

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : Génie Mécanique

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Génie des matériaux

Par :

- Nahoui Ramzi

- Ben Abbas Walid

Intitulé

Etude de pouvoir absorbant de la polyaniline vis-à-vis des ions de métaux lourds

Soutenu publiquement, le 03 / 07 / 2023, devant le jury composé de :

Mme. Slimani Wahiba	MCA	Univ-BBA	Président
Mr. Daoud Saleh	Professeur	Univ-BBA	Examineur
Mr. Khaldi Abd Elghani	MCA	Univ-BBA	Encadreur
Mme. Bouarissa Asma	Docteur	Univ-BBA	Co-Encadreur

Année Universitaire 2022/2023



Remerciements



Avant tout, nous remercions ALLAH le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre directeur de mémoire Mr. A. Khaldi, maître de conférence à l'université de Bordj Bou Arreridj, pour sa patience, et ses conseils.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre co-encadreur de mémoire Mme Bouarissa Asma, pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant d'encadrer ce travail. Nous lui adressons tous nos sincères respects pour son professionnalisme, sa patience et sa grande gentillesse enfin pour son soutien en toutes circonstances.

Nous tenons d'autre part à remercier les respectables membres du jury pour bien vouloir nous accorder de leur temps précieux pour commenter, discuter et juger notre travail.

Tenons également à adresser nos remerciements à Mr. Fouad et Mr. Issam, responsables de laboratoire à l'université de Bordj Bou Arreridj et Mr. Ahmed Zouaoui, directeur de laboratoire LCCNS à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, et Mr. M. R. Khaladi, Professeur à l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour leur disponibilité et leur aide pour les caractérisations par spectroscopie IR.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos familles pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces



Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU

De m'avoir donné la force et le courage

De mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier cet humble travail à :

A ma tendre mère et mon très cher père (Allah yarahmou) Et ma sœur et mes frères.

A mon binôme: Walid Ben Abbas.

Et mon encadreur ; Mme. Bouarissa Asma.

Et A mes meilleurs amis : mon équipe (Team Gila) ; Housseem ; Amir ; Brahim ;

Walide ; Mohamed ; Yassser ; Nasro ; Youcef ; Kassi ; Ilyes .

Tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

NAHOUI.RAMZI



Dédicaces



*Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné force, volonté et générosité
Courage de mettre en lumière cet humble travail.*

*Je dédie ce travail à mon cher père (Allah yarahmou) et ma chère mère, que
Dieu la protège, qui me doit tant.*

Les mots ne peuvent résumer ma gratitude et mon amour pour vous,

A mes frères et sœurs,

Abd Esalam, Abd Elhakim, Abd Elhalim, Adelan,

et

Zahra, Saida

Merci beaucoup au professeur estimé,

Bouarissa Asma

à mes amis

Salah Eddin , Zakaria, Saadi

pour tous ceux que j'aime,

Je dédie ce mémoire.

Walid Ben Abbas

Nomenclatur

PANI	Polyaniline
C₆H₅NH₂	Aniline
(NH₄)₂S₂O₈	Persulfate d'ammonium
(HCl)	Acide chlorhydrique
(CuCl₂)	Chlorure de cuivre
(NiCl₂)	Chlorure de nickel
AgNO₃	Nitrate d'argent
PbCl₂	Chlorure de Plomb
PCI	polymères conducteurs intrinsèques
PA	polyacétylène
BC	bande de conduction
BV	bande de valence
PCE	Les polymères conducteurs extrinsèques
T_g	transition vitreuse
T_f	température de fusion
σ	conductivité électrique
ρ	Résistivité électrique
λ	longueur d'onde
Ω	Ohm
eV	électronvolt
S	Siemens

n-π^*	transitions électroniques
IR	La Spectroscopie infrarouge
UV	Ultra-violet
ABS	absorption
Vis	Visible

Liste des figures

Figure I.1 : Modèle de la synthèse d'un polymère	2
Figure I.2 : Modèle de la synthèse d'un polymère	3
Figure I.3 : Quelques Applications des polymères	6
Figure I.4 : Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques.....	7
Figure I.5 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants	8
Figure I.6 : Comparaison des conductivités de divers polymères conducteurs avec celles de matériaux classiques	9
Figure I.7 : Echelle de conductivité de divers polymères conducteurs électroniques. La valeur inférieure correspond à la conductivité à l'état non dopé et la valeur supérieure correspond à l'état dopé	11
Figure I.8 : Structure chimique de la polyaniline.....	12
Figure II.1 : Préparation de la solution de persulfate d'ammonium.....	20
Figure II.2 : Préparation de la solution d'aniline.....	21
Figure II.3 : Montage réactionnel de la synthèse de la Polyaniline.....	22
Figure II.4 : Montage de filtration sous vide.....	23
Figure II.5 : Polyaniline obtenu après la filtration.....	23
Figure II.6 : Etuve.....	24
Figure II.7 : Polyaniline après le séchage.....	24
Figure II.8 : Solution de Nitrate d'argent en contact de polyaniline.....	25
Figure II.9 : Solution de chlorure de plomb en contact de polyaniline.....	26
Figure II.10 : Solution de chlorure de cuivre en contact de polyaniline.....	26
Figure II.11 : Solution de chlorure de nickel en contact de polyaniline.....	27

Figure III.1 : Spectre d'UV-Vis de polyaniline	29
Figure III.2 : Spectre IR de polyaniline	30
Figure III.3 : Le spectre d'IR de PANI avant et après le contact	32
Figure III.4 : Le spectre d'UV-Vis d'ions de cuivre avant et après le contact avec la polyaniline	33
Figure III.5 : Le spectre d'IR de PANI avant et après le contact	34
Figure III.6 : Le spectre d'UV-Vis d'ion d'argent avant et après le contact avec la polyaniline	35
Figure III.7 : le spectre d'IR de PANI avant et après le contact	36
Figure III.8 : Le spectre d'UV-Vis d'ion de nickel avant et après le contact avec la polyaniline	37
Figure III.9 : Le spectre d'IR de PANI avant et après le contact	38
Figure III.10 : Le spectre d'UV-Vis d'ion de plomb avant et après le contact avec la polyaniline	39

***L**iste des tableaux*

Tableau III. 1 : Caractéristiques d'absorption des composés.....	30
Tableau III. 2 : Principales bandes d'absorption IR de polyaniline.....	30
Tableau III. 3 : les valeurs de conductivité des ions des métaux lourds avant et après le contact.....	31
Tableau III. 4 : Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de polyaniline avec le cuivre.....	32
Tableau III. 5 : Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de PANI avec l'argent.....	34
Tableau III. 6 : Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de PANI avec le nickel.....	36
Tableau III. 7 : Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de PANI avec le plomb	38

***T**able des matières*

Remerciements	
Dédicaces	
Nomenclature	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Table des matières	
Introduction général.....	I

Chapitre I: Généralités sur les polymères

I.1 Introduction.....	1
I.2 Définition des polymères	1
I.3 Classification des polymères	2
I.4 Propriétés des polymères	3
I.4.1 Propriétés thermiques	3
I.4.2 Propriétés électriques	4
I.4.3 Propriétés mécaniques	5
I.4.4 Propriétés physiques	5
I.5 Application des polymères	5
I.6 Polymères Conducteurs	6
I.6.1 Définition	6
I.6.2 Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs	7
I.6.3 Les types des polymères conducteur.....	9
I.6.3.1 Les polymères conducteurs électroniques	9
I.6.3.2 Polymères conducteurs ioniques.....	10
I.6.4 Les application des polymères conducteurs	10
I.6.5 Dopage des polymères conducteurs	10
I.7.1 Définition de la polyaniline	11
I.7.2 Structure de polyaniline	12

I.7.3 Les propriétés de polyaniline	12
I.7.4 Synthèse de la polyaniline	13
I.7.4.1 Synthèse chimique	13
I.7.4.2 Synthèse électrochimique	14
I.7.5 Les application de polyaniline	14
Référence I	15

Chapitre II: matériels et méthodes

II.1 Matériel utilisées	18
II.2 Méthodes utilisées.....	18
II.2.1 La spectroscopie UV-Visible	18
II.2.2 La Spectroscopie infrarouge	19
II.2.3 La Conductimétrie	19
II.4 Préparation des solutions	20
II.4.1 Solution d'acide chlorhydrique	20
II.4.2 Solution de persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	20
II.4.3 Solution d'aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)	20
II.4.4 solution des différents métaux lourds	21
II.5 Synthèse chimique de la polyaniline.....	21
II.5.1 Filtration sous vide	22
II.5.2 Séchage	24
II.6 Caractérisation des polymères synthétisés	25
II.6.1 Etude de l'adsorption des métaux lourds sur la polyaniline synthétisée.....	25
Référence II	28

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Synthèse chimique des polymères	29
III.1 Synthèse chimique de la polyaniline	29
III.2 Etude de l'absorption des ions des métaux lourds par le polymère synthétisé (PANI)	31
III.2.1 La conductivité des ions des métaux lourds	31
III.2.2 Étude d'absorption des ions cuivre (II) par la polyaniline	32
III.2.3 Étude d'absorption des ions d'argent par la polyaniline	34

III.2.4 Étude d'absorption des ions nickel par la polyaniline	35
III.2.5 Étude d'absorption des ions plomb par la polyaniline	37
Référence III	40
Conclusion générale	41

Introduction générale



Introduction Générale

Introduction Générale

Les polymères conducteurs ont fait l'objet de nombreuses enquêtes au cours des deux dernières décennies. Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) sont les matériaux les plus prometteurs en raison de leur conductivité électrique élevée, leur stabilité et leur faible coût de production. Ces propriétés offrent des conditions favorables pour des applications potentielles comme diodes électroluminescentes, cellules solaires, capteurs, batteries et des super condensateurs. Le PANI peuvent être préparés par méthode chimique et par des procédés de polymérisation oxydative chimique, et peuvent aussi être dopés ou non faisant varier leurs conductivités entre les états conducteur et isolants.

La polyaniline peut être obtenue aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à une échelle industrielle car le polymère est déposé sur un substrat conducteur, ce qui ne peut être réalisé que sur un substrat de petite taille. En revanche, la synthèse chimique conduit à un polymère sous forme de poudre, ce qui permet une mise en œuvre dans des électrodes de grandes tailles et rend plus simple le passage à l'échelle industrielle [1].

Les polluants minéraux rejetés dans l'environnement suite aux activités humaines ont un impact nocif sur les êtres vivants. Certains métaux, à faibles concentrations, sont considérés comme dangereux pour les êtres sensibles et pour les ressources naturelles. Ce travail a pour objectif de tester le pouvoir adsorbant de polyaniline vis-à-vis des ions de métaux lourds à des fins de dépollution ou de récupération des métaux de valeurs présents dans les rejets industriels.

Le mémoire comporte trois chapitres. Dans la partie théorique, traite des polymères conducteurs et semi-conducteurs et plus particulièrement la «polyaniline». Dans la partie expérimentale, nous avons exposé tout d'abord dans le chapitre deux les procédures expérimentales de synthèse de la PANI ainsi que leurs caractérisations. Le dernier chapitre englobe tous les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Chapitre I

Généralité sur les polymères



I. Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce chapitre est pour objet une présentation des principales générales sur les polymères [1].

II. Définition des polymères :

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [2]. Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mêros qui signifie « unité, partie ») ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [3].

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un Copolymère [3].

