

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



# Mémoire

Présenté par

**BENGHERABI Fatiha**  
**OUAAD Hafida**

Pour l'obtention du diplôme de

# MASTER

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

*Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques*

*Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> par le polypyrrole chimique.*

*Etude de la dégradation du phénol.*

Soutenu le 21 /09 / 2015

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> N. ELHANAFI	Maitre Assistante A	UAMO, Bouira	Présidente
M <sup>me</sup> R. GHERNOUS	Maitre Assistante A	UAMO, Bouira	Examinatrice
M <sup>me</sup> L.SEID	Maitre Assistante A	UAMO, Bouira	Encadreur

## ***DEDICACES***

*Nous dédions ce travail à :*

*Nos familles avec notre profonde gratitude et grand amour.*

*Nos très chers parents, pour lesquels nous exprimons nos sincères reconnaissances pour leur soutien moral, et leurs encouragements tout au long de nos études même dans les moments difficiles, ils ont toujours été présents lorsqu' 'on ai eu besoin d'eux, que Dieu les protège.*

*Nos très chers frères.*

*Nos très chères sœurs.*

*Sans oublier tous nos amis.*

***Meriem et Fatiha***

## **Remerciements**

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

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

*C'est avec un grand plaisir que nous exprimons notre gratitude et nos sincères remerciements à notre promotrice **M<sup>me</sup> L. SEID** pour son orientation et encadrement et ses conseils qui nous ont guidés dans l'élaboration de ce mémoire.*

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

*Nous adressons nos sincères remerciements à **M<sup>me</sup> N. ELHANAFI**, enseignante à l'Université de Bouira pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Nous tenons également à remercier **M<sup>me</sup> R. GHERNOUS**, enseignante à l'Université de Bouira d'avoir honorer par sa présence le jury en qualité de membre.*

*Nous voudrions également remercier Les ingénieurs du laboratoire de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées **M<sup>r</sup> Ahmed, M<sup>me</sup> BOURRASSE, M<sup>me</sup> BENAKDI** pour leur aide et leur disponibilité .*

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

*Table des matières*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre1 : étude bibliographique</b>	<b>3</b>
I. Les polymères	3
I.1. Définitions d'un polymère	3
I.1.1. Les types de polymères	4
I.1.2. Les propriétés des polymères	5
I.1.3. Classification des polymères	5
I.1.3.1. Selon leur origine	5
I.1.3.2. Selon leur structure (dimensionnelle)	6
I.1.3.3. Selon leur domaine d'application	6
I.2. Les polymères conducteurs	7
I.2.1. Définition d'un polymère conducteur	7
I.2.2. Classification des polymères conducteurs	8
I.2.2.1. Les polymères conducteurs extrinsèques	9
I.2.2.2. Les polymères conducteurs intrinsèques	9
I.3. Le polypyrrole	10
I.3.1. Historique	10
I.3.2. La structure de polypyrrole	10
I.3.3. Méthode de synthèse de polypyrrole	10
I.3.3.1. La synthèse chimique	10
I.3.3.2. La synthèse électrochimique	11
I.3.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole	11
I.3.5. Mécanismes de conductivité électronique	12
I.4. La conductivité	14
I.5. Le dopage	14

## *Table des matières*

---

I.5.1. Le principe de dopage	14
I.6. La Solubilité des polypyrroles	16
I.7. Les applications de polypyrrole	16
I.8. Les métaux de transition	16
I.8.1. Définition	16
I.8.1. Généralités sur le métal de transition utilisé	17
I.9. La complexation	18
I.9.1. Généralités sur les complexes	18
I.9.2. Différents types de complexes	19
I.9.2.1. Complexes simples	19
I.9.2.2. Chélates ou complexes internes	19
I.9.2.3. Complexes mononucléaires	19
I.10. le phénol	19
I.10.1. Introduction	19
I.10.2. Définition	19
I.10.3. Spectroscopie UV Visible	21
I.10.4. L'oxydation du phénol	21
I.10.5. Les méthodes de dégradation de phénol	21
I.10.6. Utilisation	22
I.10.7. Les risque de pollution de l'environnement	22
I.11. L'Adsorption	23
I.11.1. Définition	23
I.11.2. Les types d'adsorption	23
I.11.2.1. Adsorption chimique (chimisorption)	23
I.11.2.2. Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de van der waals	23
I.11.3. La Cinétique d'adsorption	25
I.11.4. Thermodynamique d'adsorption	25

## *Table des matières*

---

I.11.5. Description du mécanisme d'adsorption	26
I.11.6. Principaux types d'adsorbant	27
I.11.7. Isothermes d'adsorption	28
I.11.7.1. Classification des isothermes d'adsorption	28
I.11.8. Utilisations de l'adsorption	29
<b>Chapitre II : Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation</b>	<b>31</b>
II.1. Produits et réactifs	32
II.2. Dispositifs expérimentaux	33
II.2.1. Montage de polymérisation	33
II.2.2. La Centrifugeuse	34
II.3. Techniques spectroscopies	34
II.3.1. La spectroscopie infrarouge(I.R)	34
II.3.2. Spectroscopie Ultra Violette (UV-Visible)	35
II.3.2.1. Principe de la technique	35
II.3.3. Analyse thermogravimétrique(ATG)	37
II.3.3.1. Principe et utilisation	37
II.4. La méthode des quatre pointes	39
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	<b>40</b>
III.1. Synthèse chimique de polypyrrole	41
III.2. Complexations des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ ) par le polypyrrole (polypyrrole cuivre, polypyrrole Nickel et polypyrrole plomb)	41
III.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (F-T-IR)	42
III.2.2. Caractérisations par spectroscopie UV- visible	44
III.2.3. Analyse thermogravimétrique ATG	45
III.2.4. Caractérisation électrique (conductivité)	47
III.3. L'application de polypyrrol et leurs complexes métalliques (PPy-Ni, PPy-Cu, PP- Pb) en dégradation du phénol	48
III.3.1. Effet du temps de contact	48

## *Table des matières*

---

<b>Conclusion</b>	<b>50</b>
<b>Liste des figures et tableaux</b>	<b>52</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>53</b>

***Introduction***  
***Générale***

## *Introduction*

---

### *Introduction*

Les polymères organiques conducteurs (POC) font l'objet de nombreuses études, en raison de leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique. Ainsi les applications possibles sont nombreuses : ils peuvent être utilisés comme semi conducteurs organiques, matériaux électrodes dans les piles, inhibiteurs de corrosion, électrodes modifiées et matière actives de stockage d'énergie.

Parmi ces polymères, le polypyrrole (PPy) qui apparue répondu comme de bon modèle pour les études fines intéressants. Il constitué en principe des bons candidats pour les applications dans le domaine de l'électrochimie et l'électronique et parmi les propriétés électronique du polypyrrole sont les plus stables en présence de l'air ambiant et dans plusieurs solvants lorsqu'il se trouve à l'état dopé et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités à  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  [1-4], et grâce à la simplicité de l'obtention de ce polymère deux méthodes qui ont été apparus :

La synthèse électrochimique qui est la plus utilisée pour former un film mince uniforme [5] cassant de mauvaise tenue mécanique et dont l'épaisseur ne peut excéder une ou deux dizaines de microns. Les rendements et les quantités inhérentes à cette voie de synthèse rendent celle-ci difficile à exploiter industriellement.

Il existe aussi une autre méthode de synthèse purement chimique utilisant une polymérisation oxydative permettant d'obtenir une poudre noire amorphe [6] et conductrice avec un excellent rendement et de bonnes propriétés physiques et mécaniques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a pour objectif la dégradation de certains polluant organique (le phéno) en utilisant un polymère semi conducteur le polypyrrole synthétisé par vois chimique ainsi dopé par le cuivre, le nickel er le plomb.

Le présent manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème abordé, tout en soulignant les objectifs visés.

## *Introduction*

---

Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur les polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole, la complexation par des métaux de transitions et enfin le phénol.

Le deuxième chapitre décrit en détail les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisés.

Dans le troisième chapitre on interprète les résultats expérimentaux obtenue lors de la synthèse de polypyrrole et sa complexation avec l'ion métallique ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ ) et aussi l'application de polymères (PPy, PPy Pb, PPy Cu et PPy -Ni) pour la dégradation du phénol.

En fin, ce travail est clôturé par une conclusion et des perspectives.

# *Chapitre I*

## *Étude bibliographique*

*Chapitre I*  
*Etude bibliographique*

Ce chapitre porte sur des généralités relatives aux polymères conducteurs en particulier le polypyrrole et leur synthèse, rappel sur la conductivité, ainsi que un bref sur quelques métaux de transitions et leur complexation, des généralités sur le phénol et le phénomène d'adsorption sont aussi présentées.

## I. Les polymères

### I.1. Définition d'un polymère

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécule, organique ou non organique, obtenues par la répétition d'unités (ou motifs) appelé **monomères**, tous reliés entre eux par des Liaisons dites « covalentes ». Ces chaînes sont principalement constituées d'**atomes de Carbone** sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène, d'autre éléments peuvent intervenir dans la composition de la chaîne (le chlore l'azote ou le fluor) [7]

#### I.1.1. Les types des polymères

- Les homopolymères
- Les copolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition contrairement aux copolymères qui sont constitués par plusieurs unités différentes.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs (Figure1).

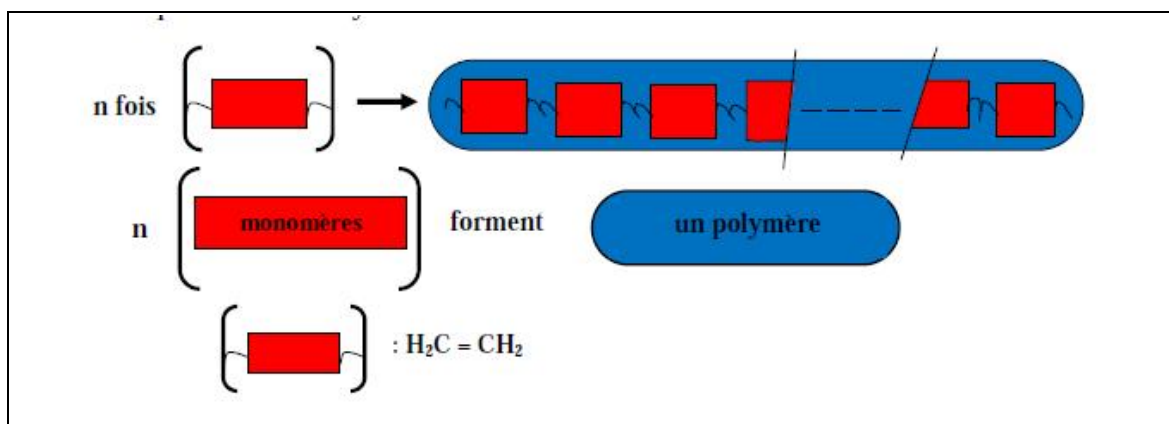


Figure 1 : Formation d'un polymère à partir d'un monomère.

