène, après oxydation ou réduction du polymère associée à l'insertion d'un contre-ion. Cette opération est souvent appelée "dopage". La conductivité des polymères devient alors proche de celle des métaux (10^5 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs) [3,4]. La nécessité de lutter contre la colonisation des surfaces surtout dans le domaine de l'industrie agro-alimentaire, biomédical et chirurgical. Ces secteurs stratégiques justifient l'intérêt croissant pour le domaine de recherche dédié à l'amélioration de l'hygiène des surfaces.

Ces dernières années, une stratégie largement répandue pour prévenir la contamination microbienne a consisté à tuer les microorganismes (espèces pathogènes, flore d'altération) entrant directement en contact avec la surface réceptrice ou s'approchant d'elle. Cette stratégie consistait à ajouter des antibiotiques par imprégnation dans une matrice, fixation par interactions ioniques ou par liaisons covalentes, ou adsorption sur la surface.

Les propriétés biocides de l'argent ionique sont connues depuis très longtemps, celles des particules d'argent métallique de façon beaucoup plus récente. Incorporées à l'échelle nanométrique dans les matériaux polymères, elles peuvent donc tout à fait être envisagées comme agent bactéricide. De nombreuses méthodes in-situ et ex-situ ont été développées pour l'incorporation de nanoparticules d'argent dans un polymère. Celles-ci font souvent intervenir des procédés complexes, des solvants organiques, des agents réducteurs, des agents stabilisants...

Dans ce mémoire, nous étudierons la synthèse de polyaniline ainsi la complexation des cations métalliques d'argent par ce polymère et l'activité antibactérienne envers les souches bactériennes (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*).

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique sur l'activité antibactérienne et sur les polymères conducteurs, plus particulièrement la

Introduction générale

polyaniline. Les méthodes de synthèse, les mécanismes de polymérisation, rappel sur la conductivité, le dopage et les principales applications sont présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de matériel, dispositifs utilisés lors de la synthèse chimique de polyaniline et son dopage et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus.

Dans le troisième chapitre, nous parlons de la synthèse de polyaniline et sa complexation avec les ions d'argent ainsi que sa caractérisation par UV-visible et par spectroscopie infrarouge.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'activité antibactérienne de polymère dopé et non dopé où nous avons utilisé la méthode de diffusion par disque.

Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des polymères conjugués. Nous nous intéressons tout d'abord à la structure électronique de ces polymères, ce qui nous amène à évoquer le phénomène de conjugaison à l'origine des propriétés bien particulières des polymères conjugués. Nous expliquerons les techniques de synthèse des polymères conducteurs. Ensuite, nous indiquons les domaines d'application de ces derniers.

La deuxième partie est un aperçu bibliographique sur l'activité antibactérienne.

Partie I

Les polymères conducteurs

1.1.Histoire sur les polymères conducteurs

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. À travers son histoire, l'homme a toujours utilisé les macromolécules, principalement sous leur forme naturelle, tels que le bois, les peaux et les fibres textiles. On les retrouve aussi sous différentes formes qui vont des emballages plastiques (le polyéthylène aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) et le nylon. A côté de ces polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue mais tout aussi prometteuse : Les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons (par exemple le polyacétylène (Figure I.1.b) et en noyaux aromatiques la polyaniline (Figure. I.1.c)). Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux. L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte de polymère de soufre $[-S=N-)_ X]$ qui présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal (10^3 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène (figure. I.1.b) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteurs [5].

En 1979 Diaz et ses collaborateurs ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole d'une grande conductivité (100 S.cm^{-1}).

En 1982 Tourillon et Garnier ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles pentagonaux conduit à la formation de films de poly thiophènes (PTH), de poly furanne (PFU), ou de polypyrrole (PPY) [6]. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées [5].

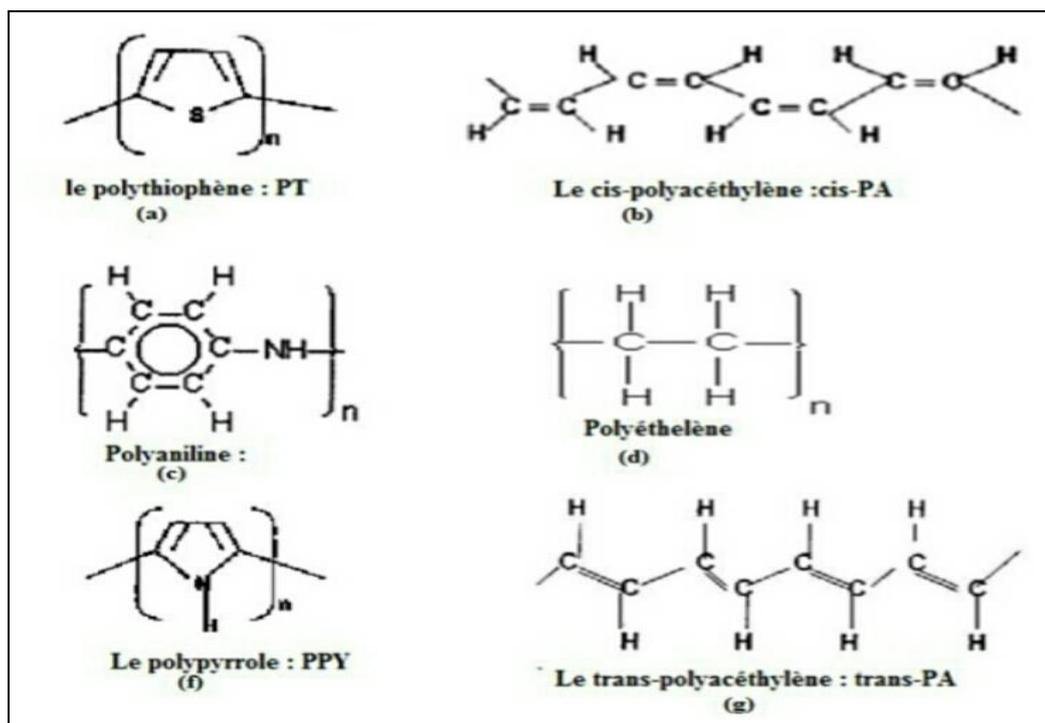


Figure I.1 : Structure électronique des polymères [7].

I.2. Définition générale

I.2.1. Polymère

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie »). Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif : le monomère. Les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons). Les polymères peuvent se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Ils peuvent être naturels (ADN), obtenus par modification chimique d'un polymère naturel ou bien entièrement synthétisés par voie chimique comme c'est le cas pour la polyaniline. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères).

I.2.2. Monomère

Molécule dont l'assemblage covalent répété un grand nombre de fois, forme une macromolécule.

I.2.3. Macromolécule

Molécule de masse molaire élevée constituée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'un seul ou de plusieurs types de monomères (ou motifs de répétition). On l'appelle aussi chaîne macromoléculaire.

I.2.4. Polymères conjugués

On définit un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles (σ, π) (Figure.I.2). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π . Les électrons π sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison σ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

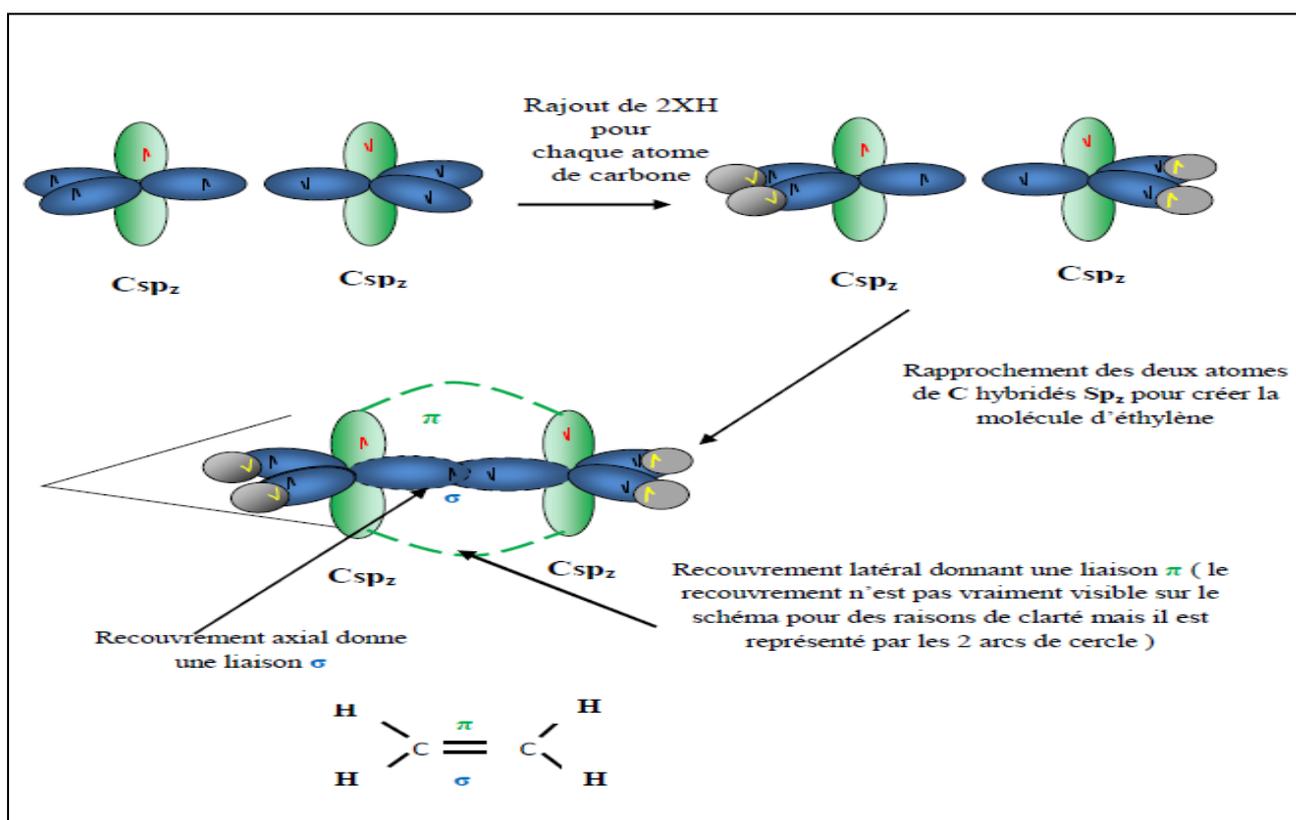


Figure I.2 : Le recouvrement de deux orbitales sp_2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée des liaisons π et π^* [8].

I.3. La structure des polymères conducteurs

I.3.1. Structure chimique

Les polymères conjugués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- ❖ Systèmes polyéniques, comme le polyacétylène ;
- ❖ Systèmes aromatiques, comme le pol (p-phénylène)
- ❖ Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène) ;
- ❖ Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane;
- ❖ Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués :

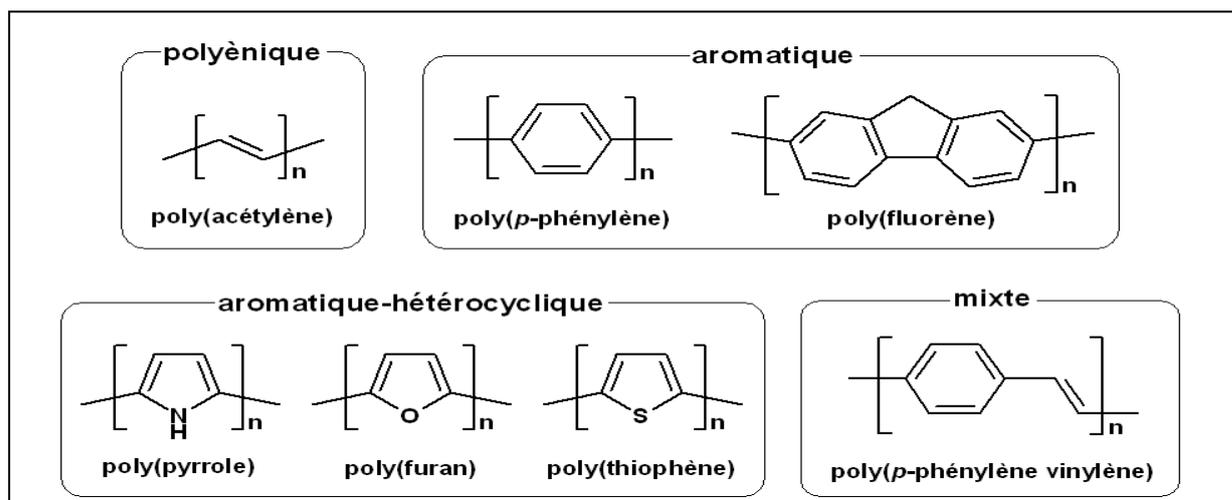


Figure I.3 : Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre

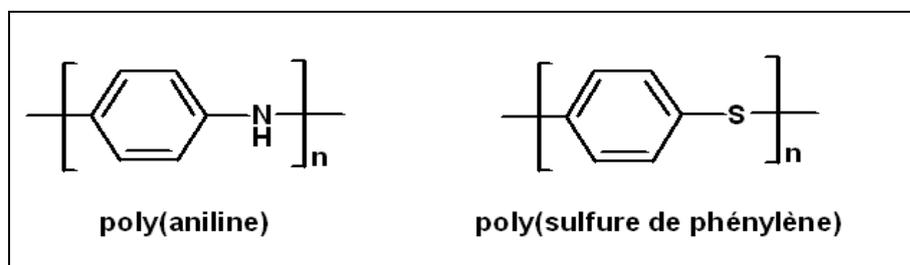


Figure I.4 : Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.

Le caractère conducteur (ou semi-conducteur) d'un polymère est dû à la présence d'un système conjugué c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

Le recouvrement de deux orbitales atomiques Pz de deux carbones voisins, doublement liés, forme une orbitale moléculaire π (liaison π) (Figure.I.5). Les doubles liaisons (liaisons π) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité.

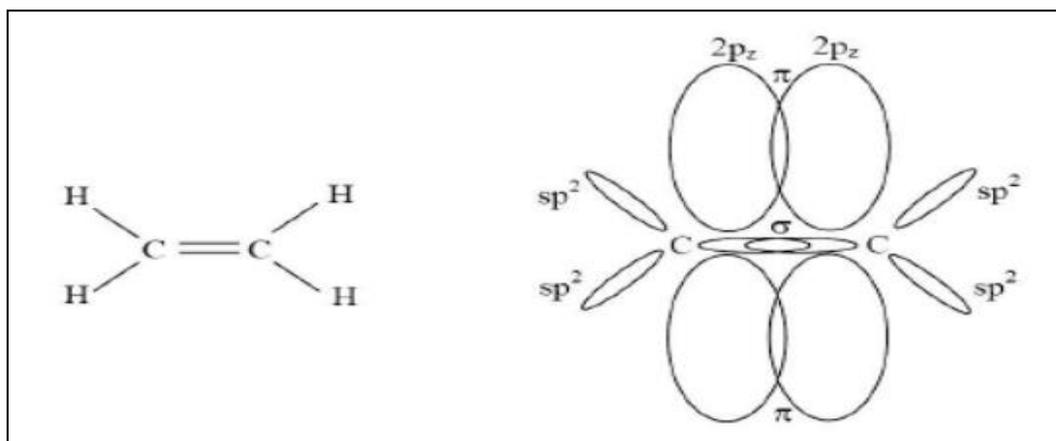


Figure I.5 : Représentation des orbitales π et σ de la molécule d'éthylène

L'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitales Pz, un système d'orbitales délocalisé se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les polymères conducteurs.

1.3.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [9].

Les polymères, dans leur état neutre, c'est-à-dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV). La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique.

Etant donné leur similitude avec les semi-conducteurs, les chercheurs du domaine ont pris l'habitude de représenter la configuration électronique des polymères conducteurs avec des schémas de bandes.

Les électrons π , formant la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) se trouve dans la bande de valence et les orbitales antiliantes π^* , formant la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) composent la bande de conduction (Figure.I.6).