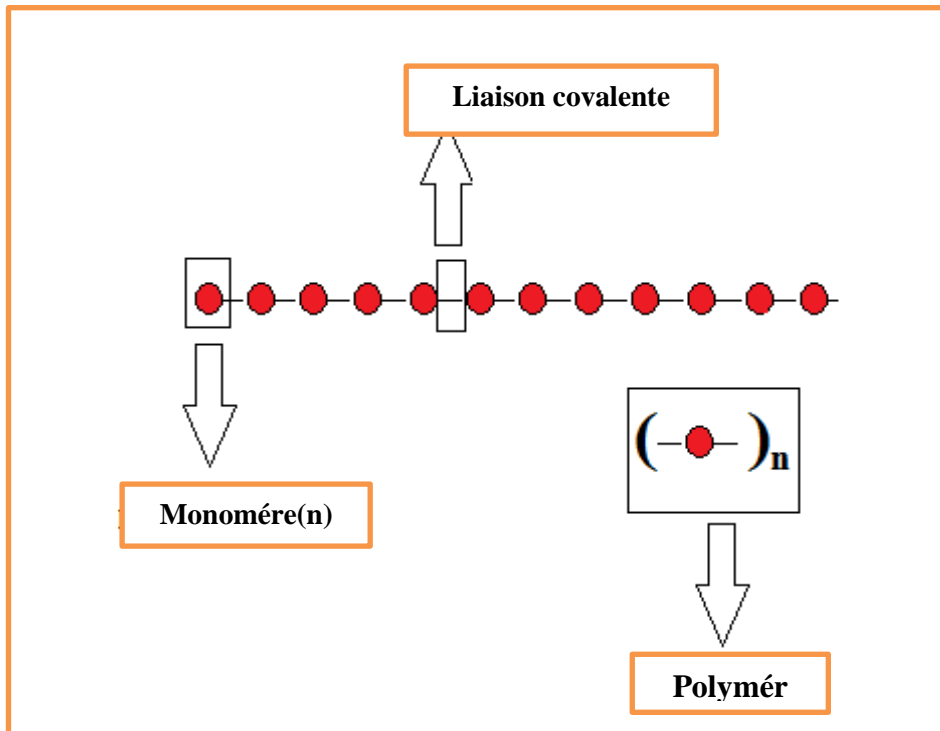


Figure I.1 : Modèle de la synthèse d'un polymère [4].

III. Classification des polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou les types de polymérisation, comme base de la classification.

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

✚ Les thermoplastiques

Ce sont des polymères linéaires, fusibles et soluble dans les solvants organiques et ils sont en générale recyclable, c'est-à-dire, ils permettent le chauffage et le refroidissement plusieurs fois lors du moulage des pièces [5, 6].

✚ Les thermodurcissables

Ils durcissent au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par des liaisons covalentes.

La transformation est unique et donne lieu à une pièce définitive. Donc, il n'existe pour eux ni solvant, ni phase fondue. Les thermodurcissables ne sont pas recyclables et leur mise en forme est plus complexe [5, 6].

✚ Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [7].

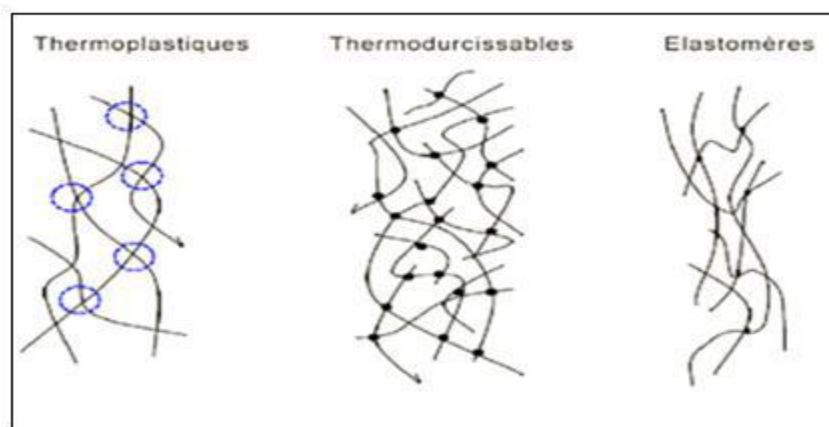


Figure I.2 : Modèle de la synthèse d'un polymère [7].

IV. Propriétés des polymères

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

IV.1. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse " T_g " et la température de fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse " T_g " est particulièrement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. Les zones cristallines ne fondent que bien au-delà de la température de transition vitreuse " T_g ". Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante [8] :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

IV.2. Propriétés électriques

De par la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions).

Certain polymère comme les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituant par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [9]. On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques. Les polymères conducteurs, ou plus précisément polymères conducteurs intrinsèques (PCI), presque toujours organiques, possèdent des liens délocalisés (souvent dans un groupe aromatique) qui forment une structure similaire à celle du silicium. Quand on applique une tension entre les deux bandes, la conductivité électrique augmente : c'est un transistor. Presque tous les polymères conducteurs connus sont des semi-conducteurs grâce à leur structure en bandes, alors que les polymères comportent comme les métaux, en conducteurs.

La conductivité électrique (notée σ et s'exprime en $S \cdot m^{-1}$) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité (notée ρ et s'exprime en $\Omega \cdot m$). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section. Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière [10].

IV.3. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service.

Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [9].

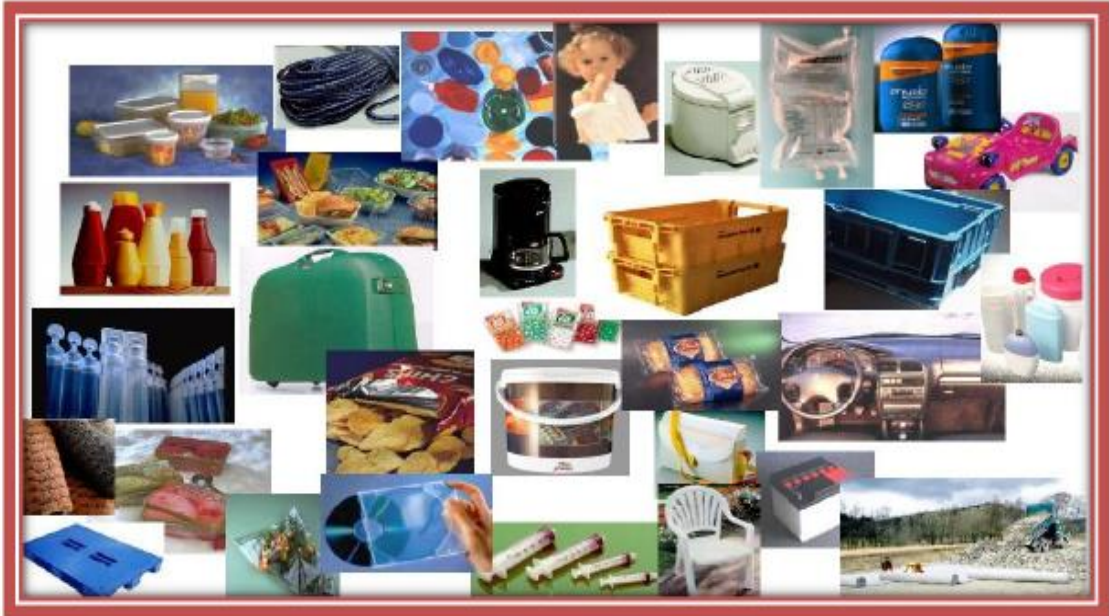
IV.4. Propriétés physiques :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [8].

V. Application des polymères

- + L'emballage des produits alimentaires, emballage de transport.
- + Les secteurs du bâtiment.
- + Les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux.
- + L'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture [8].



Figuer I.3 : Quelque Applications des polymères [8].

VI. Les Polymères Conducteurs

La première utilisation des polymères est l'isolation et toute conductivité électrique dans un polymère fut considérée dans un premier temps comme un phénomène indésirable.

En 1977, A.Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa, ont découvert le premier polymère conducteur "le polyacétylène (PA)" ; grâce à cette découverte ils ont été récompensés du prix Nobel de chimie en l'an 2000 [11], ce qu'il permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

VI.1. Définition :

Le terme « polymère conducteur » est un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [12].

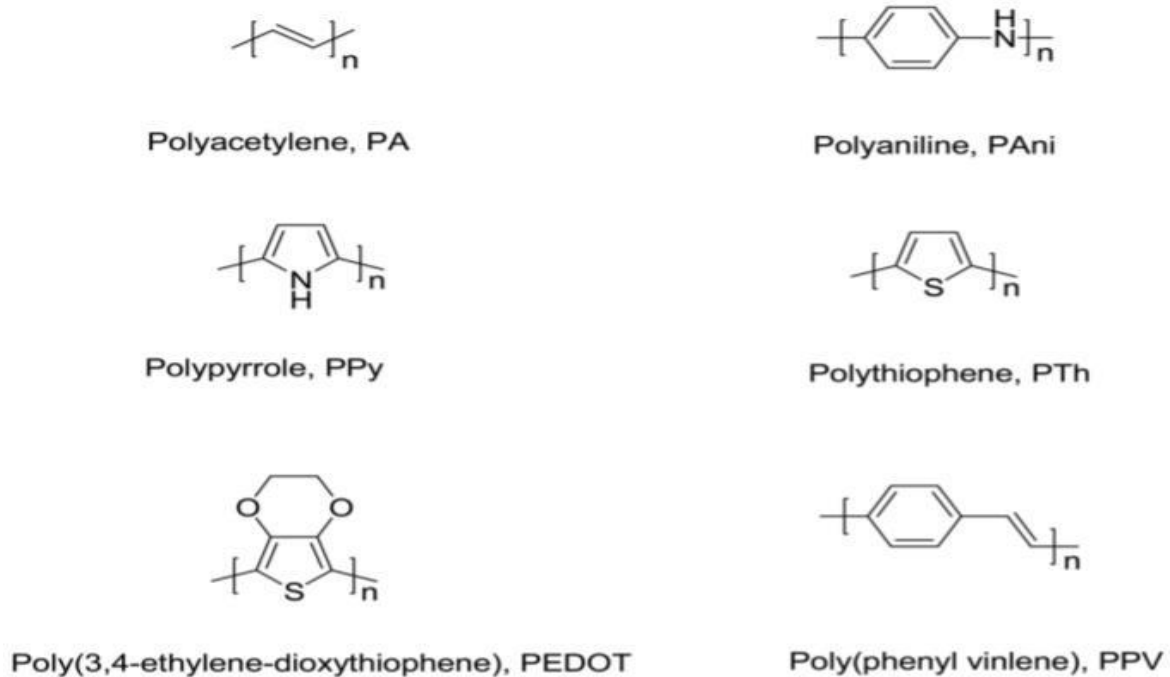


Figure I.4 : Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques [13].

VI.2. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs :

Une structure de bande peut être décrite à partir de la structure électronique des polymères π -conjugués (Figure I.5). A l'état solide, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC). La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite appelée couramment gap, dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants. L'amplitude du gap varie selon le type de molécule (conducteurs, semi-conducteurs ou métal). Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe [14].

Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction. Le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est dans ce cas supérieur à 5 eV. Par exemple : les polythiophènes possèdent des gaps entre 1.7 et 2.3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons circulent dans le matériau en passant de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc.....) [14].