### ***1.1.2. Les propriétés des polymères***

Ils ont les propriétés générales suivantes :

- ce sont des matériaux « légers », ils ont une masse volumique faible (en général inférieure à  $1\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , soit une densité par rapport à l'eau inférieure à 1,5)
- ils sont en général souples, ils ne sont stables qu'à des températures modérées. La plupart des polymères thermoplastiques se ramollissent ou fondent à des températures comprises entre  $100\text{ °C}$  et  $250\text{ °C}$  ; un polymère est dit « thermostable » s'il résiste à  $300\text{ °C}$  durant quelques instants, la plupart des polymères se dégradent à des températures supérieures.
- ce sont des isolants électriques et thermiques, sauf cas particuliers.

### ***1.1.3. Classification des polymères***

#### ***1.1.3.1. Selon leur origine***

On peut les classer en trois catégories :

- ❖ ***Les polymères naturels*** : sont issus des règnes végétale ou animale .leur importance est considérable, on peut cependant mentionner dans cette catégorie ,la famille des polysaccharides(cellulose ,amidon....) celle des protéines (laines ,soie....),le caoutchouc nature ,etc.
- ❖ ***Les polymères artificiels*** : sont obtenus par modification chimiques des polymères naturels, de façon à transformer certains de leur propriété : les asters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ....) ont toujours connu une certaine importance économique
- ❖ ***Les polymères synthétiques*** : sont issus totalement du génie de l'homme, et sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

### ***1.1.3.2. Selon leur structure (dimensionnalité)***

Les polymères encore être classés en trois catégories :

- ❖ ***celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels)*** : pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères : de tels systèmes correspondant à la polymérisation de monomères bivalents. Et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère, un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme dispersion.
- ❖ ***celle des polymères bidimensionnels*** : dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...), dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités, ils ne présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.
- ❖ ***celle des polymères tridimensionnels naturels*** : résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ; ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système.

### ***1.1.3.3. Selon leur domaine d'application***

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- ❖ **Les polymères de grande diffusion (polymères de commodité)** : dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes ; sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classes dans cette catégorie, ils présentent une importance économique considérable
- ❖ **Les polymères techniques** : ont des caractéristique mécanique qui leurs permettent du substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (les métaux, céramique....) dans de nombreuses application : les polyamides, les polydactyles....font partie de cette famille.
- ❖ **Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)** : présentent généralement une propriété spécifique qui introduit leur utilisation pour une application particulière.  
C'est dans cette catégorie que se trouvent les photo-actifs, thermostable, et les polymères conducteurs [8].

### ***1.2. Les polymères conducteurs***

#### ***1.2.1. Définition d'un polymère conducteur***

Les polymères semi conducteurs signifient des macromolécules qui ont la propriété de transporté des charges, ils sont d'origine isolant ou semi conducteurs rendus conducteurs Par dopage, ils se caractérisant par une alternance de simple et double liaison carbonée. Leur particularité et de posséder une structures  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un systèmes  $\pi$ -conjuguée se traduit par une alternance de simple et double liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjuguée insolubles.

Les principaux polymères conducteurs sont les polyacétylènes (PA), les polypyrroles (PPy), et les polyanilines (PAN) illustrés sur la figure 2.

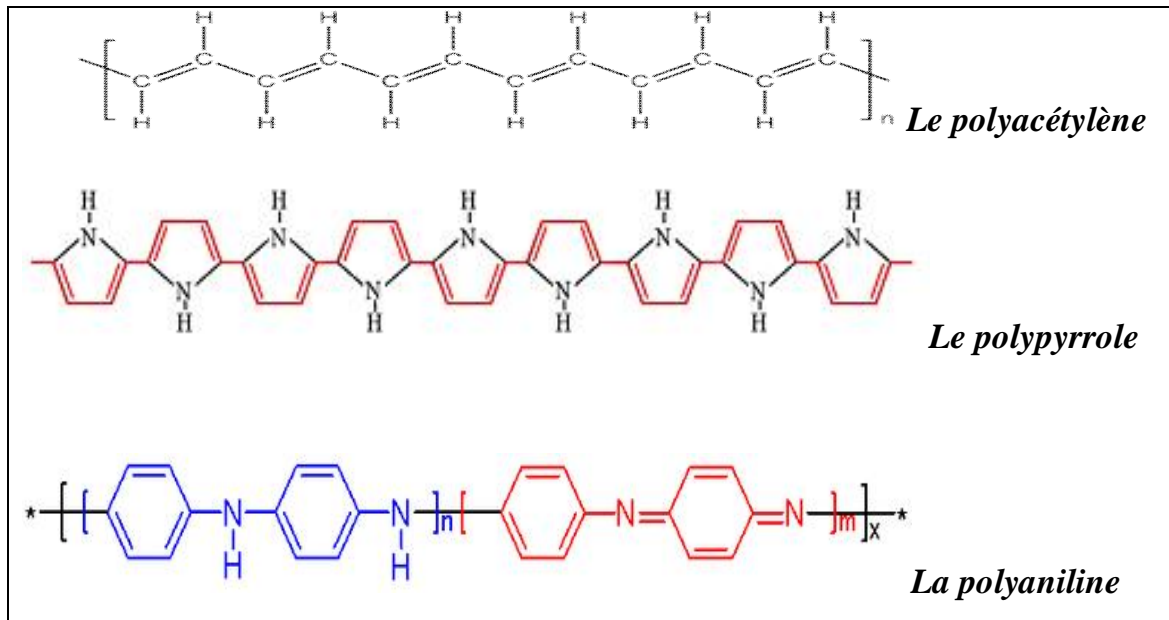


Figure 2: Structure de quelques polymères organique conducteurs.

### I.2.2. Classification des polymères conducteurs :

Ils peuvent être classés en plusieurs familles, tel que montre dans la figure (3) de cette façon :

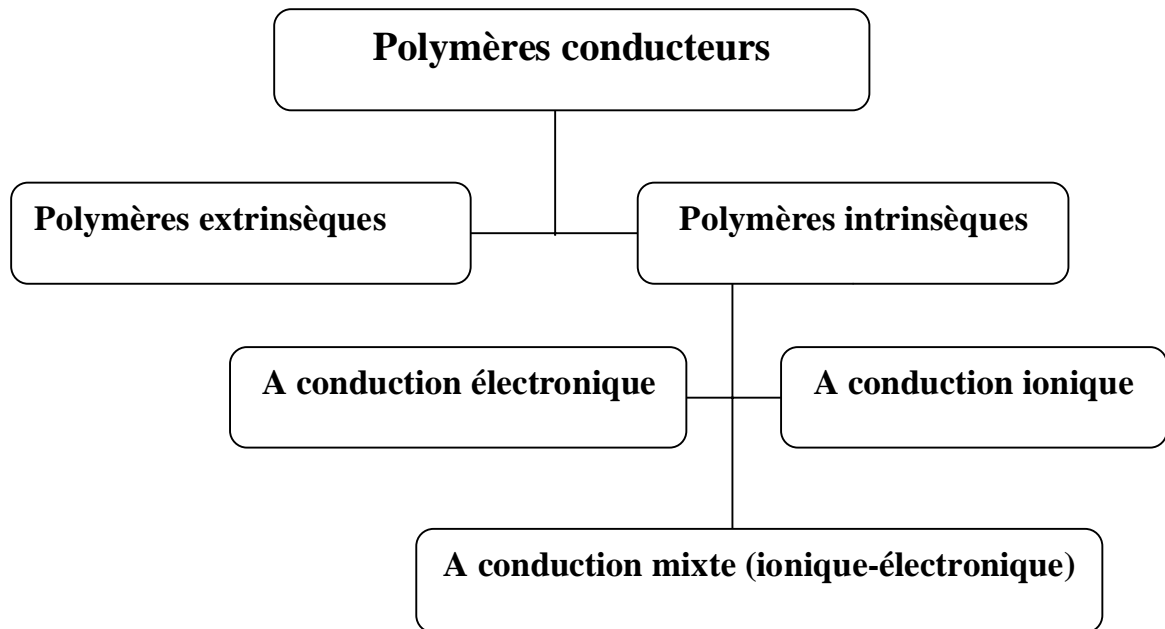


Figure 3: Classification des polymères conducteurs.

### ***1.2.2.1. Les polymères conducteurs extrinsèques***

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé), la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère «hôte», sont de l'ordre de 10 S/cm [9-10].

### ***1.2.2.2. Les polymères conducteurs intrinsèques***

sont des polymères conjugués, on peut distinguer deux types de polymères intrinsèque :

- Les polymères conducteurs électroniques (PCE).
- Les polymères conducteurs ioniques (PSI).

### ***Les polymères à conduction ioniques (PSI)***

sont étudiés en présence d'un solvant polaire, L'eau dans la plupart des cas. Ce milieu diélectrique permet la solvatation et la dissociation des paires d'ions, dans ces polymères, par ailleurs isolants électrochimique, les charges sont transportées par des ions.

### ***Les polymères à conduction électronique (PCE)***

reflètent leur structure électronique délocalisée au long d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance des liaisons simples et doubles est la caractéristique commune de ces matériaux. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau délocalisé (super orbitale) responsable de la conduction électronique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électron ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. Inférieure à  $1\text{S}^{-1}\text{Cm}^{-1}$ .

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polythiophènes, les polyanilines et les polypyrroles.

### 1.3. Le polypyrrole

#### 1.3.1. Historique

Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique de pyrrole [11], il a fallu attendre 1968, pour que Dall'Olio et ses collaborateurs, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le "pyrrol back" sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8 S/Cm. Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches.

#### 1.3.2. La structure de polypyrrole

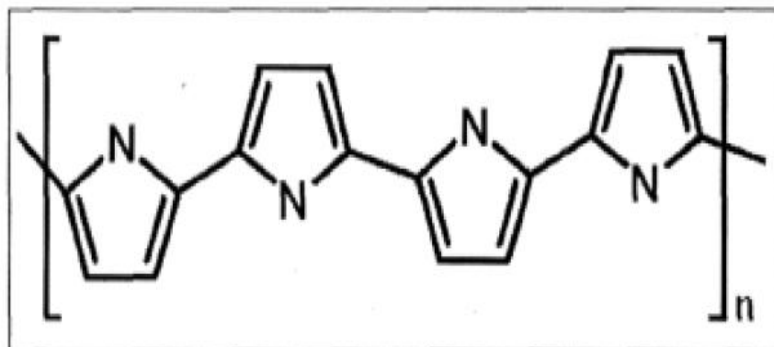


Figure 4: Structure du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole Figure (4), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [12]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.

#### 1.3.3. Méthode de synthèse de polypyrrole

Le polypyrrole peut être synthétisé par voie chimique ou électrochimique :

##### 1.3.3.1. La synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire amorphe [6] appelé "pyrrole noir", ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol [13,14], acide sulfonique [15] et

l'acétonitrile...), en y ajoutant un agent oxydant ; les oxydants chimiques utilisés pour la polymérisation du pyrrole en solution, sont des ions de métaux de transition  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ , persulfate d'ammonium,  $\text{FeCl}_3$ , Le persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) dans un milieu suffisamment oxydant [14.16], le pyrrole polymérise en perdant les protons qui se trouvaient initialement. Le polymère obtenu est sous formes dopée et aussi chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion. Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexe [17].