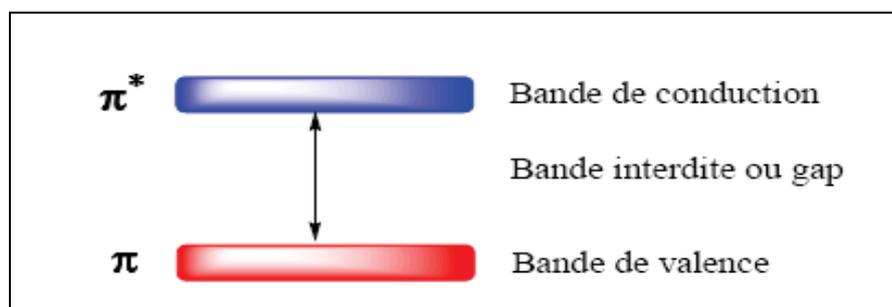


Figure I.6 : Structure de bandes des polymères semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée couramment « gap » (Figure.I.7). Dans un isolant, le gap est si grand ($>5\text{eV}$) que les électrons ne peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, la valeur du gap est plus faible ($1,12\text{eV}$ pour le silicium, $0,66\text{ eV}$ pour le germanium). Si on fournit une énergie supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc...), les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

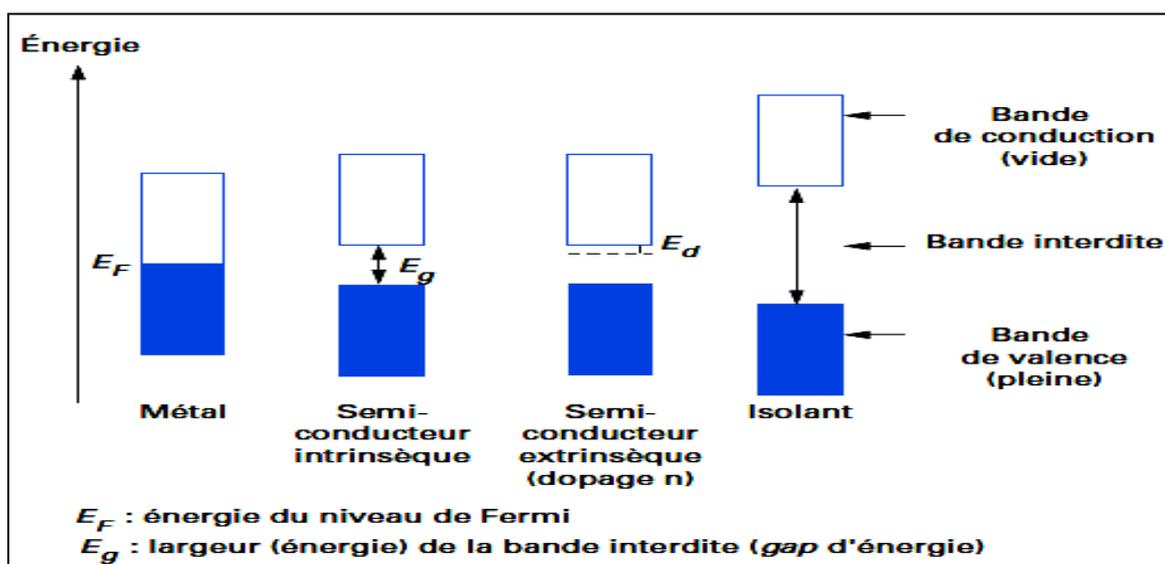


Figure I.7 : Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants [9].

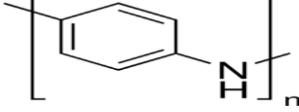
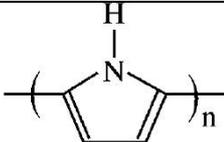
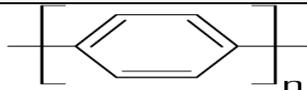
Les polymères conducteurs ont un gap relativement (de l'ordre de 3eV pour le polyfluorène par exemple) ils sont donc naturellement isolants. Mais, comme il a été dit précédemment les orbitales π permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme semi-conducteur.

Quand $0 < E_g < 2$ eV le composé est semi-conducteur et quand $E_g \leq 0$, le composé est conducteur [10].

1.4. Généralités sur les polymères conducteurs électroniques

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est appelée, "dopage". Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux (10^5 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs) [3,4].

Tableau I.1 : la conductivité de quelques polymères conducteurs [11].

Polymères		Conductivité (S/Cm)	
		Etat réduit	Etat dopé
	polyacétylène	10^{-7}	10^5
	polyaniline	10^{-12}	500
	polypyrrole	10^{-10}	100
	Poly (p-phénylène)	10^{-15}	500

1.4.1. Les types des polymères conducteurs

Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques [12].

Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère; soit des ions ou des électrons.

1.4.1.1. Polymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs électroniques 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.

On distingue deux types de polymères conducteurs électroniques :

1.4.1.1.1. Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) : sont constitués d'une matrice polymère isolante mélangée avec des charges conductrices telles que poudres métalliques ou carbone. La conduction du polymère chargé est assurée par la percolation des particules introduites. Des valeurs de conductivité, de l'ordre de 10 S/cm sont atteintes tout en préservant les propriétés mécaniques du polymère [12-14].

1.4.1.1.2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) : sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... (Tels que dans le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline) qui participent à la délocalisation des électrons. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage.

1.4.1.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont généralement des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [13].

1.5. Rappel sur la conductivité

Par définition ; la conductivité électrique (exprimée en $S.m^{-1}$) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre

le passage des courants électriques. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de la résistivité. Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : σ .

1.6.Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques.

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. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [15].

1.6.2. La synthèse électrochimique

Les synthèses électrochimiques des polymères conducteurs offrent plus d'avantages que les synthèses chimiques, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode, sous forme de film et le contrôle de l'épaisseur.

Les polymères conducteurs sont synthétisés directement sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique. Toutefois, la polymérisation anodique reste la plus utilisée.

1.7.Le dopage

1.7.1.Principe

Le dopage est en général, une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques

sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux.

1.7.2. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [16,17]. Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) à celui-ci des électrons, ce qui modifie le nombre total de ses derniers.

Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (géométrie) et même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères.

1.7.3. Dopage électrochimique

Le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable que le dopage chimique.

1.8. Application des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovations important au sein des nouvelles technologies. Le fait que ces composés puissent être synthétisés facilement à partir des composés relativement peu coûteux et en vertu de leurs excellentes propriétés électriques, optiques et mécaniques, ils sont utilisés à grande échelle dans nombreuses applications [18]; ils entrent dans la composition des batteries rechargeables organiques, capteurs, protection contre la corrosion.

1.8.1. Batteries organiques [19,20]

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la (Figure I.8).

Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans

l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions Li^+ . Ce dernier redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/Kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/Kg[12].

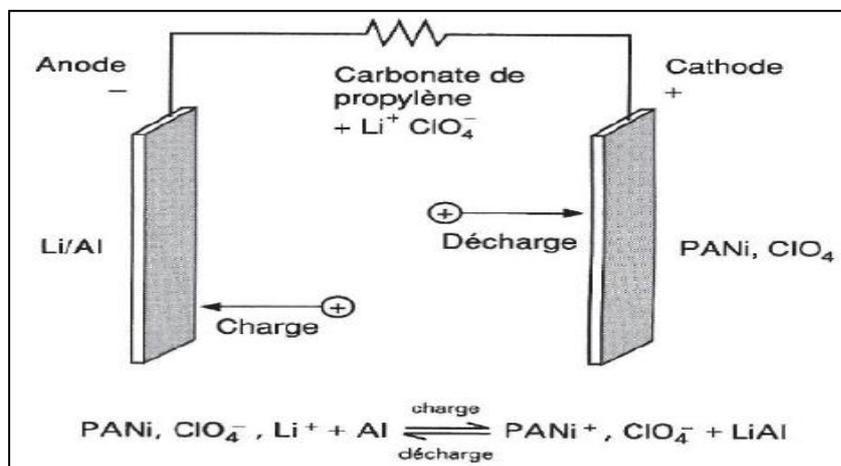


Figure I.8 : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [12].

I.8.2. Protection des métaux contre la corrosion [21, 22]

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier.

Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la (Figure I.9).

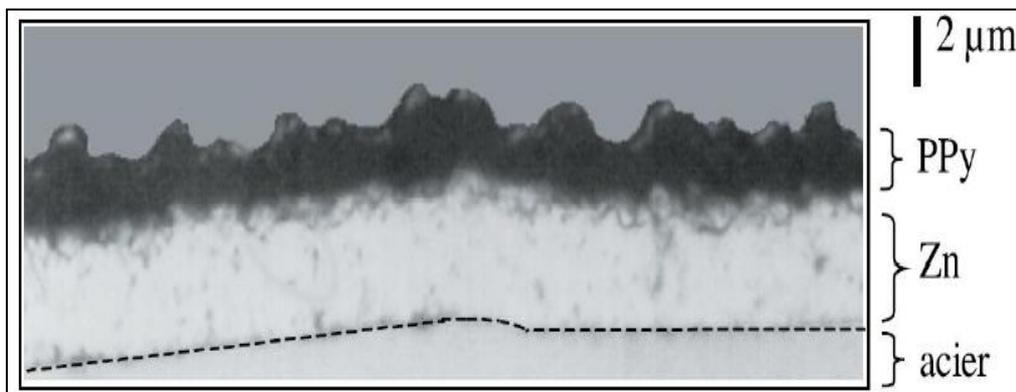


Figure I.9 : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [22].

1.8.3. Capteurs/Détecteurs chimiques : Transduction en signal électrique ou optique

Ces dispositifs sont basés sur le fait que lorsqu'une interaction moléculaire se crée entre le polymère (PANI) et certaines molécules, la conformation de la chaîne de polymère est modifiée ce qui provoque un changement significatif des propriétés optiques ou électriques du matériau [23].

Il a par exemple été observé que la conductivité électronique augmente avec le taux d'humidité [24], la polyaniline peut donc être utilisée dans des indicateurs d'humidité [25].

De même l'adsorption de gaz fait varier la conductivité de la PANI qui peut alors être utilisée comme détecteur de gaz (NO₂, H₂S, SO₂, CO₂, éthanol, amines) [26].

1.9. Cas particulier la Polyaniline

1.9.1. Généralités

Dans ce mémoire, nous intéresserons à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la polyaniline. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

1.9.2. Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANI) de Runge datent des années 1830 [27]. Quelques années plus tard, Fritzsche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ». En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel utilisé pour la teinture du coton, et fait de la PANI le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction. En 1910, les travaux de Green [28], déterminent la terminologie actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation. Mais l'élan sur les études de la PANI a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. Après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la PANI, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 [29], et les travaux de MacDiarmid et ses collaborateurs, la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques.

En effet, elle présente une conductivité électrique intéressante, avec une grande facilité de synthèse [30-32].

Sa préparation est réalisée par différentes méthodes avec succès [33,34]. Ces méthodes diffèrent par leur efficacité et leur facilité.

Les différentes formes de la PANI dépendent de son état d'oxydation. Les 3 formes principales sont :

- ✓ la leucoéméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- ✓ l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide vert qui est stable dans les conditions ambiantes).
- ✓ la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge).

La forme éméraldine base qui est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI vue qu'elle est composée d'autant de groupements benzènes que de groupements quinone d'imines.

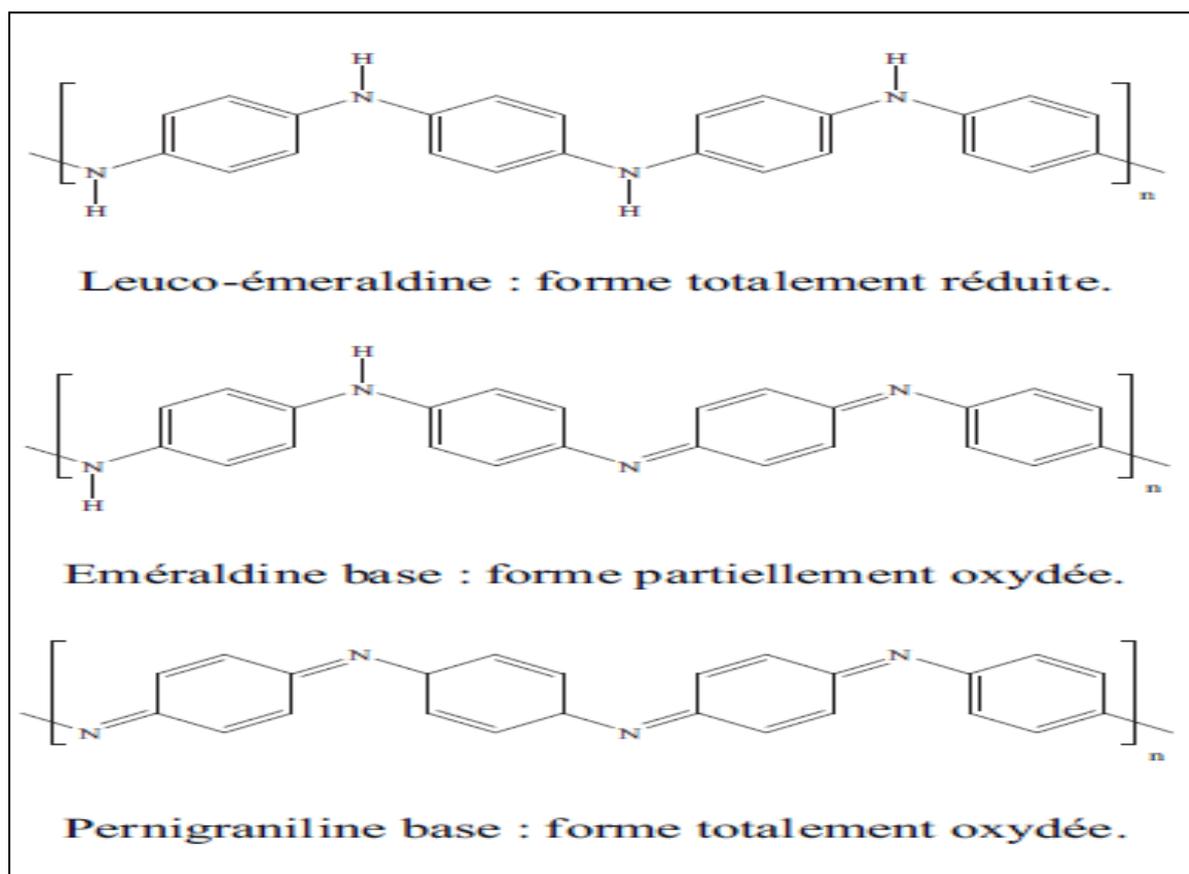


Figure I.10 : Structures chimiques des différentes formes de polyaniline [35].

1.9.3. Synthèse de la polyaniline

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électrooxydation à l'aide d'une électrode. La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité.

1.9.3.1.Synthèse chimique

La polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux, en utilisant des agents oxydants comme: persulfate d'ammonium, iodure de potassium, peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium etc [36], permet d'obtenir la PANI sous la forme d'une poudre verte. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La réaction se déroule principalement dans des milieux acides.

La synthèse typique consiste à dissoudre 0,1 M d'aniline dans une solution 1 M d'acide protonique notamment HCl, H₂SO₄, HClO₄, etc. La solution des oxydants (0,1 M) avec ou sans acide protonique est rajoutée doucement avec agitation durant 20-30 min. Après 10-15 minutes, la solution devient verte. Un précipité (vert/bleu) formé après 6h. L'agitation se poursuit pendant 24h, enfin un précipité vert noir est récupéré puis séché.

1.9.3.2.Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique est effectuée dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline cette dernière est réalisée à courant ou intensité contrôlée, à température ambiante. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [36].

1.9.3.3.Mécanisme de polymérisation de polyaniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [37-40] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

- ❖ La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (Figure. I.11).

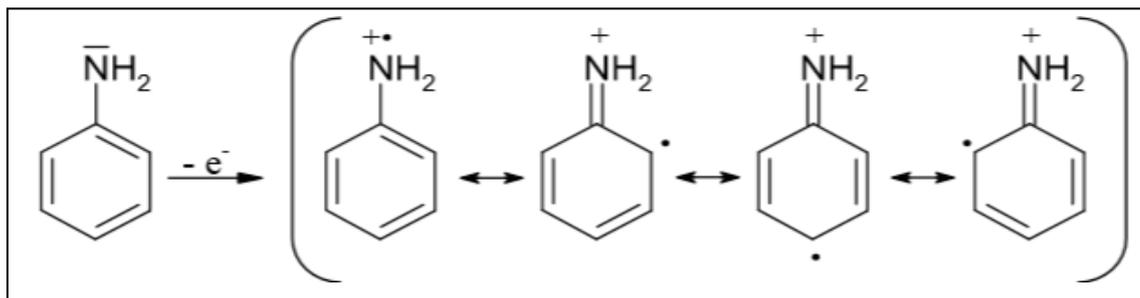


Figure I.11 : Formation du cation radical de l'aniline.

- ❖ Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :
- ❖ Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline

(Figure. I.12.).

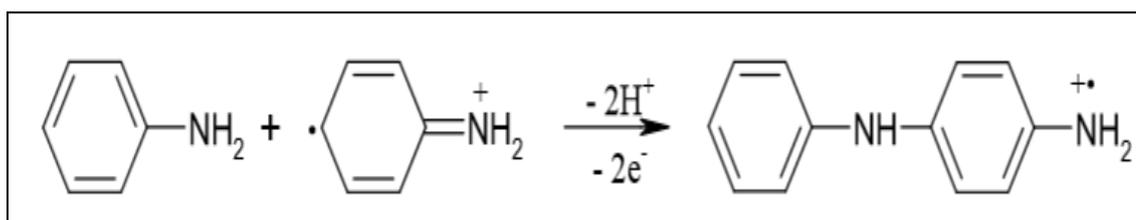


Figure I.12 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- ❖ Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (Figure. I.13).

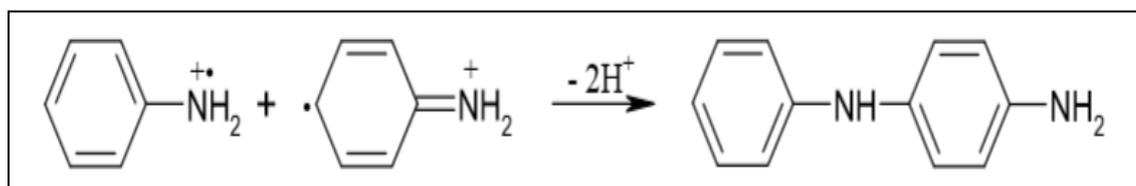


Figure I.13 : Couplage de deux cations-radicaux.