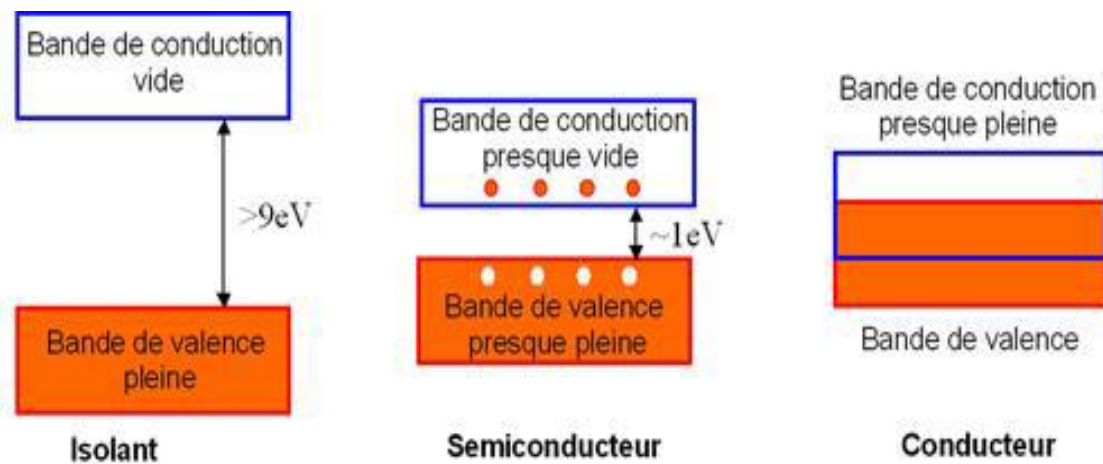


Figure I.5 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [15].

L'apparition des charges électriques sur les chaînes participent à l'augmentation de la conductivité qui peut atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure I.6) L'augmentation du taux de dopage conduit à une transition métal-isolant.

L'introduction des espèces dopants ou contre ions qui demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères lors du dopage, influe sur les propriétés de transport électrique du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans l'organisation structurale dans la mise en solution et dans la stabilisation d'un état de type métallique. La conductivité de polymère conducteur intrinsèque dopé dépend de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux de dopage. La conductivité de certains polymères conducteurs intrinsèques (PCI) peut donc être comparable à celle des métaux (Figure II.3). La conductivité maximale rapportée à ce jour de tous les polymères conducteurs intrinsèques est de l'ordre de $(10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1})$, qui est comparable à celle du cuivre ($5.7 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) [14].

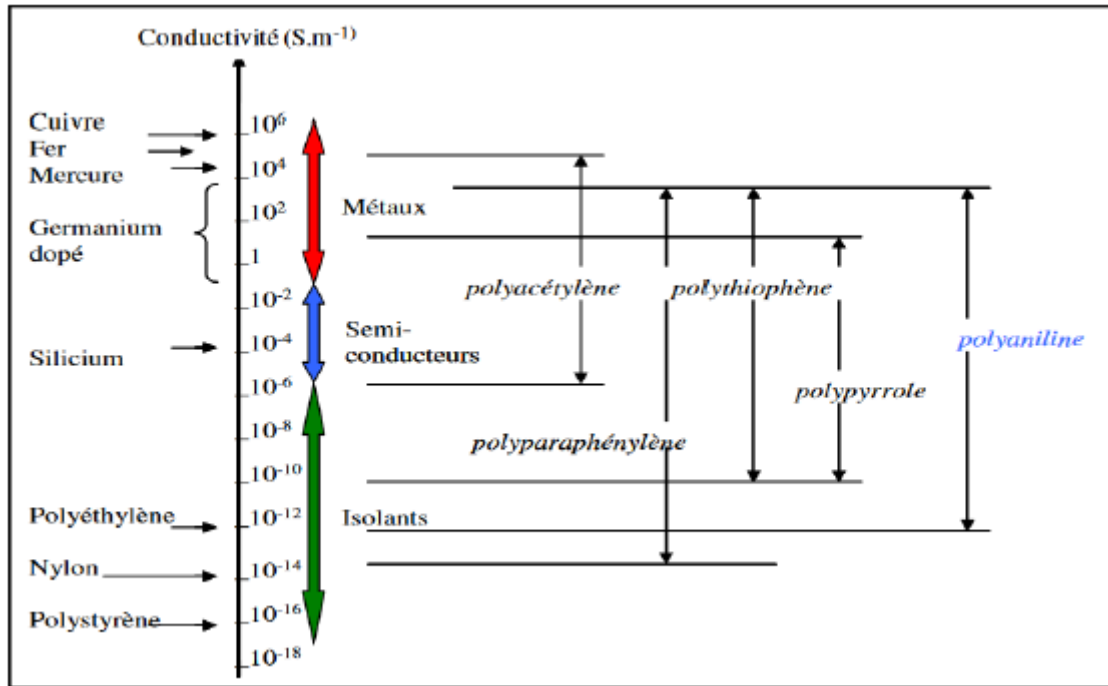


Figure I.6 : Comparaison des conductivités de divers polymères conducteurs avec celles de matériaux classiques [14].

VI.3. Les types des polymères conducteurs

Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques [16].

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

VI.3.1. 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 :

➤ 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 [16,17].

➤ Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les PCI sont des polymères isolants peuvent devenir conducteurs d'électricité par simple introduction de dopants, pour cela, les PCI doivent être conjugués, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter des liaisons simples et multiples [13].

VI.3.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont généralement des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation 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 [18].

VI.4. Les applications des polymères conducteurs

Les applications des polymères conducteurs sont nombreuses, y compris :

- ✚ Des transistors à effet de champs.
- ✚ Des batteries rechargeables.
- ✚ Des diodes électroluminescentes organiques (OLED).
- ✚ Des cellules photovoltaïques.
- ✚ Des matériaux de protection des métaux contre la corrosion.
- ✚ Des capteurs des gaz.

VI.5. Dopage des polymères conducteurs

Le dopage est généralement obtenu par des réactions d'oxydo-réductions ou acido-basiques. Il consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses d'électrons (oxydants) pour un dopage de type p ou donneuses d'électrons (réducteurs) pour un dopage de type n au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Ainsi, des charges électriques apparaissent sur les chaînes polymères, augmentant alors la conductivité pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (figure I.7). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal / isolant [17,19]. Les espèces

introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères assurant ainsi l'électroneutralité de l'ensemble [20].

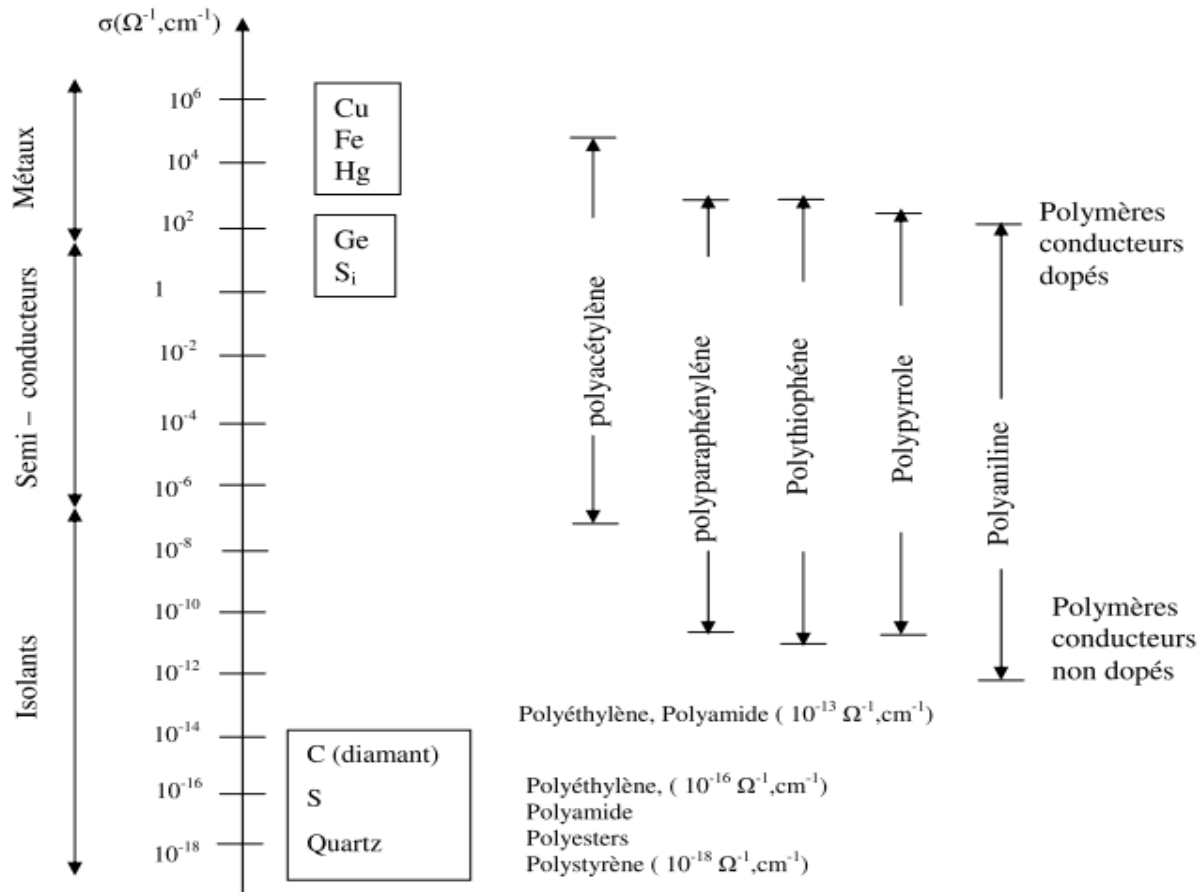


Figure I.7 : Echelle de conductivité de divers polymères conducteurs électroniques. La valeur inférieure correspond à la conductivité à l'état non dopé et la valeur supérieure correspond à l'état dopé [19].

Parmi la famille des polymères conducteurs intrinsèques, la Polyaniline est le plus disponible et stable dans l'environnement. Dès 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline. Il se formait une poudre vert foncée [21].

VIII.1. Définition de la polyaniline :

La polyaniline (PANI) est une poudre vert foncée, produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La polyaniline peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques

font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [22]. Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [14].

VIII.2. Structure de polyaniline

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée dans la Figure III.1. Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline [14].

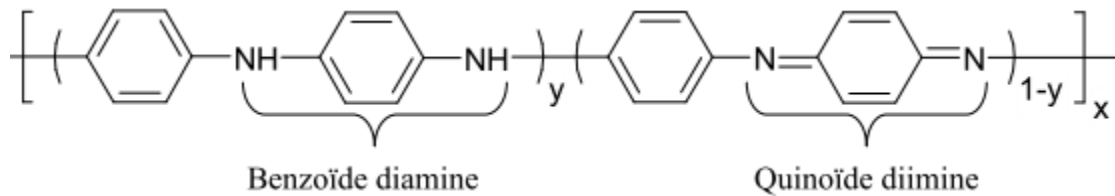


Figure I.8 : Structure chimique de la polyaniline [14].

La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère. A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres.

VIII.3. Les propriétés de polyaniline

- ✚ Faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère.
- ✚ La facilité de synthèse du polymère.
- ✚ Le poids léger.
- ✚ La bonne stabilité environnementale.
- ✚ La conductivité électrique élevée [14].

VIII.4. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline émeraude base peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute ($C_6H_5NH_2$), dans un milieu aqueux [20]. On peut aussi avoir recours à la polymérisation enzymatique [20,23], la polymérisation en émulsion [23,24] ou bien la polymérisation homogène [25].

Elle peut aussi être synthétisée par voie électrochimique [26]. La polymérisation électrochimique de l'aniline a été initialement développée par Letheby [27]. La polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère.

Une méthode plus récente et originale par rapport aux polymérisations classiques chimique et électrochimique, est le dépôt par plasma froid appelé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [28].

