

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

- ADDOU Souhila.

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité : CHIMIE des matériaux.

Sujet :

***Synthèse et caractérisation de nano-composites
poly(p-phénylènediamine-co-aniline) /ZnO***

Soutenu le : 25/06/2024

Devant le jury :

Mme M. DRISSI	Présidente	UNIV. Tiaret
Mme T. BOUMETHRED	Examinatrice	UNIV. Tiaret
Mr. DAHO Bouabdeallah.	Encadreur	UNIV -Tiaret

2023/2024

Remerciements

Ce mémoire de Master a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Université « Ibn Khaldoun » sous la direction de Monsieur le Docteur B. DAHO

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur le Professeur B. DAHO, pour m'avoir encadré tout au long de mon mémoire. Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, aidé au cours de cette année. Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, son soutien pour la rédaction de ce mémoire et son aide précieuse pour la préparation administrative de la soutenance.

Je remercie vivement Mme M. DRISSI, pour le grand honneur qu'elle me fait en acceptant de participer à ce jury.

Nous adressons également mon sincères remerciements au Mme T. BOUMETHRED avoir accepté la discussion de cette recherche.

Je tiens également à remercier tout particulièrement les laboratoires de la Faculté des sciences matières de l'Université IBN KHALDOUN.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents

Moi

Mes sœurs

Mes frères

Ma copine : Asma.

A. Souhila

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation des nanocomposites à base de copolymères solubles le poly (p-phénylènediamine-co-aniline) PpPDAn et le ZnO), pour les utiliser à des fins environnementales, en testant leurs propriétés adsorbantes et photocatalytique sur un colorant cationique le violet gentiane. Pour la synthèse de l'oxyde de zinc on a utilisé une méthode respectueuse de l'environnement (la chimie verte) à partir de l'extrait de l'orange. Les nanocomposites sont préparés par polymérisation in situ par oxydation en milieu acide des monomères le p-phénylènediamine et l'aniline par le persulfate d'ammonium en présence du ZnO avec différent taux de charge (1%,3%,10%). Ces matériaux synthétisés sont caractérisés par les méthodes d'analyse (UV, IR, et DRX). La DRX nous montre que le copolymère présente une structure amorphe et les nanocomposites ont une structure semi-cristaline. L'étude des propriétés optiques, et la détermination des gaps optiques des polymères nous a donné une idée sur le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Les résultats obtenus montrent que le gap optique est de l'ordre de 1.6 eV pour le PpPDAn, 1,8 eV. L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les matériaux synthétisés présentent une faible affinité au colorant cationique, et que 34% du violet gentiane est éliminé par le copolymère PpPDAn, et 22% éliminé par le nanocomposite PpPDAn/ZnO à 120min. Dans l'ensemble, le rendement d'élimination de VG par les deux matériaux est faible, mais le processus photocatalytique est plus efficace que l'adsorption.

Mots clés : poly (p-phénylènediamine-co-aniline), oxyde de zinc, nanocomposite, violet gentiane.

Abstract

The objective of this work is the synthesis and characterization of nanocomposites based on soluble copolymers poly (p-phenylenediamine-co-aniline) PpPDAn and ZnO), to use them for environmental purposes, by testing their adsorbent and photocatalytic properties on a cationic dye the gentian violet. For the synthesis of zinc oxide an environmentally friendly method (green chemistry) was used from the orange extract. The nanocomposites are prepared by in situ polymerization by oxidation in acid medium of the monomers p-phenylenediamine and aniline by ammonium persulfate in the presence of ZnO with different loading rate (1%, 3%, 10%). These synthesized materials are characterized by analytical methods (UV, IR, and XRD). XRD shows that the copolymer has an amorphous structure and the nanocomposites have a semi-crystalline structure. The study of the optical properties, and the determination of the optical gaps of polymers gave us an idea on the semiconductor character of these materials. The results show that the optical gap is of the order of 1.6 eV for PpPDAn, 1.8 eV. The study of the kinetics of dye removal shows that the synthesized materials have a low affinity to cationic dye, and that 34% of gentian violet is eliminated by PpPDAn copolymer, and 22% eliminated by PpPDAn/ZnO nanocomposite at 120min. Overall, the removal efficiency of VG by both materials is low, but the photocatalytic process is more efficient than adsorption.

Keywords: poly (p-phenylenediamine-co-aniline), zinc oxide nanocomposite, violet gentian.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو توليف وتوصيف المركبات النانوية بناءً على البوليمرات المشتركة القابلة للذوبان PpPDAn (poly (p-phenylenediamine-co-aniline) و ZnO)، لاستخدامها للأغراض البيئية، عن طريق اختبار خصائص الامتزاز والتحفيز الضوئي على صبغة الكاثيونية للجينتيان. لتخليق أكسيد الزنك تم استخدام طريقة صديقة للبيئة (الكيمياء الخضراء) من مستخلص البرتقال. يتم تحضير المركبات النانوية عن طريق البلمرة في الموقع عن طريق الأكسدة في الوسط الحمضي للمونومرات-p phenylenediamine والأنيلين عن طريق الأمونيوم persulfate في وجود ZnO بمعدل تحميل مختلف (1%، 3%، 10%). وتتميز هذه المواد المصنعة بطرق تحليلية (الأشعة فوق البنفسجية، والأشعة تحت الحمراء، والأشعة السينية). يُظهر XRD أن البوليمر المشترك له بنية غير متبلورة وأن المركبات النانوية لها بنية شبه كريستالين. أعطتنا دراسة الخصائص البصرية، وتحديد الفجوات البصرية للبوليمرات فكرة عن طبيعة أشباه الموصلات لهذه المواد. تظهر النتائج أن الفجوة البصرية هي في حدود 1.6 eV لـ PpPDAn، و 1.8 eV تظهر دراسة حركية إزالة الصبغة أن المواد المصنعة لها تقارب منخفض مع الصبغة الكاثيونية، وأن 34% من البنفسج الجينتياني يتم التخلص منه بواسطة البوليمر المشترك PpPDAn، و 22% تم التخلص منه بواسطة PpPDAn/ZnO nanocomposite عند 120 دقيقة. بشكل عام، فإن كفاءة إزالة VG من كلتا المادتين منخفضة، لكن عملية التحفيز الضوئي أكثر كفاءة من الامتزاز.

الكلمات الرئيسية: أكسيد الزنك للجينتيان المركبات النانوية. للبوليمرات أشباه الموصلات

Sommaire

Introduction générale	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre I : Recherche bibliographique	Erreur ! Signet non défini.
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralité sur les polymères :.....	3
I.3. Les polymères conducteurs :.....	4
I.3.1 Mécanisme de la conductivité électronique	6
I.3.2 Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction	7
I.3.3 Applications des polymères conducteurs.....	8
I.4. Le polyaniline	9
I.4.1. Définition de polyaniline	9
I.4.2. Synthèse de la polyaniline	10
I.4.3. Applications de la polyaniline	10
I.5. Le poly(p-phénylènediamine) :.....	11
I.5.1. La solubilité de PpPD :	12
I.6. Le poly(p-phénylènediamine-co-aniline) PpPDAn	12
I.6.1. La solubilité de poly(p-phénylènediamine-co-aniline)	12
I.7. Les nanomatériaux et les nanoparticules	12
I.7.1. Matériaux nanocomposites	13
I.7.1.1. Nanocomposites à matrice polymères	13
I.7.1.2. Les applications	14
I.7.1.3. Méthode d'élaboration	14
I.7.2. L'oxyde de zinc :	15
I.7.2.2.2. Propriétés électrique et électronique de ZnO.....	17
I.7.2.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques	18
I.7.2.4. Préparation de ZnO.....	19
I.7.2.5. Synthèse verte de NPs ZnO à partir d'extrait de plante	20
I.8. Les colorants.....	21
I.8.1. Définition	21
I.8.2. Toxicité et impacts des colorants Sur l'environnement	22
I.8.3. Le violet de Gentiane.....	23
Chapitre II : Synthèse et caractérisation.....
Introduction.....	27

II.1. Synthèse et caractérisation du Poly (p-phénylènediamine)	27
II.1.1. Produits et matériels	27
II.1.1.1. Matériels utilisés et verrerie	27
II.1.1.2. Produits chimiques	27
II.1.2. Synthèse du polymère poly (p-phénylènediamine) PpPD	30
II.1.2.1. Protocole de Synthèses du poly(p-phénylènediamine) :	30
II.1.2.2. Mécanisme de la polymérisation de PpPD	31
II.1.2.3. Test de solubilité.....	32
II.1.3. Caractérisation du poly(p-phénylènediamine).....	33
II.1.3.1. Matériels utilisés :	33
II.1.3.2. Caractérisation optique par UV-Visible	34
II.1.3.3. Détermination de l'énergie de gap du PpPD :	35
II.2. Synthèse et caractérisation du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline).....	36
II.2.1. Synthèse du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline).....	36
II.2.1.1. Protocole de Synthèses du poly (p-phénylènediamine-co-aniline) :	36
II.2.1.2. Mécanisme de la polymérisation de copolymère.....	37
II.2.1.3. Test de solubilité :	39
II.2.2. Caractérisation du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline)	39
II.2.2.1. Caractérisation par UV-Visible	39
Détermination de l'énergie de gap du PpPD-co-Ani :	40
II.2.2.2. Caractérisation par IR.....	41
II.2.2.3. Caractérisation Par DRX :	42
II.3. Synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc ZnO	43
II.3.1. Synthèse de l'oxyde de zinc ZnO	43
II.3.1.1. Matériels et produits	43
II.3.1.2. Préparation de l'extrait de l'écorce d'orange	45
II.3.1.3. Synthèse de nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de l'orange.....	45
II.3.2. Caractérisation de ZnO.....	46
II.3.2.1. Caractérisation par diffraction de rayon X	46
II.4. Synthèse et caractérisation des nano-composites (PpPD-co-ANI) /ZnO).....	48
II.4.1. Synthèse des nanocomposites (PpPD-co-ANI) /ZnO)	48
II.4.2. Caractérisation des nanocomposites.....	48
II.4.2.1. Caractérisation des nanocomposites par (DRX).....	48
II.4.2.2. Caractérisation des nanocomposites par IR.....	49
Conclusion	50
Chapitre III : Elimination des colorants	

III.1. Introduction.....	49
III.2. Etude de l'élimination de violet gentiane.....	50
III.2.1. Matériels utilisés	50
III.2.2. Etalonnage des solutions :	51
III.3. Cinétique d'élimination de VG	52
III.3.1. Elimination de VG par le PpPDAn	52
III.3.2. Elimination de VG par le PpPDAn/ZnO.....	54
III.4. Cinétique d'élimination du VG.....	55
III.5. Conclusion	56
Conclusion générale	57

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Macromolécule linéaire (a), ramifiée (b), et réticulée (c) copolymère (d).	4
Figure I. 2: Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés.	5
Figure I. 3: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués.	6
Figure I. 4: Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.	7
Figure I. 5: Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.	7
Figure I. 6: Processus du dopage chimique réversible.	8
Figure I. 7: a) Représentation schématique et b) photographie d'une OLED.[22]	9
Figure I. 8: Structure de la polyaniline.....	10
Figure I. 9: Quelques applications de la polyaniline.....	11
Figure I. 10: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.	13
Figure I. 11: Oxyde de zinc massif sous forme naturelle et sous forme d'une poudre.	16
Figure I. 12: (a) Structure cristalline de Wurtzite et (b) structure cristalline de zinc blende de ZnO.[46].....	16
Figure I. 13 : Les applications de la poudre d'oxyde de zinc.	19
Figure I. 14: Mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO. Erreur ! Signet non défini.	
Figure I. 15: Structure chimique des colorants : (a) azoïques, (b) anthraquinones, (c) indigoïdes, (d) xanthènes, (e) triphénylméthanes, (f) phtalocyanines, (g) nitrosés.	21
Figure I. 16: Exemple de groupe chromophores et auxochromes dans deux molécules colorées.	22
Figure I. 17: Violet de gentiane dans l'eau.	23

Chapitre II

Figure II. 1: Structure de p-phénylènediamine.....	27
Figure II. 2: Structure de l'aniline.....	29
Figure II. 3 : une structure en anneaux phénazine pour PpPD.	30
Figure II. 4 : Montage de la synthèse de PpPD.....	31
Figure II. 5 : Poudre de PpPD synthétisée.	31
Figure II. 6 : Mécanisme de la polymérisation oxydative de la p-phénylènediamine.....	32
Figure II. 7: Test de solubilité de pPPD.....	32