Le principal avantage des méthodes chimiques est l'obtention de matériaux peu coûteux car ce sont des méthodes simples et faciles à mettre en œuvre.

### ***1.3.3.2. La synthèse électrochimique***

L'oxydation électrochimique de pyrrole est la plus utilisée pour former un film mince uniforme [5], avec une meilleure conductivité [18], la solution électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou acide servant l'électrolyte support, la couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur.

Le polypyrrole préparé par polymérisation électrochimique, est un matériau souple, continu et noir qui recouvre l'anode.

Les avantages de cette méthode est la possibilité de contrôler de l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué et la production directe de film homogène.

### ***1.3.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole***

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèse font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole, il s'agit d'une oxydation des unités de monomère.

Le mécanisme de synthèse s'explique par un processus d'oxydoréduction proposé par Diaz et ses collaborateurs [19] à été, le plus couramment cité dans la littérature, malgré l'existence d'autres mécanismes possible.

La première étape de polymérisation consiste à oxyder le monomère pyrrolique en un radical cation instable, avec le départ d'un doublet électronique de l'azote.

La seconde étape est moins bien connue pour certains auteurs [20,21], le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que l'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère [22], et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatization.

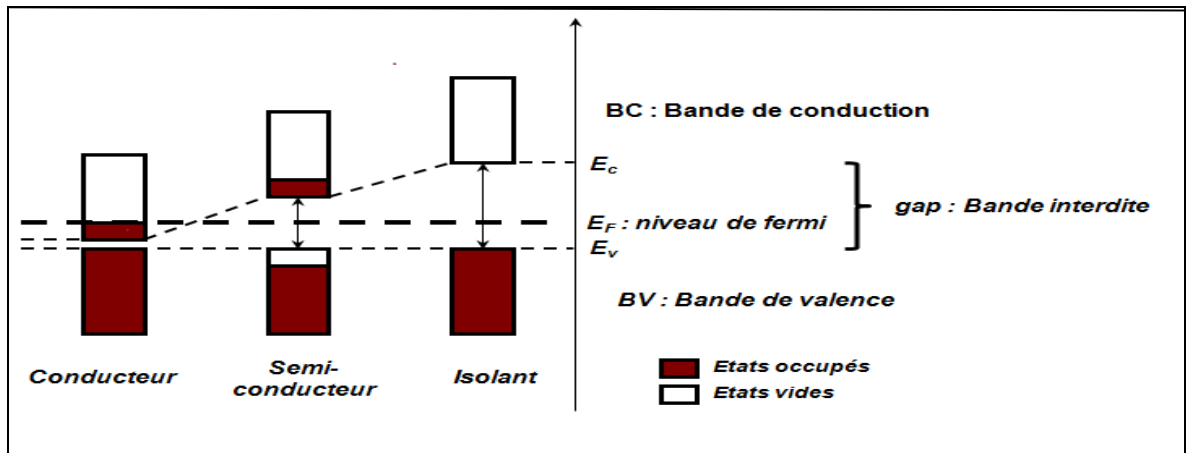
Le dimère, qui s'oxyde plus facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes [23] la polymérisation se poursuit en passant par ces étapes successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insoluble dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère, le principal avantage de la polymérisation par voie électrochimique est lié aux propriétés conductrices et de stabilités à long terme des produits finaux [24].

### ***1.3.5. Mécanismes de conductivité électronique***

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de fait appel à la théorie des bandes. Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont s'éparées par une bande de interdite ( $E_g$ ) ; qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV [25,26].

Alors que dans le cas des semi conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situant à une énergie voisine de 1 eV. Donc, pour les isolants et les semi conducteurs, une augmentation de la température favorisera le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui à comme conséquence d'augmenter la conductivité de ces matériaux.

Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la band de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir, donc les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des conductivités élevées. Contrairement aux isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puis qu'elle n'augmente pas le nombre d'électrons libre et d'autre part, diminue la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

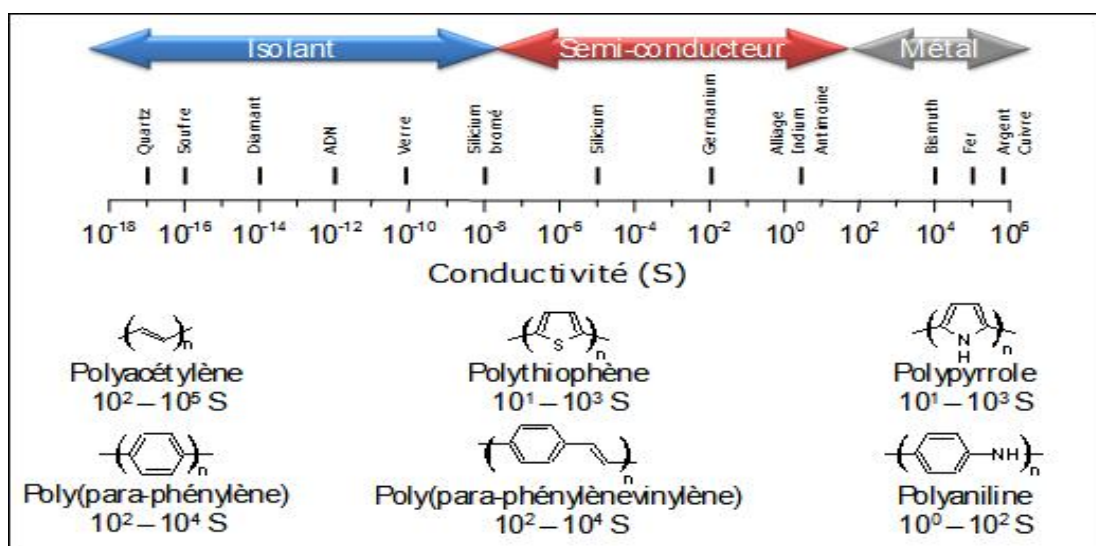


*Figure 5: Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolants.*

Toute fois, cette théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. Pour mieux comprendre le phénomène voyons comment un polymère conjugué devient conducteur. La forme neutre des polymères est pratiquement isolante, pour rendre le matériau conducteur, il faut d'abord introduire des défauts électroniques directement dans le système  $\pi$ -conjuguée de la chaîne principale du polymère. C'est le transport de ces défauts de charge, dans la chaîne principale est également entre les chaînes du polymère, qui sera responsable de la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique.

## I.4. La conductivité:

Par définition ; la conductivité électrique (note  $\sigma$  est s'exprime en  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  ou  $S \cdot m^{-1}$ ) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage des courants électriques. La conductivité dépend de la densité de porteurs de charge et de leur mobilité dans le matériau considéré dans les métaux les porteurs de charge à considérer sont les électrons. Dans les semi conducteurs ; il faut également considérer les trous, porteurs de charge positives et leurs conductivité est de 0.01 à 100  $S \cdot m^{-1}$ . La conductivité dépend fortement des procédés de synthèse, de dopage et des paramètres de formation des polymères et aussi par d'autre conditions physique comme : la température ou l'exposition à la lumière : tel que l'augmentation de la température sera largement néfaste sur la conductivité des matériaux.



**Figure7:** Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

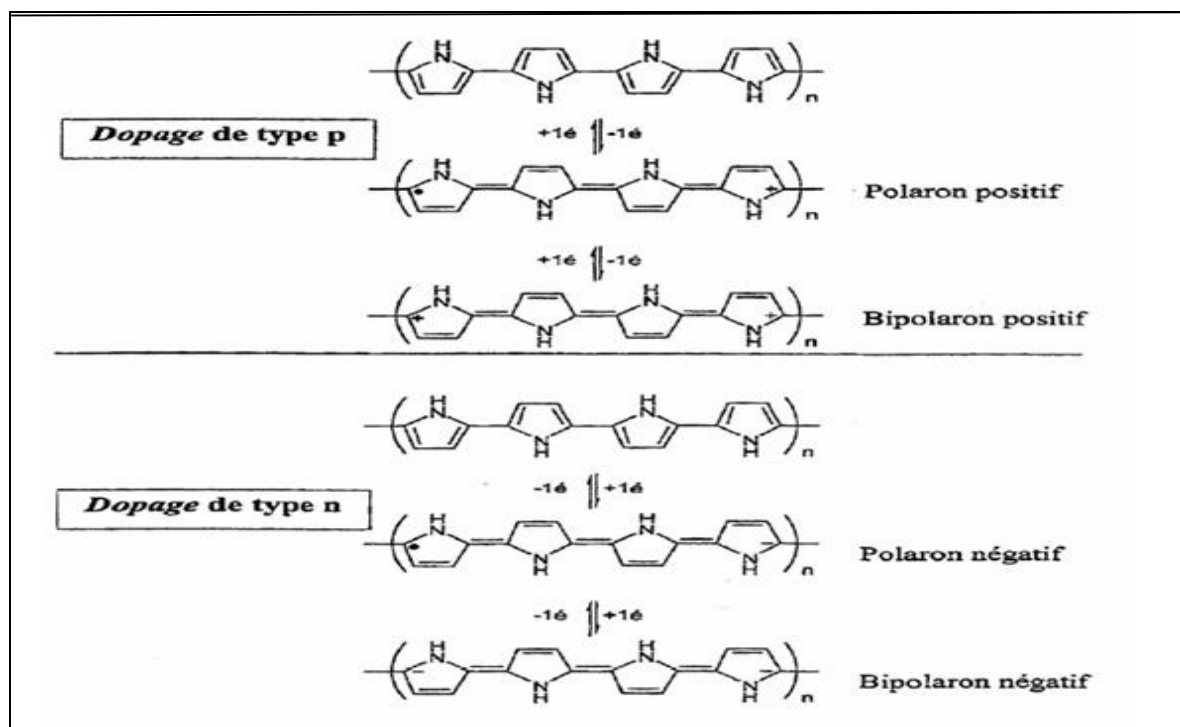
## I.5. Le dopage

### I.5.1. Le principe de dopage

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge et communément appelle dopage. Il existe deux grands types de dopage :

- **Le dopage p** : fait intervenir un défaut électronique positif dans la chaîne principale (forme oxydée du polymère).
- **Le dopage n** : fait intervenir un défaut électronique négatif (forme réduite du polymère).

Par exemple, lorsqu' on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un dication appelé dépolaron positif, il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas ; il y aura alors formation successive d'un polaron et dipolaron négatif. Le taux maximale de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants. Dans la matrice du polymère. Ainsi, les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés.



**Figure 6:** Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole. [27]

### ***1.6. La Solubilité des polypyrroles***

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [28.30]. La solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation, le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel [31] tout fois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine [32] le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

### ***1.7. Les applications de polypyrrole***

Le domaine des applications des polymères conducteurs est plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : textiles conducteurs, haut parleurs transparents, [33] microlithographie, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs bioélectrochimiques, et dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtement)

### ***1.8. Les métaux de transition***

#### ***1.8.1 Définition***

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractère métallique très prononcé et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence.