VIII.4.1. Synthèse chimique

La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Celle-ci peut se dérouler en milieu aqueux ou organique avec des oxydants tels que le persulfate d'ammonium (APS, $(NH_4)_2S_2O_8$), l'iodate de potassium (KIO_3), le permanganate de potassium ($KMnO_4$), le chlorure de fer ($FeCl_3$), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bromate de potassium ($KBrO_3$), le trioxochlorate de potassium ($KClO_3$) [29]. Le persulfate d'ammonium est l'oxydant le plus utilisé en raison de sa meilleure solubilité dans l'eau. Il a été montré que la température de synthèse a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire. La polyaniline de masse moléculaire élevée est produite à de faibles températures de polymérisation [30]. Les propriétés du polymère sont aussi influencées par le rapport molaire du monomère sur l'oxydant [31].

Cependant, la synthèse conventionnelle de la polyaniline est réalisée en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) avec l'APS en tant qu'oxydant. Dans le but d'avoir un bon rendement, un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 et une concentration en monomère d'environ 1 mol/L sont exigés [32]. De même, afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 °C [33]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures [34].

VIII.4.2. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, le dépôt du polymère se fait *in-situ* sur l'électrode, éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité du contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge appliquée. De plus, la polyaniline est en même temps oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film. Cependant, seules de faibles quantités de matières peuvent être synthétisées par cette méthode limitant ainsi son usage à l'échelle industrielle

VIII.5. Les applications de polyaniline

La polyaniline est particulièrement intéressant car il est relativement peu coûteux, a trois états d'oxydation distincts avec des couleurs différentes et a une réponse de dopage / base acide. Cette dernière propriété rend polyaniline un attractif pour les capteurs de vapeur chimique acide / base, super condensateurs. On peut citer les applications principales de la polyaniline par:

- + Capteur de gaz : NH₃, CO₂, NO₂.
- + Indicateur acide-base.
- + Inhibiteur de corrosion.
- + Peintures, adhésifs conducteurs [22].
- + Blindage électromagnétique : Cette fonction, ordinairement assurée par des métaux tels que le cuivre, se voit remplacer dû à la miniaturisation des dispositifs qui nécessitent des matériaux moins denses et plus flexibles.
- + l'isolation des câbles à haute tension.
- + Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits ou électrodes [35].

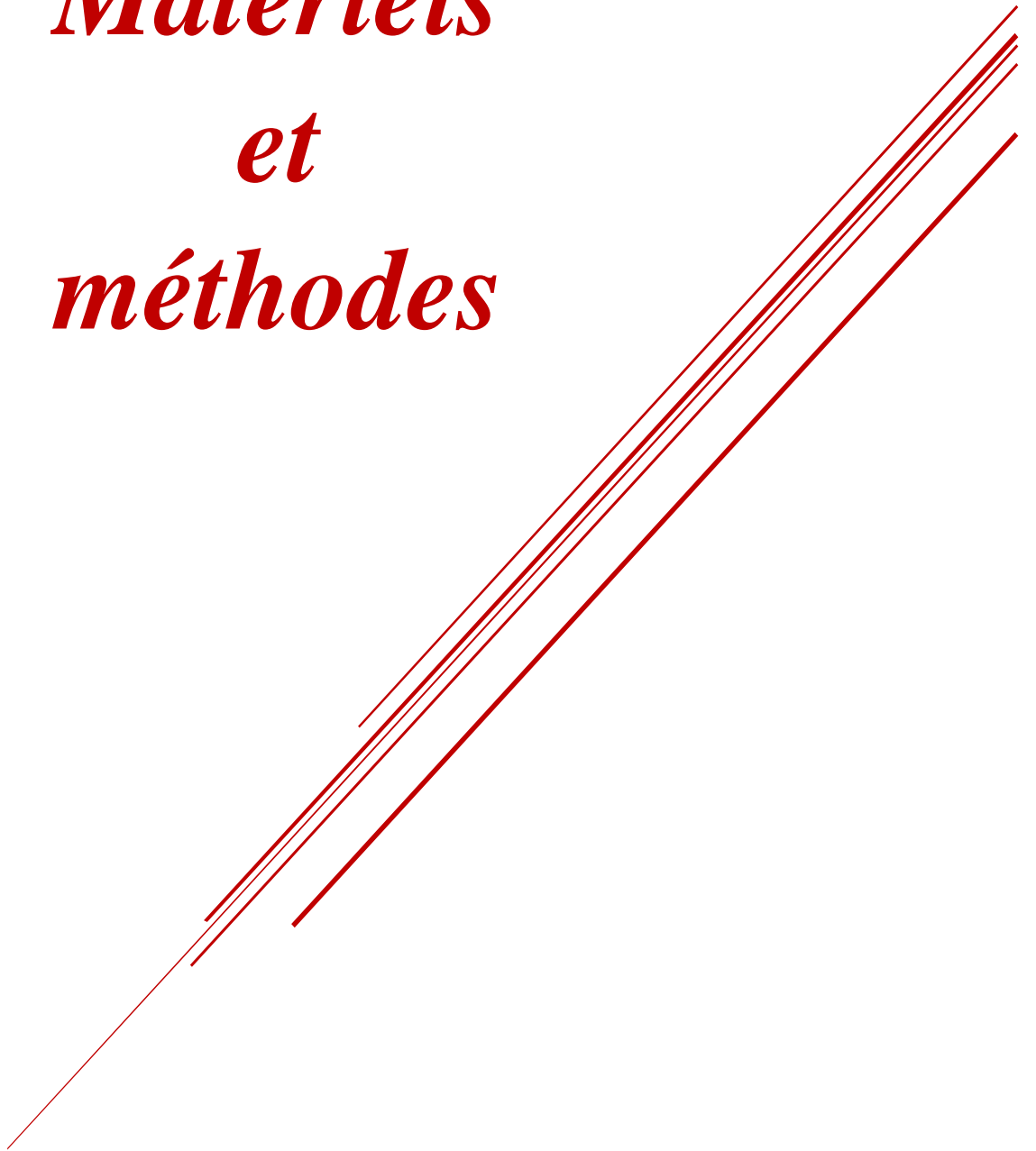
Référence I

- [1]: P. J. Flory, principle of polymer chemistry, Cornell University press: n y (1953).
- [2] O. Belaidi « Etude d'un réseau de polymères à base d'Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) et de Tri Propylene Glycol Diacrylate (TPGDA) : Cinétique de gonflement dans des solvants isotropes – Diagrammes de phases expérimentaux », mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2007).
- [3] I. Zoubire « élaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère ZnO », mémoire de master, université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2017).
- [4] O.H. Annad, « Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel (semi-conducteur) », mémoire de master, Université Mohamed khider - Biskra, Algérie (2019).
- [5].M. Dupeux, Aide-mémoire Science des matériaux, Editions Dunod, (2004).
- [6]. C. Paris, Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [7]: A. Methia, M. A. Rezzoug «étude de la diffusion de l'inganox 1076 dans un polymère recyclé à base de Pehd » mémoire de master, université de Bejaia, Algérie (2017).
- [8] L. Djoudi « notion fondamentale sur les polymères », Article, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2007).
- [9] S. Hamel «Elaboration et caractérisation de pastilles de polymères acryliques réticulés obtenus par photo-polymérisation UV-Application à la rétention de molécules de faible poids moléculaire », mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2016).
- [10] M. Bouziane « Élaboration d'un composite polyaniline/polystyrène destiné à l'emballage antistatique », mémoire de master, Université Moulay Tahar – Saida, Algérie (2015).
- [11] S. Palaniappan,A. John « Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway ». Prog. Polym. Sci, Vol 33, P 732–758 (2008).
- [12] L. Lamiri « analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », mémoire de magister, Université Farhat Abbas - Sétif, Algérie (2011).
- [13] S. Carquigny « conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement », thèse de doctorat, université Lille-1, France (2011).
- [14] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [15] Z. Oghi, « Mesure automatisée du spectre d'absorption optique des cellules solaires », mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2014).
- [16] : Jean-Claud Dubois, Philippe Michel, polymères conducteurs, Techniques d'Ingénieur, Traité Electronique, E1860, 1-13, 1993.
- [17] S. Maiti, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, Ind. J. Chem., 33A 524–539, 1994.
- [18] : Etienne.S and David.L, Introduction à la physique des polymères - 2e éd. Dunod, 2012.

- [19] A. Francois, thèse de doctorat d'état, Mesure de bruit en 1/f sur des composites : Polyaniline / Polyméthacrylate de méthyle, Université Joseph Fourier (2003).
- [20] R. Cruz-Silva, C. Ruiz-Flores, L. Arizmendi, J. Romero-García, E. Arias-Marin, I. Moggio, F.F. Castillon, M.H. Farias, Enzymatic synthesis of colloidal polyaniline particles, *Polymer*, 47 1563–1568 (2006).
- [21] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, « Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline. », . *Am. Chem. Soc.*, vol 121, P 71–78, (1999).
- [22] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017).
- [23] R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J. L. Angulo-Sánchez, E. Flores-Loyola, M. H. Farías, F. F. Castellón, J. A. Díaz, Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline, *Polymer*, 45 4711–4717 (2004).
- [24] S. Palaniappan, A. John, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway, *Progress in Polymer Science*, 33 732–758 (2008).
- [25] F. L. Klavetter, Y. Cao, Homogeneous route to polyaniline, *Synthetic Metals*, 55 989–994 (1993).
- [26] H. Okamoto, M. Okamoto, T. Kotaka, Structure development in polyaniline films during electrochemical polymerization. II: Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization, *Polymer*, Volume 39, Issue 18, pp 4359-4367 (1998).
- [27] H. Letheby, XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, 15 161–163 (1862).
- [28] S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M.R. Anantharaman, S. Venkatachalam, D.K. Avasthi, F. Singh, Photoluminescence studies on RF plasma-polymerized thin films, *Synth. Met.* 155 311–315 (2005).
- [29] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 1–15 (2003).
- [30] P.N Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline, *Polymer* 37 3411–3417 (1996).
- [31] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synth. Met.* 25 193–201 (1988).
- [32] A.A. Syed, M.K. Dinesan, Polyaniline—A novel polymeric material, *Talanta* 38 815–837 (1991).
- [33] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline, *Bulletin de l'Union des Physiciens* 95 581 (2001).
- [34] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, 74 857–867 (2002).
- [35] A. Champagne « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline », mémoire de magister, université Laval – Québec, Canada (2011).

Chapitre II

*Matériels
et
méthodes*



II.1. Matériel utilisés :

- **Matériel pour la synthèse chimique**

- Agitateur magnétique.
- Thermomètre.
- Becher.
- Ballon tricol.
- Réfrigérant.
- Ampoule à brome.
- Fiole de 100 ml.

- **Produits utilisés**

Aniline $C_6H_5NH_2$; Persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$, Acide chlorhydrique (HCl), Chlorure de cuivre ($CuCl_2$), Chlorure de nickel ($NiCl_2$), Nitrate d'argent ($AgNO_3$), Chlorure de Plomb ($PbCl_2$), Eau distillé.

II.2. Méthodes utilisées :

II.2.1. La spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est l'une des méthodes d'analyse de la spectroscopie moléculaire. C'est l'une des plus utilisées. Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules. Elle permet aussi de nombreuses déterminations quantitatives. En outre, elle s'avère une méthode très précieuse en chimie physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution [1].

La région de l'ultraviolet du spectre électromagnétique correspond aux longueurs d'onde allant de 200 à 400 nm ($1nm = 10^{-9} m$). La région du visible (la lumière que nos yeux peuvent percevoir) est adjacente, elle couvre les longueurs d'onde allant de 400 à 800 nm. Ces deux régions sont analysées par le même spectromètre, généralement appelé spectromètre UV ou spectromètre UV-Vis [2].