Figure II. 8: Diffractomètre DRX de marque Mini Flex 600 Rigaku.	33
Figure II. 9 : spectrophotomètre UV-visible.	34
Figure II. 10: spectre UV-Visible de PpPD dans le DMSO.	35
Figure II. 11 : l'énergie de gap du PpPD.	36
Figure II. 12 : Montage de la synthèse de poly(pPDA-co-aniline).	37
Figure II. 13 : Le mécanisme de la copolymérisation de l'aniline et le p-phénylènediamine.	39
Figure II. 14: le spectre UV-visible du copolymère PpPD-co-Ani.	40
Figure II. 15: l'énergie de gap du PpPD-co-Ani.	41
Figure II. 16 : le spectre IR du P(Ani-co-pPD).	41
Figure II. 17 : Diffractogramme RX du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline).	42
Figure II. 18 : Ecorce d'orange.	44
Figure II. 19 : Les étapes de préparation de l'extrait de l'écorce d'orange.	Erreur ! Signet non défini.
Figure II. 20: les étapes de la synthèse de nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait de l'écorce de l'orange.	46
Figure II. 21 : Diffractogramme du ZnO.	47
Figure II. 22: Diffractogramme RX des 3 nanocomposites et ZnO et copolymères superposés.	49
Figure II. 23 : le spectre IR du copolymère et les 3 nanocomposites.	50

Chapitre III

Figure III. 1: Mécanisme de la photocatalyse.	50
Figure III. 2: Spectre UV-Visible de VG.	51
Figure III. 3: Courbe d'étalonnage de VG.	52
Figure III. 4 : Cinétique de l'élimination de VG par le PpPDAn.	54
Figure III. 5: Mécanisme de la photodégradation du violet gentiane par le nanocomposite PpPDAn/ZnO.	55
Figure III. 6 : Cinétique de fixation de VG par le PpPDAn/ZnO.	56

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1: Principales applications de polymères conducteurs.....	9
Tableau I. 2: Propriétés physiques du ZnO.....	17
Tableau I. 3 : Propriétés optiques du ZnO. [51].....	18
Tableau I. 4: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	22
tableau I. 5 : Les principales les propriétés physico-chimiques de la (CV).[61].....	24

Chapitre II

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques de p-Phénylènediamine.	28
Tableau II. 2 : Les propriétés physicochimiques du persulfate d'ammonium.	28
Tableau II. 3 : Les propriétés physicochimiques de l'aniline.	29
Tableau II. 4 : solubilité du copolymère dans différents solvants.....	39

Chapitre III

Tableau III. 1: Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PpPDAn.	53
Tableau III. 2: Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PpPDAn/ZnO....	56

Symboles et Abréviations

IR : Infra-Rouge.

UV : Ultraviolet.

°C : Degré Celsius.

DMF : Diméthyle formamide.

THF : Tétrahydro furane.

DMSO : Diméthyle Sulfoxyde.

FT-IR : Infra Rouge a Transformé de Fourier.

T_f : Point de fusion.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

λ : Longueur d'onde.

A : Absorbance.

DRX : Diffraction des Rayons X.

PANI : polyaniline.

PpPd: poly(para-phénylènediamine).

PpPDAn: poly(para-phénylènediamine-co-aniline).

VG: violet gentiane.

HOMO : orbitale moléculaire occupée la plus élevée

LUMO : orbitale moléculaire inoccupée la plus basse

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements répétés d'un même motif, c'est-à-dire le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Grâce à leurs diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications. Ils sont appelés communément "matières plastiques". A la différence des matériaux conducteurs, les polymères ont été considéré comme isolants et, ne peuvent pas conduire le courant électrique, jusqu'au 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs découvrent que la conductivité des films de *trans*-poly(acétylène) peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur après exposition à des vapeurs d'halogènes [1,2] et élucident les mécanismes de dopage par oxydo-réduction. Cette découverte majeure marque le début des 'métaux synthétiques' et est récompensée en 2000 par le prix Nobel de Chimie [3,5].

Depuis lors, de nombreux polymères p-conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés. Ils constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères (faible densité, mise en oeuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...) donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semi-conducteurs électroniques, notamment dans le domaine émergent de l'électronique plastique [6].

Parmi les polymères conducteurs, la poly (aniline) (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse, de son dopage et de sa mise en oeuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités supérieures à 10² S.cm⁻¹. [7].

Ces polymères sont synthésés par électro-oxydation des monomères correspondant. Une conséquence importante de cette structure π -conjuguée, qui induit une rigidité significative de la chaîne, est que les polymères π -conjugués non substitués sont dans leur grande majorité insolubles et infusibles. Ces caractéristiques ont non seulement, dans un premier temps, beaucoup limité leur étude par les techniques de caractérisations qui nécessitaient une mise en solution, mais aussi retardé leurs applications technologiques. Aussi de nombreuses modifications chimiques comme la fonctionnalisation par des groupements solubilisants ou la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en oeuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles comme photocatalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes. Actuellement, la demande pour l'élaboration de nanoparticules de ZnO est croissante dans de nombreux secteurs d'activités [8], l'obtention des nanoparticules d'oxyde de zinc impose l'utilisation des matières moins coûteuses, non toxiques, abondantes et non dangereuses. La biosynthèse des nanoparticules est une méthode prometteuse qui utilise des extraits des plantes pour synthétiser des nanoparticules. En effet, la biosynthèse s'est révélée être une alternative méthode écologique et efficace pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde métallique [9].

Il est connu qu'en mélangeant des matériaux organiques et inorganiques, ils restent toujours séparés de part à la faible solubilité des polymères conducteurs. D'où la nécessité de la formation d'une forte interaction physique ou chimique qui s'établit par la polymérisation in-situ du polymère organique en présence des particules inorganiques. Ceci entraîne la formation des composites ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux précurseurs.

Afin de pallier le problème de solubilité que présente la polyaniline, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'un matériau soluble dérivé de la polyaniline, le copolymère poly (aniline-p-phénylènediamine) PAPPAn, ainsi que la préparation des nanocomposites PAPPAn/ZnO, avec différents taux de charge de ZnO (1%, 3%, 5 %). Pour la synthèse des nanoparticules de ZnO, on va utiliser une méthode respectueuse de l'environnement à partir de l'extrait de l'écorce de l'orange.

Ces matériaux préparés sont ensuite testés dans la décoloration des eaux contaminées par un colorant cationique le violet gentiane.

Ce mémoire comporte trois chapitres distincts : Le premier chapitre ; dédié à l'étude bibliographique, s'articule en 3 points. Ce chapitre commence par une présentation générale sur les polymères conducteurs électroniques, leurs domaines d'application ; et en s'attachant plus particulièrement au cas de la polyaniline et la polyphénylène diamine, ces méthodes de synthèse et les applications potentielles. Le second point renferme un aperçu sur les nanomatériaux et l'oxyde de zinc. Le dernier point est consacré au colorants en particulier le violet gentiane.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation du PpPDAn et les nanocomposites PpPDAn/ZnO. Le troisième chapitre concerne l'étude de la cinétique d'élimination du violet gentiane par les matériaux synthétisés. Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

Ce chapitre traite une étude bibliographique sur les polymères en particulier la polyaniline et le poly (p-phénylènediamine). Le deuxième axe s'attachant plus au nanomatériaux et nanocomposites, Le troisième point est consacré à l'oxyde de zinc, La quatrième partie donne un aperçu sur les colorants en particulier le violet gentiane.

I.1. Introduction

Depuis les années 1940, la communauté des matériaux a pris conscience de l'intérêt que Pouvaient présenter les composites. Ces matériaux sont constitués de l'assemblage d'au moins deux phases de natures différentes.[6,7] On distingue généralement une ossature, appelée renfort, qui assure la tenue mécanique et une protection, dénommée matrice, qui peut être un polymère assurant la cohésion de la structure.[8,9].

Au cours des dernières décennies, ces matériaux ont été particulièrement étudiés en raison de la possibilité de combiner les propriétés de chacun des constituants, voir générer les propriétés hybrides issues du mélange de ceux-ci. Toutefois, l'apparition des nanocharges ayant une des trois dimensions à l'échelle du nanomètre a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus remarquable à mesure que la taille individuelle de la charge diminue. D'où la naissance des matériaux nanocomposites.

I.2. Généralité sur les polymères :

Un polymère est une *macromolécule*, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.[10]

Dans la macromolécule suivante ...A-A-A-A-A-A-A..... = $[-A-]_n$ l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm. Les réaction chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule $[-A-]_n$ s'appellent polymérisation.[11] La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1 000 000 g.mol⁻¹. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères[12] : bipolymères, terpolymères sont les plus communs et les chaînes du polymère peuvent être linéaires, ramifiées, ou se forme un réseau tridimensionnel (réticulées) **figure I.1.**

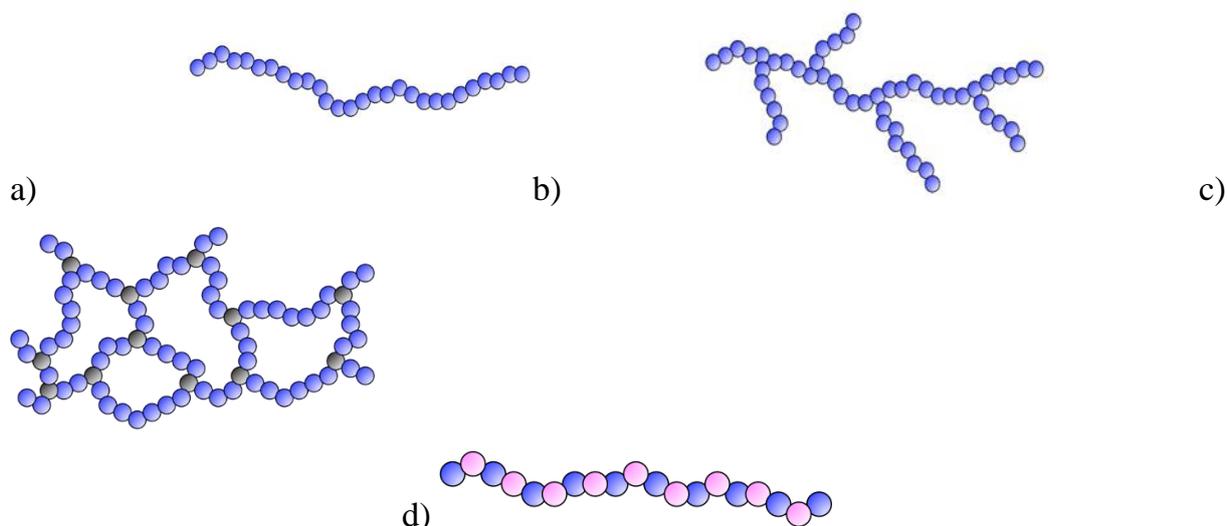


Figure I. 1 : Macromolécule linéaire (a), ramifiée (b), et réticulée (c) copolymère (d).

Les polymères organiques, sont réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre, le phosphore...Il existe d'autres polymères ou l'atome de carbone est remplacé par Si (silicones).

Les polymères organiques étaient considérés comme des isolants jusqu'en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont démontré que le poly (acétylène) de haute masse molaire et à faible teneur en défauts pouvait être transformé en un « polymère quasi-métallique » grâce à une simple réaction de dopage.[13] Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} , soit seulement deux ou trois décades en dessous de celle des métaux. Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs électroniques (PCEs).

I.3. Les polymères conducteurs :

Le terme de polymère conducteur englobe à la fois les conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électrons.[14] Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymère/sel. Ils trouvent des applications notamment en tant qu'électrolytes solides dans les batteries au lithium ou membranes de pile à combustible.[15] Les polymères conducteurs électroniques sont généralement distingués par deux termes : polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI).[16] Néanmoins, le premier ne semble pas très approprié, car il décrit des

systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, etc.).

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. Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles (système $\pi - \sigma - \pi$) permettant un recouvrement orbitalaire de type π étendu sur plusieurs atomes allant de pair avec une certaine géométrie de la macromolécule. Dans certains cas, la conjugaison peut également impliquer une alternance avec des doublets libres (système $n - \sigma - \pi$). Une conséquence importante de cette structure p-conjuguée, qui induit une rigidité significative de la chaîne, est que les polymères π -conjugués non substitués sont dans leur grande majorité insolubles et infusibles.