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

- ❖ L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) (Figure. I.1.4), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

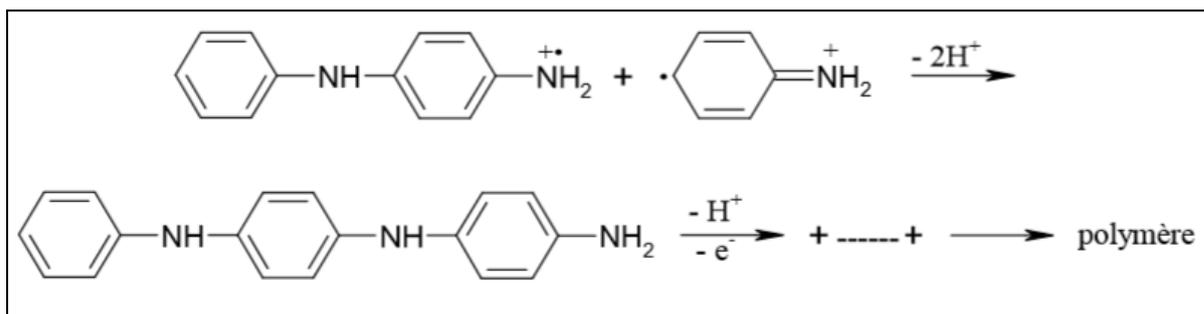


Figure I.14 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

D'après la Figure I.14, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée) (Figure. I.1.5).

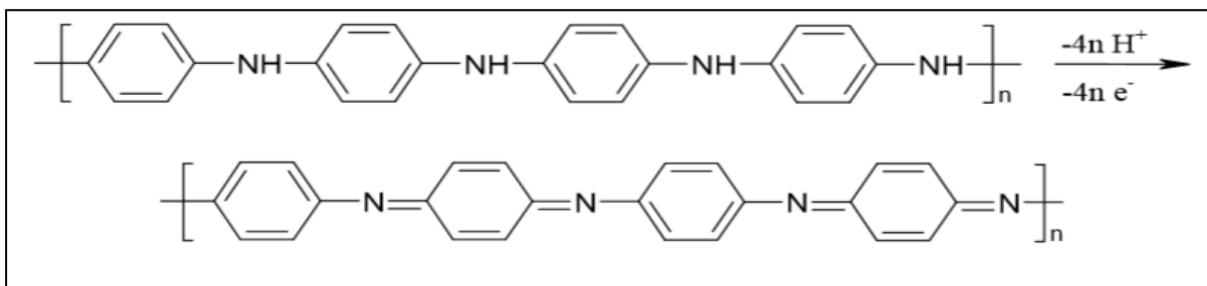


Figure I.15 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

- ❖ Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure. I.1.6).

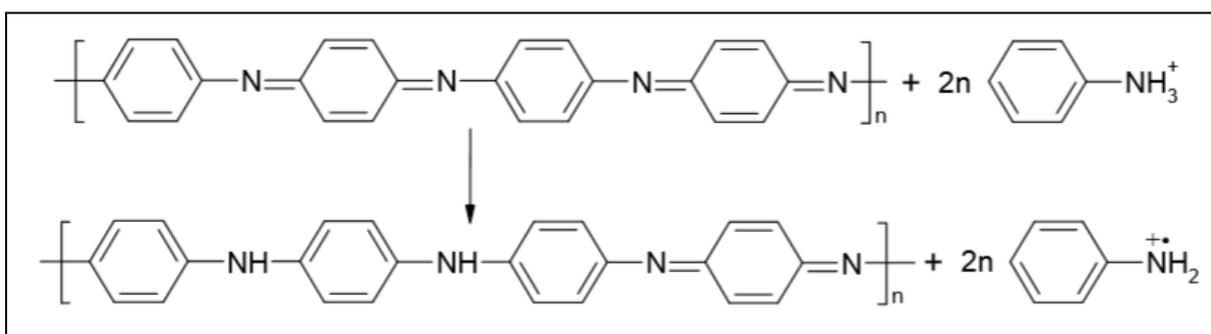


Figure I.16 : Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.

I.9.3.4. Applications de la polyaniline

La polyaniline se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d'un dopage et d'une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin d'une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement.

Son utilisation, seule ou en mélanges [41,42] permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de 10^{-12} à 10^3S.cm^{-1} . Aussi, l'existence de trois degrés d'oxydation et d'un dopage facile à contrôler permet d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications.

1.9.3.4.1. Systèmes optoélectroniques et électrochromes

La variation de l'absorbance de la PANI, rend cette dernière très attrayante pour fabriquer des systèmes d'affichage électro-optiques [43, 44]. La PANI présente toutes les couleurs du fait de ses différents états de protonation et d'oxydation. Les propriétés électrochromiques de ce matériau peuvent être exploitées facilement pour produire différents dispositifs électrochromiques tels que les afficheurs.

1.9.3.4.2. Utilisation en tant que membrane

A cause de sa porosité, la PANI peut être vue comme une membrane et peut servir à séparer les gaz et liquides. Des films préparés chimiquement (sur substrats) sont perméables de façon sélective aux gaz [45]. Plus la molécule de gaz est grosse, plus la perméabilité à travers le film est faible.

Tableau I.2 : Les différents domaines d'application de PANI

Propriétés spécifiques	Applications	Références
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs.	[46–50]
	Textile antistatique.	[51]
	Matériaux de décharge électrostatique.	[52–54]
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ , CO, Cl ₂ , O ₃	[55–60]
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils	[61, 62]
	Capteur chimique, humidité, pétrole	[63-65]
Valeurs de capacité très Elevées	Condensateur	[66, 67]
	Dispositifs de stockage d'énergie	[68, 69]

I.10.Argent

I.10.1.Définition

L'argent (Ag) est un métal de transition, de masse atomique 107,8g/mol. C'est un métal blanc, brillant et malléable, se caractérise par une conductibilité thermique et une conductivité électrique considérable, il est ductile et malléable. Dans la nature, on trouve de l'argent natif, mais pouvant accompagner d'autres métaux dans les minerais tels que l'argentite (Ag₂S), la cérargyrite (AgCl)....

Dans l'écorce terrestre, il existe à des teneurs moyennes d'environ 0,1mg/kg [71,72].

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair".

On retrouve naturellement dans les sols une concentration d'environ 0,05 mg.Ag.kg⁻¹ [73].

Il fait partie du groupe IB du tableau périodique comprenant aussi les métaux cuivre et or. Ces métaux ont la capacité de résister à l'oxydation et restent relativement stables dans leur forme zéro-valente dans l'environnement. Les ions argent peuvent avoir Ag(I), Ag(II) et Ag(III) comme forme d'oxydation mais les deux dernières sont extrêmement rares dans des conditions environnementales.

L'ion Ag(I) est classé comme métal mou acide. Ce type de métal montre une résistance à la réduction ou à la polarisation ainsi qu'une forte électronégativité [74].

Tableau I.3 : Propriétés physiques de l'argent métal

Numéro atomique	47
Masse atomique	107.87
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Rayon métallique (nm)	0.153
Densité g.cm ⁻³	10,5
Température de fusion (K)	1235,43
Températures d'ébullition (K)	2485

1.10.2. Toxicité de l'argent et son impact sur la santé humaine et l'environnement [74]

Les données toxicologiques de l'argent sont basées sur les formes Ag^0 et Ag^+ . De plus, les effets toxiques des substances contenant de l'argent sont normalement proportionnels à la concentration d'ion libre relâché. Selon Ratte, l'ion d'argent a été classé comme l'un des plus toxiques étant dans la même classe de toxicité que le cadmium, le chrome (VI), le cuivre et le mercure [75]. Les composés solubles de l'argent peuvent être rapidement absorbés dans le corps et ainsi produire des effets néfastes. Les effets néfastes pour l'humain les plus connus sont une décoloration de la peau en gris ou bleu-gris (argyrie) dû à une exposition chronique à l'argent. D'autres effets chroniques peuvent apparaître telle une dégénération du foie et des reins. L'argent peut aussi s'accumuler dans le cerveau et dans les muscles [76]. L'ion Ag^+ est toxique pour les champignons, les algues et les bactéries. De plus, Ag^+ inhibe les enzymes responsables pour les cycles nutritifs de P, S et N. Il inhibe aussi l'activité microbienne ainsi que la croissance des algues [75].

La toxicité de l'argent est plus grande lorsque le composé est soluble tel que le thiophosphate d'argent ou le nitrate d'argent en comparaison des sulfures et chlorure d'argent.

En contact avec l'argent, la croissance et la germination de certaines plantes ont été affectées. Dans le cas de vers de terre, leur croissance était aussi diminuée en présence d'argent pendant une exposition de 28 jours pour une concentration de 62 mg Ag/kg [75].

1.10.3. Les autres effets d'argent sur la santé humaine

L'être humain a besoin de certains métaux, son corps peut souffrir de déficiences en fer, en cuivre et en zinc, mais pas en argent.

Les sels argentés solubles, particulièrement AgNO_3 , sont mortels avec des concentrations allant jusqu'à 2g :

- ❖ Contact avec l'œil : peut causer des dommages cornéens graves si le liquide rentre en contact avec les yeux.
- ❖ Contact avec la peau : peut causer des irritations de peau.
- ❖ Risques d'inhalation : l'exposition aux concentrations élevées des vapeurs peut causer des vertiges, la difficulté de respiration, les maux de tête.

- ❖ Le liquide ou la vapeur peut être irritante pour les yeux, la gorge ou les poumons.
- ❖ Risques d'ingestion : modérément toxique. Peut causer des malaises d'estomac, des vomissements et diarrhées.

1.10.4. Propriétés biocides de l'argent

Les propriétés bénéfiques de l'argent pour limiter la propagation des infections et améliorer l'hygiène quotidienne sont connues et utilisées depuis plus de 7000 ans [77,78]. Les Romains employaient le nitrate d'argent, sans en comprendre le mécanisme d'action, pour soigner les blessures et les brûlures [79]. Par la suite, ce composé n'a cessé d'être employé pour prévenir la contamination de l'eau ou pour éviter les infections oculaires chez les nourrissons par application d'AgNO₃ [77]. Ses qualités antimicrobiennes, attribuées au relargage d'ions Ag⁺, ont été admises dès l'identification des bactéries comme agents responsables d'infections [79]. De nombreux produits à base d'argent, comme des crèmes composées de sulfadiazine d'argent ou des pansements constitués de feuilles d'argent, ont été utilisés jusqu'à la découverte des antibiotiques [78]. L'argent est considéré comme un élément «oligo-dynamique», en raison de son efficacité antimicrobienne pour de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,1 à 10 ppm) [78].

Une bactérie en présence d'argent ionique, même très dilué, peut contenir jusqu'à une centaine d'ions Ag⁺, chiffre du même ordre de grandeur que le nombre d'enzymes présentes dans la cellule [77]. Ce phénomène, appelé «bioaccumulation», explique l'efficacité des ions Ag⁺ à de faibles concentrations [77].

Partie II

Etude de l'activité antibactérienne

1.11. Définition des bactéries

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires, leur taille varie de 1 à 10 microns (μm) elles ne sont donc visibles qu'à l'échelle microscopique.

Une bactérie est en moyenne 10 à 100 fois plus petite qu'une cellule humaine. Son matériel génétique ne se trouve pas dans un noyau comme c'est le cas chez les cellules animales ou végétales. Pour cette raison, on appelle les bactéries des procaryotes (avant le noyau). Les cellules à noyau (comme les cellules humaines) sont quant à elles dénommées des eucaryotes (vrai noyau).

Pour croître, les bactéries doivent trouver dans le milieu extérieur des conditions physico- chimiques favorables qui leur sont nécessaires et les aliments couvrant leurs besoins énergétiques élémentaires et spécifiques. Sur le plan pratique, ces besoins sont satisfaits dans des milieux élaborés par l'homme en vue d'étudier les bactéries et sont appelés de ce fait, milieux de culture [80].

1.12. Activité antibactérienne

L'activité antibactérienne correspond à l'activité d'une molécule ou d'un composé qui à une très faible concentration, inhibe le développement d'une bactérie ou la tue.

La sensibilité d'une bactérie à un antibactérien varie selon la nature de l'antibactérien donné.

1.12.1. Escherichia coli

1.12.1.1. Description générale [81]

Escherichia coli (appelée également *E. coli*) est une bactérie Gram négative de la famille des *Enterobacteriaceae* ; une bactérie en forme de bâtonnet (bacille) de longueur moyenne 1 à 2 μm et de diamètre d'environ 0,4 μm qui colonise l'intestin de l'homme et des animaux à sang chaud ; elle peut vivre aussi bien de manière anaérobie qu'aérobie (une bactérie aérobie-anaérobie facultative).

E. coli a été découverte en 1885 dans des selles de nourrissons. Leur habitat normal est l'intestin des mammifères, mais elles peuvent également survivre dans un environnement extérieur. La présence d'*E. coli* donne alors des renseignements sur la contamination fécale d'un endroit.

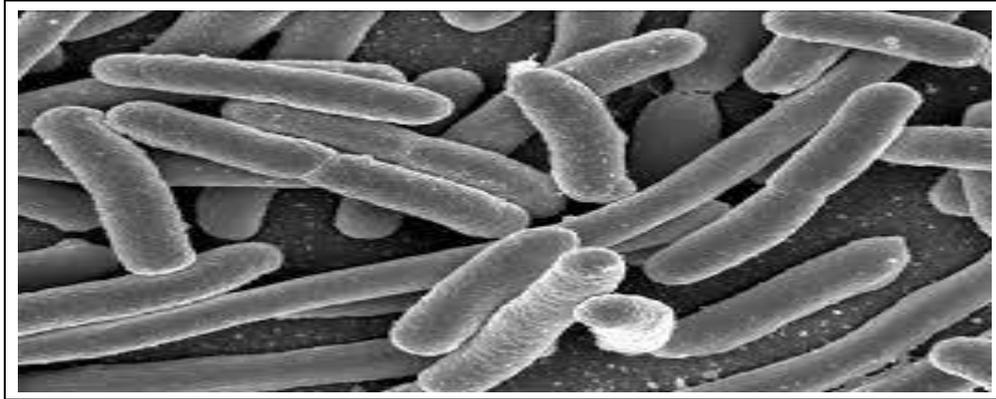


Figure I.17 : *Escherichia coli* vue au microscope électronique (X 15000)

1.12.1.2. Les causes et les dangers d'Escherichia.coli

E.coli se trouve habituellement dans les intestins des animaux d'élevage. Elle est transmise aux humains par contact direct avec les déjections d'animaux infectés, ou encore par contact indirect, par consommation :

- ❖ La viande crue ou mal cuite.
- ❖ L'eau non traitée.
- ❖ Lait cru et des produits laitiers (cru) non pasteurisés, y compris les fromages au lait cru.

E.coli est responsable de maladies gastriques et intestinales très courantes telles que :

- ❖ Vives crampes d'estomac.
- ❖ Diarrhée (parfois sanglante).
- ❖ Vomissements.
- ❖ Maux de tête.
- ❖ Fièvre.

1.12.2. Staphylococcus aureus

Les *staphylocoques* sont des bactéries sphériques (coques) aérobie-anaérobies facultatives à Gram positif, Ils mesurent 0,8 à 1 micromètre, ce sont des germes ubiquistes largement distribués dans l'environnement naturel de l'homme (air, eau, sol) et vivent souvent à l'état commensal sur la peau et les muqueuses des organismes humains et animaux,

Staphylococcus aureus est un pathogène humain majeur qui a été mis en évidence en 1881 par Alexander Ogston [82].

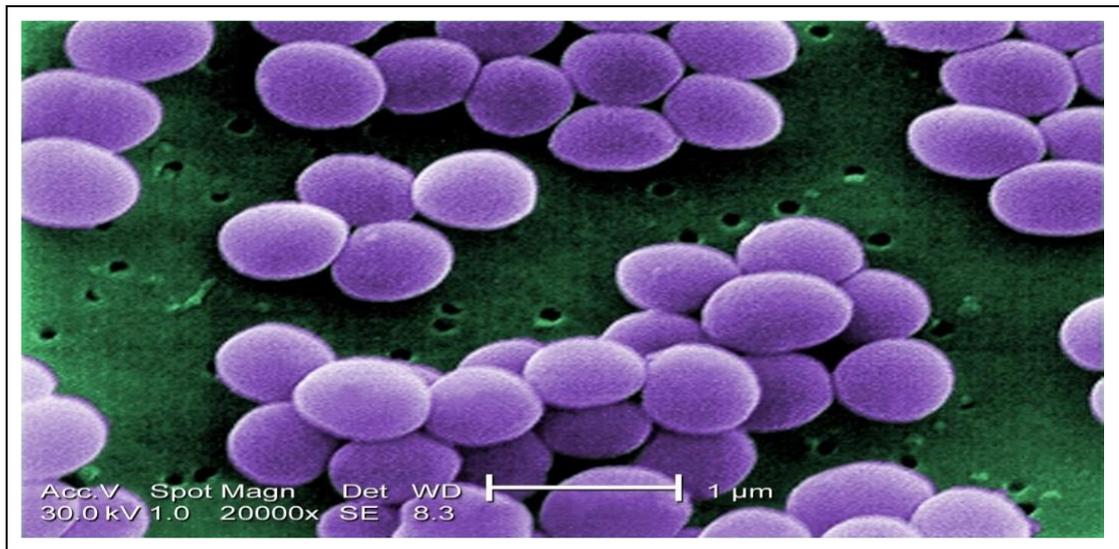


Figure I.18 : Aspect de *S. aureus* en microscopie électronique (X 20000) [83].