II.2.2. La Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge par réflexion permet de nombreuses études sur des échantillons difficiles à manipuler parmi lesquels on trouve les fibres, les aliments, les produits agricoles et les films de polymères. Les spectres de réflexion dans l'IR moyen fournissent des informations similaires à celles déduites de l'étude des spectres en absorption.

Si l'on dispose d'un échantillon sous forme de poudre, on peut faire appel à la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier par réflexion diffuse (méthode DRIFTS : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transforme Spectroscopie) [3].

La région infrarouge du spectre électromagnétique peut être divisée en trois domaines principaux :

- Le proche infrarouge (région des harmoniques), de 0.8 à 2.5 μm (de 12500 à 4000 cm^{-1}).
- L'infrarouge moyen (région des vibrations-rotations), de 2.5 à 50 μm (de 4000 à 200 cm^{-1}).
- L'infrarouge lointain (région des rotations), de 50 à 1000 μm (de 200 à 10 cm^{-1}) [4].

II.2.3. La Conductimétrie :

La conductivité totale d'une solution ($\sigma, \text{S.m}^{-1}$) est la somme des conductivités molaires des ions qu'elle contient, pondérées de leurs concentrations, comme l'énonce la loi de Kohlraush (appliquée à des solutions très diluées) [5].

II.3. Préparation des solutions :

II.3.1. Solution d'acide chlorhydrique

Dans une fiole jaugée de 1000 ml on a préparé une solution d'acide chlorhydrique 1M, on mit un peu d'eau distillée puis on a dissous 83.33 ml d'acide chlorhydrique après ont contenu le volume avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jaugée.

II.3.2. Solution de persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$:

Dans une fiole de 100 ml, On a préparé une solution de persulfate d'ammonium on a dissous 2.62 g de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide chlorhydrique.



Figure II.1 : Préparation da solution de persulfate d'ammonium.

II.3.3.Solution d'aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) :

Dans une autre fiole on prépare une solution d'aniline, on dissout 4.55 ml d'aniline dans 100 ml d'acide chlorhydrique.

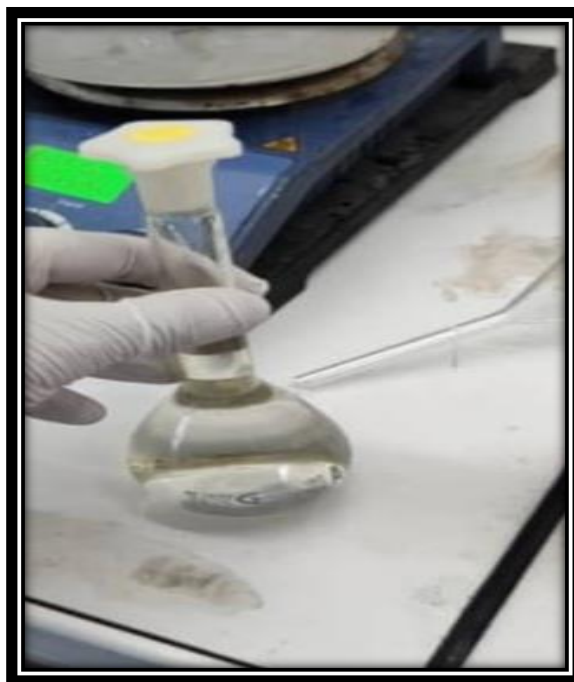


Figure II.2 : Préparation de la solution d'aniline.

II.3.4. Solution des différents métaux lourds :

Dans une fiole jaugée de 100 ml on a préparé une solution de chlorure de cuivre 0.01M, on mit un peu d'eau distillée puis on a dissous quelque gramme de chlorure de cuivre après ont contenu le volume avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jaugée.

Le même protocole a été suivi pour les autres solutions des métaux.

II.4. Synthèse chimique de la polyaniline :

La synthèse de la polyaniline en utilisant une concentration molaire du monomère égale à 1M et un rapport molaire oxydant / monomère égal à 1 aussi. La synthèse se déroule comme suit : 4.55 ml d'aniline et 2.62 g du persulfate d'ammonium (APS) sont dissouts chacun dans 100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1M). Ces deux solutions sont ensuite maintenues à basse température (environ 5°C) pendant 10 min. La solution d'aniline est placée dans le ballon, et la solution oxydante dans l'ampoule à brome (figure II.3). Celle-ci est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline sous une agitation magnétique. Afin de maintenir la température constante (5°C), le ballon est placé dans un cristalliseur rempli de glaçons. Après quelques minutes, la solution passe de l'incolore au vert foncé. La réaction est poursuivie pendant 1 h sous agitation magnétique. Le polymère est extrait du milieu réactionnel par filtration, lavé puis séché [6,7].



Figure II.3 : Montage réactionnel de la synthèse de la Polyaniline.

II.4.1. Filtration sous vide :

Quand la synthèse est terminée on a filtré le mélange obtenu sous vide pour récupérer le polymère synthétisé (polyaniline).



Figure II.4 : Montage de filtration sous vide.



Figure II.5 : Polyaniline obtenu après la filtration.

II.4.2. Séchage :

On a séché le polymère obtenu à l'aide d'une étuve à 50°C pendant 24 heures.

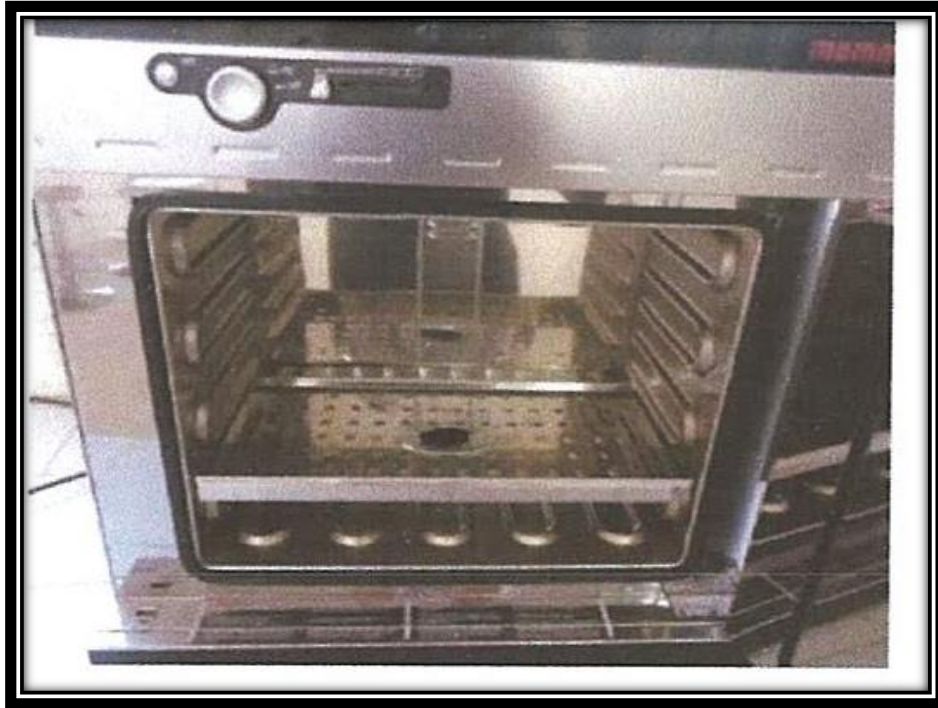


Figure II.6 : Etuve.



Figure II.7 : Polyaniline après le séchage.

II.5. Caractérisation des polymères synthétisés :

Afin d'assurer du bon déroulement du processus de polymérisation, le polymère obtenu ont été soumis à une caractérisation par spectroscopie UV-VIS et spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier.

II.5.1. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur la polyaniline synthétisée :

Dans un bécher, une masse de la poudre de polymère synthétisé a été mise en contact avec une solution de chaque métal avec une agitation pendant une heure. Le mélange a été ensuite filtré et la poudre récupérée est lavée abondamment avec de l'eau distillée. Le filtrat a été analysé par conductimétrie pour estimer la concentration des ions de métal restant et ensuite caractérisées par spectroscopie UV-VIS. La poudre récupérée est caractérisée par spectroscopie IR.



Figure II.8 : Solution de Nitrate d'argent en contact de polyaniline.

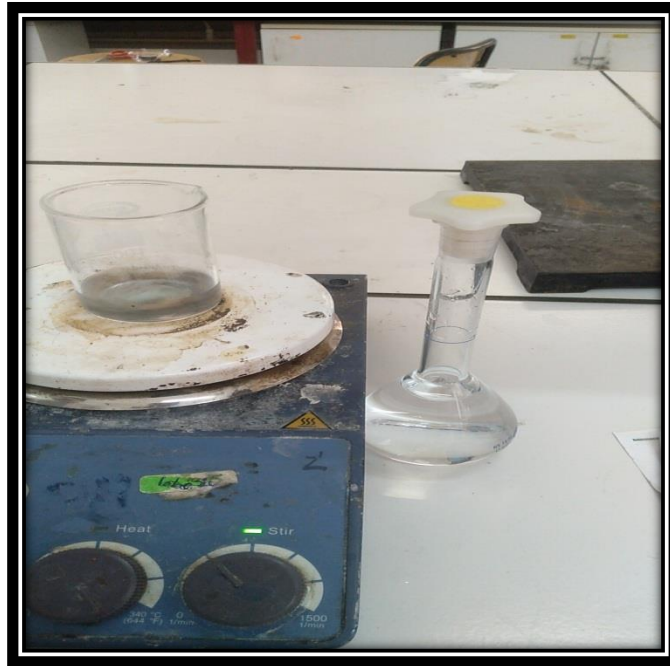


Figure II.9 : Solution de chlorure de plomb en contact de polyaniline.



Figure II.10 : Solution de chlorure de cuivre en contact de polyaniline.

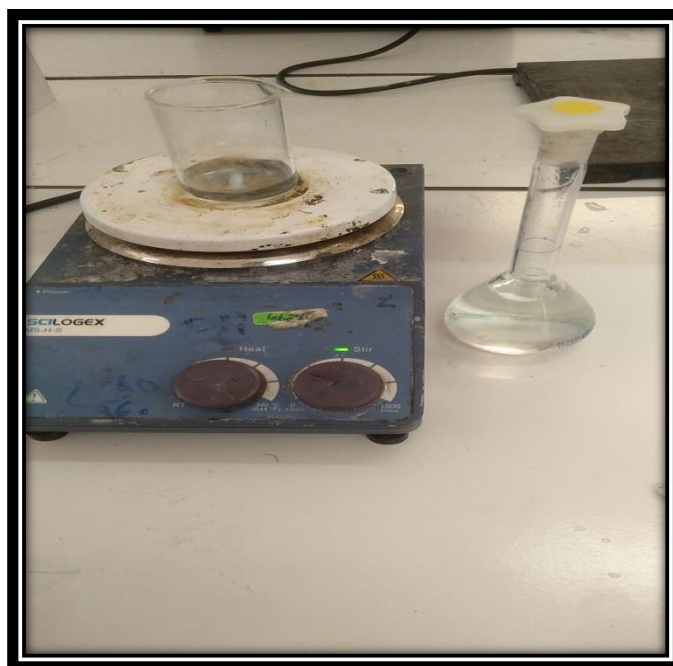


Figure II.11 : Solution de chlorure de nickel en contacte de polyaniline.