### *1.8.1. Généralités sur le métal de transition utilisé*

- **Le Cuivre** : est un métal qui a une couleur rougeâtre que l'on retrouve à l'état naturel dans certains sols et substrats rocheux, de structure électronique externe  $3d^{10}4s$ . Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique (le meilleur après l'argent), il réagit très lentement avec HCl concentré.
- **Le Nickel** : Le Nickel est un métal blanc argenté, ductile. Il est abondant dans des météorites et à l'intérieure du globe terrestre, ou il se classe au cinquième rang par ordre d'abondance. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans des pièces de monnaie, pour le plaquage de fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Le nickel présente un aspect grisâtre, et se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué, tandis que dans les solutions concentrées il est passif, mais il est stable dans les solutions basiques.
- **Le plomb** : Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, c'est un métal gris bleuâtre, Il existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, Organique et inorganique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. C'est un élément toxique, mutagène, Il a en effet été classé comme potentiellement cancérigène, Le plomb est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses.

Les propriétés physico-chimiques de Cuivre, Nickel et de Plomb sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 1** : propriétés physico-chimiques des métaux de transition utilisés.

Le nom	Le Cuivre	Le Nickel	Le Plomb
Symbole	Cu	Ni	Pb
Masse atomique (g /mol)	63.53	58.70	207.2
Numéro atomique	29	28	82
Densité	8.93	8.9	11.35
Température de fusion(C°)	1083	1455	327.46

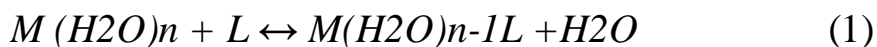
### ***1.9. La complexation***

#### ***1.9.1. Généralités sur les complexes***

Les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps [34].

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

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



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

$L$  pouvant être une molécule ou un ion chargé, d'autres groupes  $L$  peuvent remplacer progressivement les groupes aqua restant jusqu'à la formation du complexe  $ML_n$  [35].

### ***1.9.2. Différents types de complexes***

#### ***1.9.2.1. Complexes simples***

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

#### ***1.9.2.2. Chélates ou complexes internes***

Dans ce cas, une molécule occupe non pas une mais plusieurs positions de coordination, c'est-à-dire que plusieurs atomes de la même molécule (ionisée ou non) sont liés à l'atome central [36].

#### ***1.9.2.3. Complexes mononucléaires***

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

### ***1.10. le phénol***

#### ***1.10.1. Introduction***

Le phénol est un polluant très répondu dans de nombreux effluents industriels on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetière.

#### ***1.10.2. Définition***

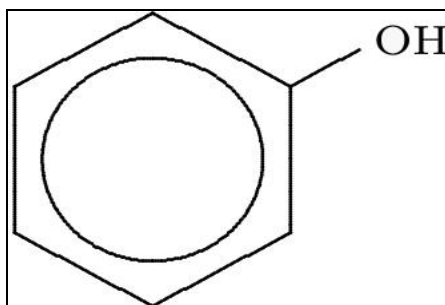
Le phénol (acide carbolique, acide phénique, hydroxybenzène ou hydroxyde de phényle) est une substance d'importance dans la chimie industrielle. Ce composé aromatique a été, découvert à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. À température ambiante et pression atmosphérique, il se présente sous la forme d'un solide cristallin de couleur blanche. Certaines de ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau suivant.

**Tableau 2** : Quelques propriétés physico-chimiques du phénol.

La formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
Masse molaire (g .mol <sup>-1</sup> )	94 ,11
Point de fusion (C°)	40,9°C
Densité	1,07
Viscosité dynamique (mPa.s)	3,44
Densité de vapeur (air=1)	3 ,24
Solubilité dans l'eau (g /L <sup>-1</sup> )	9.3
Temperature d'auto-inflammation (C°)	715

Le phénol est de la famille des alcools aromatiques il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (figure 8).

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique.



**Figure 8**: Structure de la molécule de phénol.

### I.10.3. Spectroscopie UV Visible

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et hyperchrome (renforcement de l'intensité de l'absorption).

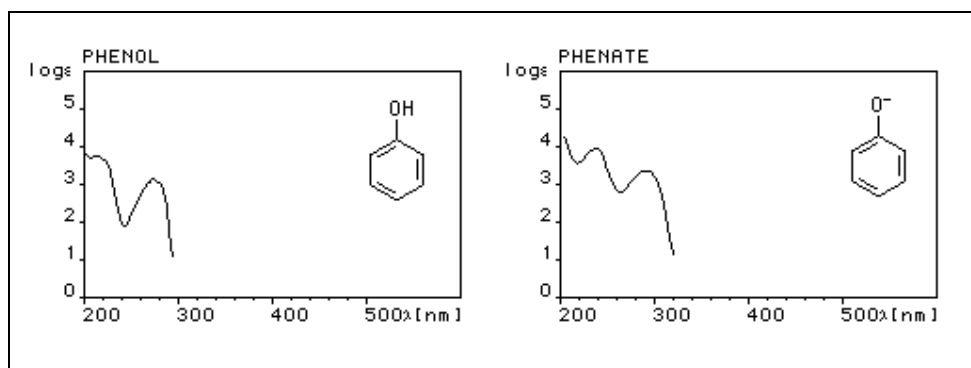


Figure 9 : Spectre UV du phénol.

### I.10.4. L'oxydation du phénol

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants : Fe<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub>, etc. symbolisés par  $\cdot$ . Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air [37]

### I.10.5. Les méthodes de dégradation de phénol

Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques et qu'ils ne sont pas biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine. Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux

chargées en phénol doit être réalisé. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés. Actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré.

Les techniques destructives les plus utilisées sont les réactions photocatalytiques, les réactions d'oxydation, les réactions biologiques. Les méthodes permettant de récupérer le phénol sont l'adsorption, les séparations par membrane telles que la pervaporation, l'ultrafiltration, l'extraction par membrane liquide.

### ***1.10.6. Utilisation***

Le phénol est un produit largement employé dans l'industrie, on le rencontre dans :

- L'industrie des matières plastiques.
- L'industrie des fibres synthétiques
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie des détergents.
- L'industrie des pesticides.
- L'industrie des colorants et des additifs pour huiles [38].

### ***1.10.7. Les risque de pollution de l'environnement***

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

#### ***a. Le milieu aquatique***

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

#### ***b. Atmosphère***

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs

sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

### *c. Sols*

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium).

## ***1.11.L'Adsorption***

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

### ***1.11.1.Définition***

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [39]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [40]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

### ***1.11.2.Les types d'adsorption***

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mis en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

#### ***1.11.2.1.Adsorption chimique (chimisorption)***

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une

modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [41]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [39, 40, 42, 43]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

***1.11.2.2. Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de van der waals***

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [39, 40, 42, 43]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [44 -45]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

Le tableau suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

**Tableau 3 :** Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-température de processus -Chaleur d'adsorption -Liaison	-Relativement basses -1 à10 Kcal /mol -physique : van-der-waals ou électrostatique	-Plus élevé -20 à200 Kcal/mol -chimique :-lien de type d'hydrogène -lien entre orbitale type $\pi$
-cinétique -spécificité -désorption -couches formes	-rapide-réversible -processus non spécifique -facile -mono ou multicouches	-lente- irréversible -processus très spécifique -difficile -uniquement monocouche

### ***1.11.3. La Cinétique d'adsorption***

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [46]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_v$ ) est donnée par la relation suivante:

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K'$  est donnée par la relation suivante:

$$\text{Log} (q_e - q_t) / q_e = - K_v \cdot t / 2,3 \quad (2)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K'$  est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{K \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Avec,  $q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g)

$K_v$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$K'$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre  
(g.min/mg)

$t$ : temps de contact (min)

### ***1.11.4. Thermodynamique d'adsorption***

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [47], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\text{Log } k_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Avec :

$K_c = C_e / (C_0 - C_e)$ ,  $K_c$  : constante d'équilibre,

$\Delta H$ : variation de l'Enthalpie (cal/mole),  $\Delta S$ : variation de l'Entropie (cal/mole K-1)

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât,  $C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

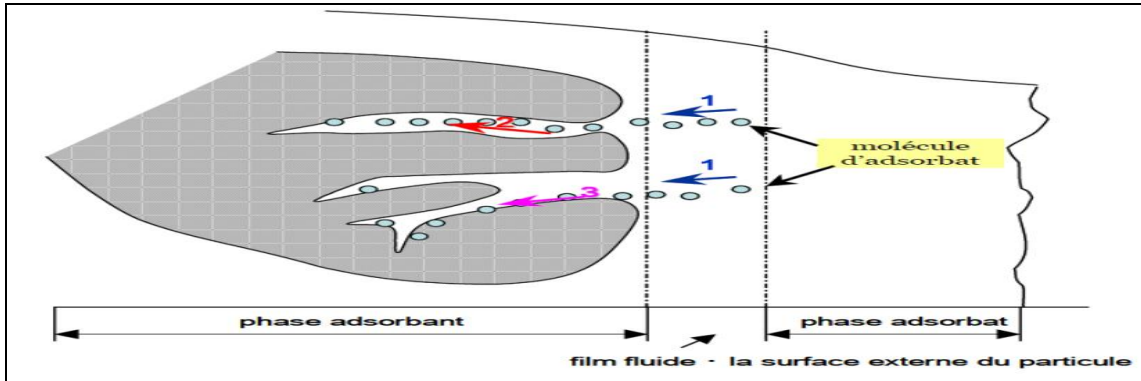
$T$  : température absolue (K).

### ***1.11.5. Description du mécanisme d'adsorption***

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieures des pores. Elle dépend du gradient de concentration du solute.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure suivant.



**Figure 10:** Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.

1-Diffusion externe ; 2-Diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.

#### I.11.6.Principaux types d'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile activées, charbon actif, gels de silice, alumines et les zéolithes [48]. Dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 4 :** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.

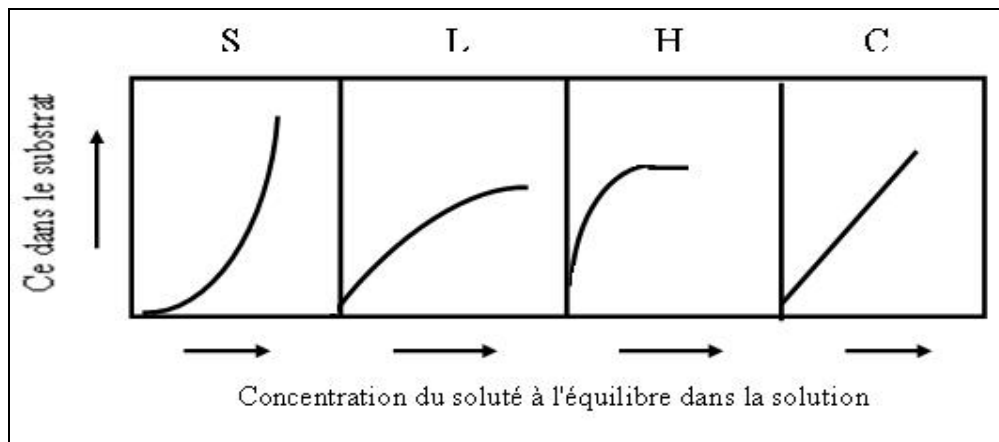
Type d'adsorbant	Caractéristique	Caractère
-Charbon actif	-pyrolyse de MO	-Hydrophobe, non polaire. amorphe.
-zéolites	-Aluminosilicates cristallin et poreux	-hydrophile, polaire, structure cristalline.
-Gels de cilice	-Silicates de Sodium	-hydrophile, très forte polarité.
- Alumines	-Thermolyse flash de trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ .	-hydrophile, moyennement polaire, amorphe.
-Argiles activées	-aluminosilicate de structure différente	-structure cristalline.