De nombreuses modifications chimiques comme la fonctionnalisation par des groupements solubilisant ou la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.[17]

Les polymères conducteurs ont un succès particulier en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et de leurs conductivités [18] leurs propriétés mécaniques extraordinaires, leur résistance à la corrosion, leur faible coût, les polymères ont pu compléter les matériaux métalliques. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique et sont utilisés dans différents domaines de la vie quotidienne allant de l'objet le plus simple aux secteurs les plus pointus.[19]

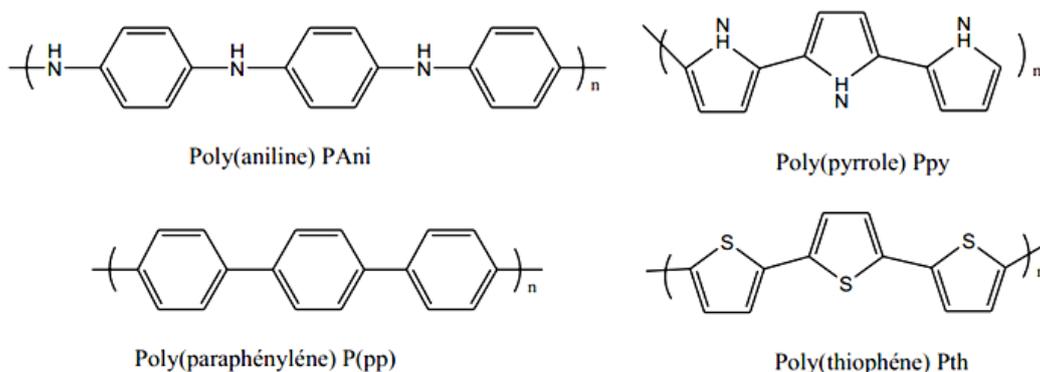


Figure I. 2: Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés.

I.3.1 Mécanisme de la conductivité électronique

La théorie qui permet d'expliquer la structure d'un matériau est la théorie des bandes.[20] Les polymères conjugués possèdent une structure de bande caractéristique, avec des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires liantes de type π caractérisées par une bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), se trouvant dans la bande de valence et des orbitales moléculaires anti liantes de type π^* caractérisées par une LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), situées dans la bande de conduction [21] (Figure I.1). La zone comprise entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC est appelée bande interdite (Eg). Pour qu'il soit conduction électronique, les électrons doivent passer de la bande valence à la bande de conduction et ainsi franchir cette bande interdite.

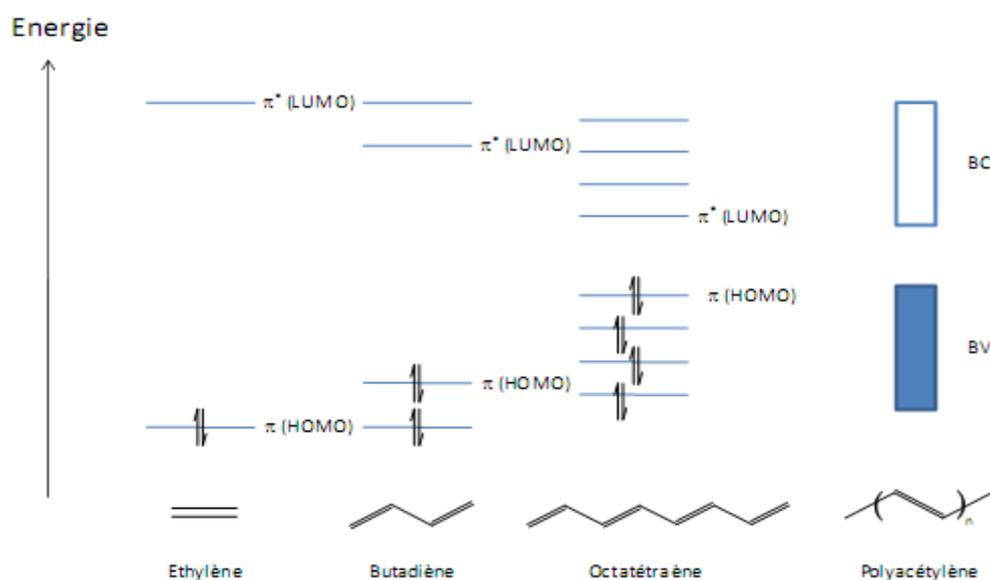


Figure I. 3: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués.

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (**Figure I.4**). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

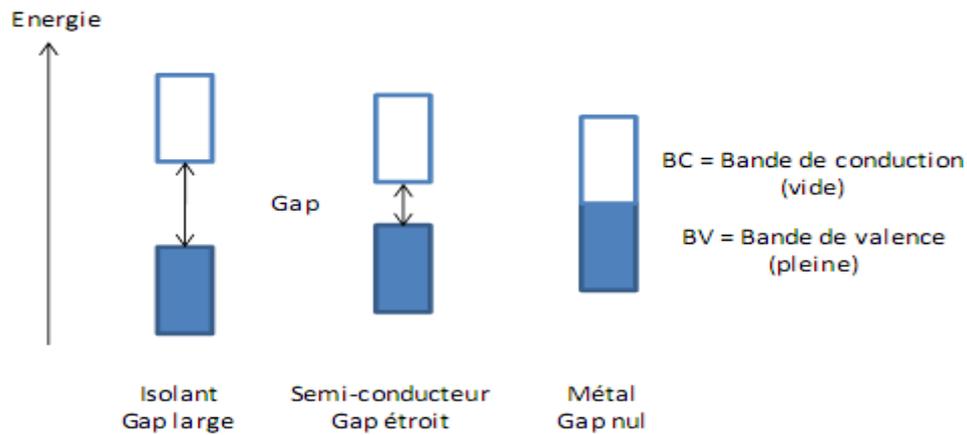


Figure I. 4: Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux (**Figure I.5**).

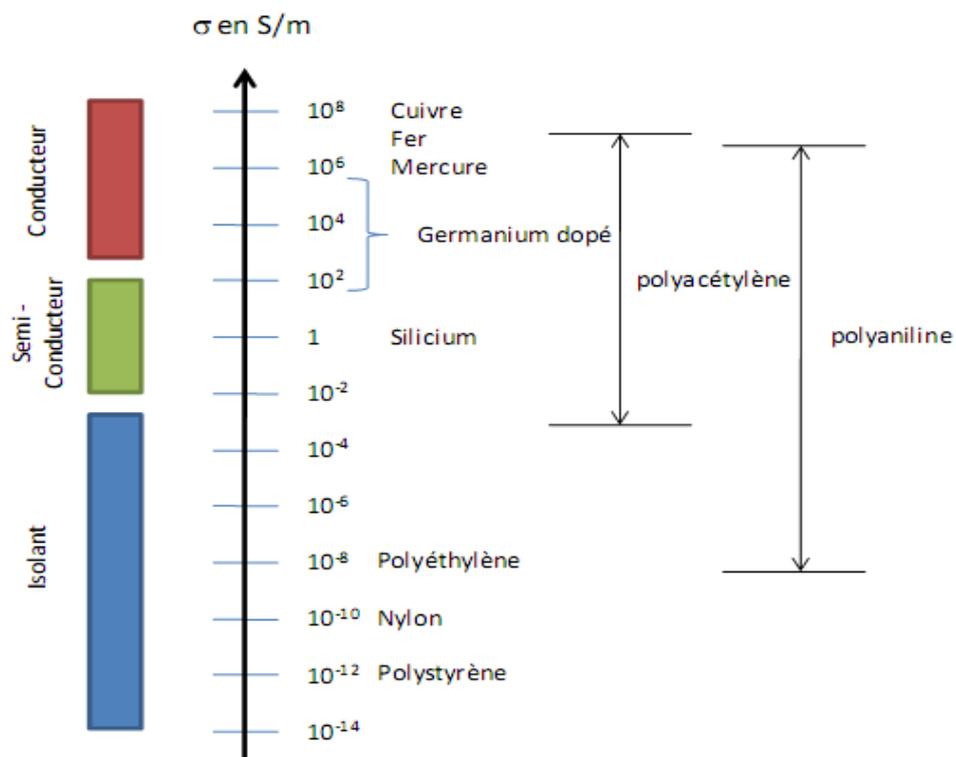


Figure I. 5: Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.

I.3.2 Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction

Le dopage chimique consiste :

- d'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction)
- et d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole, ...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme Conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (**Figure I. 6**).

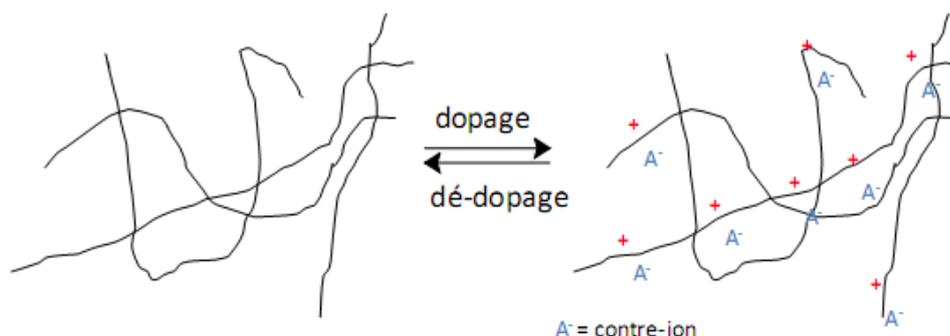


Figure I. 6: Processus du dopage chimique réversible.

I.3.3 Applications des polymères conducteurs

La délocalisation des électrons π est à l'origine des propriétés de luminescence et du caractère semi-conducteur des polymères conjugués, qui ouvrent la voie à des applications électroniques (transistors), optoélectroniques (diodes électroluminescentes (LED), cellules photovoltaïques), et protection contre la corrosion. Les cellules solaires en polymères conducteurs (PSC) sont mises au point comme une alternative à la fois efficace et rentable aux cellules solaires en silicium.

Les diodes électroluminescentes se composent d'une couche de polymère placée entre deux électrodes. Une représentation schématique et une photographie d'une OLED sont respectivement présentées aux Figures. I.5.a et I.5.b. Le principe des LEDs est basé sur la recombinaison d'électrons et de trous dans le film polymère. Via une différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, des électrons sont injectés de la cathode sur le niveau LUMO (plus basse orbitale inoccupée) du polymère. La génération des trous se fait à l'anode, qui extrait des électrons du niveau HOMO (plus haute orbitale occupée) du polymère. La

recombinaison des électrons et des trous crée ce que l'on appelle des excitons qui se désactivent spontanément en émettant des photons et donc génèrent de la lumière à une longueur d'onde caractéristique du matériau conjugué.

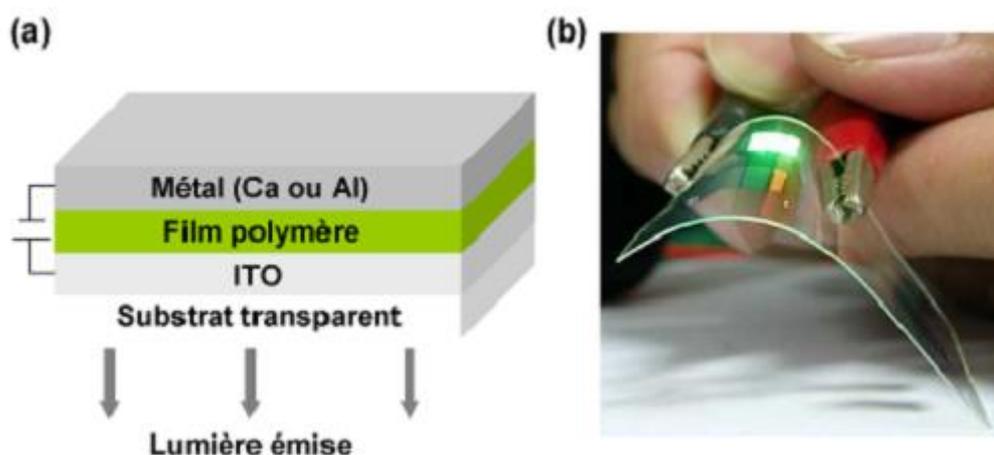


Figure I. 7: a) Représentation schématique et b) photographie d'une OLED.[22]

Les principales applications de cette classe de matériaux sont présentées sur le (**Tableau I.1**).