Référence II

- [1]- Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgot, Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques, 3e Édition, Edition TEC and DOC, Lavoisier, Paris, 2011.
- [2]- A. William Johnson, Invitation à la chimie organique, De Boeck Supérieur, Paris, 2003.
- [3]- Émile Biémont, Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, Bruxelles, 2008.
- [4] P. Combette, I. Ernoult, Physique des polymères: Propriétés mécaniques, Presses inter Polytechnique, Québec, 2005.
- [5] Danielle Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille Réd–Ox: Réussir, exploiter et commenter 55 manipulations de chimie, De Boeck Supérieur, Paris, 2006.
- [6] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, Pure Appl. Chem., 74 857–867 (2002).
- [7] D. Diderot, Maîtrise de chimie physique, de la molécule au solide. T.P, Synthèse d'un polymère : la polyaniline, Université Paris 7.

Chapitre III

Résultats

et

discussion



III.1. Synthèse chimique des polymères :

III.1.1 Synthèse chimique de la Polyaniline :

La polyaniline utilisée dans ce travail a été synthétisée selon le protocole décrit par J.STEJSKAL [1,2].

La caractérisation de polyaniline dopée avec HCl a été identifiée par spectroscopie UV-Vis et par spectroscopie infrarouge.

➤ **Caractérisation de la polyaniline par spectroscopie UV-Vis :**

L'analyse par spectroscopie UV-Vis de la polyaniline a donné le spectre présenté dans la figure III.1.

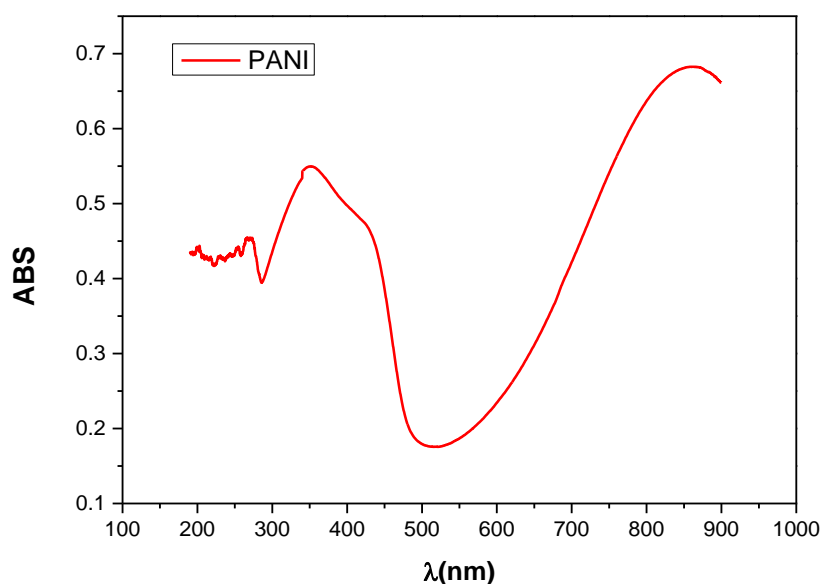


Figure III.1 : Spectre d'UV-Vis de polyaniline.

D'après la figure III.1, on observe la présence d'un pic à la longueur d'onde $\lambda = 340$ nm et autre pic à $\lambda = 255$ nm. Les deux pics observés correspondent aux transitions électroniques $n-\pi^*$ (bande large à 340 nm), et $\pi-\pi^*$ (faible bande à 255 nm).

Les valeurs d'absorption sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques d'absorption des composés.

Composé	-N=C-	C=C (benzène)
Transition électronique	$n-\pi^*$	$\pi-\pi^*$
Longueur d'onde (nm)	340	255

➤ **Caractérisation de la polyaniline par spectroscopie infrarouge :**

L'analyse par spectroscopie infrarouge de la polyaniline a donné le spectre présenté dans la figure III.2.

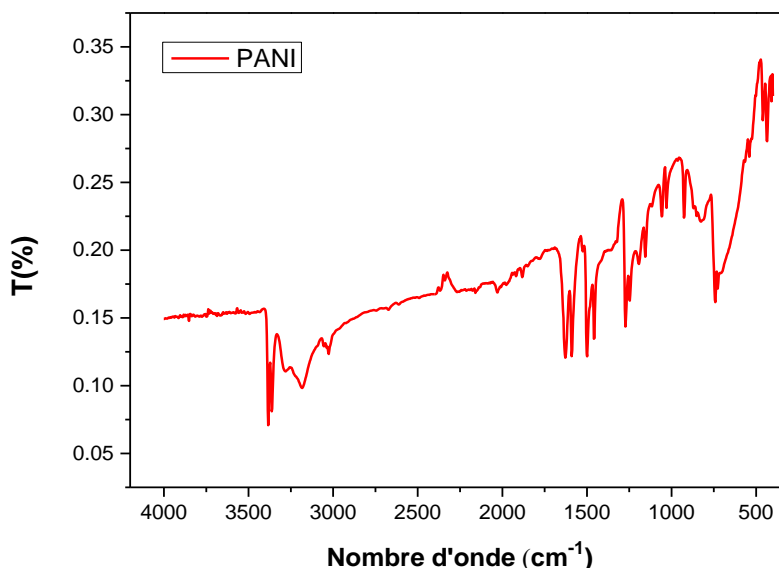


Figure III.2 : Spectre IR de polyaniline.

Les bandes d'absorption caractéristique du polymère synthétisé sont données sur le tableau III.2 et le spectre infrarouge correspondant est illustré sur la figure III.2.

Tableau III.2 : Principales bandes d'absorption IR de polyaniline.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3388	Elongation N-H
3028	Elongation =C-H aromatique
1630-1449	Déformation C-H aromatique
834	Déformation C=C
744	Déformation =C-H hors du plan

Les principales bandes de déformation et de vibration de l'infrarouge permettant l'identification de polymère synthétisé qui ont été observées. Ainsi, la bande des C=C cycliques, ce qui confirme le bon déroulement du processus de polymérisation.

III.2. Etude de l'absorption des ions des métaux lourds par le polymère synthétisé (PANI) :

La capacité de la polyaniline à capter les ions des métaux lourds a été estimée par la méthode de la conductimètre. La poudre du polymère après contact est caractérisée par spectroscopie IR et spectroscopie UV-Vis.

III.2.1 La conductivité des ions des métaux lourds :

Après la mise en contact des poudres de la polyaniline, les valeurs de la conductivité sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.3) :

Tableau III.3 : les valeurs de conductivité des ions des métaux lourds avant et après le contact.

σ (mS/cm) Ions de Métaux	Avant le contact avec PANI	Après le contact avec PANI
Cu⁺²	2.10	0.812
Ag⁺	0.986	4.35
Ni⁺²	2.43	2.96
Pb⁺²	2.18	2.18

D'après le tableau en remarque qu'une diminution de la conductivité dans le cas des ions cuivre. Cela veut à dire que le polymère a capté les ions de cuivre (II) et donc le polymère a formé un complexe avec les ions de Cu⁺². comme les résultats de B. Serpaud et al.[3]

Par contre, pour les autres ions des métaux en remarque qu'une augmentation de la conductivité après le contact avec la polyaniline. Cela veut à dire qu'il y a une possibilité de formation d'un nouveau composé.

III.2.2 Étude d'absorption des ions cuivre (II) par la polyaniline :

➤ Caractérisation de polyaniline avec le cuivre par spectroscopie IR :

Les spectres infrarouges obtenus pour la poudre de PANI avant et après le contact avec les ions de cuivre (II) sont montrés dans la figure III.3.

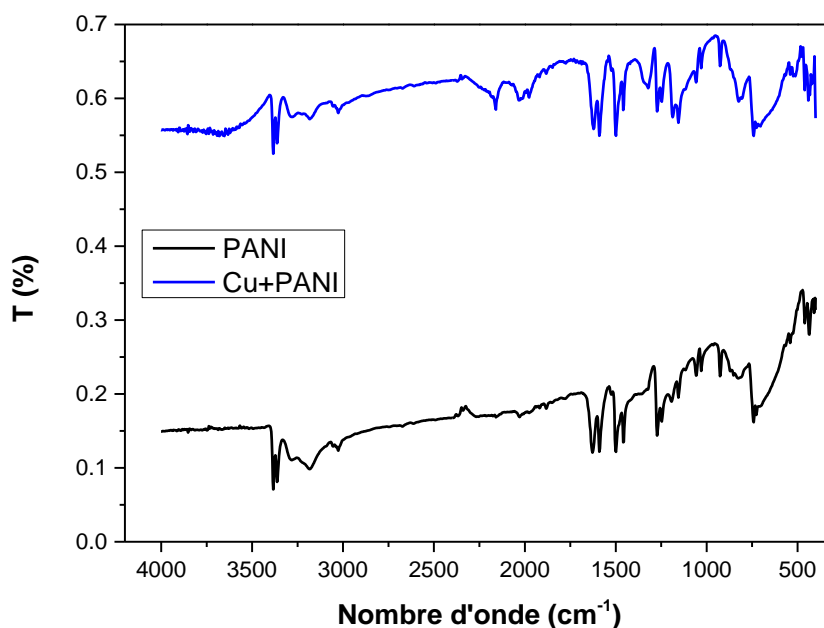


Figure III.3 : Le spectre d'IR de PANI avant et après le contact avec les ions de cuivre.

D'après la figure III.3 les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de polyaniline dopé avec HCl sont observées et sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau III.4).

Tableau III.4: Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de polyaniline avec le cuivre.

Polymère Liaison	PANI	PANI + Cu
N-H	3381 cm ⁻¹	3381 cm ⁻¹
C-H	1630 cm ⁻¹	1630 cm ⁻¹
C-N	/	1173 cm ⁻¹
=C-H	744 cm ⁻¹	744 cm ⁻¹

D'après le tableau III.4 on observe la présence d'une bande d'absorption à 1173 cm^{-1} après le contact de PANI avec les ions de cuivre (II). Cette bande peut être attribuée à la composé C-N.

➤ **Caractérisation de polyaniline avec le cuivre par spectroscopie UV-Visible :**

La capacité de la polyaniline à capter les ions cuivre (II) a été estimée par la méthode de spectroscopie UV-Vis.

Après la mise en contact de poudre de la polyaniline les spectres d'UV-Vis correspondants sont illustrés sur la figure III.4. suivante :

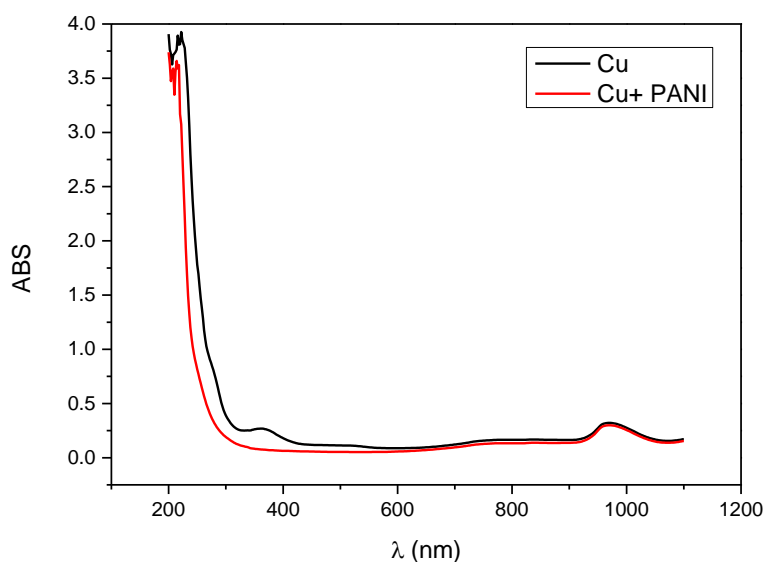


Figure III.4 : Les spectres d'UV-Vis d'ions de cuivre avant et après le contact avec la polyaniline.