1.12.2.1. Causes et risques des staphylococcus aureus sur la santé humaine

Les *staphylocoques* peuvent être impliqués dans les intoxications alimentaires (généralement bénignes). Les principales causes de l'intoxication sont, la mauvaise conservation des aliments (décongélation- recongélation), ou la contamination des aliments lors d'une manipulation (comme par exemple des mains souillées).

Les *staphylocoques* ont un pouvoir pathogène opportuniste extrêmement qui peut causer diverses maladies chez les humains allant des affections qui évoluent spontanément vers la guérison à des pathologies mortelles [84].

L'intoxication alimentaire par les *staphylocoques* se caractérise par une apparition de vomissements, de douleurs abdominales, de crampes et de diarrhée [84,85].

1.12.3. Pseudomonas aeruginosa

Pseudomonas aeruginosa est une bactérie de la famille des *Pseudomonadaceae* en forme de bâtonnet, aérobie stricte, Gram négatif. Ses cellules mesurent de 0,5 – 1 µm de largeur et 1,5 – 4 µm de longueur.

Elle métabolise une grande variété de composés organiques et est résistante à plusieurs antibiotiques et désinfectants [86].

P.aeruginosa est une bactérie pathogène opportuniste qui est très répandue dans l'environnement. On la retrouve dans les eaux, la végétation et le sol.

Cette bactérie résiste assez bien à des températures élevées et aux désinfectants, fait en sorte qu'elle est fréquemment retrouvée dans les spas.

P.aeruginosa est une bactérie très peu exigeante en nutriments, c'est à dire les diverses sources de carbone, d'azote et de sels minéraux. Elle fait partie des bactéries capables de se développer dans les milieux pauvres, dits oligotrophes. Elle est présente dans tous les milieux naturels, les eaux, les canalisations d'eau d'alimentation. Leur multiplication est favorisée par la température, c'est pourquoi on les trouve dans les eaux chaudes sanitaires, dans les piscines, les bains bouillonnants, en milieu hospitalier, et dans les solutions de désinfectants. On en trouve dans les eaux embouteillées, les eaux de rivière, les eaux usées...C'est un germe aquicole qui se multiplie dans l'eau quel que soit son contenu en matières organiques [87].

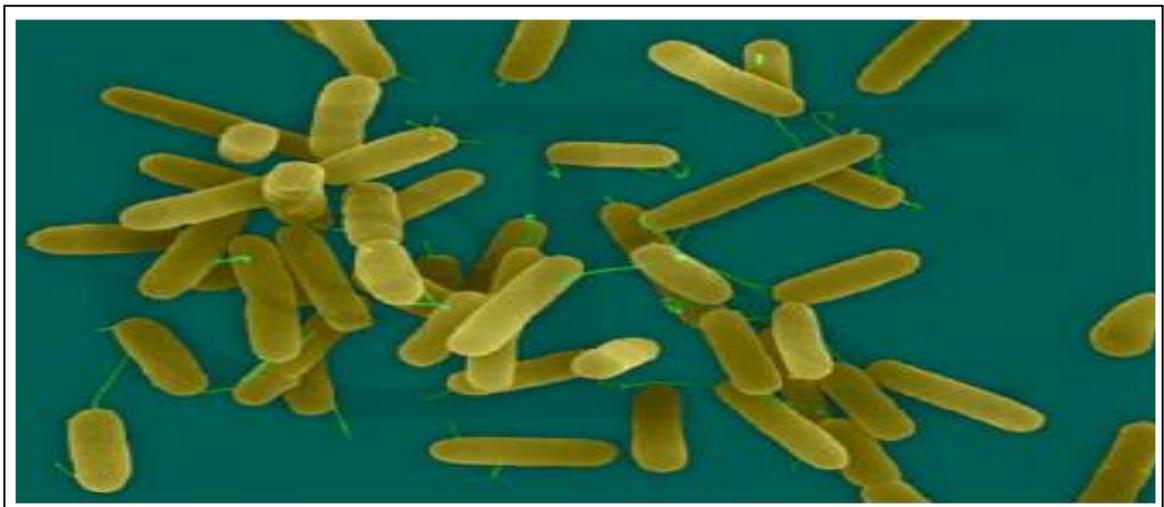


Figure I.19 : *Pseudomonas aeruginosa*.

I.12.3.1. Risques des Pseudomonas aeruginosa sur la santé humaine

Pseudomonas aeruginosa est un germe habituellement inclus dans la liste des bactéries pathogènes. Peu virulent chez l'individu sain, il est convenu de le définir comme un agent pathogène opportuniste.

Les infections dues à *Pseudomonas aeruginosa* peuvent toucher n'importe quelle partie du corps:

- ❖ L'appareil respiratoire en causant des pneumonies.
- ❖ Le cœur avec des endocardites.
- ❖ Le système nerveux central par des méningites.
- ❖ Les oreilles par des otites.
- ❖ Les yeux au niveau de la cornée par des kératites, des conjonctivites pouvant aller jusqu'à la perte complète de l'œil.
- ❖ Les os et articulations.
- ❖ L'appareil digestif avec des gastro-entérites.
- ❖ Les infections de l'appareil urinaire.
- ❖ La peau semble être la plus fréquemment affectée par les infections pseudomonales.

Chapitre II

***Matériels, dispositifs expérimentaux et
techniques de caractérisation***

Chapitre II

Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre nous citons le matériel, dispositifs utilisés lors de la synthèse chimique de polyaniline et la complexation de ce dernier par son dopage avec les ions d'argent Ag^+ à différentes concentrations et les techniques de caractérisation des échantillons par spectroscopies infrarouge et UV-visible.

II.1. Produits et solvants

Tableau II.1 : Produits et solvants

Type du produit	Désignation du produit	Propriétés du produit
monomère	Aniline C ₆ H ₇ N, (produit MERK)	masse molaire (M= 93.13g/mol)
Solvant	Acétonitrile CH ₃ CN, (produit MERK)	Formule : CH ₃ CN Masse molaire : 41,05 g/mol Température d'ébullition : 80°C Densité : 786, 00 kg/m ³
Oxydant	persulfate de potassium K ₂ S ₂ O ₈	Masse molaire : 270.31g/mol, solvaté dans l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄ concentré), ce mélange est la mixture.
Dopant	Nitrate d'argent AgNO ₃	masse molaire : 169.87g/mol
Stabilisant	P.V.A	

II.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.1. Montage de polymérisation

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

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

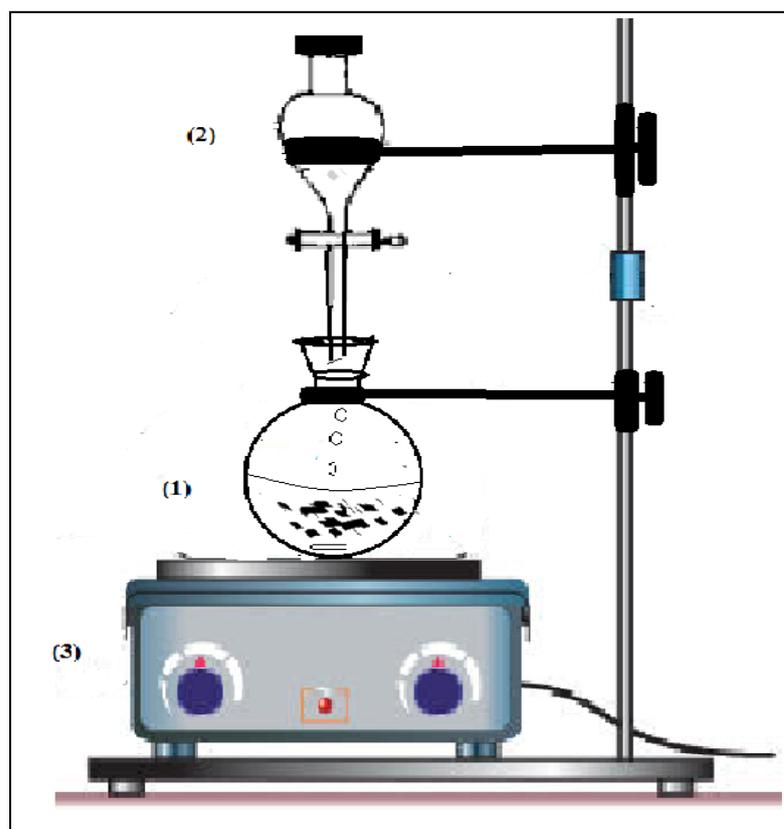


Figure II.1 : Schéma du montage de la synthèse de PANI.

II.2.2. Centrifugeuse

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



Figure II.2 : Centrifugeuse de type BECKMAN TJ-6.

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

Tableau II.2 : matériel et produits utilisés pour l'effet antibactérien

Matériel	Produits
❖ Boîtes de pétris.	❖ Les échantillons (PANI-Ag, DMSO et PANI non dopée).
❖ Pince métallique.	❖ Gélose Muller Hinton (milieu de l'activité antibactérienne)
❖ Pipettes pasteur.	❖ Gélose nutritive (milieu de repiquage)
❖ Disques stérilisants.	❖ Bouillon Muller Hinton
❖ Micropipette de 100µl.	❖ L'eau physiologique.
❖ Bec bunsen.	❖ Le violet de gentiane
❖ Ecouvillons.	❖ Liquide de lugol
❖ Incubateur.	❖ Alcool à 96° (éthanol)
❖ Tubes à essai	❖ Solution de safranine ou fuschine
❖ L'étuve.	
❖ Microscope	
❖ Les lames	

II.4. Les souches bactériennes

Les souches bactériennes utilisées sont *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* (ATCC 43300) et *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853).

II.5. Techniques expérimentales utilisées

II.5.1. Techniques spectroscopiques

Les méthodes de spectroscopie sont très utilisées en analyse chimique, car elles sont non destructives. L'échantillon n'est pas dégradé par une réaction chimique.

L'échantillon est simplement exposé à un rayonnement électromagnétique (UV-visible, ou infrarouge IR). En fonction de l'absorption des rayonnements, et de la mesure qui peut être réalisée, on en tire des informations sur sa composition, sa structure, ...etc.

II.5.1.1. La spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [88-92].

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective et la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit [93].

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- ❖ vibration d'élongation (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.
- ❖ vibration de déformation : oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Les spectres FTIR de polyaniline et polyaniline argent a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre **PERKIN-ELMER de type spectrum 1000**) dont un domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1}



Figure II.3 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Perkin-Elmer 1000

II.5.1.1.1.Principe

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente.

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

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans l'industrie ainsi que dans la recherche. C'est une technique simple et fiable de mesure, de contrôle de la qualité et de mesure dynamique. Certaines des principales applications de la spectroscopie IR sont les suivantes:

❖ Identification de l'élucidation des groupes fonctionnels et de la structure

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} , cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther...etc.

Chaque atome de la molécule est relié par liaison et chaque liaison nécessite une région IR différente, de manière à ce que des pics caractéristiques soient observés. Cette région de spectre infrarouge est appelée région d'empreinte digitale de la molécule. Il peut être déterminé par des pics caractéristiques.

❖ *Identification des substances*

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour déterminer si un échantillon donné d'une substance organique est identique ou non. C'est parce qu'un grand nombre de bandes d'absorption sont observées dans les spectres IR des molécules organiques et la probabilité que deux composés produisent des spectres identiques soit presque nulle. Donc, si deux composés ont des spectres IR identiques, les deux doivent être des échantillons des mêmes substances.

❖ *Étudier la progression de la réaction*

Le progrès de la réaction chimique peut être déterminé en examinant de temps à autre la petite partie du mélange réactionnel retiré. On observe le taux de disparition d'une bande d'absorption caractéristique du groupe réactif et / ou la vitesse d'apparition de la bande d'absorption caractéristique du groupe de produits en raison de la formation du produit.

❖ *Détection d'impuretés*

Le spectre infrarouge de l'échantillon à déterminer est comparé au composé standard. Si des pics supplémentaires sont observés dans le spectre IR, cela est dû aux impuretés présentes dans le composé.

❖ *Analyse quantitative*

La quantité de la substance peut être déterminée soit sous forme pure, soit en mélange de deux ou plusieurs composés. Dans ce cas, on choisit une bande caractéristique correspondant à la substance médicamenteuse et on compare le $\log I_0 / I_t$ des bandes pour l'échantillon standard et le test. C'est ce qu'on appelle la technique de la ligne de base pour déterminer la quantité de la substance.

II.5.1.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse fondée essentiellement sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par des composés chimiques. L'absorption des rayons ultraviolets entraîne l'excitation des électrons de l'état fondamental à un état d'énergie plus élevé. L'énergie du rayonnement ultraviolet absorbé est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états d'énergie plus élevés.

Généralement, la transition la plus favorisée provient de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé (HOMO) à l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO). Pour la plupart des molécules, les orbitales moléculaires les plus faibles en énergie sont les orbitales, qui correspondent aux liaisons sigma.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption [94].

Le spectre UV-visible a été enregistré dans le DMSO à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-visible, à double faisceau « **Unicam UV 300** » relié à un micro-ordinateur version vision 32 qui donne directement les densités optiques (DO).

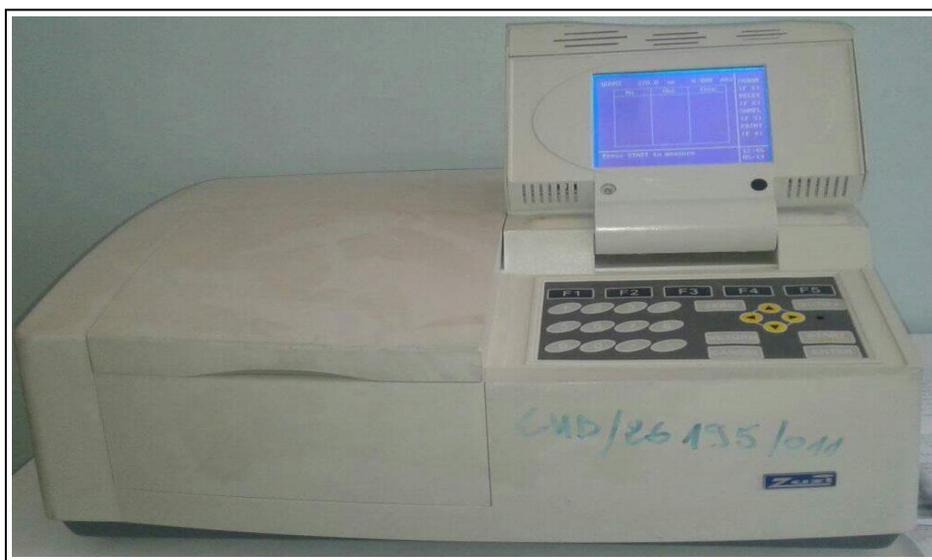


Figure II. 4 : Spectromètre UV- visible Unicam UV 300

II.5.1.2.1.Principe

La spectroscopie UV obéit à la loi de Beer-Lambert, qui stipule que: lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique passe par une solution d'une substance absorbante, la vitesse de diminution de l'intensité du rayonnement avec l'épaisseur de la solution absorbante est proportionnelle au rayonnement incident ainsi que la concentration de la solution.

L'énergie fournie par le faisceau lumineux dont la longueur d'onde doit satisfaire à la relation :

$$E = h c / \lambda = h \nu \text{ (relation de PLANK)} \quad (1)$$

Où :

h : constante de PLANK (J.s).

C : vitesse de la lumière (m/s).

E : l'énergie d'onde (J).

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1} ou Hz).

L'expression de la loi Beer-Lambert est:

$$A = \text{Log } I_0/I = \log 1/T = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité)

I_0 et I , les intensités respectives de la lumière incidente et transmise.

l : parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule).

C : Concentration molaire en solution de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

ϵ : coefficient d'absorption molaire ou d'extinction molaire ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

T(%) : Transmittance

De la loi de Beer-Lambert, il est clair que plus le nombre de molécules capables d'absorber la lumière d'une longueur d'onde donnée, plus l'étendue de l'absorption de lumière est grande. C'est le principe de base de la spectroscopie UV.

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

❖ Détection de groupes fonctionnels

La spectroscopie UV est utilisée pour détecter la présence ou l'absence de chromophore dans le composé. Cette technique n'est pas utile pour la détection de chromophores dans des composés complexes. L'absence d'un groupe sur un groupe particulier peut être considérée comme une preuve de l'absence d'un groupe particulier.

Si le spectre d'un composé se révèle transparent au-dessus de 200 nm qu'il confirme l'absence de :

- a) Conjugaison.
- b) Un groupe carbonyle.
- c) Benzène ou composé aromatique.
- d) Des atomes de bromo ou d'iodo.

❖ *Détection de l'étendue de la conjugaison*

L'étendue de la conjugaison dans les polyènes peut être détectée à l'aide de la spectroscopie UV. Avec l'augmentation des doubles liaisons, l'absorption se déplace vers la longueur d'onde plus longue. Si la double liaison est augmentée de 8 dans les polyènes, alors le polyène apparaît visible à l'œil humain car l'absorption vient dans la région visible.