Tableau I. 1: Principales applications de polymères conducteurs.

Applications à l'état non dopé	Applications à l'état dopé
<p>Les diodes électroluminescentes.</p> <p>Les transistors à effet de champs.</p> <p>Les cellules photovoltaïques.</p> <p>Les lasers polymères.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Les batteries rechargeables. • La lithographie. • Les revêtements anticorrosions. • Le blindage électromagnétique. • Les matériaux électrochromes. • Les détecteurs biologiques.

I.4. Le polyaniline

I.4.1. Définition de polyaniline

La polyaniline (PANI) est le plus ancien polymère conjugué, préparé pour la première fois en 1834.[23] Elle est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés

électriques, optiques et électrochimique [23] Ce matériau est constitué d'une succession des cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydations. Ces états vont de la leucoéméraldine uniquement constituée d'unités benzénoïde totalement réduite via la éméraldine sel, l'éméraldine base, à la pernigraniline qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement des unités quinoïdes (**figure I.8**).

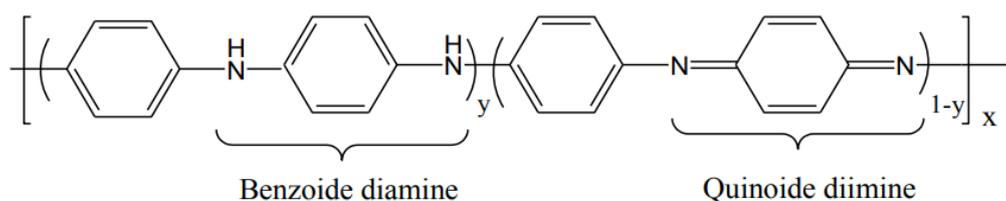


Figure I. 8: Structure de la polyaniline.

I.4.2. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline peut être préparée par oxydation chimique ou électrochimique, par polymérisation enzymatique, par polymérisation photochimique ou encore par polymérisation plasma.[24]

I.4.3. Applications de la polyaniline

Etant donné ses diverses propriétés, la polyaniline possède un énorme potentiel d'applications.[25]

- Blindage électromagnétique/revêtement antistatique.
- Capteurs/Détecteurs chimiques : transduction en signal électrique ou optique.
- Matériaux de décharge électrostatique.
- Electrode pour batteries rechargeables.
- Cellule solaire.

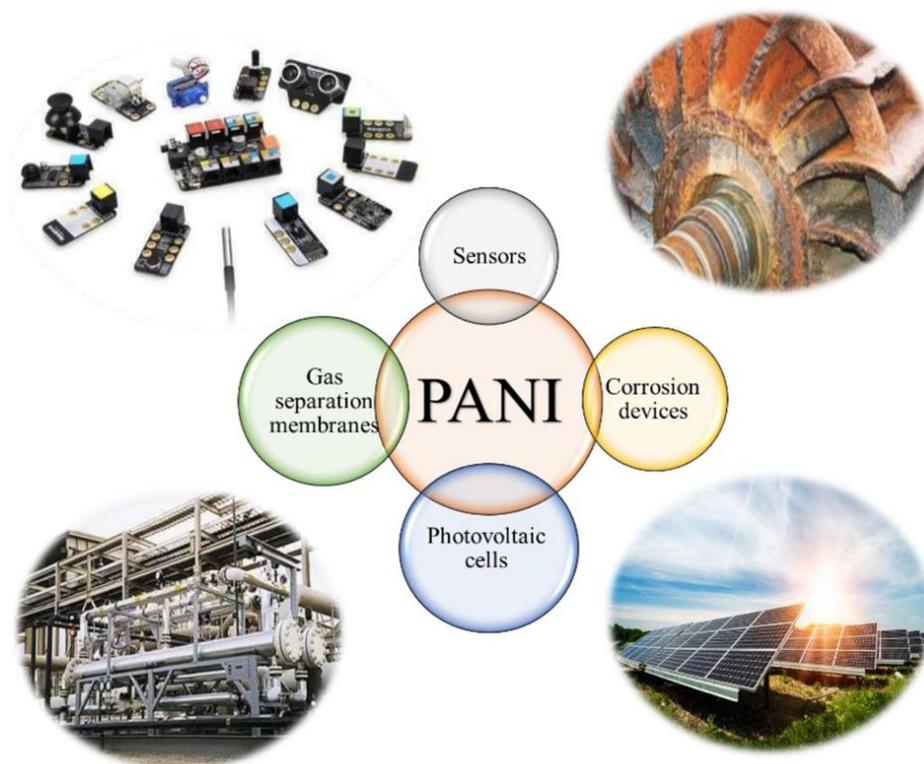


Figure I. 9: Quelques applications de la polyaniline.

I.5. Le poly(p-phénylènediamine) :

La p-phénylènediamine (PPD) est une amine aromatique d'origine minérale dérivée de l'aniline, couramment utilisée dans l'industrie. Les oxydations chimiques, électrochimiques et Enzymatique de para-, Méta-, ortho-phénylènediamines donnent lieu à la formation d'un large éventail de produits (Dimères, trimères et polymères conducteurs) dont la nature dépend fortement des conditions utilisées lors des expériences.

La structure chimique de la poly-paraphénylènediamine (PpPD) est de type PANI. Elle est constituée d'unités de dication, qui sont similaires à la polyaniline dans sa forme pernigraniline, et de cations radicaux, qui sont similaires à la polyaniline dans sa forme de base émeraldine. sel la poly-p-phénylènediamine est un semi-conducteur à faible conductivité avec un gap optique de 2,37 eV.[26][27]

Les chercheurs ont manifesté une grande curiosité quant à la diversité des caractéristiques des polymères aromatiques poly(phénylènediamine) (PpPDA), telles que leur électroactivité, leur conductivité variable, leur activité optique et magnétique, leur électrochrome coloré, leurs performances remarquables en adsorption des métaux lourds, ainsi que leur stabilité environnementale et thermique élevée, de plus en raison de sa disponibilité à faible coût, sa facilité de synthèse, sa non-toxicité, et sa grande flexibilité.[28]

Le PpPD est principalement utilisé dans les domaines : biomédical, photothérapie thermique ou dans les biocapteurs. Il a été étudié pour des applications dans les appareils électroniques, tels que les supercondensateurs et les batteries.[29]

I.5.1. La solubilité de PpPD :

Ce polymère a démontré une excellente solubilité dans divers solvants organiques comme le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la N-méthopyrrolidone (NMP).[30]

I.6. Le poly(p-phénylènediamine-co-aniline) PpPDAn

Afin de remédier à des problèmes de solubilité que présente la polyaniline, sans pour autant modifier de façon significative la structure recherchée de la polyaniline de nombreuses modifications chimiques comme la fonctionnalisation par des groupements solubilisant ou la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité, et les possibilités de mise en œuvre la copolymérisation est l'une des méthodes pour préparer des copolymères solubles à base de l'aniline. Le copolymère Pp-PDAn est un copolymère à base de l'aniline et p-phénylènediamine qui a été synthétisé par la même méthode que celle de la synthèse de la polyaniline par polymérisation oxydative, en milieu acide en utilisant des oxydants comme, $K_2S_2O_8$ ou $(NH_4)_2S_2O_8$. [31]

I.6.1. La solubilité de poly(p-phénylènediamine-co-aniline)

Le copolymère présentait une solubilité limitée dans le benzène, le toluène, le THF, le $CHCl_3$, le CH_2Cl_2 , l'acétone et l'éthanol, alors qu'il présente une solubilité élevée dans le méthanol, le DMF et le DMSO. Cette observation suggère fortement que la solubilité du copolymère augmente avec la polarité des solvants organiques.[32]

I.7. Les nanomatériaux et les nanoparticules

Les nanomatériaux constituent une classe très large regroupant des composés de nature organique, inorganique ou composite, dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique (10^{-9} m).[33] Les nanoparticules constituent une classe particulière parmi les nanomatériaux. Ce sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes et ayant une taille entre 1 et 100 nm. La forme n'a aucune importance dans cette définition, seul le paramètre de taille doit être respecté.[34] Elles se situent dans la gamme de taille des protéines par comparaison avec les structures chimiques et biologiques (**Figure I.10**).[35]

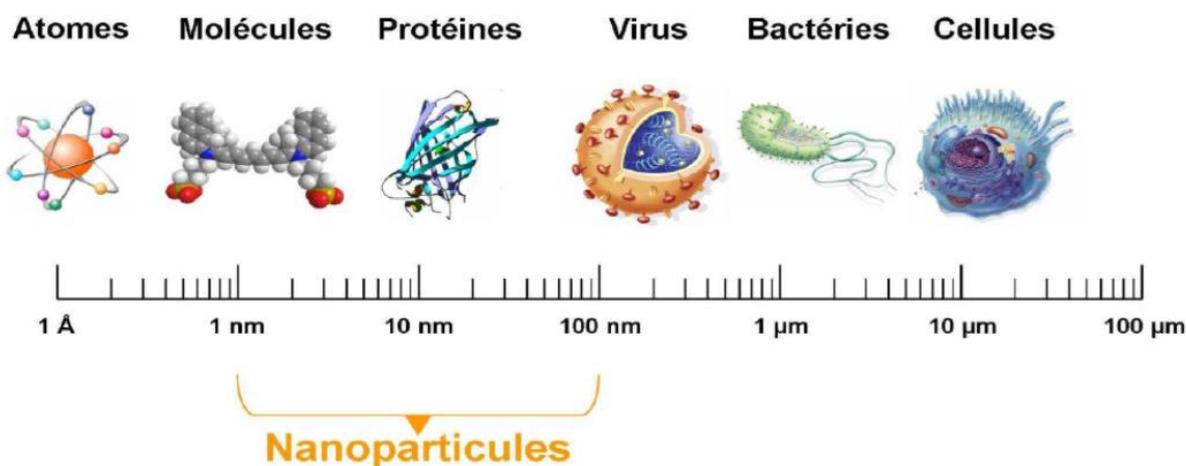


Figure I. 10: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.

I.7.1. Matériaux nanocomposites

Les nanocomposites proviennent de la combinaison d'une matrice (polymère, céramique, métal,) Et de charge qui possède au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.[36] L'interaction à l'échelle nanométrique de ces deux constituants permet d'obtenir des propriétés supérieures à celle des composites traditionnels. Ainsi dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, l'amélioration simultanée de plusieurs propriétés a déjà été observée.[37] L'enjeu de la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux est d'obtenir la dispersion la plus fine possible des charges.

I.7.1.1. Nanocomposites à matrice polymères

Les nanocomposites polymères consistent en une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des nanoparticules. Ces nanoparticules, ont des structures lamellaires, tubulaires, ou encore fibrillaires. On peut ainsi classer les nanocomposites polymères selon la dimension de la charge incorporée. On en distingue trois types :

Renforts de type 3D : les trois dimensions de la charge sont de taille nanométrique. La charge se présente sous forme de sphère. Exemple : la silice souvent utilisée

Dans les silicones, le noir de carbone utilisé comme renfort dans les pneus.[9]

Renforts de type 2D : deux des dimensions sont de taille nanométrique. La charge se présente donc sous forme de tube (nanotubes de carbone)[38] ou sous forme de fibre (silicates aciculaires : la sépiolite).

Renforts de type 1D : une seule dimension est de l'ordre du nanomètre. La charge se présente sous forme de feuillet (feuillets de graphites ou feuillets d'argiles : la Montmorillonite).[39]

Les propriétés des nanocomposites polymères dépendent non seulement des caractéristiques individuelles de leurs composantes (charge et matrice polymère), mais également des interactions interparticulaires. Lorsque la dispersion de la charge est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes affecte considérablement le comportement du nanocomposite. Ainsi l'incorporation de nanocharges au sein de ces matériaux permet de modifier considérablement leurs propriétés telles que : mécaniques, thermiques, électriques ou encore magnétiques.[40] Ces caractéristiques attrayantes ouvrent de vastes perspectives d'application dans des domaines comme : l'emballage alimentaire, l'automobile, et bien d'autres.