Pour le spectre d'ions de cuivre (II) après le contact avec la polyaniline on observe l'absence de pic d'absorption à $\lambda=363\text{ nm}$ qui peut être attribué à la formation de complexe PANI-Cu. On observe ainsi une diminution de l'ABS après le contact avec les ions de cuivre (II). Alors on peut dire que le PANI capte les ions de Cu^{+2} . [4].

III.2.3 Étude d'absorption des ions d'argent par la polyaniline :

➤ **Caractérisation de polyaniline avec l'argent par spectroscopie IR :**

Les spectres infrarouges obtenus pour la poudre de PANI, avant et après le contact avec les ions d'argent (I) sont montrés dans la figure III.5.

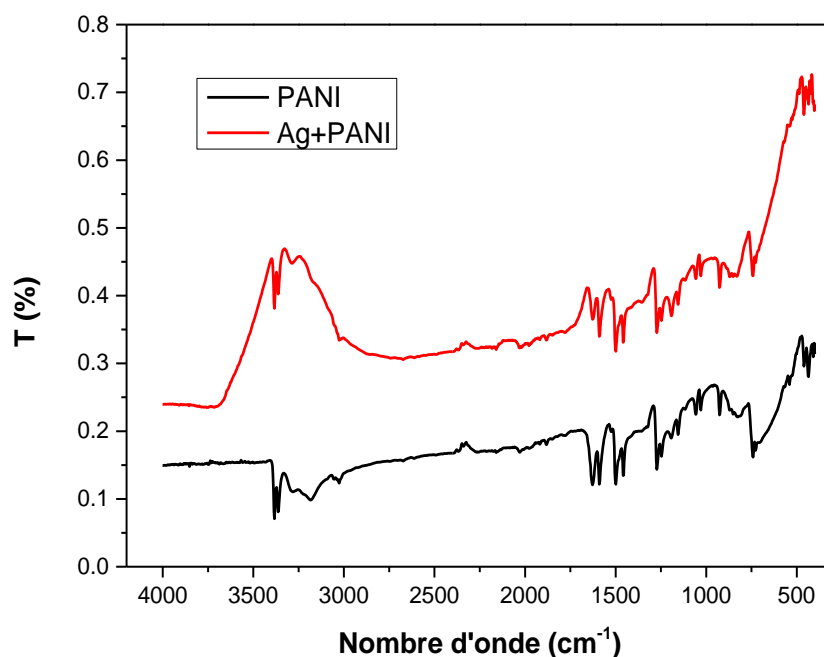


Figure III.5 : Le spectre d'IR de PANI avant et après le contact avec les ions d'argent.

D'après la figure III.5 les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de la polyaniline sont observées et sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau III.5).

Tableau III.5 : Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de PANI avec l'argent.

Polymère Liaison	PANI	PANI + Ag
C-H	3187 cm ⁻¹	/
C-H	1630 cm ⁻¹	1630 cm ⁻¹
N-H	3388 cm ⁻¹	3388 cm ⁻¹
=C-H	744 cm ⁻¹	/

D'après le tableau III.5, on observe l'absence de deux bandes d'absorption, la première bande est située à 3187 cm⁻¹ et la deuxième bande à 744 cm⁻¹ après le contact de PANI avec les ions d'argent (I). La bande d'absorption à 3187 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H et la bande d'absorption à 744 cm⁻¹ correspondent au mode de déformation hors du plan de liaison =C-H.

➤ **Caractérisation de polyaniline avec l'argent par spectroscopie UV-Visible :**

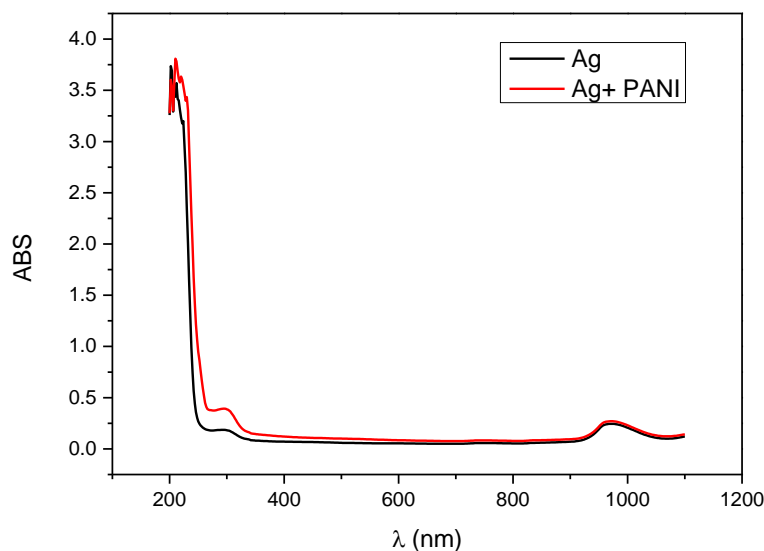


Figure III.6 : Les spectres d'UV-Vis d'ion d'argent avant et après le contact avec la polyaniline.

D'après le spectre des ions d'argent (I) après le contact avec la polyaniline, il est clair qu'il existe les mêmes pics avec une faible augmentation de l'ABS après le contact avec les ions d'argent (I) et cela revient peut être à la formation d'un nouveau matériau.[5]

III.2.4 Étude d'absorption des ions nickel par la polyaniline :

➤ **Caractérisation de polyaniline avec le nickel par spectroscopie IR :**

La figure III.7 montre les spectres infrarouges obtenus pour la poudre de PANI, avant et après le contact avec les ions de nickel (II).

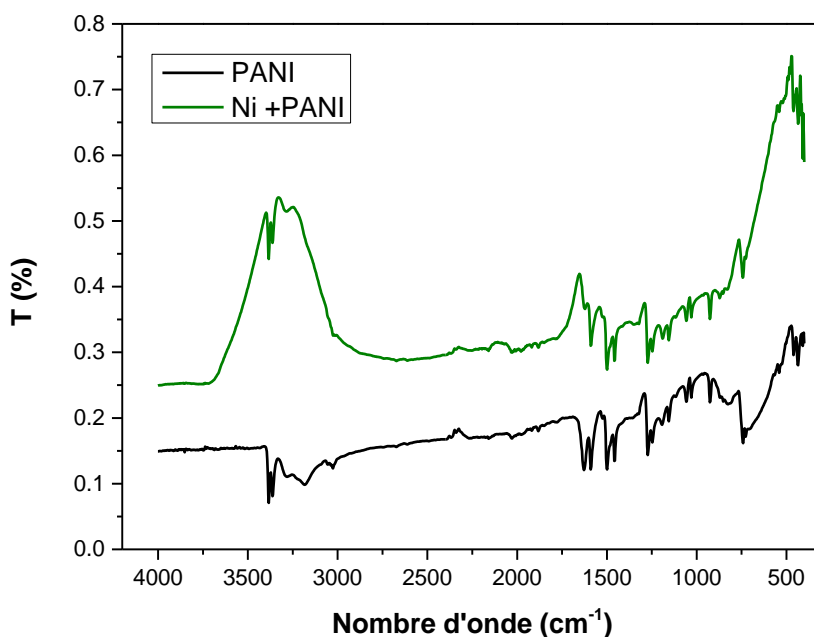


Figure III.7 : Le spectre d'IR de PANI avant et après le contact les ions de nickel.

D'après cette figure, les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de la polyaniline sont observées et sont regroupées dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de PANI avec le nickel.

Polymère	PANI	PANI + Ni
Liaison		
C-H aromatique	1630 cm ⁻¹	/
N-H	3388 cm ⁻¹	3388 cm ⁻¹
=C-H	744cm ⁻¹	/

On observe d'après le tableau III.6 l'absence de deux bandes d'absorption à 1630 cm⁻¹ et 744 cm⁻¹ après le contact de PANI avec les ions de nickel (II). La bande d'absorption à 1630 cm⁻¹ est attribuée au mode de déformation de la liaison C-H aromatique et la bande d'absorption à 744 cm⁻¹ se conforme au mode de déformation hors du plan de liaison =C-H.

➤ **Caractérisation de polyaniline avec le nickel par spectroscopie UV-Visible :**

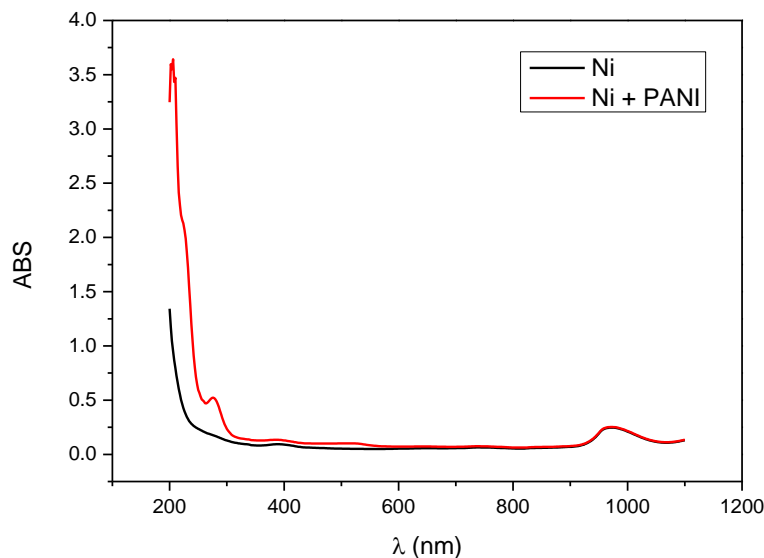


Figure III.8 : Les spectres d'UV-Vis d'ion de nickel avant et après le contact avec la polyaniline.

D'après la figure III.8, on remarque la présence d'une bande d'absorption dans le domaine ultraviolet (bande située à 276 nm) qui correspond à la transition électronique $\pi - \pi^*$ qui est attribuée à la composante $-C=C-$, en plus on a observé sur la même figure une grande augmentation de l'ABS après le contact avec les ions de nickel (II) et cela revient toujours à la même cause qu'on a parlé dans le cas de l'argent (apparition d'un nouveau matériau).

III.2.5 Étude d'absorption des ions plomb par la polyaniline :

➤ **Caractérisation de polyaniline avec les ions de plomb par spectroscopie IR :**

Les spectres infrarouges obtenus pour la poudre de PANI, avant et après le contact avec les ions de plomb (II) sont illustrés dans la figure III.9.

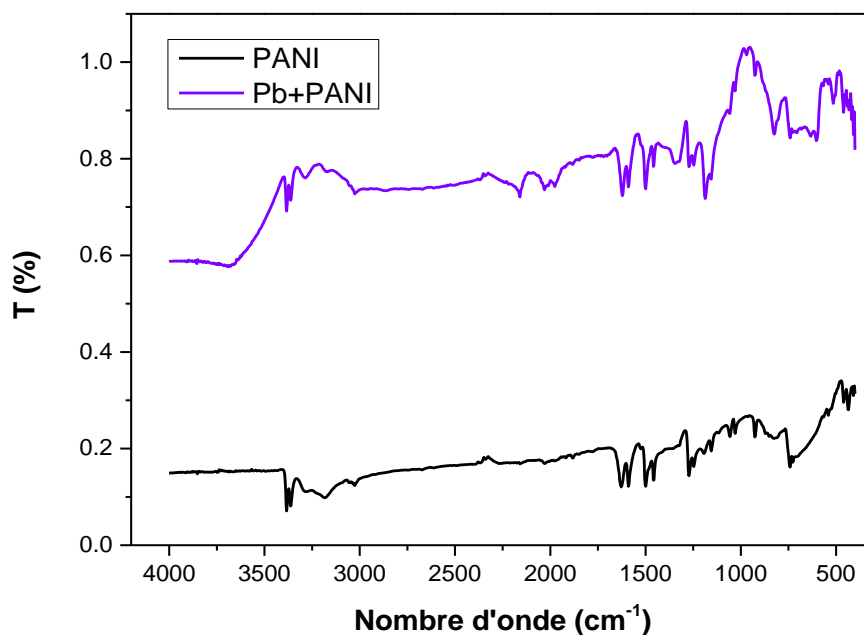


Figure III.9 : Les spectres d’IR de PANI avec le plomb avant et après le contact.