❖ *Identification d'un composé inconnu*

Un composé inconnu peut être identifié à l'aide de la spectroscopie UV. Le spectre du composé inconnu est comparé au spectre d'un composé de référence et si les deux spectres coïncident, ils confirment l'identification de la substance inconnue.

❖ *Détermination des configurations d'isomères géométriques*

On observe que les alcènes-cis absorbent à une longueur d'onde différente de celle des trans-alcènes. Les deux isomères peuvent être distingués l'un avec l'autre lorsqu'un des isomères a une structure non coplanaire due à des entraves stériques. L'isomère cis souffre de distorsion et absorbe à une longueur d'onde inférieure par rapport à l'isomère trans.

❖ *Détermination de la pureté d'une substance*

La pureté d'une substance peut également être déterminée à l'aide de la spectroscopie UV. L'absorption de la solution échantillon est comparée à l'absorption de la solution de référence. L'intensité de l'absorption peut être utilisée pour le calcul relatif de la pureté de la substance d'échantillon.

Chapitre III

*La synthèse de polyaniline et sa
complexation par l'argent*

Chapitre III

La synthèse de polyaniline et sa complexation par l'argent

La polyaniline peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique on raison des avantage que présente le procédé de synthèse chimique par rapport au électrochimique à savoir :

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

Dans ce chapitre on va étudier la synthèse chimique de polyaniline par voie chimique, la complexation des cations métalliques (Ag^+) et sa caractérisation par spectroscopie IR et UV-visible.

III.1.Synthèse chimique de polyaniline

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

III.1.1.Mode opératoire

Dans un ballon de 250ml, on prépare le mélange suivant :

- ❖ 0.01g P.V.A
- ❖ 0.1g d'aniline
- ❖ 10 ml d'acétonitrile

Dans une ampoule à décanter, on prépare la mixture :

- ❖ 1g de persulfate de potassium
- ❖ 4ml d'acide sulfurique

La synthèse chimique de polyaniline (réalisée à température ambiante et à pression atmosphérique), consiste à préparer en premier lieu la mixture de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) dissout dans l'acide sulfurique (H_2SO_4), puis celle-ci est ajoutée progressivement et en goutte à goutte au ballon contenant l'aniline, le stabilisant (P.V.A). Dès l'ajout de la première goutte le mélange change de couleur du transparent au blanc laiteux puis en vert clair, ce qui explique le début de formation de polymère. On laisse le mélange sous agitation pendant 24heures pour que toutes les molécules de l'aniline puissent réagir. En fin de la synthèse, on obtient une solution colloïdale de couleur vert noir.

Une opération de centrifugation de 4000 tr/min est effectuée pendant 15 minutes afin de séparer le polymère obtenu ; après un lavage du solide avec de l'eau distillée, la centrifugation est refaite pour une deuxième fois (3000tr/min pendant 8 minutes) pour éliminer complètement le solvant qui reste.

Le polymère récupéré est séché dans une étuve à 80°C pendant 6 heures pour obtenir enfin une poudre en vert-noir de polyaniline.

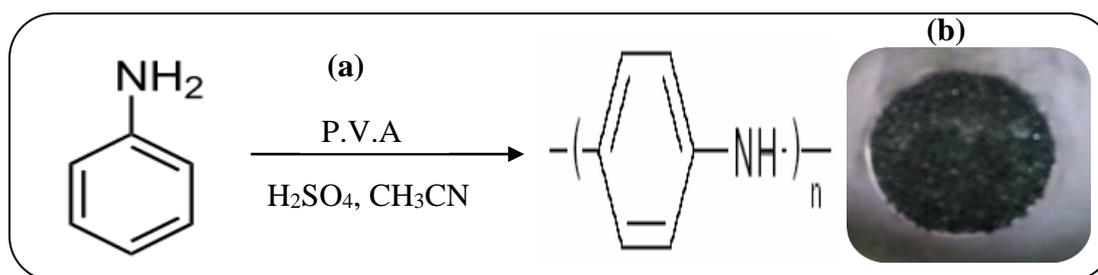


Figure III.1 : (a) Réaction de polymérisation de l'aniline par voie chimique,

(b) image de la poudre de polyaniline.

III.2.Complexation chimique des cations métalliques (Ag^+) par la polyaniline

La complexation des cations métalliques Ag^+ par la polyaniline consiste à un dopage chimique de ce dernier en ajoutant 0.07g de la poudre de PANI dans un volume de 10 ml de la solution ($AgNO_3/HNO_3$) à différentes concentrations ($10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}M$) dans des tubes à essais bien enrobés avec du papier aluminium (pour éviter la formation de l'argent métallique sous l'effet de la lumière); ces derniers sont gardés à l'abri de la lumière pendant 24 heures.

La polyaniline dopée est récupérée par filtration et bien séchée pour la caractériser par différentes méthodes d'analyses (UV-visible et IR).

III.2.1.Caractérisation spectroscopique de la polyaniline

Dans cette partie, une analyse spectroscopique de la PANI est présentée. Une identification de la PANI a été faite par spectroscopie d'absorption infrarouge et UV-visible.

La polyaniline est un polymère conjugué à une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons (π) sur la totalité de la chaîne). La structure de π -conjugués ayant généralement des bandes caractéristiques qu'on va explorer avec spectroscopie infrarouge et UV – visible.

III.2.1.1.Caractérisation par spectroscopie infra-rouge(FTIR)

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 de polyaniline par une liaison dative et par conséquent la formation des complexes métalliques.

Les spectres d'absorption IR de polyaniline et des complexes sont donnés par la (Figure.III.1.).

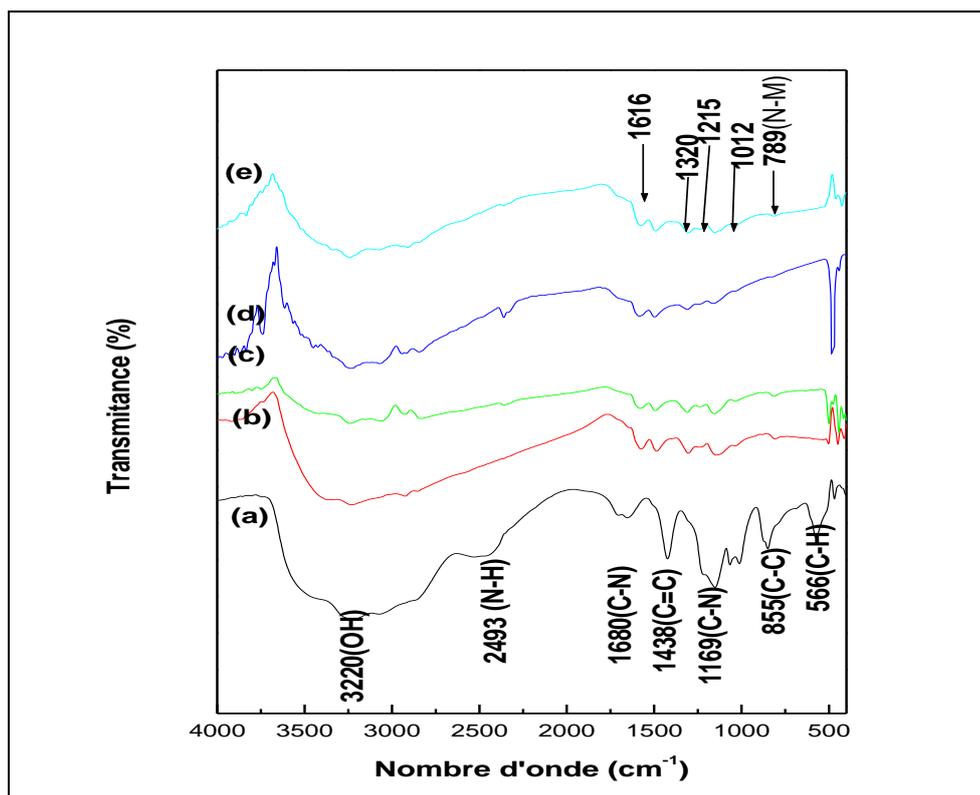


Figure III.2 : Spectres infrarouges (a) PANI, (b) PANI-Ag $10^{-1}M$, (c) PANI-Ag $10^{-2}M$,
(d) PANI-Ag $10^{-3}M$, (e) PANI-Ag $10^{-4}M$.

En comparant, les bandes d'absorption des polymères dopés par l'argent, aux bandes d'absorption FTIR, du polyaniline chimique, on remarque un déplacement de certaines bandes du polyaniline et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues entre 800 et 400 cm^{-1} , indiquant que la coordination de ligand s'est effectuée avec le cation central.

Le spectre infrarouge du PANI présente une absorption à 1680 cm^{-1} , attribuée à la vibration de valence du groupement C-N. L'abaissement de la fréquence C-N dans les spectres des PANI-métal nous indique la coordination d'ion métallique par l'atome d'azote du PANI. Cette conclusion est aussi confirmée par le déplacement de la bande due à la vibration de valence de la liaison C-H à 566 cm^{-1} dans le spectre IR du ligand, vers des fréquences plus hautes.

Le spectre IR du PANI présente aussi une bande peu intense à 2493 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 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 d'argent, on constate un déplacement positif (bathochrome) de la bande C-N par rapport à celle du ligand libre (PANI) située à 1169 cm^{-1} , ceci suggère la coordination par azote. Cette conclusion est appuyée par l'apparition, dans les zones 800 et 400 cm^{-1} , des bandes de vibration, mettant en évidence la formation des liaisons métal-N (N-M).

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PANI - métal résultant de la participation des atomes d'azote aux liaisons datives avec l'argent [95].

III.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV visible

La spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode simple pour déterminer l'état d'oxydation de la polyaniline chimique. En effet, les différentes formes de polyaniline exhibent des bandes d'absorption caractéristiques de leur état d'oxydation.

La polyaniline dans sa forme totalement réduite (LEB), présente seulement une bande d'absorption à 360 nm assigné à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) des cycles benzéniques entre les bandes de valence et de conduction du polymère.

La forme semi-oxydée (EB) montre une bande ($\pi - \pi^*$) similaire à 327 nm , et une seconde bande à 637 nm , attribuée à un transfert de charge local entre un cycle quinoïde et un cycle benzénique.

Le sel d'émeraaldine (l'émeraaldine base dopée) montre typiquement 3 bandes d'absorption : la transition ($\pi - \pi^*$) à 280 nm , π -polaron à 340 nm et polaron- π^* à 835 nm [96].

La Figure.III.2 est le spectre UV-vis de PANI (courbe a), PANI-Ag (courbes b, c, d, e), l'analyse a été réalisée dans un solvant organique le diméthylsulfoxyde DMSO et dans un domaine entre $200-800\text{ nm}$. On remarque l'existence d'une bande d'absorption dans à 305 nm cette bande a été assignée comme transition $\pi - \pi^*$ comme nous l'avons indiqué avant.

Dans les courbes correspondantes au PANI dopée un épaulement dans le domaine $600 - 700\text{ nm}$ apparait qui est du à l'interaction des ions d'argent incorporés avec le polymère.

Les spectres UV-visible obtenus pour la PANI dopée par l'argent montrent que la PANI dopée absorbe plus la lumière dans le visible que PANI.

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

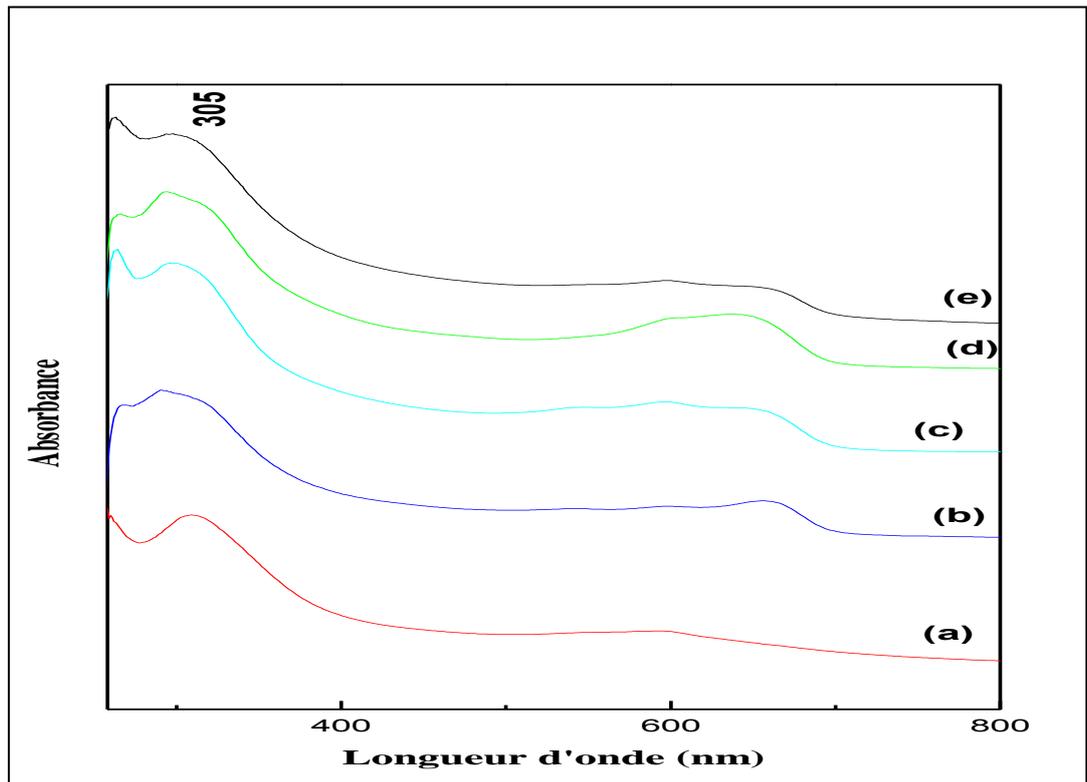


Figure III.3 : Spectre UV-visible (a) PANI, (b) PANI-Ag $10^{-4}M$, (c) PANI-Ag $10^{-3}M$, PANI-Ag $10^{-2}M$, PANI-Ag $10^{-1}M$.

Chapitre IV

Etude de l'activité antibactérienne

Chapitre IV

Etude de l'activité antibactérienne

Afin d'évaluer les propriétés antimicrobiennes de PANI et PANI dopée, des tests qualitatifs et quantitatifs ont été réalisés selon la méthode de diffusion par disque. Ils ont été réalisés à partir des souches bactériennes : Gram- (*Pseudomonas* et *Escherichia coli*) et celles à Gram+ (*Staphylococcus*).

IV.1. Activités antibactériennes

IV.1.1. Coloration de Gram

Les bactéries peuvent être groupées en 2 catégories selon la méthode de coloration de Gram. Après coloration, les bactéries Gram+ deviennent violettes alors que les bactéries Gram- apparaissent en rose. La répartition des bactéries en Gram+ ou Gram- est un critère systématique important pour la classification des bactéries.

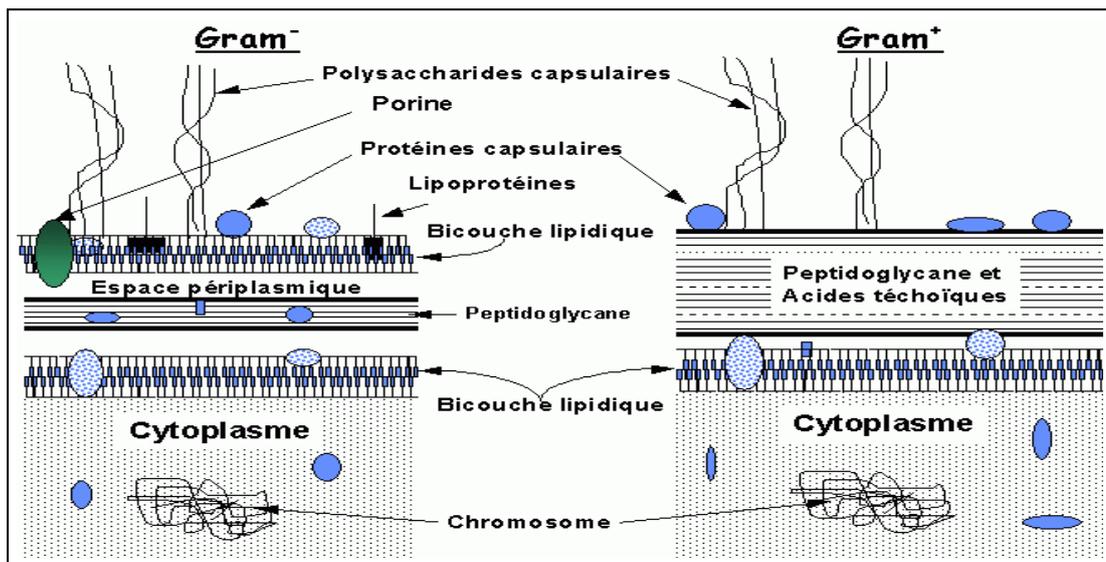


Figure IV.1 : la structure de la paroi bactérienne à Gram+ et Gram-.

Le colorant utilisé est le violet de Gentiane qui colore l'intérieur des bactéries. Celles-ci sont ensuite décolorées à l'alcool.

- ❖ Les bactéries à Gram positif possèdent une paroi riche en peptidoglycane, composant qui empêche l'alcool d'emporter le violet de gentiane, celui-ci restant dans le cytoplasme donc les bactéries gardent la coloration violette.
- ❖ Les bactéries Gram négatifs, avec une paroi pauvre en peptidoglycane, et plus perméable à la décoloration, perdent la couleur violette.