I.7.1.2. Les applications

I.7.1.2.1. Énergie et applications électriques

Grâce à leur capacité de stockage d'énergie, les nanocomposites polymères sont potentiellement utilisés dans le domaine du dépôt électrique et de l'équipement. Des nanocomposites polymères sont signalés dans les condensateurs et les supercondensateurs, les batteries lithium-ion, les cellules solaires, etc.[41]

I.7.1.2.2. Applications médicales :

Récemment, les nanocomposites ont potentiellement été utilisés dans différents domaines médicaux. Le nanocomposites polymère/métal avec les propriétés de résistance des microorganismes a une valeur très importante pour inhiber les maladies d'origine alimentaire et contrôler ou prévenir les bactéries. L'incorporation de nanoparticules métalliques dans les polymères naturels peut concevoir des systèmes nano-composites idéaux ayant la capacité de réparation améliorée. Les nanocomposites ont été potentiellement utilisés pour l'activité antibactérienne, l'administration de médicaments, l'imagerie par résonance magnétique, l'ingénierie des tissus osseux, les matériaux dentaires, etc.[41]

I.7.1.2.3. Applications environnementales

Les nanocomposites polymères ont diverses applications environnementales : dégradation des polluants organiques, Adsorption de polluants, technologie membranaire et applications de détection.[41]

I.7.1.3. Méthode d'élaboration

Il existe de nombreuses méthodes pour la préparation de nanocomposites polymères, mais les méthodes courantes sont la polymérisation in situ, l'extrusion par fusion et la dispersion de solution. La morphologie finale du nanocomposites dépend également de leur méthode de préparation.

I.7.1.3.1. Polymérisation in situ :

Dans cette technique, une bonne distribution et dispersion des NPs dans la matrice polymère est obtenue. Le processus implique le gonflement de la charge dans la solution de monomère, car le monomère de masse moléculaire inférieure s'écoule entre les intercalaires et provoque un gonflement. Elle permet le greffage de polymères sur la surface de la charge qui entraîne l'amélioration des propriétés du nano-composites final. De même les structures partiellement exfoliées peuvent également être atteintes par cette technique en raison de la meilleure distribution et de l'intercalation des nanocharges dans la matrice polymère.[41] Cette méthode peut être divisée en synthèse in situ chimique et physique. La synthèse chimique in situ est utilisée pour synthétiser des charges à l'échelle nanométrique par réaction chimique, comme la méthode hydrothermale et la méthode sol-gel. La synthèse physique in situ transforme le précurseur de la phase gazeuse en nanoparticules inorganiques par action du plasma, puis condense les composés organiques à la surface des particules inorganiques pour couvrir la coque du polymère pour former des NP.[42]

I.7.1.3.2. Traitement par fusion

Le traitement par fusion est une technique de fabrication couramment utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères thermoplastiques et élastomères. Cette technique devient particulièrement utile quand le polymère est insoluble dans les dissolvants communs. Contrairement au mélange en solution, le traitement par fusion élimine le besoin de solvants, ce qui réduit les coûts et le rend écologique. En raison de sa simplicité, le traitement par fusion est souvent préféré pour les grandes installations de production industrielle tout en évitant les défis associés à l'élimination des solvants.[42]

I.7.1.3.3. Mélange de solution

L'une des techniques de fabrication les plus courantes pour préparer des nanocomposites polymères pour des applications biomédicales est le mélange en solution. C'est une technique importante en raison des avantages tels que ; une meilleure dispersion des nanoparticules, l'optimisation des propriétés thermiques doit être effectuée car la température élevée peut altérer les propriétés de surface des nanoparticules et peut les dégrader. Tout d'abord, le recuit de la matrice polymère se fait à haute température, puis des nanoparticules sont ajoutées, puis on pétrit le composite pour obtenir une distribution uniforme.[42]

I.7.2. L'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) communément appelée « blanc de zinc » ou « fleur de zinc » se trouve à l'état naturel sous forme de poudre minérale de couleur blanche (**Figure I.11**) ou blanc

jaunâtre, amorphe, et inodore. Le ZnO est non toxique, ce qui le rend pratique dans les domaines biologiques.[43] Dans le domaine de la photocatalyse, l'oxyde de zinc (ZnO) est devenu un candidat majeur et efficace. Il est le choix principal pour réduire l'eau et le CO₂. Les NPs ZnO sont peu coûteuses, biocompatibles, respectueuses de l'environnement, minéralisées plus rapidement, présentent une efficacité plus élevée.[44]

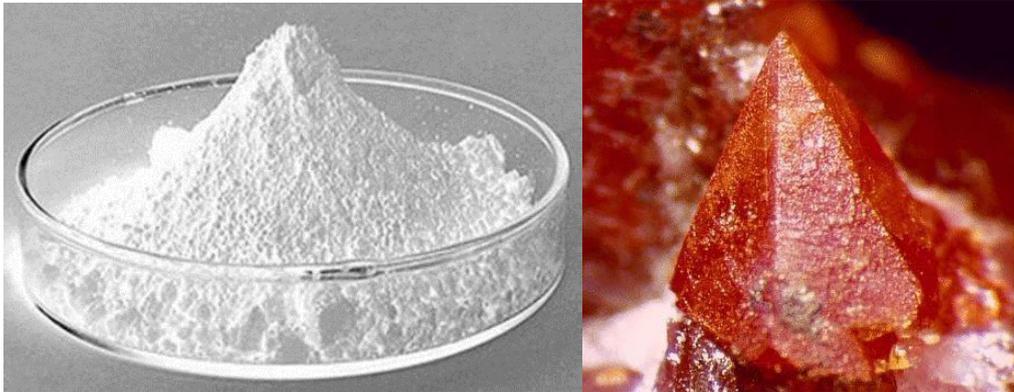


Figure I. 11: Oxyde de zinc massif sous forme naturelle et sous forme d'une poudre.

I.7.2.1. Structure cristallographique du ZnO

L'oxyde de zinc cristallise sous trois formes : wurtzite hexagonale, blende de zinc cubique et rarement rocksalt cubique. La forme wurtzite (**figure I.12.a**) est la plus stable et la plus courante dans les conditions ambiantes. Il s'agit d'une structure hexagonale avec une coordination tétraédrique des ions Zn²⁺ et O²⁻. [45]

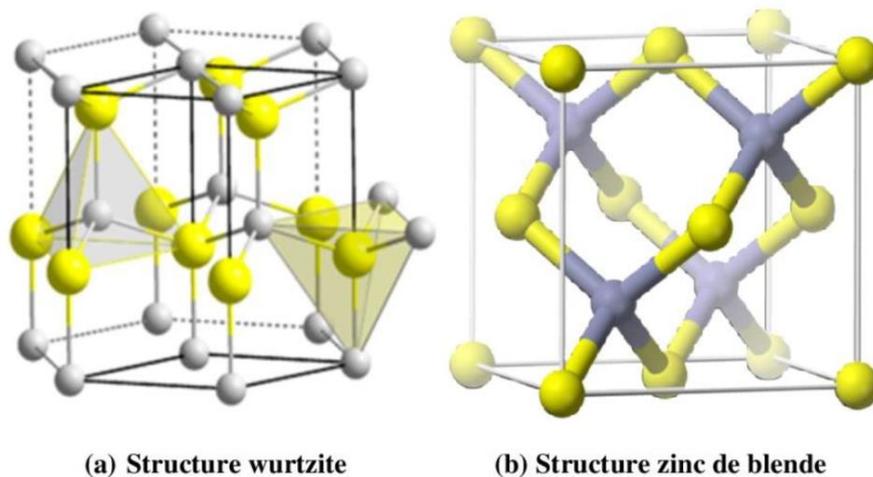


Figure I. 12: (a) Structure cristalline de Wurtzite et (b) structure cristalline de zinc blende de ZnO.[46]

I.7.2.2. Propriétés du ZnO

I.7.2.2.1. Propriétés physicochimiques

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou Il se trouve sous forme de poudre blanche mais il est thermochromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à haute température et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par des lacunes d'oxygène formées à des températures élevées.[47]

Le ZnO est un matériau inorganique, infusible, insoluble dans l'eau. Néanmoins, il s'agit d'un oxyde amphotère qui se dissout dans les solutions acides et basiques. Les propriétés physicochimiques sont consignées dans le tableau ci-dessous :[48]

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	81.4084 g/mol
Densité	5.606 g/cm ³
Point de fusion	1975 °C
Point d'ébullition	2360 °C
Solubilité dans l'eau	0.16 mg/100 mL
Indice de réfraction	2.0041
Constantes de réseau	ao = 0.32469 Å co = 0.52069Å
Constante diélectrique relative	8.66
Masse effective électronique	0.24
Mobilité électronique (à 300 K)	200 cm ² /V. sec.

Tableau I. 2: Propriétés physiques du ZnO.

I.7.2.2.2. Propriétés électrique et électronique de ZnO

Le ZnO est considéré comme un semi-conducteur à large bande interdite, égale à 3,37 eV à température ambiante. Une énergie d'excitation élevée de 60 meV. Il présente une conductivité naturelle de type « n » causée par la présence des atomes de zinc interstitiel.[49]

I.7.2.2.3. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible du fait de son large gap. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massive est égal à 2,0. La luminescence de ZnO correspond à l'émission de matériau ZnO à des photons sous l'action d'un faisceau lumineux à haute énergie ($E > 3, 4$ eV) ou d'un bombardement électronique d'électrons. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une augmentation de l'énergie de la bande et à une diminution du coefficient d'absorption.[50] Le tableau I.2 donne quelques propriétés optiques.

Propriétés	Valeurs
Transmission dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.7-2.2
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Coefficient d'absorption (cm-1)	10^4
Le gap optique (eV)	3.3

Tableau I. 3 : Propriétés optiques du ZnO. [51]

I.7.2.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc peut jouer un rôle de catalyseur photochimique dans certain nombre de réactions, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du colorant organique (bleu de méthylène), l'oxydation des phénols et aussi dans la synthèse du peroxyde d'hydrogène. Il est utilisé souvent en tant d'un piège et capteur chimique des gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4).[51]

I.7.2.2.5. Propriétés de surface :

Les propriétés de surface des particules ou des films de ZnO jouent un rôle important dans divers domaines tels que la détection, la catalyse ou l'optoélectronique. En conséquence, L'absorption des molécules de surface du ZnO a été étudiée, en se concentrant sur les adsorbants utilisés pour la synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse (H_2 , CO , CO_2). La mouillabilité de la surface de ZnO a également été examinée ; l'angle de contact maximum pour le substrat plan de ZnO était de 109. Le ZnO superhydrophobe a été préparé par traitement de surface aux acides gras, et une mouillabilité réversible entre la superhydrophilie et la superhydrophobicité a été observée en alternant irradiation ultraviolette ou traitement au plasma d'oxygène. L'hydrophobie des additifs ZnO est un problème important dans le mélange de polymères lorsqu'on cherche à obtenir une distribution uniforme des particules ou un greffage de monomères sur des oxydes métalliques. Puisque la plupart des polymères sont hydrophobes et que ZnO est hydrophile, la surface des particules peut être modifiée pour obtenir une meilleure compatibilité avec la matrice polymère.[51]

I.7.2.2.6. Propriétés photocatalytiques :

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'action de l'excitation lumineuse, le ZnO augmente considérablement la vitesse des réactions chimiques . L'objectif de ce semi-conducteur est de minéraliser complètement les contaminants organiques grâce à des réactions d'oxydation rapides.[51]

I.7.2.3. Applications de ZnO

Les applications de la poudre d'oxyde de zinc sont nombreuses et les principales sont résumées ci-dessous.[52]