La figure III.9 donne les principales bandes d’absorption IR caractéristiques de polyaniline qui sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.7 : Les principales bandes d’absorption IR caractéristiques de PANI avec le plomb.

Polymère Liaison	PANI	PANI + Pb
C≡N	/	2163 cm ⁻¹
C-H	1630 cm ⁻¹	1630 cm ⁻¹
N-H	3388 cm ⁻¹	3388 cm ⁻¹
=C-H	744 cm ⁻¹	/

D’après le tableau III.7, On observe l’absence de bande d’absorption à 744 cm⁻¹ et la présence de la bande d’absorption à 2163 cm⁻¹ après le contact de PANI avec les ions de plomb (II). La bande d’absorption située à 744 cm⁻¹ est correspondent au

mode de déformation hors du plan de liaison =C-H et la bande d'absorption à 2163 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$.

➤ **Caractérisation de polyaniline avec les ions de plomb par spectroscopie UV-Visible :**

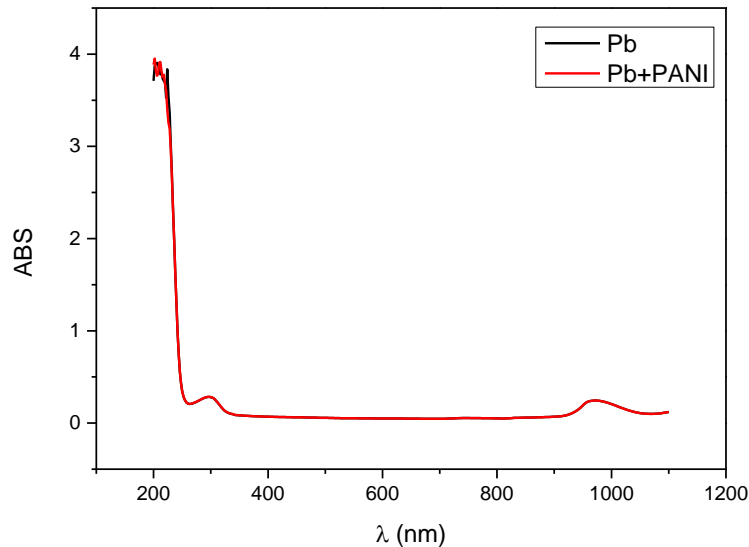


Figure III.10 : Les spectres d'UV-Vis d'ion de plomb avant et après le contact avec la polyaniline.

D'après cette figure III.10, il est clair qu'il y a une superposition totale des deux spectres d'ultraviolet des ions de plomb (II) avant et après le contact avec la polyaniline, donc on peut dire qu'il n'y a aucun changement au niveau de l'absorption.

RéférencesIII

[1] J. M. RIBO, C. ACERO, M. C. ANGLADA, A. DICKO, ON THE STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF POLYPYRROLES, *Butll.Soc.Cat.Cien*, Barcelona, 1992.

[2] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, 74 857-867 (2002).

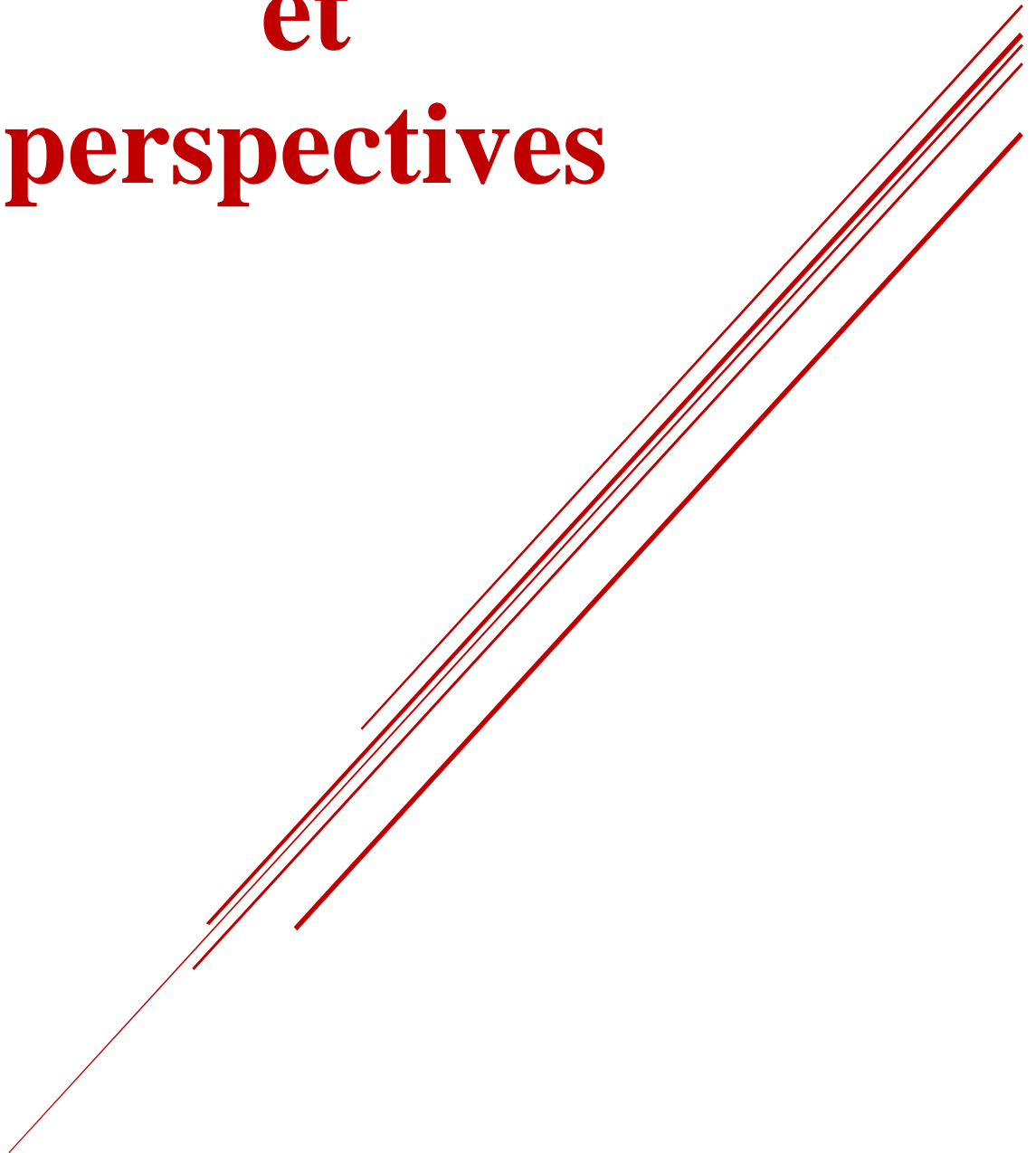
pp.857-867, 2002.

[3] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau et G. Matejka , Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment , *Journal of Water Science* , 2023 .

[4] E.Malkoc, « Adsorption of chromium(vi) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies, » *Journal of hazardous Materials*,p.142-151,2006

[5] G. Uzu, G.Sarret, R. Bonnard, S. Sobanska , A. Probst , J.Silvestre, P. Pradere et C. Dumat, Absorption foliaire des métaux présents dans des particules atmosphériques issues d'une usine de recyclage de batteries : biotest lait, HAL , 2009 .

**Conclusion
générale
et
perspectives**



Conclusion générale

Conclusion générale

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications pouvant être très variée. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés électriques à long terme

Dans ce travail, nous avons présenté une étude de pouvoir absorbant de la polyaniline Vis-à-vis des ions de métaux lourds. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

Tout d'abord nous avons réalisé la synthèse de polyaniline selon le protocole décrit par J.Stejskal et aussi leurs caractérisations par les différentes méthodes. D'après l'étude de l'absorption des ions des métaux lourds sur le polymère synthétisés, les résultats obtenus montrent un pouvoir de polyaniline à capter les ions de cuivre (II) et donc le polymère a formé un complexe avec les ions de Cu^{+2} .

Par contre, pour les autres ions des métaux en remarque qu'une augmentation de la conductivité et de l'absorption après le contact avec la polyaniline. Cela veut à dire qu'il y a une possibilité de formation d'un nouveau composé.

En raison du manque de données dans la littérature sur étude de pouvoir absorbant de la polyaniline Vis-à-vis des ions de métaux lourds, les présents résultats seront considérés comme des références fiables.

Comme perspectives, nous avons l'intention de faire la synthèse et la caractérisation du polypyrrole avec d'autres métaux lourds.

Résumé :

Les polymères conjugués sont largement utilisés dans bon nombre de leurs applications personnages apparentés. Pour les rendre encore plus attractifs, le présent travail a eu pour objectif d'étudier le pouvoir adsorbant de la polyaniline (PANI) vis-à-vis des ions de métaux lourds à des fins de décontamination ou récupération des métaux de valeurs présents dans les déchets industriels. Plusieurs méthodes ont été utilisées : la conductimétrie, la spectroscopie UV-VIS et la spectroscopie IR. Les mesures de la conductivité électrique ont indiqué que les ions cuivre sont adsorbés sur la PANI. L'analyse spectrale (UV-VIS et IR) a montré une différence dans les spectres de polyaniline avant et après le contact avec le cuivre confirmant ainsi l'adsorption de ce métal sur la polyaniline. Pour les autres ions métalliques, on remarque qu'une augmentation de la conductivité après le contact avec la polyaniline. Cela signifie qu'il existe une possibilité de formation d'un nouveau composé.

Abstract:

Conjugated polymers are widely used in many of their related applications. To make them even more attractive, the present work aimed to study the adsorbent capacity of polyaniline (PANI) to form chelates with heavy metals for the purposes of decontamination or recovery of valuable metals present in industrial waste. Several methods were used: conductimetry, UV-VIS spectroscopy and IR spectroscopy. Measurements of the electrical conductivity indicated that the copper ions are adsorbed onto PANI. Spectral analysis (UV-VIS and IR) showed a difference in polyaniline spectra before and after contact with copper, confirming the adsorption of this metal onto polyaniline. For the other metal ions, an increase in conductivity was observed after contact with polyaniline. This indicates the possibility of new compound formation.

الملخص :

تستخدم البوليمرات المترافقة على نطاق واسع في العديد من التطبيقات ذات الصلة. لجعلها أكثر استعمالاً، قمنا في هذا العمل بدراسة قدرة قدرة إمتصاص بليمر الأنيلين لأيونات المعادن الثقيلة بغرض إزالة التلوث أو استعادة المعادن الثمينة الموجودة في النفايات الصناعية. تم استخدام عدة طرق: جهاز قياس الناقلية الكهربائية والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية وأطياف الأشعة الحمراء. أشارت قياسات الناقلية الكهربائية الكهربية أن أيونات النحاس تم امتصاصها بواسطة بليمر الأنيلين. أظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء فرقا في أطياف بليمر الأنيلين قبل وبعد الاتصال مع أيونات النحاس مما يؤكد إمتصاص هذا المعدن على بليمر الأنيلين. بالنسبة لأيونات المعادن الأخرى، لاحظنا ارتفاعاً في الناقلية الكهربية بعد الاتصال مع بليمر الأنيلين. هذا يعني أن هناك إمكانية تشكل مادة جديدة.