De manière à visualiser les bactéries Gram-, on recolore avec de la fuschine (rose). Les bactéries Gram+ resteront violettes alors que les Gram- seront maintenant teintées en rose.

IV.1.1.1. Protocole de coloration de Gram

a) Préparation d'un frottis

- ❖ Nettoyer une lame à l'alcool.
- ❖ Déposer une goutte d'H₂O sur la lame.
- ❖ A partir des boîtes de pétri et à l'aide d'une pipette pasteur stérile, prélever une colonie de bactéries. Il n'est pas nécessaire de prendre beaucoup de bactéries
- ❖ Déposer la colonie bactérienne sur la goutte d'eau ensuite, à l'aide de la pipette Pasteur étaler le mélange sur toute la surface de la lame.
- ❖ Passer 3 fois la lame sur la flamme du bec Bunsen pour fixer l'échantillon à la chaleur.

b) Coloration et explications

- ❖ Déposer quelques gouttes de solution de violet phéniqué (colorant primaire) sur le frottis fixé.
- ❖ Laisser agir 1 minute. Le violet phéniqué colore le cytoplasme des bactéries.
- ❖ Jeter l'excès de colorant dans un bécher.
- ❖ Rincer très brièvement en faisant couler de l'H₂O sur la lame au-dessus du frottis (pas directement sur le frottis).
- ❖ Déposer quelques gouttes de liquide de lugol sur le frottis. Le liquide de lugol (composé iodé) est un mordant qui permet de fixer le violet dans les bactéries.
- ❖ Laisser agir 1 minute.
- ❖ Jeter la solution de lugol dans un bécher et rincer brièvement à l'H₂O comme précédemment décrit.
- ❖ Décolorer en faisant couler la solution de décoloration sur la lame jusqu'à ce que le violet ne s'écoule plus du frottis (5 à 10 secondes). La solution de décoloration contient un mélange d'alcool et d'acétone. Les pores de la paroi des Gram+ sont fermés par la déshydratation à l'alcool. La paroi est alors imperméable et le colorant violet reste dans les bactéries. La membrane des Gram- est dissoute par le mélange alcool-acétone. La paroi plus mince et de composition différente laisse alors sortir la coloration violette.
- ❖ Rincer à l'H₂O.
- ❖ Contre-colorer en déposant la solution de safranine (rose) pendant 1 minute.
- ❖ Ce colorant permet de visualiser les bactéries Gram- décolorées à l'étape précédente. Cette coloration moins forte que le violet n'affecte pas la couleur des Gram+.

- ❖ Rincer à l'H₂O.
- ❖ Laisser sécher à l'air.
- ❖ Observer au microscope au grossissement 100x.

IV.1.1.2. Lecture des résultats

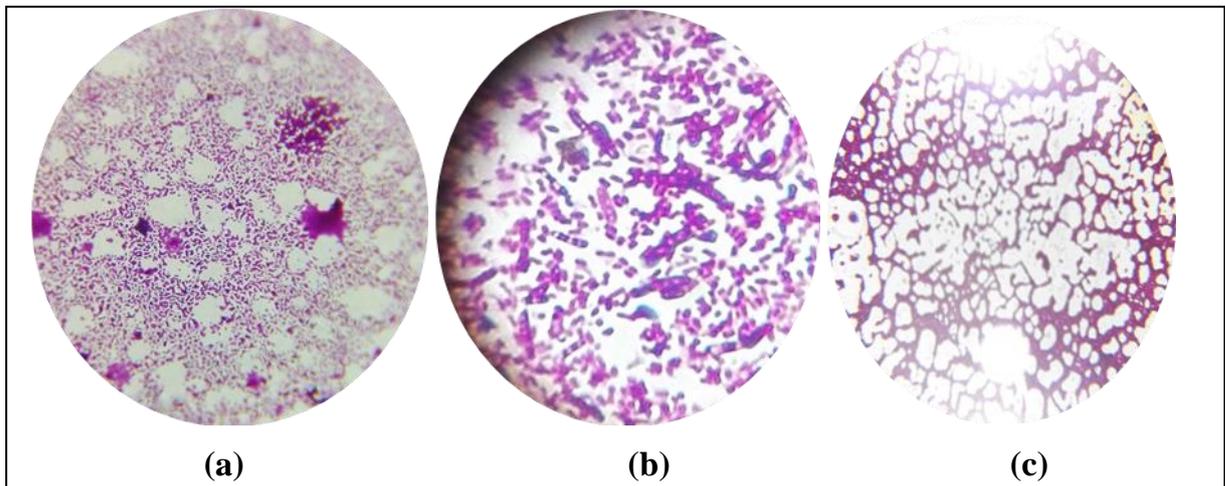


Figure IV.2 : résultats obtenus de la coloration de Gram : (a) *P.aeruginosa*, (b) *E.coli*, (c) *S. aureus*.

D'après les résultats obtenus (Figure IV.2) :

- ❖ Les souches bactériennes (*P. aeruginosa*, *E. coli*) apparaissent en rose donc elles sont de Gram négatif.
- ❖ La souche *S. aureus* apparaît en violet, donc elle est de Gram positif.

IV.1.2. Diffusion par disque

L'activité antibactérienne des différents échantillons de PANI dopée et non dopée, a été évaluée à l'aide de la méthode de diffusion par disque. Les bactéries ont été ensemencées sur gélose Mueller-Hinton coulé dans des boîtes de Pétri stériles. Une masse de 0,0015mg de poudre de PANI dopée a été dissoute dans 1mL de DMSO, un disque stérile en papier filtre de 9 mm de diamètre est imbibé de ce mélange et celui-ci a été déposé sur la surface d'agar inoculée (en milieu de la boîte pétris). Les boîtes de Pétri ont ensuite été incubés à 37°C pendant 24 heures. Un composé est considéré actif lorsqu'on mesure une zone d'inhibition autour du disque d'un diamètre supérieur à 9mm et à l'intérieur de laquelle aucune croissance bactérienne n'est observée.

IV.1.2.Principe

Le principe de la méthode repose sur la diffusion du composé antibactérien en milieu solide dans une boîte de pétris, avec création d'un gradient de concentration après un certain temps de contact entre le produit et le microorganisme cible. L'effet du produit antibactérien sur la cible est apprécié par la mesure d'une zone d'inhibition, et en fonction du diamètre d'inhibition [97].

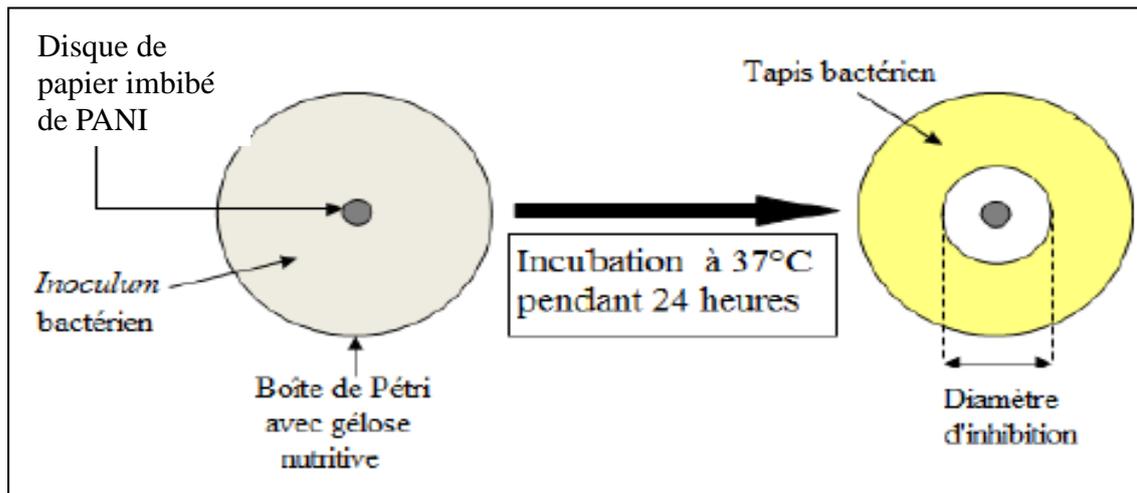


Figure IV.3 : Principe de la méthode de diffusion par disque

IV.1.3.Préparation des disques

Les disques sont préparés à partir du papier filtre de 9 mm de diamètre, ensuite ils sont mis dans un flacon bien fermé, stérilisés dans une étuve à 105°C pendant une nuit, puis stockés à une température ambiante.

IV.1.4.Préparation des précultures

Les souches bactériennes à tester ont été cultivées dans des boîtes de pétris contenant de la gélose nutritive et incubées pendant 24 h à 37°C afin d'obtenir une culture jeune des bactéries et des colonies isolées.

IV.2.Préparation de l'inoculum

A l'aide d'une pipette Pasteur, des colonies bien isolées issues d'une culture de 24 h ont été introduites dans des tubes à essais contenant un volume de bouillon Muller Hinton ces derniers sont incubés à 37°C pendant 18h.

IV.2.1.Préparation des suspensions bactériennes

A l'aide d'une pipette pasteur nous avons prélevé quelques gouttes de la suspension bactérienne qui ont été mises dans un petit volume d'eau physiologique stérile à 0.9% de sel (NaCl) à une turbidité équivalente à 0,5 McFarland. La suspension bactérienne est bien homogénéisée.

IV.2.2.Ensemencement

Dans des conditions septiques, la gélose Muller Hinton est coulée dans des boîtes de Pétris. Après le refroidissement et solidification du milieu de culture sur la paillasse, les suspensions bactériennes à tester sont étalées en surface de gélose pour chaque boîte par écouvillonnage. A l'aide d'une pince stérile, les disques imbibés dans l'échantillon (PANI dopée et non dopée dissoute dans le DMSO) et ces derniers ont été déposés sur la surface d'agar inoculée (en milieu de la boîte pétris). Les pétris ont ensuite été incubés à 37 °C pendant 24 heures.

Le résultat peut être symbolisé par des signes d'après la sensibilité des souches vis-à-vis du composé considéré [98].

Non sensible (-) ou résistante : diamètre < 8mm.

Sensible (+): diamètre entre 9 à 14mm.

Très sensible (++) : diamètre compris entre 15 à 19 mm .

Extrêmement sensible (+++): diamètre >20mm .

IV.3.Lecture

La lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque à l'aide d'une règle en millimètre.

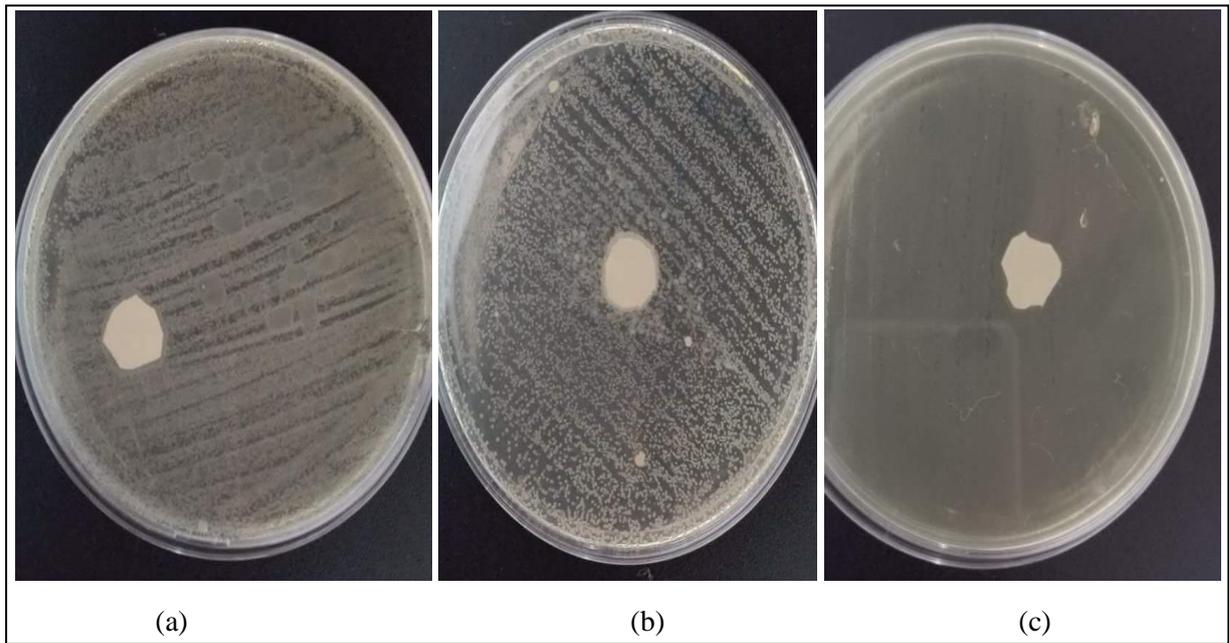


Figure IV.4 : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de DMSO sur
(a) *S. aureus*, (b) *E.coli*, (c) *P.aeruginosa*.

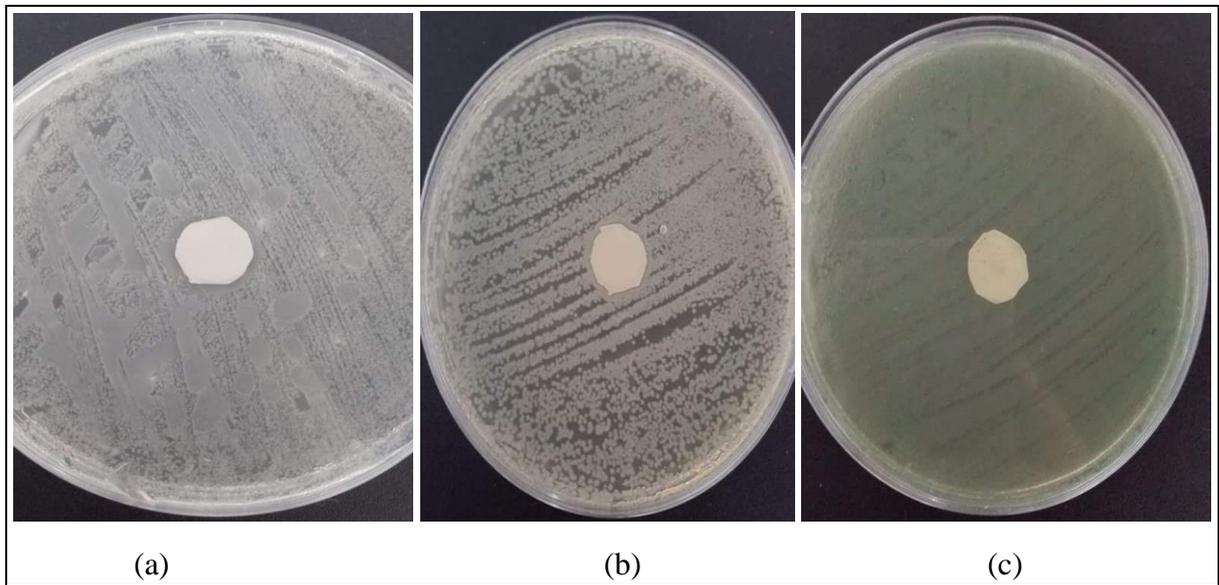


Figure IV.5 : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI non dopée
sur (a) *S. aureus*, (b) *E.coli*, (c) *P.aeruginosa*.

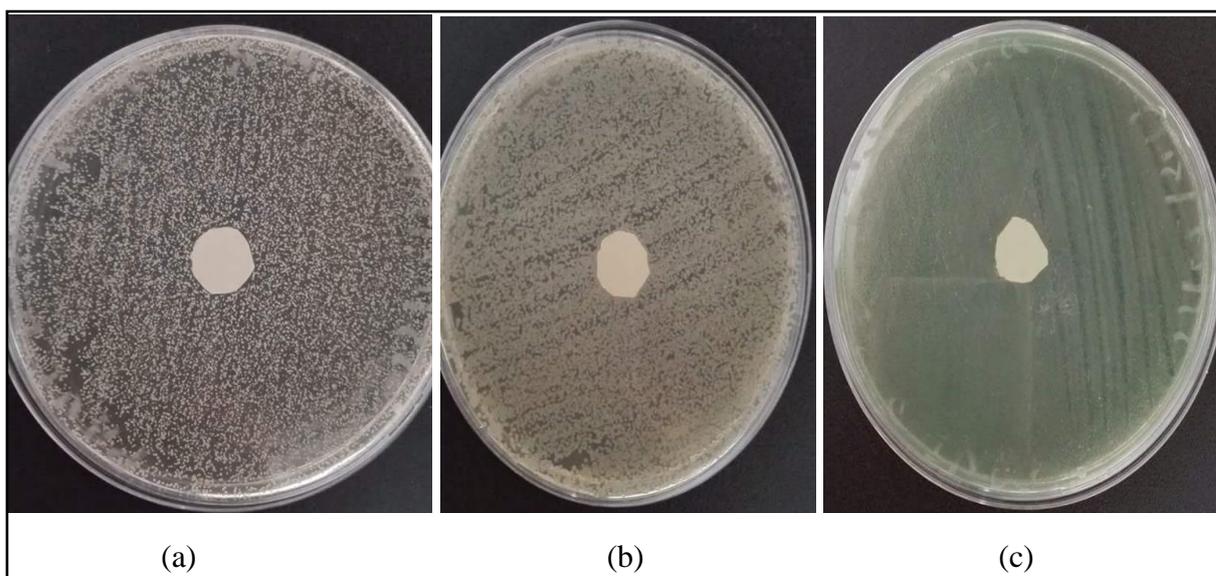


Figure IV.6 : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag $10^{-1}M$ sur (a) *S. aureus*, (b) *E.coli*, (c) *P.aeruginosa*.