### I.11.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui représentent la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

#### I.11.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. (1960) en quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 11 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure 11:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [49].

#### a. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

### *b. Classe S*

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [50].

### *c. Classe H*

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [50].

### *d. Classe C*

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [50].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

### ***1.11.8. Utilisations de l'adsorption***

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ***séparation gazeuses*** : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatiles.

- **séparation liquide** : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- traitement des eaux issues des différents industries (agroalimentaires, textiles,...etc.).

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

*Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation*

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs), les dispositifs expérimentaux de synthèse de polypyrrole par voie chimique, de la complexation de ce dernier par les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel et le plomb et de l'application de polypyrrole et les complexes métalliques PPy Cu, PPy Ni et le PPy Pb dans la dégradation du phénol.

Les techniques spectroscopiques, thermiques et la mesure de la conductivité utilisées pour la caractérisation de notre produit synthétisé ainsi que les complexes métalliques sont aussi détaillées.

### II.1. Produits et réactifs

#### ❖ *Le monomère pyrrole*

Le pyrrole, de formule brute  $C_4H_5N$ , est un composé hétérocyclique, constitué d'un cycle aromatique de 5 atomes dont un atome d'azote.

#### ❖ *Les solvants*

dans notre étude nous avons utilisé les solvants suivants :

L'acétonitrile, ou cyanure de méthyle, est un composé chimique de formule  $CH_3CN$ .

Ce liquide incolore, d'odeur sucrée, est le nitrile organique le plus simple, et très souvent utilisé en tant que solvant, ces propriétés physico-chimiques sont :

Densité :  $786,00 \text{ kg/m}^3$

Point d'ébullition :  $82 \text{ }^\circ\text{C}$

Formule :  $C_2H_3N$

Masse molaire :  $41,05 \text{ g/mol}$

Température d'ébullition :  $80\text{C}^\circ$

Le phénol : est un solvant organiques volatiles, de formule  $C_6H_5OH$ .

#### ❖ *Les stabilisants*

Le poly vinyl alcohol le(PVA) (produit FLUKA)

#### ❖ *Les oxydants*

La synthèse chimique de polymère a été faite par:

Le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) solvate dans l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  concentré), ce mélange est la mixture.

❖ *Dopants*

Sulfate de Cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ),  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

Nitrate de Nickel ( $\text{NiNO}_3$ ),  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

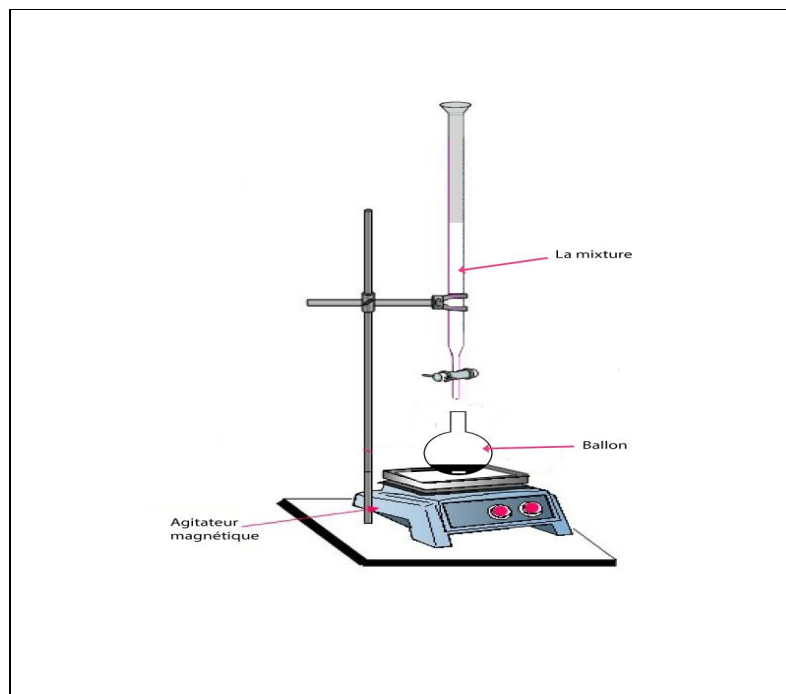
Nitrate de Plomb ( $\text{PbNO}_3$ ),  $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$

*II.2. Dispositifs expérimentaux*

*II.2.1. Montage de polymérisation*

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

- ❖ Ballon (contenant le pyrrole le PVA et l'acétonitrile).
- ❖ Burette à décanter (contenant la mixture).
- ❖ Agitateur magnétique.



*Figure 1 : Schéma du montage de la synthèse de polypyrrole.*

### II.2.2 la Centrifugeuse

La centrifugeuse est de type heat-stir /CB162, model 2615 destinée à la séparation du polypyrrole chimique et du filtrat.

### II.3. Techniques spectroscopiques

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose des techniques physiques diverses telles que la spectroscopie infrarouge (IR), UV-visible, et l'ATG, ces méthodes d'étude physique des composés organiques mettent en jeu l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'adsorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [83], les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et

l'adsorption des rayonnements UV-Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire [84].

#### II.3.1. La spectroscopie infrarouge (I.R)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces est répondues pour l'identification des groupements fonctionnels de produit synthétisé. Le domaine de fréquence utilisée s'étend de 4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$  et correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibrations peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation et seules entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives pour cette spectroscopie.

Dans la spectrométrie, un faisceau lumineux traverse l'échantillon et, comme en spectroscopie UV-visible, un détecteur mesure l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I$ ).

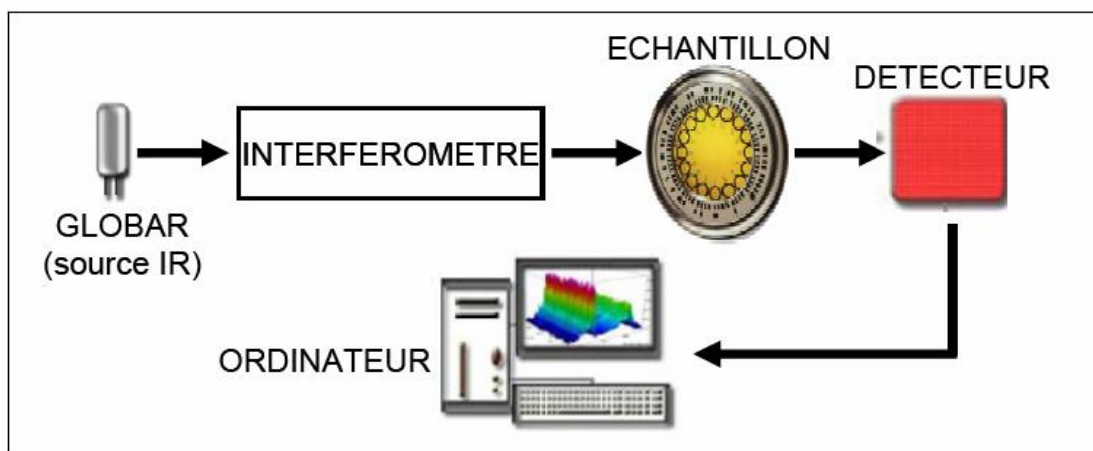
Traditionnellement, l'enregistrement d'un spectre IR est effectué en pourcentage de transmission :

$$T = I/I_0 = f(\tilde{\nu}) \quad (1)$$

Où  $\tilde{\nu}$  est le nombre d'onde.

C'est une spectroscopie quantitative qui peut être utilisée pour doser un composé.

Cependant, dans le cas des spectres enregistrés à l'état solide (dispersion dans une pastille de KBr), on observe une diminution progressive de la transmission pour les fréquences élevées.



*Figure 2 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR*

### ***II.3.2. Spectroscopie Ultra Violette (UV-Visible)***

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

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

#### ***II.3.2.1. Principe de la technique***

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

Il est essentiel naturellement que la fréquence  $\nu$  de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique  $\Delta E = h\nu$  entre les deux orbitales concernées ou  $h$  est la constante de Plank ( $h = 6,6310^{-34}$  Js).

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

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

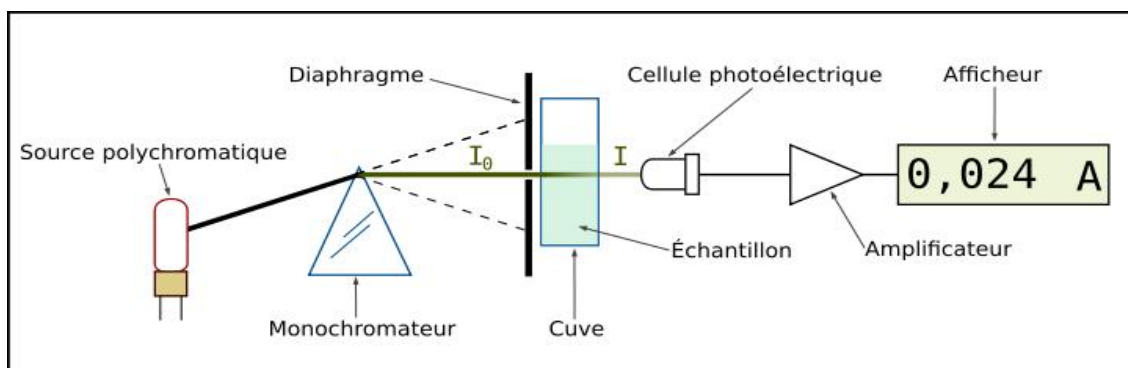
### ❖ *Loi de Beert- Lambert*

A une longueur d'onde spécifique pour substance donnée, il y a un rapport entre l'absorbance  $A$ , le nombre de molécules (la concentration)  $c$ , la longueur de chemin traversé  $l$  appelé aussi le trajet optique (l'épaisseur de l'échantillon) exprimée en Cm, et une constante appelée le coefficient d'extinction spécifique qui indique l'intensité de l'absorption. Ce dernier dépend de la manière dont est exprimée la concentration. Si la concentration est exprimée en g/l, est appelé coefficient d'extinction spécifique. Si la concentration est exprimée en moles/l, est appelé coefficient d'extinction molaire (l'absorptivité molaire).

Cependant cette loi est définie par l'équation suivante :

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2)$$

Cette loi exprime le fait que la diminution de l'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre de particules qui s'absorbent.



*Figure 3 : schéma de principe du fonctionnement d'UV-Visible.*

### **II.3. 3. Analyse thermogravimétrique(ATG)**

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse en fonction de la température ou de temps dans une atmosphère contrôlée.

La variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

#### **II.3.3.1.Principe et utilisation**

Le principe de cette technique d'analyse est la mesure du gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la composition atmosphérique et de la température. Le cas le plus fréquent est la perte de poids en fonction de la température ou du temps, dans une atmosphère de composition et pression données :

- évaporation, sublimation, décomposition lente
- changement structural ou chimique avec perte stœchiométriques ou non, d'un ou plusieurs éléments constitutifs ;
- corrosion avec formation d'un composé volatil, etc.

Mais on étudie aussi fréquemment la fixation, sur l'échantillon, d'un élément de l'atmosphère présente :

- oxydation (corrosion), chloration, fluoration, etc;
- adsorption (surfaces spécifiques, diamètre et surface des pores, énergie de liaison);
- formation d'un composé défini (hydratation, carbonatation).

Un thermo analyseur gravimétrique doit donc permettre le contrôle rigoureux de la qualité de l'atmosphère. IL est constitué essentiellement des éléments suivants:

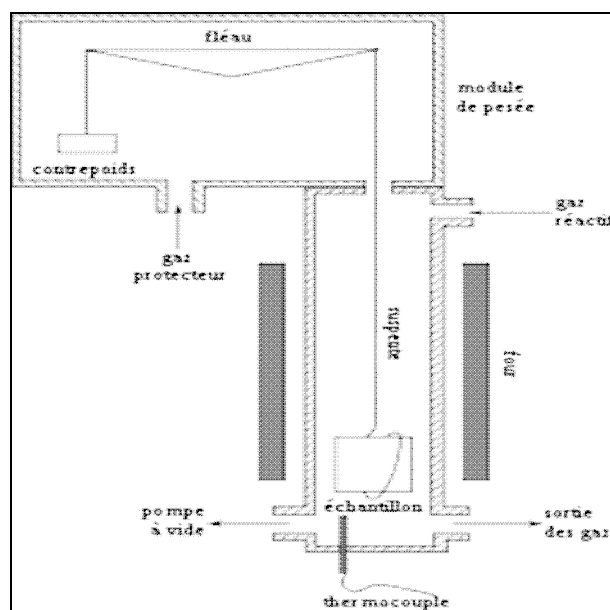
- une balance à rééquilibrage magnétique automatique et enregistrement continu;
- un four dépendant du domaine de température exploré;
- dispositifs de conditionnement gazeux : balayage, vide primaire ou secondaire avec accessoires de contrôle (jauges de pression, manomètres).

Ce dispositif de pesage et de conditionnement est complet pour permettre les mesures couplées : gravimétrie DTG, ATD, analyse de gaz. Un ensemble : traitement numérique exploite les mesures convertisseurs numériques et interfaces, calculateurs, imprimante et traceur de courbe. Pour l'analyse des poudres des gels élaborées par la

voie sol gel, on a utilisé l'équipement d'analyse thermogravimétrique TG 96, de marque SETARAM équipé de deux options :

- analyse thermique différentielle (ATD) et la thermogravimétrie simultanément.
- analyse thermogravimétrie seule.

Le dispositif de mesure est équipé d'un capteur de température et des changements de l'enthalpie. Cet équipement est muni d'un four à élément chauffant en graphite pouvant atteindre les hautes températures. La chambre d'analyse en alumine nous permet de travailler sous différentes atmosphères (oxydante, neutre et réductrice). Le dispositif expérimental comprend une thermobalance Setaram type TG 96, couplée à un four à élément chauffant en graphite régulé par un programmeur et refroidi par eau. Cette technique nous a permis de suivre les différentes transformations de la poudre du gel dans un domaine de température très large. Et pour ce faire, nous avons utilisé une thermobalance SETARAM TAG24. Celle-ci permet de détecter des variations de masse de 0.2 µg. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine/platine rhodié, placé directement sous l'échantillon. L'enregistrement des résultats (évolution de la température, variation de masse de l'échantillon) se fait sur le logiciel grâce à un boîtier de mesure assurant la liaison avec un micro-ordinateur. L'échantillon peut être descendu rapidement dans la zone chaude du four ou en être extrait grâce à un dispositif de relevage manuel.



**Figure 4 :** schéma de principe du fonctionnement de l'ATG.

#### II.4. La méthode des quatre pointes

La méthode 4 pointes est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes loin des bords de la couche à caractériser, et les aligner.

Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3.

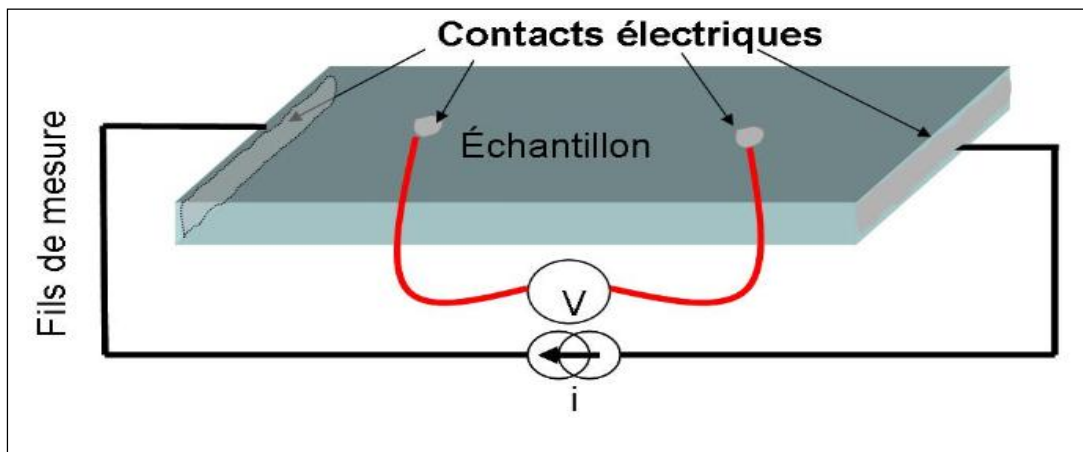


Figure 5 : Schéma d'une mesure 4 pointes.

##### ❖ Mesure de La conductivité électrique

La conductivité électrique a été mesurée à température ambiante en utilisant la technique de quatre pointes. Les sondes ont été placées sur les pastilles.

La conductivité électrique a été obtenue par la formule :

$$\sigma = \frac{1 \cdot \ln 2}{V \cdot e \cdot \pi} \quad (3)$$

Où :  $\sigma$  = conductivité,  $I$  = courant en ampère,  $V$  = tension en volts et  $e$  = épaisseur du granule en centimètre

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

*Résultats et discussions*

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

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

Dans ce chapitre on va étudier la synthèse chimique de polypyrrole par voie chimique, sa complexation par des cations métalliques ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ) et la caractérisation du polypyrrole et les complexes métalliques par spectroscopie IR, UV, l'ATG et la mesure de la conductivité et l'application de PPy et les complexes métalliques dans la dégradation du phénol.

### III.1. Synthèse chimique de polypyrrole

La polymérisation chimique de pyrrole s'effectue dans l'acétonitrile comme solvant en présence d'un agent stabilisant le poly vinyl alcool (PVA) ou, la mixture comme catalyseur.

#### a. Mode opératoire

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

- ❖ 0,1 g de pyrrole (0,1N)
- ❖ 0,01 g de poly vinyl alcool (PVA)
- ❖ 10 ml de CH<sub>3</sub>CN

Dans une ampoule à décanter on prépare la mixture:

- ❖ 1 g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> avec 4ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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

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

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

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

### III.2. Complexation des cations métalliques (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>) par le polypyrrole

La complexation des cations métalliques (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>) par le polypyrrole est effectuée par un dopage chimique qui consiste à incorporer le dopant dans la poudre de

## Chapitre III

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

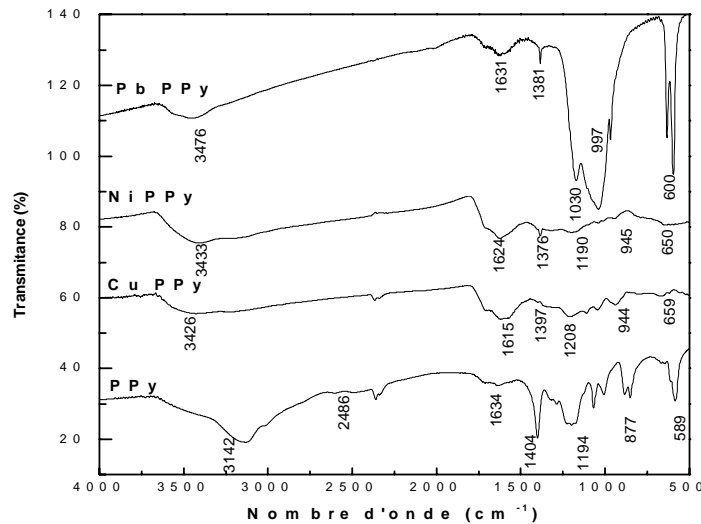
Pour effectuer cette opération, on a versé une quantité de 0,5 mg de poudre de polymère dans des tubes contenant 10 ml de solution ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Pb SO}_4$ ) à une concentration en ion égale  $10^{-1}$  M.

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

### III.2.1.Caractérisation par spectroscopie infrarouge (F-T-IR)

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

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



**Figure 1 :** Spectre FTIR de polypyrrole chimique et leur complexes métalliques(PPy-Ni, PPy-Cu, PPy-Pb) en pastille de KBr.

## Chapitre III

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

bandes d'absorption IR (cm <sup>-1</sup> )	PPy	PPy-Cu	PPy-Ni	PPy-Pb
$\nu_{OH}$	-	3426	3433	3476
$\nu_{NH}$	3142	-	-	-
$\nu_{CN}$	1634	1615	1624	1631
$\nu_{C=C}$	1404	1397	1376	1381
$\nu_{CN}$	1194	1208	1190	1030
$\delta_{CH}$	877	944	945	997
$\nu_{N-M}$	-	659	650	600
$\nu_{NH}$	2486	-	-	-

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

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

Le spectre IR du PPy présente aussi une bande peu intense à 2486 cm<sup>-1</sup> 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 trois complexes, qui est due à la déprotonation du groupement N-H, suivie par la coordination de l'azote aux ions métalliques.