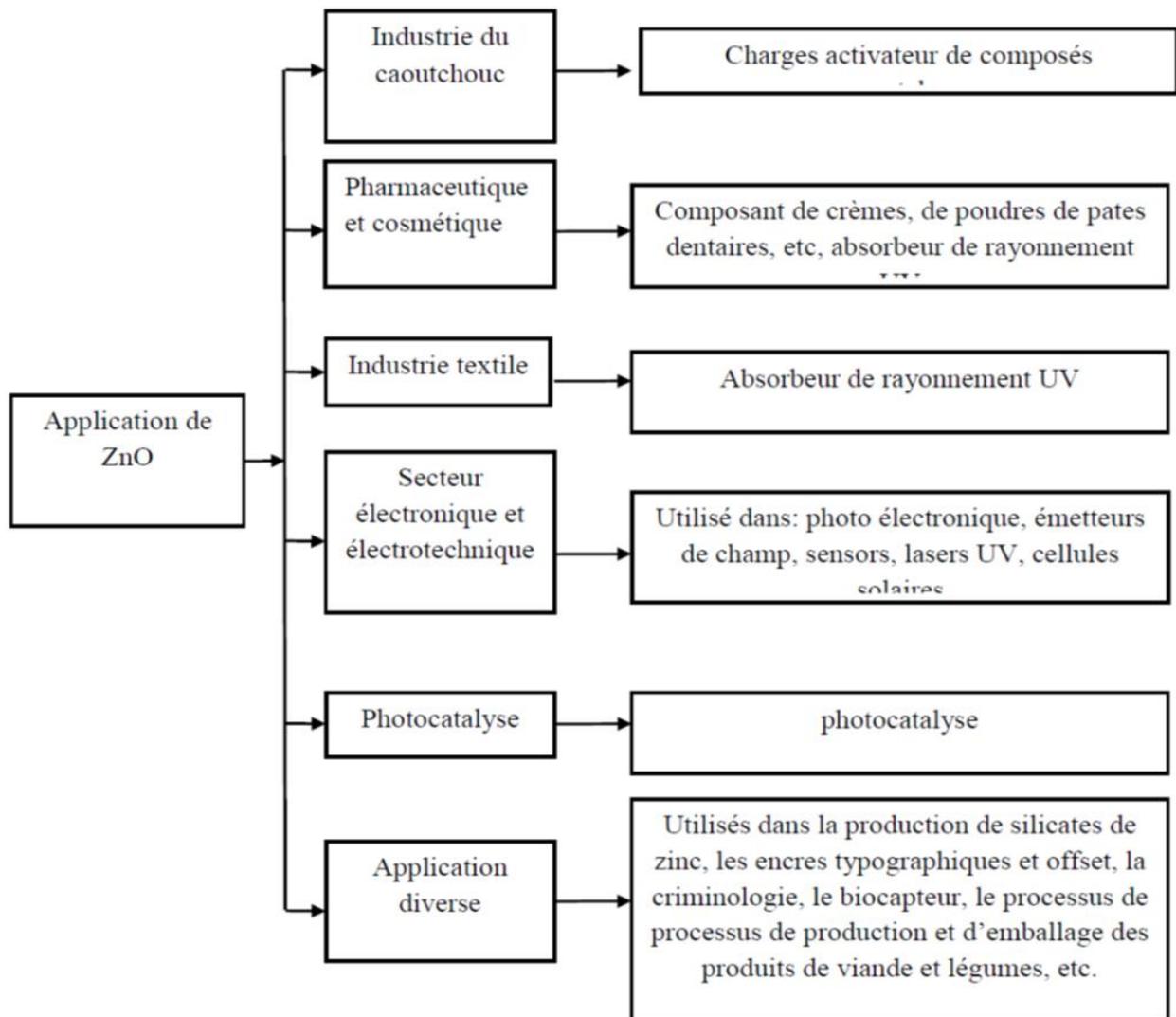


Figure I. 13 : Les applications de la poudre d'oxyde de zinc.

I.7.2.4. Préparation de ZnO

I.7.2.4.1. Par sol-gel :

Le terme sol-gel est associé à deux étapes de réaction, sol et gel. Sol est une suspension colloïdale de particules solides dans une phase liquide et gel le réseau interconnecté formé entre les phases. Le procédé sol-gel consiste en deux réactions principales : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse est un clivage de la liaison de la chaîne organique au métal et son remplacement ultérieur par des groupes - OH par addition nucléophile. L'espèce protonée laisse le métal hydrolysé sous forme d'alcool (alcoxolation). La condensation est basée sur l'oxygène, le métal, la formation de liaisons d'oxygène (-O-M-

O-). Par définition, la réaction de condensation libère de petites molécules, telles que l'eau ou l'alcool.[53]

Une méthode sol-gel qui produit des poudres nanométriques utilisée initialement pour produire du ZnO, où une solution initiale contenant un complexe de zinc est décomposée pour former de l'oxyde de zinc en poudre nanométrique. Des nanoparticules de ZnO à structure wurtzite ont été obtenues par voie sol-gel rapidement et facilement, en utilisant du chlorure de zinc et du nitrate comme précurseurs.[53]

I.7.2.4.2. Par la chimie verte :

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) synthétisées à l'aide de biomasses végétales ont attiré les scientifiques en raison de leur grande biocompatibilité, de leur faible toxicité et de leur facilité de production. La synthèse verte est préférée comme méthode de synthèse en raison de ses propriétés peu coûteuses et respectueuses de l'environnement. Dans cette étude, les nanoparticules de ZnO ont été produites par la biosynthèse.[54]

I.7.2.5. Synthèse verte de NPs ZnO à partir d'extrait de plante

Certaines parties de la plante comme les feuilles, les tiges, les fruits, les fleurs peuvent être utilisées dans la biosynthèse des NP ZnO en raison de leurs compositions qui sont très riches par les composés phytochimiques. L'utilisation d'extraits de plantes dans un processus chimique est très écologique.[55] Ce procédé nécessite peu de temps, moins d'équipement et qui permet de donner un produit très pur avec assez de quantité .[56] La bioréduction consiste à réduire les ions métalliques ou les oxydes métalliques en NP métalliques de valence 0 à l'aide de composés phyto-chimiques comme les polysaccharides, les composés polyphénoliques, les vitamines, les acides aminés, les alcaloïdes, les terpénoïdes sécrétés par la plante.[55][56]

Divers types de composés phyto-chimiques, tels que les flavonoïdes, les tanins, les alcaloïdes, les acides aminés et les protéines, se trouvent en abondance dans les différentes parties des plantes (fruits, feuilles, graines, etc.). La méthode de synthèse verte implique l'extraction de ces composés à l'aide de solvants respectueux de l'environnement, tels que l'eau distillée. L'extrait est ensuite mélangé avec le précurseur métallique pour produire les nanoparticules cibles. La présence des composés bioactifs dans l'extrait végétal est un facteur clé dans la formation de nanoparticules dans l'approche de synthèse verte. Ces composés ont la capacité de réduire les ions métalliques en nanoparticules métalliques via divers processus d'oxydation. Les groupes fonctionnels des composés phytochimiques, tels que les polyphénols, peuvent chélater les ions métalliques et former des complexes coordonnés, qui sont décomposés

thermiquement pour obtenir les nanoparticules cibles. Les composés phytochimiques contenus dans l'extrait de plante peuvent également agir comme agent stabilisant pour empêcher l'agglomération des nanoparticules résultantes.[57] Le mécanisme de formation de ZnO est montré dans la (Figure I.14) En effet, les phénols et les flavonoïdes contenus dans l'extrait se lient à la surface du zinc dans le nitrate de zinc pour activer la formation de nanoparticules de ZnO et également contrôler leurs tailles.

I.8. Les colorants

I.8.1. Définition

Les produits ayant la capacité de colorer les substances de manière permanente sont appelés colorants. Les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « chromophores » présentant des insaturations et des systèmes conjugués. Ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « auxochromes » Ces groupes spécifiques possèdent la capacité d'absorber des longueurs d'onde spécifiques de rayonnement optique dans le spectre visible, qui s'étend de 380 à 780 nm.[58]

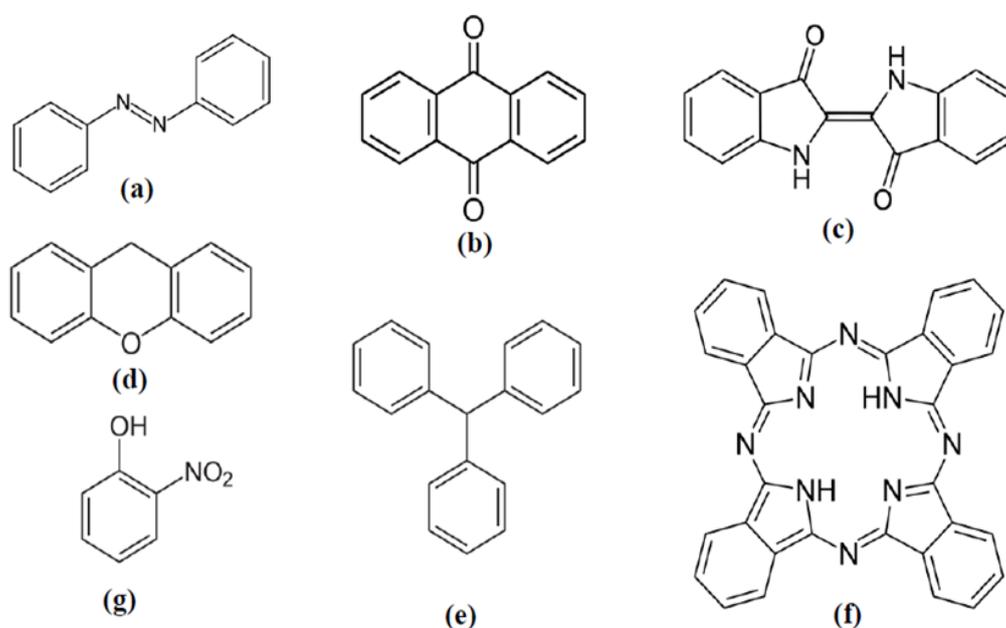


Figure I. 14: Structure chimique des colorants : (a) azoïques, (b) anthraquinones, (c) indigoïdes, (d) xanthènes, (e) triphénylméthanés, (f) phtalocyanines, (g) nitrosés.

Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le (Tableau I.4) ci-dessous.

GROUPES CHROMOPHORES	GROUPES AUXOCHROMES
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitrosés (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou Méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

Tableau I. 15 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

La figure I.16 représente un exemple de groupe chromophores et auxochromes dans deux molécules colorées l'hélianthine et l'alizarine

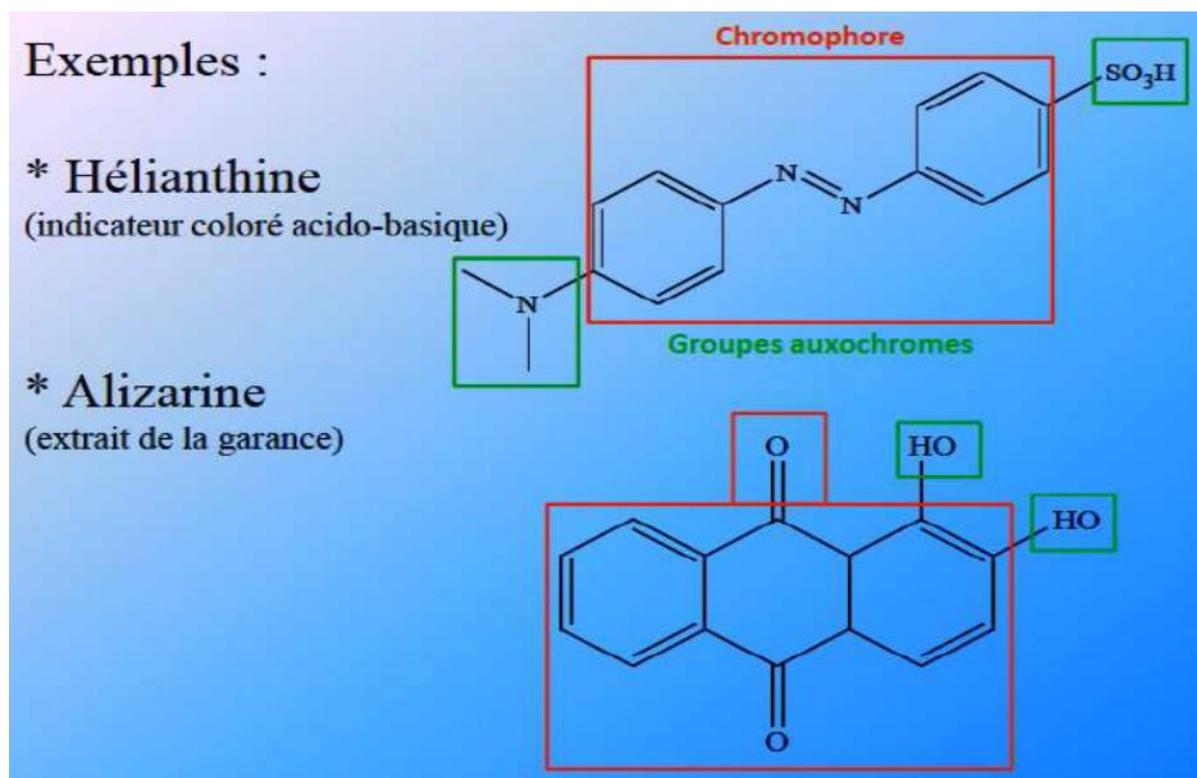


Figure I. 14: Exemple de groupe chromophores et auxochromes dans deux molécules colorées.