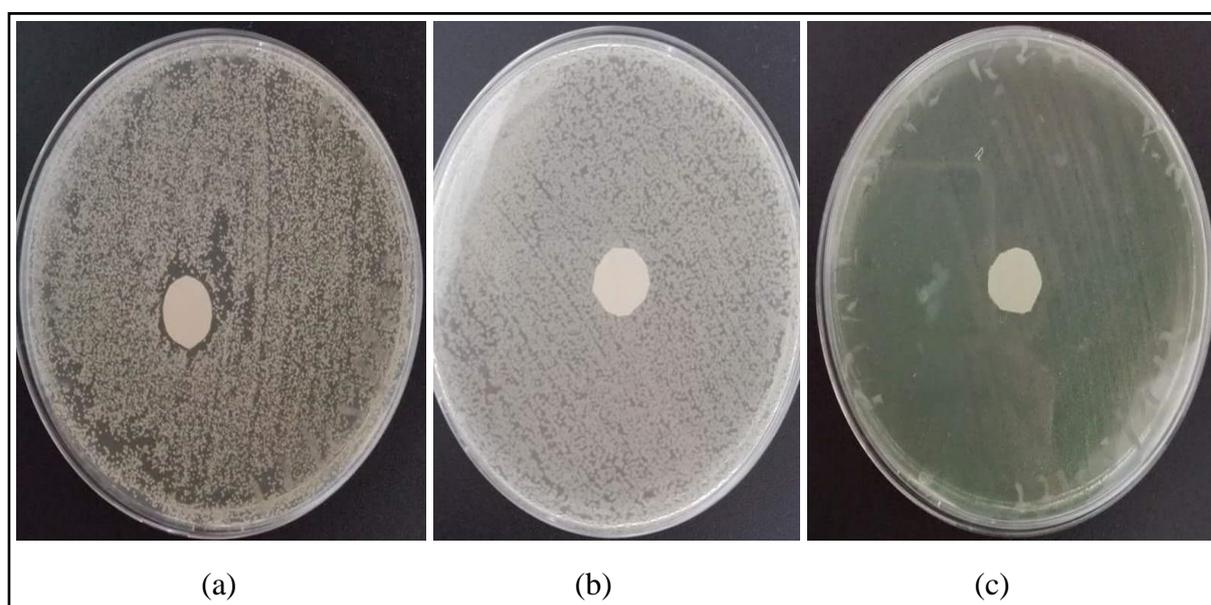


Figure IV.7 : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag $10^{-2}M$ sur (a) *S. aureus*, (b) *E.coli*, (c) *P.aeruginosa*.

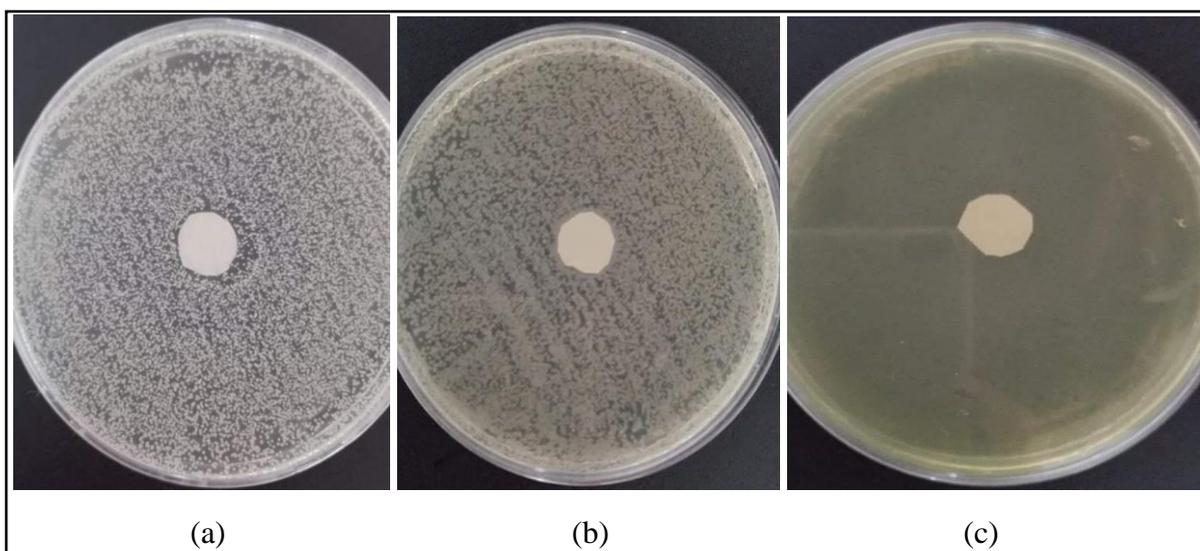


Figure IV.8 : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag $10^{-3}M$ sur (a) *S. aureus*, (b) *E.coli*, (c) *P.aeruginosa*.

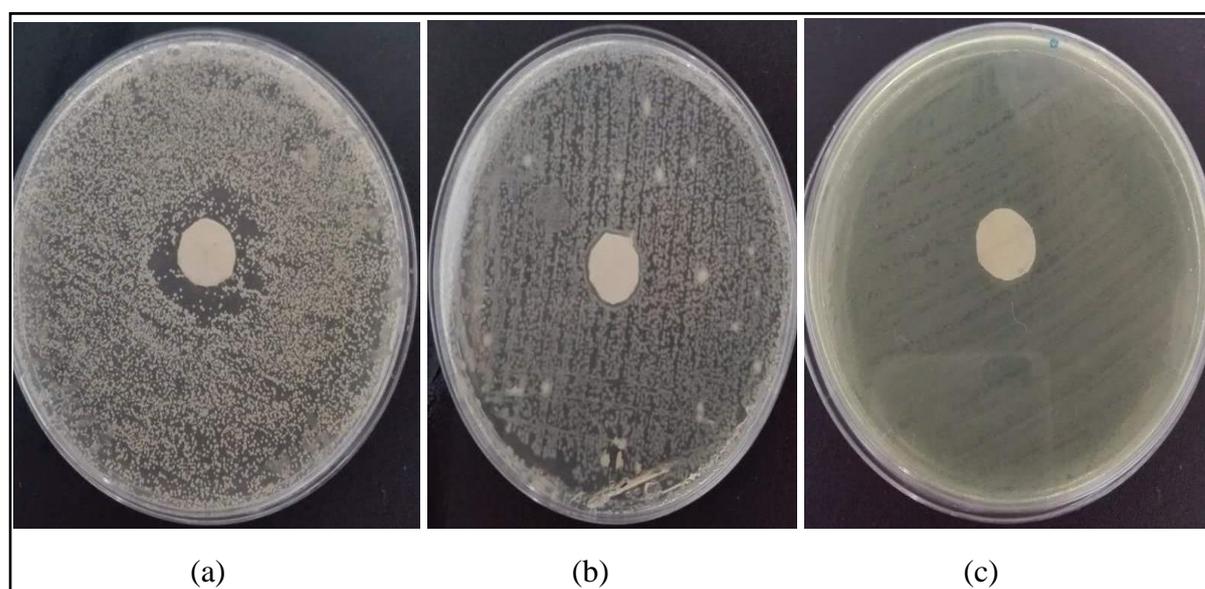


Figure IV.9 : Les résultats obtenus des tests de l'activité antibactérienne de PANI-Ag $10^{-4}M$ sur (a) *S. aureus*, (b) *E.coli*, (c) *P.aeruginosa*.

IV.3.1. Discussion des résultats

Tableau IV.1 : Les différents diamètres de zones d'inhibitions obtenues

Souches bactériennes	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Echantillons			
DMSO	-	-	-
PANI	-	-	-
10 ⁻¹ M	-	-	-
10 ⁻² M	-	13mm	-
10 ⁻³ M	-	13mm	-
10 ⁻⁴ M	11mm	19mm	-

Tableau IV.2 : La sensibilité des souches vis-à-vis des échantillons utilisés

Souches bactériennes	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Echantillons			
DMSO	-	-	-
PANI	-	-	-
10 ⁻¹ M	-	-	-
10 ⁻² M	-	+	-
10 ⁻³ M	-	+	-
10 ⁻⁴ M	+	++	-

- ❖ D'après les résultats obtenus on peut éliminer l'effet de DMSO et la PANI non dopée sur les différentes souches bactériennes étudiées puisque ces derniers ont donné un résultat négatif, il n'y avait aucune zone d'inhibition autour des disques.
- ❖ Le résultat était positif pour la *S. aureus* avec la PANI dopée avec différentes concentrations en argent ; mais à une concentration assez forte de 10⁻¹M, le résultat était négatif.

Cela veut dire que les ions Ag⁺ complexés avec la PANI à des faibles concentrations peuvent agir et inhiber la croissance de *S. aureus* et la détruire complètement ; ce qui est expliqué par la zone d'inhibition obtenue dans les boîtes de pétris.

- ❖ A une concentration de $10^{-4}M$, la PANI dopée a réagi sur la souche bactérienne *E. coli* (une zone d'inhibition de 11mm).

IV.4.La méthode de dilutions ou méthode de Kirby-Bawer

La méthode de dilution consiste à préparer une série de tubes de bouillon Mueller-Hinton contenant des concentrations de PANI dopée et on inocule avec des souches bactériennes à tester.

IV.4.1.Concentration minimale inhibitrice (CMI)

Il s'agit en parallèle d'évaluer la plus petite concentration pour laquelle aucun développement n'est visible à l'œil nu.

On procède à une dilution successive par progression les dilutions suivantes 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32, [99]. Dans des tubes à essai on met 1ml de l'échantillon (PANI dopée $10^{-4}M$), 1ml de DMSO, 1ml de bouillon MH et 15 μ l de l'inoculum. La CMI est déterminée après une incubation de 24 heures à 37°C. C'est la plus faible concentration qui inhibe totalement la croissance des bactéries. Donc la CMI est définie à partir de premier tube dépourvu de la croissance bactérienne.

IV.4.2.Lecture des résultats

Après incubation de 24 heures, on remarque :

- ❖ Dans les tubes contenant la souche *E. coli*; la bactérie se développe à partir d'une concentration de $(0,25.10^{-4}M)$ (2^{ème} tube). Donc la CMI égale à : **$0,5.10^{-4}M$** .
- ❖ Les tubes contenant *S. aureus*, la bactérie a parfaitement développée dans le 4^{ème} tube (une concentration de $0,0625.10^{-4}M$). La CMI est de **$0,125.10^{-4}M$** .

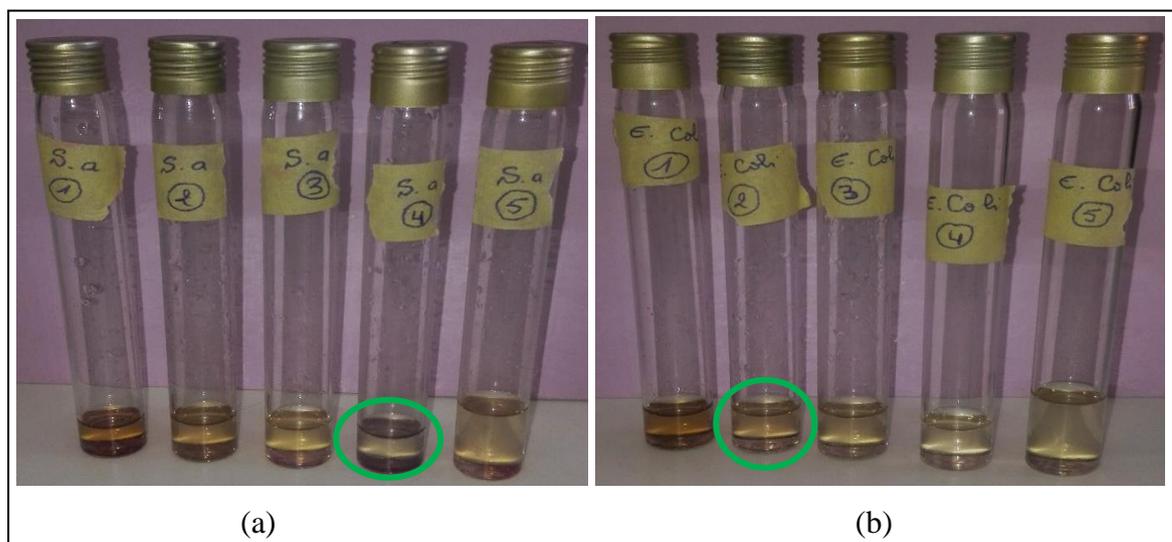


Figure IV.10: test de CMI sur les souches bactériennes : (a) *S.aureus*, (b) *E.coli*.

IV.4.3.Discussion

De l'ensemble des résultats obtenus, il ressort que :

La *S. aureus* est la souche la plus sensible vis-à-vis les différentes concentrations de PANI-Ag;

E. coli révèle à une sensibilité moyenne ; Par contre la *P. aeruginosa* résiste plus ;

Donc les bactéries à Gram négatif résistent plus au PANI-Ag et PANI que les bactéries à Gram positif, Cette résistance est liée à la complexité de l'enveloppe cellulaire de ces microorganismes qui contient une double membrane, contrairement à la structure simple des bactéries à Gram positif.

Conclusion

Conclusion

Le but de ce travail était de synthétiser la polyaniline et d'améliorer ses propriétés électriques, optiques ainsi que mécaniques par dopage et d'étudier aussi son activité antibactérienne.

Une synthèse chimique de polyaniline est effectuée à température ambiante et à pression atmosphérique par oxydation de l'aniline à l'aide d'un oxydant inorganique (persulfate de potassium $K_2S_2O_8$) dans un milieu acide (H_2SO_4) en présence d'un solvant organique (l'acétonitrile) et un stabilisant (polyvinylalcool P.V.A).

Le rendement de la polymérisation chimique de l'aniline est de 71,5 %.

Pour améliorer certaines propriétés de notre polymère, un dopage chimique est réalisé par introduction des cations métalliques Ag^+ à différentes concentrations. Une poudre dopée a été récupérée et caractérisée par différentes méthodes : spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible.

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison polyaniline -métal par déplacement de certaines bandes du polyaniline et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues vers 789 cm^{-1} indiquant que la coordination de polyaniline s'est effectuée avec le cation métallique.

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

L'étude de l'activité antibactérienne nous a permis de voir l'influence de PANI et PANI-Ag sur les souches bactériennes (*E.coli*, *S.aureus* et *P.aeruginosa*).

Les recherches scientifiques récentes ont révélé que les polymères conducteurs ne possèdent pas uniquement des propriétés électriques mais des propriétés antibactériennes dues aux interactions des charges positives de la chaîne avec la paroi cellulaire des bactéries et qui ont pour conséquences sa destruction.

Conclusion

D'après notre étude on peut dire que : les ions métalliques d'argent complexés avec la PANI ont beaucoup plus un impact sur les souches à Gram positif que celles à Gram négatif, cela est prouvé par les différents tests réalisés que ce soit par la méthode de diffusion par disques, où nous avons obtenu des zones d'inhibitions ; ou par le test en milieu liquide qui nous a permis de trouver une valeur de CMI de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ avec *E.coli*, et $0,125 \cdot 10^{-4} \text{M}$ pour la *S.aureus*.

D'une manière générale, les particules de polyaniline jouent deux rôles bénéfiques: (1) extraction des métaux lourds à partir de solutions aqueuses et (2) effet antibactérien.

Pour ce qui est des perspectives, on suggère une étude sur les propriétés antifongiques de polyaniline et polyaniline dopée et son application comme agent de phytomédecation et de conservation des aliments.

Références bibliographiques

- [1] : Merian Tiphaine. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac. Docteur de l'Université du Maine Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Polymères. 2009.
- [2] : Aggoune Med Salah. Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électro polymérisation de l'aniline. Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER, Spécialité : Chimie. Université Kasdi Merbah Ouargla. 2009.
- [3] : Chiang.C.K;Park.Y.W; HeegerA.J; Shirakawa.H, The Journal of Chemical Physics,1978, 69, 5098.
- [4] : Shirakawa.H; ZhangY.X; Okuda.T, SyntheticMetals, 1994, 65, 93.
- [5] : Géoffreypourtois, Mac Diarmid, A. Heeger, J.Chem. Soc. Comm 1977, 578.
- [6] : Tourillon.G, Garnier.F ,J. Electroanal. Chem.1982,135, 173.
- [7] : Fauvarque.J.F, journée technique du jeudi 26 mars SFiP, 1992.
- [8] : Kanaan.H, Thèse de doctorat « Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs) » Université de Toulouse III-Paul Sabatier 2009.
- [9] : Attias.A.J, —Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Tech. Ing.*2002, vol. E1862.
- [10] : Nalwa, H.S.;Handbook of Organic Conducive Molecules and polymers".Ed Wley;1997 p.1-4.
- [11] : Smiths.F.M ; Measurement of sheet risistivity with the four-point Probe ; smell system Technical Journal ; 1958, 37, 711-718.
- [12] : Jean-Claud Dubois, Philippe Michel polymères conducteurs Techniques d'Ingénieur1993, Traité Electronique, E1860, 1-13.
- [13] : Etienne.S and David.L, Introduction à la physique des polymères - 2e éd. Dunod, 2012.
- [14] : Heymans.N, Plummer. C. J, and Decroly.P, Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [15] : Ito.Y, H.Shirakawa, S.Ikeda, J. Polym. Sci, 1975,13, 1943.