## *Chapitre III*

---

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

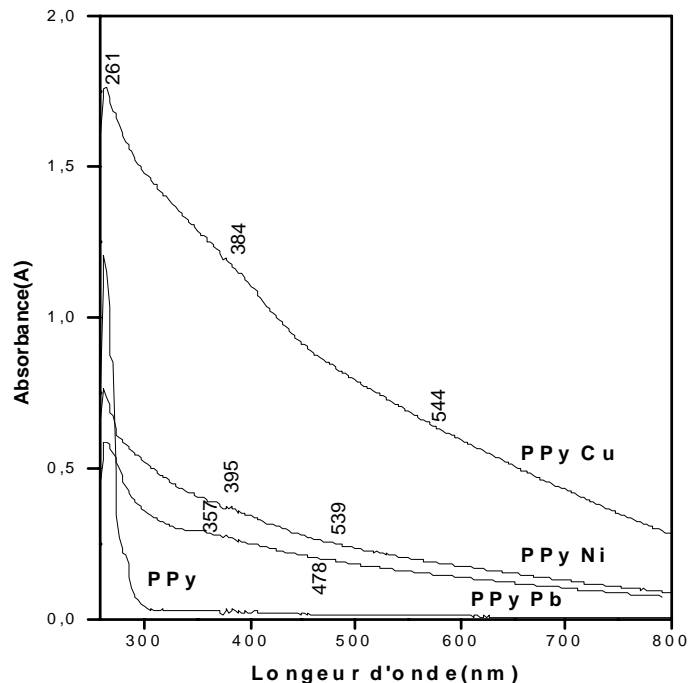
Dans les spectres des complexes, on observe aussi l'apparition de nouvelle bande à  $3426\text{ cm}^{-1}$ , due à la vibration de valence de la liaison O-H de l'eau de coordination.

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

### *III.2.2. Caractérisations par spectroscopie UV- visible*

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

De même, Le spectre UV-visible des complexes enregistré dans le domaine 200-800 nm dans le DMSO présente une bande d'absorption à 261 nm attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Nous remarquons ainsi la présence d'un épaulement au alentours de  $\lambda = 395$  et  $384$  nm respectivement pour le PPy Cu et le PPy Ni attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et une autre bande à 539, 544 et 478 nm attribué à la transition d-d de l'espèce de Cu (II) ou Ni (II) ou Pb (II) respectivement, qui caractérise le complexe comme la montre la figure 2 suivante :



**Figure 2 :** Spectres UV-Visible de polypyrrole chimique et leurs complexes métalliques  
(PPy-Ni, PPy-Cu, PPy-Pb) dans le DMSO.

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

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

### **III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

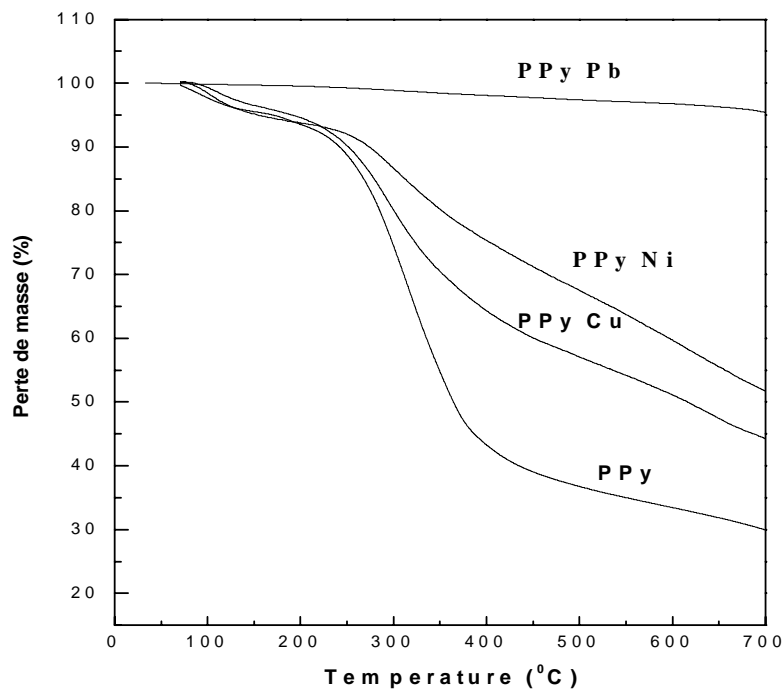
L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans le but d'évaluer l'effet de l'extraction des éléments métalliques sur la stabilité thermique de polymère. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbe ATG donnant, les variations de la perte de masse, en fonction de la température.

### Chapitre III

La figure 3 représente la superposition de courbe A TG est montre l'allure générale des courbes de décomposition de polypyrrole, de polypyrrole cuivre , de polypyrrole nickel et de polypyrrole plomb dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'a une température de 700°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 50 mg.

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

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



**Figure 3:** Superposition des thermogrammes ATG de PPy , PPy Cu, PPy Ni et PPy Pb.

L'ensemble de ces résultats montre que la présence du dopant dans le polymère augmente sa stabilité thermique. ainsi le polypyrrole perd 36 % et 57 % de sa masse en présence des microparticules du nickel et du cuivre respectivement qui a été de l'ordre de 66% en absence du dopant. La décroissance de cette stabilité peut être résumée comme suit : PPy Pb > PPy Ni > PPy Cu > PPy.

Pour le polypyrrole dopé par le plomb, une stabilité remarquable est obtenu dans tout le domaine de température allant de l'ambiante jusqu'a une température de 700°C.

Une première conséquence pratique des résultats des analyses thermiques est la possibilité d'améliorer la stabilité thermique de polypyrrole par complexation par les cations métalliques Cu et Ni.

### III.2.4. Caractérisation électrique (conductivité)

Les conductivités électroniques de la poudre de PPy, PPy-Cu , PPy-Ni et PPy Pb ont été mesurées par la méthode des quatre points. C'est une technique expérimentale simple et efficace.

Les valeurs de la conductivité électrique à la température ambiante de polypyrrole dopé sont 55, 33 et  $5 \cdot 10^{-1}$  (S /cm) respectivement au PPy Cu, PPy Ni et PPy Pb. Ces valeurs sont situées dans le domaine des semi conducteurs de même pour la valeur de la conductivité du polypyrrole. En effet, le dopage du polymère augmente d'une façon significative la conductivité. L'amélioration de la conductivité est sans doute due à la forte interaction du dopant avec le polymère.

**Tableau 2 :** Conductivités électriques correspondantes aux PPy , PPy-Cu , PPy-Ni et PPy-Pb

Matériau	PPy	PPy Ni	PPy Cu	PPy Pb
Conductivité(S/cm)	$1 \cdot 10^{-2}$	33	50	$5 \cdot 10^{-1}$

### **III.3. L'application du polypyrrole et leurs complexes métalliques (PPy Ni, PPy Cu, PPy Pb) pour la dégradation du phénol**

L'oxydation du phénol qui est un composé aromatique toxique et bioréfractère à fait l'objet de nombreux travaux de recherche et cela en vue d'une diminution considérable de son impact sur l'environnement. L'efficacité de ce procédé de traitement par voie chimique des eaux chargées par de phénol dépend fortement de la nature du matériau utilisée. C'est pour cela nous avons fait une étude comparative sur l'efficacité des différents matériaux (PPy, PPy-Ni, PPy-Cu et PPy-Pb). Le processus de dégradation du phénol a été aussi suivi par l'analyse de UV-visible qui nous permet de suivre l'évolution du degré de conversion de phénol en se basant sur la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon LC$  ou l'absorbance est proportionnelle à la concentration du phénol non dégradé

#### **III.3.1.Effet du temps de contact**

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du phénol, d'une concentration 350 mg / l, avec des masses de 20 mg de poudre de polypyrrole , polypyrrole cuivre, polypyrrole nikel et polypyrrole plomb.

En traçant  $q$  en fonction de  $t$  (le temps de contact) (figure 4)

$$q = \frac{(C_0 - C)}{R} \quad (1)$$

$q$  (mg /g) : quantité d'ion métallique adsorbée par unité de masse de polypyrrole

$C_0$  (mg/l) : concentration initiale du cation métallique.

$C$  (mg/l) : concentration du cation métallique après adsorption.

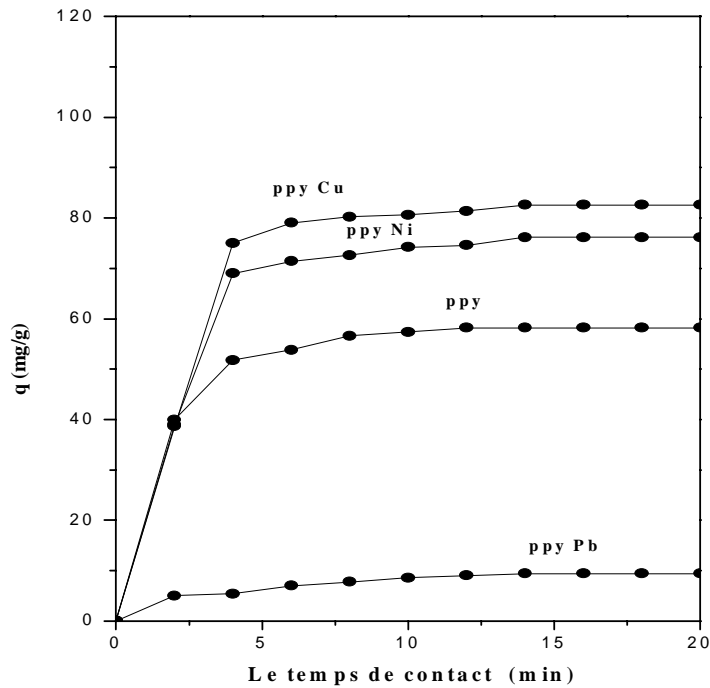
$R$  (g/l) : la masse du polypyrrole par litre d'une solution aqueuse.

D'après la figure 4 représentée ci-dessus on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 12 minutes de contact quelque soit le type d'adsorbant.

### Chapitre III

Ce temps de 12 minutes sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât. Les résultats obtenus montrent l'existence de deux régimes : régime transitoire et régime permanent.

Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres PPy, PPy-Ni, PPy-Cu et PPy-Pb au début et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps



**Figure 4 :** Effet de temps de contact sur la dégradation de phénol.

D'après les résultats consignés dans la figure (4), nous constatons que le matériau PPy -Cu est très efficace pour la dégradation de phénol et peut être utilisé dans le traitement des eaux usées contenant une concentration relativement élevée de phénol.

## *Conclusion*

---

### *Conclusion*

Ce travail a pour objectif l'étude de la dégradation du phénol qui est un composé aromatique toxique et bioréfractaire et qui a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et ce en vue d'une diminution considérable de son impact sur l'environnement.

Au cours de ce travail, des particules dispersées de polypyrrole ont été préparées par polymérisation chimique dans un solvant organique « l'acétonitrile » à température ambiante et à pression atmosphérique, en utilisant un mélange oxydant à base d'acide sulfurique et de persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8 + H_2SO_4$  concentré) en présence d'un agent stabilisant PVA. Le rendement de la polymérisation chimique de pyrrole est de 80 %.

L'extraction des cations métalliques ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ ) par le polypyrrole est effectuée par un dopage chimique dont le but d'améliorer les propriétés électriques, optiques et catalytiques du polypyrrole. Ces matériaux sont, en premier lieu, caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (UV-visible, IR, l'ATG et la mesure de la conductivité), à partir des résultats obtenus nous avons conclu que:

- ❖ l'analyse par l'UV-visible a montré une diminution de la transmission dans le domaine du visible pour le polypyrrole dopé par le Cu (II) le Ni(II) et le Pb(II) en comparaison avec le polypyrrole non dopé.
- ❖ La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PPy- métal résultant de la participation des atomes d'azote aux liaisons datives avec le cuivre (II), nickel (II) et le plomb (II).
- ❖ les analyse thermogravimétriques ont démontré que la présence du dopant dans le polymère augmente sa stabilité thermique.
- ❖ Ainsi, par la mesure de la conductivité, on remarque, que l'incorporation des cations métalliques  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  offre au polymère une nouvelle propriété avantageuse, concernant la conductivité électrique. La meilleure conductivité est obtenue pour le complexe polypyrrole (Cu)

En second lieu, Les résultats obtenus montrent que le polypyrrole cuivre est très efficace pour la dégradation du phénol et peut donc être utilisé dans le traitement des eaux contenant une concentration relativement élevée de phénol.