I.8.2. Toxicité et impacts des colorants Sur l'environnement

Le rejet de déchets contenant des colorants dans l'environnement pose un problème important. Ces substances, en raison de leurs compositions complexes et de leur poids

moléculaire élevé, présentent une toxicité et résistent à la dégradation naturelle. Ce rejet d'eau contaminée dans les écosystèmes provoque une grave pollution, une eutrophisation et perturbe l'attrait visuel de la vie aquatique. De plus, il présente un risque potentiel de bioaccumulation, qui peut à terme avoir un impact sur l'homme tout au long de la chaîne alimentaire.[59]

Des expériences réalisées sur les animaux ont révélé que nombreux sont les colorants toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par action de vent, infiltration des colorants dans les nappes phréatiques ou par la chaîne alimentaire. L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque des cancers.

En plus du problème de la toxicité que posent les colorants dans l'industrie textile, s'ajoute le problème de leur élimination soit par traitement physico chimique ou biologique à cause de leur non biodégradabilité.[59]

I.8.3. Le violet de Gentiane

Le violet gentiane est un colorant cationique, appelle parfois cristal violet ou violet de Paris le méthyl violet 10B, tandis que le méthyl violet 2B est connu en tant que violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette (**figure I.17**), d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente.[60]



Figure I. 15: Violet de gentiane dans l'eau.

les propriétés du violet gentiane sont consignées dans le tableau ci-dessous :[60]

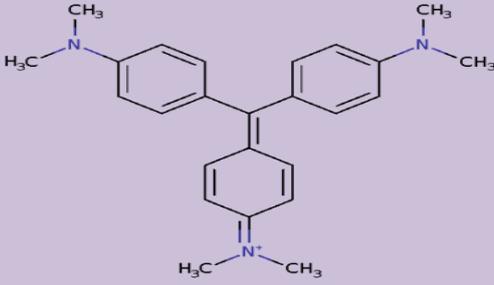
Dénomination	Violet gentiane, Violet cristal BV3, 42555 (IC)
Appellation chimique	Hexamethylpararosaniline chloride (crystal violet)
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Masse molaire (g/mol)	407,99
λ_{max} (nm)	550

tableau I. 4 : Les principales les propriétés physico-chimiques de la (CV).[60]

Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier.[61]

- **Toxicité**

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance Rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer.[62] Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance



Chapitre II :

Synthèse et caractérisation

Dans le ce deuxième chapitre, on s'intéresse à la synthèse et la caractérisation du polymère poly(p-phénylènediamine) et le copolymère poly(p-phénylènediamine-co-aniline) ainsi que la synthèse des nanocomposites poly(p-phénylènediamine-co-aniline) /ZnO avec différents taux de charge.

Introduction

La polyaniline (PANI) et ses dérivés constituent une classe importante de polymères conducteurs et ont suscité une grande attention depuis leur découverte en raison de leurs propriétés électriques, optiques et magnétiques particulières.[63] Ces dernières années, les diamines aromatiques ont été utilisées dans la synthèse de nouveaux polymères conjugués, dans le but d'acquérir des matériaux capables de présenter une meilleure fonctionnalité chimique, des propriétés mécaniques et thermiques que le PANI.[64] Il existe une grande variété de diamines aromatiques adaptées à la polymérisation oxydante, néanmoins les phénylènediamines (PD) ont été plus fréquemment utilisés.

II.1. Synthèse et caractérisation du Poly (p-phénylènediamine)

II.1.1. Produits et matériels

II.1.1.1. Matériels utilisés et verrerie

Agitateur magnétique- Ballon – ampoule à décanter – thermomètre – Bécher -cristallisoir- verres de montre- Tubes à essai.

II.1.1.2. Produits chimiques

La paraphénylènediamine : est un solide cristallin blanc ou rouge clair qui devient violet ou même noir lorsqu'il est exposé à l'air et à la lumière.

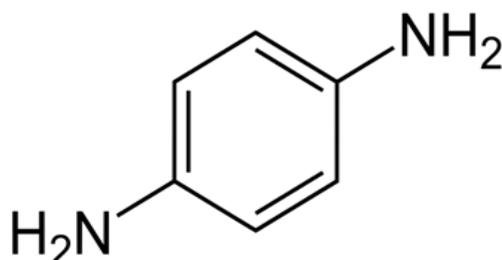


Figure II. 1: Structure de p-phénylènediamine.

Ces propriétés physiques et chimiques sont représentées sur la tableau suivant.[65]

Nom	P-Phénylènediamine
Formule	C ₆ H ₈ N ₂
Masse molaire	108,14
Point de fusion	137 à 147 °C
Point d'ébullition	267 °C
Densité	1.14
Température d'autoinflammation	400 °C
Synonymes	1,4-Phénylènediamine, 1,4-Benzènediamine, 1,4-Diaminobenzène, 4-Aminoaniline, p-Aminoaniline

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques de p-Phénylènediamine.

Persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ (APS) : C'est un oxydant très puissant et un amorceur radicalaire : il peut produire des radicaux sous des conditions douces et entraîner des réactions de polymérisation radicalaire.

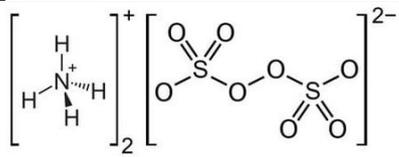
Formule développée	
Etat Physique	Cristaux blancs
Solubilité	Très soluble dans l'eau (560 g/L à 20 °C)
Masse molaire	228,2g/mol
Point de fusion	Décomposition vers 120 °C
Densité	1,98

Tableau II. 2 : Les propriétés physicochimiques du persulfate d'ammonium.

L'aniline : L'aniline est un liquide, incolore quand il est fraîchement distillé mais sous l'action de la lumière et de l'air elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur

rouge-brune. Elle possède une odeur âcre caractéristique d'amine, détectable à de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,5 ppm). L'aniline est aisément inflammable. Elle est légèrement soluble dans l'eau (3,5 % à 25 °C) et est miscible à la plupart des solvants organiques.

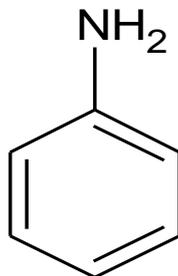


Figure II. 2: Structure de l'aniline.

Les propriétés physicochimiques de l'aniline sont présentées dans le tableau.[66]

Poids moléculaire	93,13 g/mol
pKa	4,6 a 25 °C
Moment dipolaire	1,13 ± 0,02 D
Point de fusion	-6,2 ° C
Point d'ébullition	184,1 ° C
Densité	1,022
Densité gaz / vapeur	3,3
Pression de vapeur	40 Pa à 20 °C
Point d'éclair	70 à 76 °C (en coupelle fermée)
Viscosité	4,4 mPa.s
Température d'auto-inflammation	615 à 630 °C (selon les sources)
Indice de réfraction	1,5863

Tableau II. 3 : Les propriétés physicochimiques de l'aniline.

II.1.2. Synthèse du polymère poly (p-phénylènediamine) PpPD

Cataldo[67] a proposé une structure en anneaux phénazine pour PpPD (voir Schéma 1) préparé en milieu aqueux acide avec du persulfate d'ammonium comme oxydant. De plus, l'auteur a décrit que la structure électronique est plus similaire à celle du PANI sous sa forme de base pernigraniline.

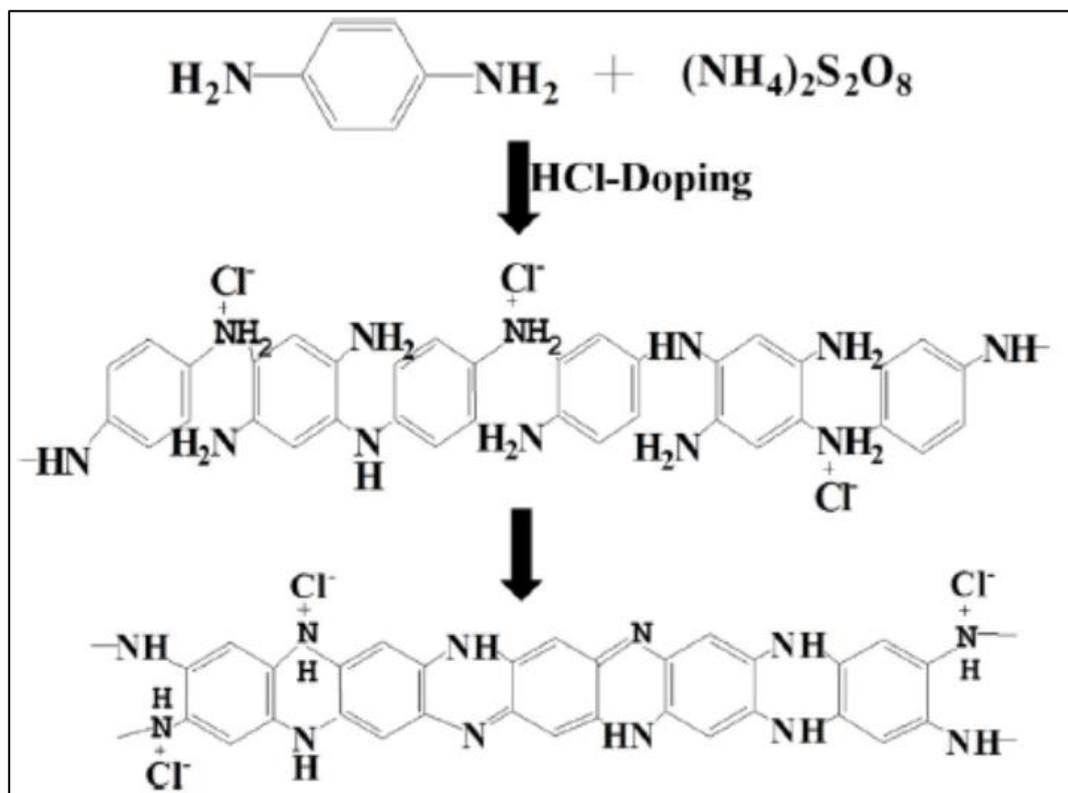


Figure II. 3 : une structure en anneaux phénazine pour PpPD.

II.1.2.1. Protocole de Synthèses du poly(p-phénylènediamine) :

La poly(p-phénylènediamine) PpPD a été polymérisée par oxydation dans le milieu acide aqueux en présence de persulfate d'ammonium oxydant (APS).

Dans un ballon de 250 ml, on ajout 125 ml d'acide chlorhydrique de concentration 1,25M et 2g de p-phénylènediamine et on procède à l'agitation du mélange à température ambiante pendant une durée de 15 minutes. Simultanément, dans une ampoule séparée, une solution contenant 3,8 g de peroxodisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 75 ml d'acide chlorhydrique de concentration 1,25 M. Le montage de la réaction est présenté dans la figure 03. Une fois la p-phénylènediamine complètement dissoute, nous commençons à ajouter goutte à goutte la solution de l'ampoule pendant 15 minutes. Tout au long de ce procédé, le mélange réactionnel est continuellement agité pendant une durée de 24 heures.



Figure II. 4 : Montage de la synthèse de PpPD.

- **Purification :**

Le produit formé PpPD est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne incolore. Ensuite, il est lavé avec le méthanol puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur violet foncé.



Figure II. 5 : Poudre de PpPD synthétisée.