- [16] : Pron.A, Rannou.P, Processible conjugated polymers:from organic semi-conductors to organic metals and super conductors, Progress in polymer science. 2002, 27 p135-190.
- [17] : Heeger.A.J, Semi conducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, Synthetic Metals,2001,125, p 4-23.
- [18] : Gourgues- Lorenzon. A.F et J –M. Haudin Matériaux pour l'ingénieur.2006.
- [19] : Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković, Tomislav Pokupčić, Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology electrochimica Acta 2009, 10, p. 2941-2950
- [20] :Nakajima.T,Kawagoe.T, Polyaniline : Structural analysis and application for battery synthetic metals,1989, 28, p. 629-638
- [21] : Mollahosseini.A,Noroozian.E, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution Synthetic Metals,2009, 159, p. 1247-1254
- [22] : Petitjean.J ,Tanguy.J, Lacroix.J.C, Chane-Ching. K.I, Aeiyaach.S, Delamar.M, Lacaze.P.C, Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) Journal of Electroanalytical Chemistry,2005, 581, p. 111-121.
- [23] : Huang.J, Virji.S, Weiller. B.H, Kaner. R.B, Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors, *J. Am. Chem. Soc.*,2003, 125, 314.
- [24] : Nechtschein.M, Santier.C, Travers.J.P, Chroboczek.J, Alix.A,Ripert.M, Water effects In Polyaniline - NMR and Transport-Properties, Synth. Met.,1987, 18, 311.
- [25] : Ogura.K, Saino.T, Nakayama.M, Shiigi.H, The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite film, *J. Mater. Chem.*,1997, 7, 2363.
- [26] : Nicolas-Debarnot.D, Poncin-Epaillard.F, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Anal. Chim. Acta.*,2003, 475, 1.
- [27] : Genies. E.M, Lapkowski.M et Tsintavis.C, La polyaniline : Préparation, Propriétés et applications, *New Journal of Chemistry* ,1988, 12, p.181-196.
- [28] : Green. A.G et Woodhead. A.E, CCXLIII. - Aniline-black and allied compounds. Part I, *Journal of the Chemical Society, Transactions*,1910, 97, p.2388-2403.

Références bibliographiques

- [29] : MacDiarmid. A.G., Chiang. J.C,Richter. A.F. et Epstein. A.J., Polyaniline:a new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*,1987, 18, p.285-290.
- [30] : Chan. H. S. O, Ng. S. C, Hor. T. S. A, Sun.J, Tan.K. L, Tan. B. T. G, *Eur. Polym. J.*,1991,27, 1303.
- [31] : Li. X. G, Kresse. I, Springer.J, Nissen.J, Yang.Y. L, *Polymer*,2001, 42, 6859.
- [32] : Biaggio. S. R, Oliveira. C. L. F, Aguirre. M. J,Zagal. J. H, *J.Appl. Electrochem.*,1994, 24, 1059.
- [33] : Sherman. B, Euler. W. B, Ren.F. R., *J. Chem. Educ.*,1994, 71, 94.
- [34] : Yang.J, Zhao.C, Cui.D, Hou.J,Wan.M, Xu.M,J. *Appl.Polym. Sci.*,1995, 56, 831.
- [35] : Mounia Guergouri épouse Bensegueni. Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères, Thèse de doctorat ès-sciences, Spécialité : Chimie Analytique et Physique, Université Mentouri de Constantine,2012.
- [36] : Geniès.E.M; A. Boyle; M. Lapkowski; C. Tsintavis, *Synthetic Metals*, 1990, 36, 139.
- [37] : Zotti, G., Cattarin, S., and Comisso, N., Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline : The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 239, p. 387-396.
- [38] : Wei, Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. *J. Phys. Chem.*, 1990. 94, p. 7716-7721.
- [39] :Takakubo, M., Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline. *Synthetic Metals*, 1989. 33, p. 19-26.
- [40] : Breitenbach, M. and Heckner, K.-H., Elektrochemis cheuntersuchungen der bildun gundeigenschaftenvon polyanilin filme naufplatin-undkohle elektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, 43, p. 267-286.
- [41] :Wessling.B, —Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline),*Synth. Met.*, Mar. 1998, 93, p. 143– 154.
- [42] : Cho. M. S, S. Y. Park, Hwang. J. Y, and Choi.H.J, —Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles,*Mater. Sci. Eng.*,2004, 24, no. 1–2, p. 15–18.
- [43] : Norris I.D, Kane-Maguire L.A.P, Wallace G.G., *Macromolecule*,2000,33, 3237.

- [44] : Pron A., Osterholm J. E., Smith P., Heeger A. J., Laska J., Zagorska M., *Synth. Met.*,1993,57, 3520.
- [45] : Lindfords T., Kvarnstrom C., Ivaska A., *Electroanal. Chem.*,2002, 518, 131.
- [46] :Roth.S and Graupner.W, —Conductive polymers: Evaluation of industrial applications,||*Synth. Met.*,1993, 57, no. 1, p. 3623–3631.
- [47] : Hino.T, Taniguchi.S, and Kuramoto.N, —Syntheses of conductive adhesives based on epoxyres in and polyanilines by using N-tert-butyl-5-methylisoxazolium perchlorate as a thermally latent curing reagent,||*J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*,2006, 44, no. 2, p.718–726.
- [48] : Hosoda.M, Hino.T , and Kuramoto.N, —Facile preparation of conductive paint made with polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid dispersion and poly(methylmethacrylate),|| *Polym. Int.*,2007, 56, no. 11, p. 1448–1455.
- [49] : Barros. R. A, Martins. C.R, and Azevedo.W.M, —Writing with conducting polymer,||*Synth. Met.*,2005,155, no. 1, p. 35–38.
- [50] : Yoshioka and Jabbour.G.E, —Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers,||*Synth. Met.*,2006, 156, no. 11–13, p. 779–783.
- [51] : Bowman.D and Mattes.B.R, —Conductive Fibre Prepared From Ultra-High Molecular Weight Polyaniline for Smart Fabric and Interactive Textile Applications,|| *Synth. Met.*,2005,154, no. 1–3, p. 29–32.
- [52] : Ohtani.A, Abe.M, Ezoe.M, Doi.T, Miyata.T, and Miyake.A, —Synthesis and properties of high-molecular-weight soluble polyaniline and its application to the 4MB capacity barium ferrite floppy disk‘ santistatic coating,||*Synth. Met.*,1993, 57, no. 1, p.3696–3701.
- [53] : SchochJr.K.F, Byers. W.A, and Buckley.L.J, —Deposition and characterization of Conducting polymer thin films on insulating substrates,||*Synth. Met.*, 1995, 72, no. 1, p.13–23.
- [54] : Kulkarni. V. G, Campbell. J. C., and Mathew. W.R., —Transparent conductive coatings,||*Synth. Met.*,1993,57, no. 1, p. 3780–3785.
- [55] : Bai. H.,Chen.Q, Li. C, Lu. C, and Shi. G, —Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammoniac gas sensing,||*Polymer*,2007,48, no. 14, p. 4015–4020.
- [56] : Irimia-Vladu. M and Fergus. J. W., —Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbondioxide sensing,||*Synth. Met.*,2006, 156, no. 21–24,p. 1401–1407.
- [57] : Yan. X. B, Han. Z. J, Yang.Y, and Tay. B. K, —NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization,||*Sens. Actuators B Chem.*,2007, 123, no. 1, p. 107–113.

- [58] : Dixit.V, Misra. S. C. K, and Sharma. B. S, —Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semi-conducting thin films,||Sens. Actuators B Chem., vol. 104, no. 1, pp. 90–93, Jan. 2005.
- [59] : Jain.S, Samui. A. B,Patri.M, Hande. V. R, and Bhoraskar. S. V, —FEP/polyaniline Based multilayered chlorine sensor,||Sens. Actuators B Chem., 2005, 106, no. 2, pp. 609–613.
- [60] : Ando. M, Swart. C, Pringsheim. E, Mirsky. V. M, and Wolfbeis. O. S, —Optical ozone sensing properties of poly(2-chloroaniline), poly(N-methylaniline) and polyaniline films,||Sens. Actuators B Chem.,2005, 108, no. 1–2, p. 528–534.
- [61] : Kim. J.-S, Sohn. S.-O., and Huh. J.-S, —Fabrication and sensing behavior of PVF₂coated-polyaniline sensor for volatile organic compounds,||Sens. Actuators B Chem.,2005, 108, no. 1–2, p. 409–413.
- [62] : Hosseini. S. H and Entezami. A. A, —Preparation and characterization of polyaniline Blends with polyvinylacetate, polystyrene and polyvinylchloride for toxic gas sensors,|| Polym. Adv. Technol.,2001,12, no. 8, p. 482–493.
- [63] : Huang. J, Virji.S, Weiller. B. H, and Kaner.R. B, —Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and ChemicalSensors,||J. Am. Chem. Soc.,2003,125, no. 2, p. 314–315.
- [64] : Joshi.S, Lokhande. C. D, and Han. S.-H, —A room temperature liquefied petroleum Gas sensor based on all-electrodeposited n-CdSe/p-polyaniline junction,||Sens. Actuators B. Chem., 2007, 123, no. 1, p. 240–245.
- [65] : Nohria. R, Khillan. R. K., Su.Y, Dikshit. R, Lvov.Y, and Varahramyan.K, —Humidity Sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly,|| Sens. Actuators B Chem.,2006, 114, no. 1, p. 218–222.
- [66] : Lu. J, Moon. K.-S., Kim. B.-K., and Wong. C. P., —High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications,||Polymer, 2007, 48, no. 6, p. 1510–1516.
- [67] : Gupta. V and Miura. N, —Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors,||Electrochimica Acta,2006,52, no. 4, p. 1721–1726.
- [68] : Sung. J.-H., Kim. S.-J., and Lee. K.-H, —Preparation of compact polyaniline films: Electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications,||J. Power Sources, 2004, 126, no. 1–2, p. 258–267.
- [69] : Meng. C, Liu. C, and Fan. S, —Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties,||Electrochem. Commun.,2009, vol. 11, no. 1, p. 186–189.

Références bibliographiques

- [70] : Cotton, F. Albert, Wilkinson, Geoffrey, GAUSS, Paul L. Basic Inorganic Chemistry, second edition, John Wiley& Sons Editions, 1987.
- [71] : Smith, I.C. et Carson, B.L. Trace metals in the environment. Silver. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI 1977,2.
- [72] : Boyle, R.W. Geochemistry of silver and its deposits with notes on geochemical prospecting for the element. Bull. Comm. Géol. Can.1968,160.
- [73] : Lindsay, W. L. Silver (Chemical Equilibria in soils (p. 300-314). United States of america: John Wiley& Sons, Inc, 1979, p. 300-314.
- [74] : Rachel Benoit. Spéciation chimique des nanoparticules d'argent dans les sols. Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention du grade de Maitrise en chimie. Université de Montréal, Aout 2012.
- [75] : Ratte, H. T. (1999). Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. Environmental Toxicology and Chemistry,1999,18,89-108 .
- [76] : Bernhardt, E. S., Colman, B. P., Hochella, M. F., Cardinale, B. J., Nisbet, R. M., Richardson, C. J., & Yin, L. Y. (2010a). An Ecological Perspective on Nanomaterial Impacts in the Environment. Journal of Environmental Quality,2010,39, 1954-1965.
- [77] : Lansdown A.B.G.. Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action, J. Wound Care, 2002,11, 125.
- [78] : Silver S., Phung.L.T, Silver. G. Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 33 (2006), 627.
- [79] : Klasen H.J.. Historical review of the use of silver in the treatment of burns I. Early uses, Burns, 2000, 26, 117.
- [80] : Mogode D, « Etude phytochimique et pharmacologique de *Cassia nigricans*vahl (Caesalpiniaceae) utilisé dans le traitement des dermatoses au Tchd » .Université de Bamako ,2005.
- [81] : Ophélie ZEYONS, Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement, Thèse de doctorat de l'université Paris VI - Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale physique et chimie des matériaux, 2008,77.
- [82] : Ogston A. Report upon Micro-Organisms in Surgical Diseases. Br Med J,1881, 369-375.
- [83] : <http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/medecine/>

Références bibliographiques

- [84] : Murray,P.R., Baron,E.J.,Jorgensen, J.H.,Landry ,M.L.,Pfaller, M.A.,&Yolken, R.H.(Eds.). *Manual of Clinical Microbiology* (8th ed.). Herdon, VA, United States of America : America Society for Microbiology.,2003.
- [85] : Le Loir, Y., Baron, F.,&Gautier,. *Staphylococcus aureus and food poisoning. Genetics and Molecular Research* : GMR, 2003,2,63-76.
- [86] : ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ (OMS) (World Health Organization). *Guidelines for safer recreational water environments.2, Swimming pools and similar environments*, 2006,2.
- [87] : Henri Leclerc, *BACTERIOLOGIE DE PSEUDOMONAS AERUGINOSA*, Service de bactériologie. Centre hospitalier de Lille. *Presse therm climat* 2002,139, 9-13.
- [88] : Brügel.W. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen & Co. Ltd., **1962**.
- [89] : Colthup. N. B, Daly.L.H, and Wiberley.S.E. *Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy*. Academic Press, **1975**.
- [90] : Diem.M. *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*. Wiley, **1994**.
- [91] : Banwell.C.N and Mccash.M.E . *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw Hill, **1994**.
- [92] : Brown.J.M. *Molecular Spectroscopy*. Oxford University Press, **1998**.
- [93] : « Analyse Spectrochimique », Encyclopédie Universalis, Corpus 17, 25.
- [94] : Galez P., Tamet F., Poulet G., Brondex A., *Techniques Spectroscopiques d'analyse*.
- [95] : Dey, A.; De, S.; De, A.; De, S. K. *Nanotechnology* 2004, 15, 1277.
- [96] : Brinis Hassene. *Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion : Application aux circuits de refroidissement*. Thèse Doctorat en Génie Chimique : Université Badji Mokhtar –Annaba, 2014.
- [97] : Hellal Z. *Des propriétés antibactériennes et antioxydants de certaines huiles essentielles extraites des Citrus Application sur la sardine (Sardina Pilchardus)*. Magistère, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.,2011, p1-8-45-78.

Références bibliographiques

[89] : Ponce A.G., Fritz R., de Lvalle C. et Roura S.I. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol*,2003,36,p679-684.

[99] : Oussou K.R., Coffi K., Nathalie G., Seriyolou, Gerard K., Mireille D., Yao T.N., Gilles F. & Jean- Claude C.HC. Activités antibactériennes des huiles essentielles de trois plantes aromatiques de Côte-d'Ivoire. *Comptes Rendues de Chimie*,2004,7, p1081-1086

Résumé

La polyaniline est un polymère conducteur intrinsèque, elle est préparée par l'oxydation chimique, de l'aniline dans un milieu organique (CH_3CN) en présence d'un oxydant inorganique ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), et un stabilisant (P.V.A).

La polyaniline obtenue de couleur vert noir, est complexée par ions métalliques d'argent (Ag^+); et ensuite caractérisée par spectroscopie infrarouge et UV-visible.

D'après les tests de l'activité antibactérienne réalisés nous avons pu démontrer que les ions d'argent complexés au polymère ont inhibé la croissance bactérienne des souches (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*).

Mots clés : polyaniline, synthèse, ions métalliques, complexation, effet antibactérien.

Abstract

Polyaniline is an intrinsic conductive polymer prepared by chemical oxidation of aniline an organic solvent using an oxidizing mixture ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) as an initiator and polyvinyl alcohol or PVA as stabilisator.

The polyaniline obtained in black green color is complexed with silver metal ions (Ag^+), and then characterized by infrared and UV-visible spectroscopy.

Based on tests of antibacterial activity, we were able to demonstrate that the silver ions complexed to the polymer inhibited the bacterial growth of the strains (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*).

Key words: polyaniline, synthesis, complexation, metallic ions, antibacterial effect.

ملخص

البولي أنيلين هو بوليمر موصل جوهري، يتم إعداده عن طريق الأكسدة الكيميائية، للأنيلين في وسط حمضي في وجود مؤكسد غير عضوي، مذيب (أسيتونيتريل) ومثبت (بولي فينيل الكحول).

البولي أنيلين التي تم الحصول عليها باللون الأخضر الأسود معقدة مع أيونات الفضة المعدنية ومن ثم نقوم بتميزها بالتحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية.

استنادا إلى اختبارات النشاط المضاد للبكتيريا، استطعنا أن نثبت أن أيونات الفضة المعقدة مع البوليمر تقوم بتثبيط نمو البكتيريا من سلالات (الإشريكية القولونية، المكورات العنقودية الذهبية والزائفة).

الكلمات المفتاحية: بولي أنيلين، أيونات الفضة المعدنية، بوليمر موصل جوهري، نشاط مضاد للجراثيم، تثبيط.