## *Conclusion*

---

D'une manière générale, les particules de polypyrrole jouent deux rôles bénéfiques: (1) extraction des métaux lourds à partir de solutions aqueuses et (2) dégradation de phénol par ces métaux.

Pour ce qui est des perspectives, on suggère une étude sur le processus de la dégradation ou l'élimination du méthanol et d'autres alcools à chaîne courte dans un milieu alcalin sur les matériaux à base de polypyrrole dans le but de produire l'eau

<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	<b>3</b>
<b>Figure (1):</b> Formation d'un polymère à partir d'un monomère	<b>4</b>
<b>Figure (2):</b> Structure de quelques polymères organiques conducteurs	<b>8</b>
<b>Figure(3) :</b> Classification des polymères conducteurs	<b>8</b>
<b>Figure (4):</b> Structure du polypyrrole	<b>10</b>
<b>Figure (5):</b> Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolants	<b>13</b>
<b>Figure (6):</b> Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs	<b>14</b>
<b>Figure (7):</b> Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole.	<b>15</b>
<b>Figure (8):</b> Structure de la molécule de phénol	<b>20</b>
<b>Figure (9) :</b> Spectre UV du phénol.	<b>21</b>
<b>Figure(10):</b> Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	<b>27</b>
<b>Figure (11):</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	<b>28</b>
<b>Tableau (1):</b> propriétés physico-chimiques des métaux de transition utilisés	<b>18</b>
<b>Tableau(2) :</b> Quelques propriétés physico-chimiques du phénol	<b>20</b>
<b>Tableau (3) :</b> Distinction entre l'adsorption physique et chimique	<b>24</b>
<b>Tableau (4) :</b> Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	<b>27</b>
<b>Chapitre II: Matériels, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation</b>	<b>31</b>
<b>Figure (1) :</b> Schéma du montage de la synthèse de polypyrrole	<b>33</b>
<b>Figure (2) :</b> Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	<b>35</b>
<b>Figure (3):</b> schéma de principe du fonctionnement d'UV-Visible.	<b>36</b>
<b>Figure(4) :</b> schéma de principe du fonctionnement de l'ATG.	<b>38</b>
<b>Figure (5):</b> Schéma d'une mesure 4 pointes	<b>39</b>
<b>Chapitre III: Résultats et discussions</b>	<b>40</b>

## *Table de figures et tableaux*

---

<b>Figure (1) :</b> Spectre FTIR de polypyrrole chimique et leur complexes métalliques (PPy-Ni, PPy-Cu, PPy-Pb) en pastille de KBr.	<b>42</b>
<b>Figure (2):</b> Spectres UV-Visible de polypyrrole chimique et leurs complexes métalliques (PPy-Ni, PPy-Cu, PPy-Pb) dans le DMSO.	<b>45</b>
<b>Figure (3) :</b> Superposition des thermogrammes ATG de PPy ,PPyCu, PPy Ni et PPy Pb.	<b>46</b>
<b>Figure (4) :</b> Effet de temps de contact sur la dégradation de phénol.	<b>49</b>
<b>Tableau (1) :</b> Principales bandes d'absorption IR de deux complexes métalliques et de polypyrrole	<b>43</b>
<b>Tableau (2) :</b> Conductivités électriques correspondantes aux PPy , PPy-Cu , PPy-Ni et PPy-Pb	<b>47</b>

## *Références*

---

### *Références*

- [1] V. Shaktawat, N. Jain, M. Dixit, N.S.Saxena, Pure and applied Physics.,2008; 46: 427-430.
- [2] S.H. Hong et al, Current Applied Physics., 2001;1 : 447–450
- [3] Z .Guo, B. Richard, H. Kaner, T. Hahn, J. Nanopart. Res., 2009 ; 11: 1441–1452
- [4] M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, G. Venkatachari, J. Appl. Polym. Sci., 2010; 116: 1524–1537
- [5] Heinze, J. Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV Vol, 1990; 152: 1-47.
- [6] Kazuyoschi, T.Tokushige, S.Michio,T.Synth.Met , Kwon.these de l'Université Bordeaux .,2002 ;1:30-271 .
- [7] M.E. Ernould , Projet de physique appliquée « Les polymères semi-conducteurs» .;2005-2006.
- [8] Michel Fontanille ,Yves Gnanou ,Chimie et physico-chimie des polymères,thèse 2<sup>ème</sup> édition,paris.;2010.
- [9] S.Etienne , L. David,Introduction a la physique des polymères, paris. ; 2002.
- [10] H. H.Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer ,P. Decroly,Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, presser polytechnique et universitaires romandes, Lausanne. ; 2001.
- [11] Olmedo, L.Hourquebie,P.Buvat, P.Antec.; 1997 ; 952-1320.
- [12] G. Schiavon, G. Zotti, J. Electroanal. Chem., 1984 ; 163-385.
- [13] C.W. Kwon,these de l'Université Bordeaux 1, 2002.
- [14] Lei, J.Cai, Z.Martin, C.R.Synth. Met., 1992; 46-53.
- [15] Shen, Y.Wan, M.Synth. Met., 1998; 96-127.
- [16] Toshima, N.Ihata, O. Synth. Met., 1996; 79-165.
- [17] T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio, "Theoretical study of polymerization of pyrrole" Synth. Met., 1989 ; 30-271 .
- [18] G. Dione, M.M. Dieng a, J.J. Aaron, H. Cachet, C. Cachet. Journal of Power Sources. 2007; 170:441–449.

## *Références*

---

- [19] Diaz, A. F. et Lacroix, J.C. *New J Chem.*, 1988 ; 12 :171-180.
- [20] Genies, E.M.Bidan , and Daiz A.F. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.1983; 149:101-113.
- [21] Audbert, P., et al.*Journal of physical Chemistry.*, 1995; 99: 11923-11929.
- [22] Heinze, J.*Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV.* Springer-Verlag., 1990; 152:1-47.
- [23] Diaz, A.F., et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 1981; 121: 355-361.
- [24] Balci, N. Bayramli, E, et L.J. Toppare, *Appl. Polym. Sci.*, 1997 ; 64 :667.
- [25] Oudet, C., *Polymère : Shtcture et Propriétés*, Ed. Masson, Pans., 1993 ; 206-208.
- [26] Atkins, P., *Physical Chemishy*, W. H. Freeman and Compagny, New York. 1994 ;13 :501-505.
- [27] Jimmy Bouchard, *Nouveaux dérivés de polyfluorène : synthèse et propriétés électriques.* Thèse de doctorat de l'université Laval., 2000 ;5.
- [28] Kim, C.Y.Lee, J. Y. Kim, D. Y.Patent., 1998; 5:795-953.
- [29] Kim, I. W.Lee, J. Y.Lee, H. *Synthetic Metals .*, 1996; 78-117.
- [30] Lee, G. J.Lee, S. H. J. *Appl. Poly. Sci.*, 2002; 84-2583.
- [31] Oh, E. J.Jang, K. S. *Synth. Met.*, 2001;119-109.
- [32] Qi, Z.Pickup, P.G. *Chem. Mater.*, 1997 ; 9: 2934.
- [33] Peng, H.Soeller, C. Cannell, M. B. Bowmaker, G. A.Cooney, R. P.Travas-Sejdic, *J.Biosensors & Bioelectronics.*, 2006 ; 9 :21-1727.
- [34] J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy et D. Bauer, 'Chimie des solutions', Lavoisier, technique et documentation., 1 990.
- [35] A. Ringbom, 'Les complexes en chimie analytique', Dunod., 1967.
- [36] M. Guernet et M. Hamon, 'Abrégé de chimie analytique', tome I, 2<sup>ème</sup> édition, Masson.,1990.
- [37] J. Besson et J. Guitton, «Manipulation d'Electrochimie». Edit, Masson., 1975.
- [38] L. Youcef, S.Achour. *Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite*, Larhyss Journal, Université de Biskra.issn., 2004 ; 3:1112-3680.

## *Références*

---

- [39] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York., 1985.
- [40] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res., 1991; 25:499-528.
- [41] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron .,1980 ; 31 : 385-427.
- [42] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir., 1998 ;14 :1880-1886.
- [43] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. , 1980; 31: 33-62.
- [44] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5, Elsevier, New York.,1980.
- [45] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin .,1989; 37-90.
- [46] Sharma, Y.C.Weng, C.H. Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials., 2007; 142: 449-454 .
- [47] O.A. Kayode, E.I. Unuabonah , B.I.Olu-Owolabi. Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. Chemical Eng. Journal 136., 2008; 99-107 .
- [48] K.Dae Jung , K.Namgoo, G.S.Wang , H.K.Seoung. Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. Chemical Eng. Journal 137., 2008; 244-250 .
- [49] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci., 1974; 47: 755-765.
- [50] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir., 2000.

## *Résumé*

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

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

Les résultats obtenus montrent que le PPy Cu est plus performant que PPy Ni , PPy Pb et PPy vis-à-vis de la dégradation du phénol.

**Mots clés:** Polypyrrole, synthèse, Ions métalliques, complexation, Phénol.

## *Abstract*

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

The polypyrrole weight fraction is 80%. By various characterization techniques (IR, UV, TGA and conductivity measurements ) we were able to gather as much information on the physicochemical properties of polypyrrole chemical and metal complexes and indicate coordination the polypyrrole with copper or nickel.

The results obtained affirm that the polypyrrole copper has higher catalytic activity than the polypyrrole, polypyrrole nickel and polypyrrole lead for phenol degradation.

**Key words:** Polypyrrole, Synthesis, Complexation, Metallic ions, Phenol.

## *ملخص*

جزيئات متناثرة من متعدد البيروول تم تحضيره بطريقة كيميائية في وسط عضوي باستعمال خليط من سلفات البوتاسيوم و حمض السولفريك ( $H_2SO_4 + K_2S_2O_8$ ) كمؤكسد ومتعدد فينيل الكحول كمثبت لهذه الجزيئات.

مردود هذا المبلر المحضر هو 80%. تقنيات مختلفة للمعايرة (IR، UV، ATG A و قياس الناقلية) أكدت وجود رابطة بين الشوارد Ni(II) و Pb (II), Cu(II) مع متعدد البيروول .

النتائج و القياس الطيفي ( UV- Visible ) أثبتت أن مركب PPy-Cu أكثر فعالية في تفاعلات أكسدة الفينول من PPy, PPy-Cu , PPy-Pb

**كلمات مفتاح:** البوليبيرول، التركيب، المركبات، ايونات المعادن، فينول.