II.1.2.2. Mécanisme de la polymérisation de PpPD

D'après la littérature, le mécanisme proposé de la polymérisation oxydante du pPD avec du persulfate de potassium en milieu acide chlorhydrique se déroule selon le schéma suivant:[68]

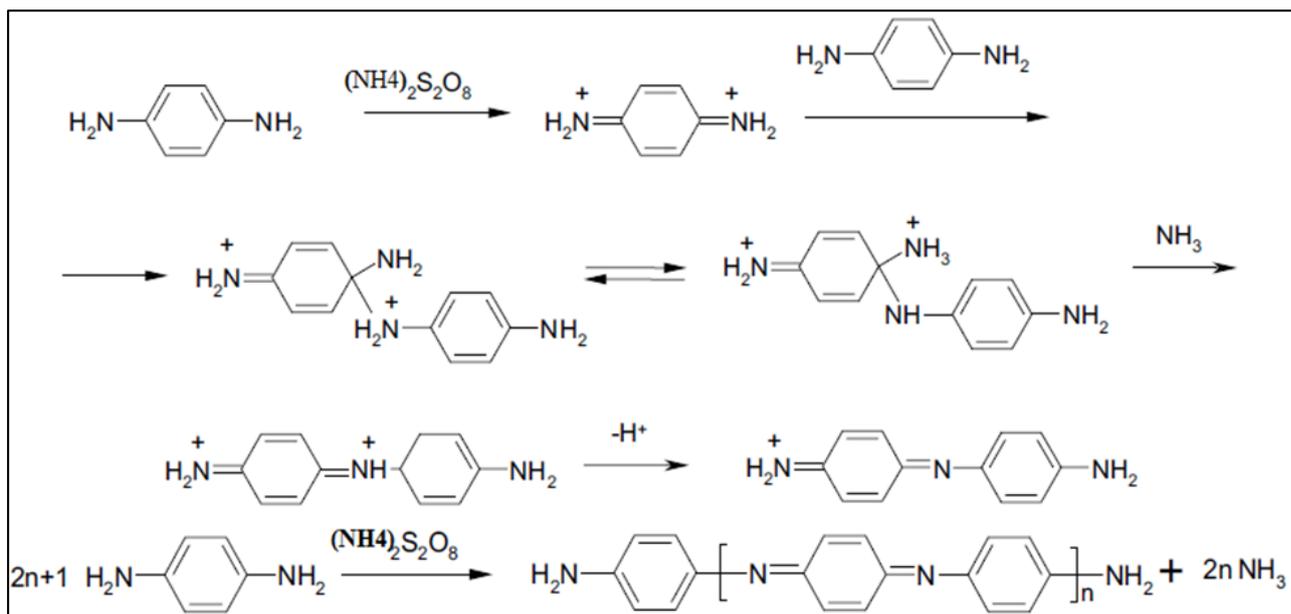


Figure II. 6 : Mécanisme de la polymérisation oxydative de la p-phénylènediamine.

II.1.2.3. Test de solubilité :

On a testé la solubilité du PpPD dans divers solvants. On a observé que ce polymère est insoluble dans l'eau, le THF et le méthanol, et légèrement soluble dans le DMF et le DMSO.



Figure II. 7: Test de solubilité de pPPD.

II.1.3. Caractérisation du poly(p-phénylènediamine)

II.1.3.1. Matériels utilisés :

- **Diffraction des rayons X (DRX) :**

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au sein du laboratoire de synthèse et de catalyse Université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre DRX de marque Mini Flex 600 Rigaku Figure II. 5, la puissance maximale est de 600W, la tension de tube est de 40kV, le courant de tube est de 15mA.



Figure II. 8: Diffractomètre DRX de marque Mini Flex 600 Rigaku.

- **Spectrophotométrie UV-Visible :**

L'analyse UV-visible effectuée au laboratoire de génie physique de l'université IBN KHALDOUN TIARET sur le polymère synthétisé dissout dans le Diméthylsulfoxyde DMSO dans un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1000 nm.



Figure II. 9 : spectrophotomètre UV-visible.

- **Spectroscopie IR :**

Un échantillon de PpPD finement broyée, mélangé avec du KBr en proportion de 1% compacté sous forme de pastilles et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre de type FTIR-8400S (SHIMADZU) au laboratoire de génie physique, université IBN KHALDOUN TIARET Le spectre IR obtenu est enregistré en fonction du nombre d'onde entre 400 et 4000 cm^{-1} .

II.1.3.2. Caractérisation optique par UV-Visible

Afin d'examiner l'absorption de la PpPD dans le domaine de l'UV et le visible, un échantillon du polymère est finement divisé, solubilisé dans le diméthylsulfoxyde DMSO, ensuite analysé dans la gamme de 200 à 1000 nm. Le spectre d'absorption UV-Visible du PpPD est présenté dans (la **figure II. 10**).

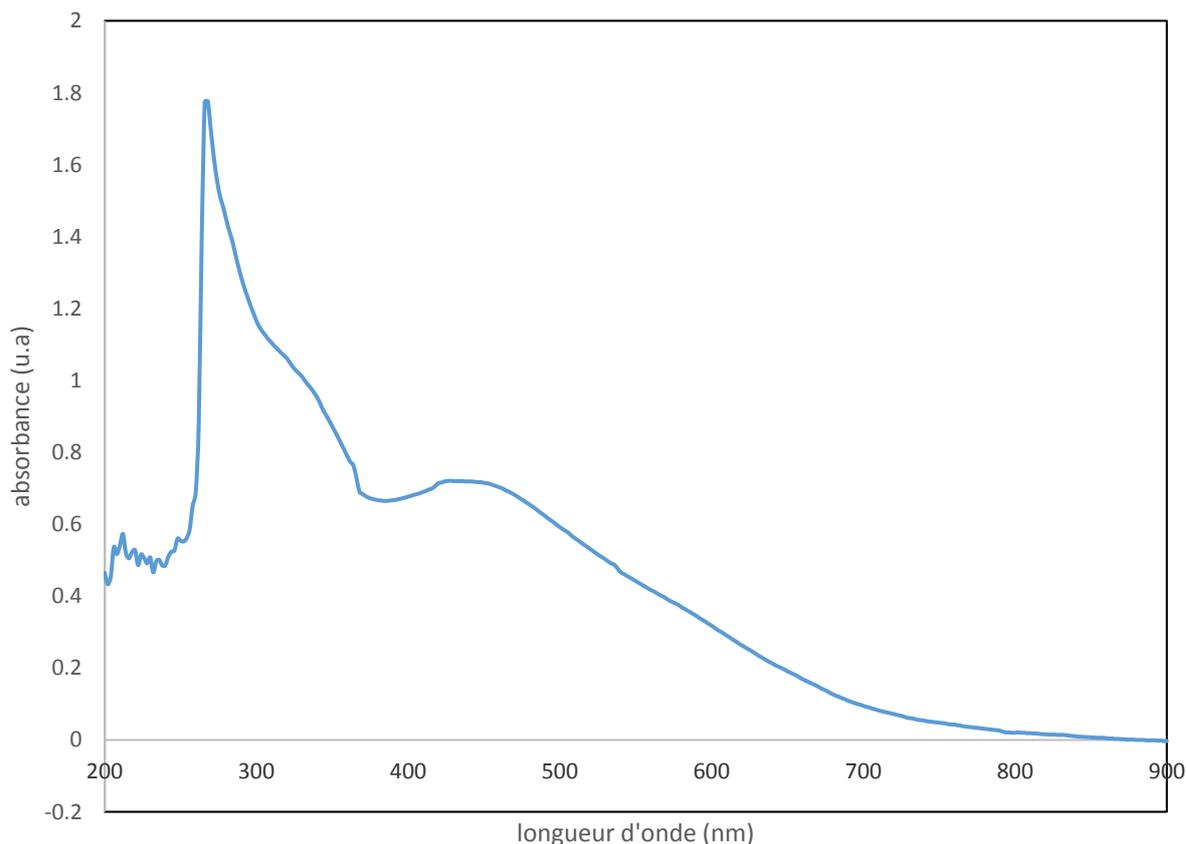


Figure II. 10: spectre UV-Visible de PpPD dans le DMSO.

Le spectre UV-Visible de PpPD présenté dans la figure III.7 montre une bande d'absorption majeure, à 268 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre les cycles quinonoïde et benzénoïde. Les bandes d'absorption situées dans la plage 400-470 nm peuvent être le résultat de la transition électronique des structures quinoneimine (quinonoïde) dans les chaînes polymères.[69][70] Des spectres électroniques similaires ont été détectés pour la pernigraniline, qui est une forme entièrement oxydée de PAN et contient une structure quinoneimine.[71]

II.1.3.3. Détermination de l'énergie de gap du PpPD :

A partir de ces spectres de transmission et d'absorption, et en se basant sur la relation de TAUC.[72] la valeur du gap optique est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ de la partie linéaire, α le coefficient d'absorption déterminé par la relation suivante : $\alpha = 2,303A/d$. Les résultats obtenus sont présentés dans la (**figure II. 11**)

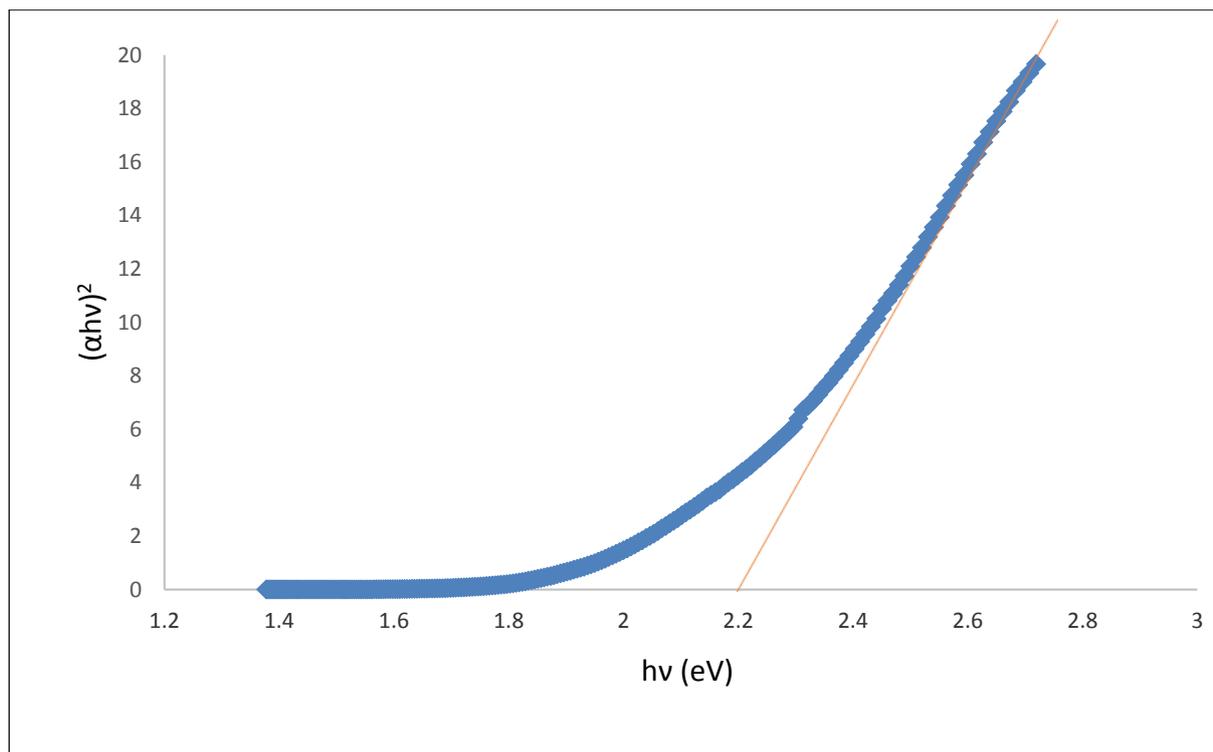


Figure II. 11 : l'énergie de gap du PpPD.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PpPD à température ambiante présentée dans (**la figure II. 11**) est de l'ordre de 2,2 eV. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

II.2. Synthèse et caractérisation du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline)

II.2.1. Synthèse du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline)

Le problème que pose la poly aniline peut être remédié par réaction de copolymérisation. Ces dernières années, une grande attention a été accordée à la synthèse et à la caractérisation des copolymères d'aniline et de ses dérivés par polymérisation chimique oxydative.[73] Dans ce travail nous allons synthétiser un copolymère à base de l'aniline son dérivé le p-phénylènediamine.

II.2.1.1. Protocole de Synthèses du poly (p-phénylènediamine-co-aniline) :

Dans un ballon de 250 ml, on ajout 125 ml d'acide chlorhydrique de concentration 1,25M et 2g de p-phénylènediamine et 1.8 ml d'aniline on procède à l'agitation du mélange à température ambiante pendant une durée de 15 minutes. Simultanément, dans une ampoule séparée, une solution contenant 3,8 g de peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) et 75 ml

d'acide chlorhydrique de concentration 1,25 M. La configuration expérimentale peut être observée dans (**la figure II. 12**). Une fois la p-phénylènediamine complètement dissoute, nous commençons à ajouter goutte à goutte la solution de l'ampoule pendant 15 minutes. Tout au long de ce procédé, le mélange réactionnel est continuellement agité et maintenu à température constante pendant une durée de 24 heures.



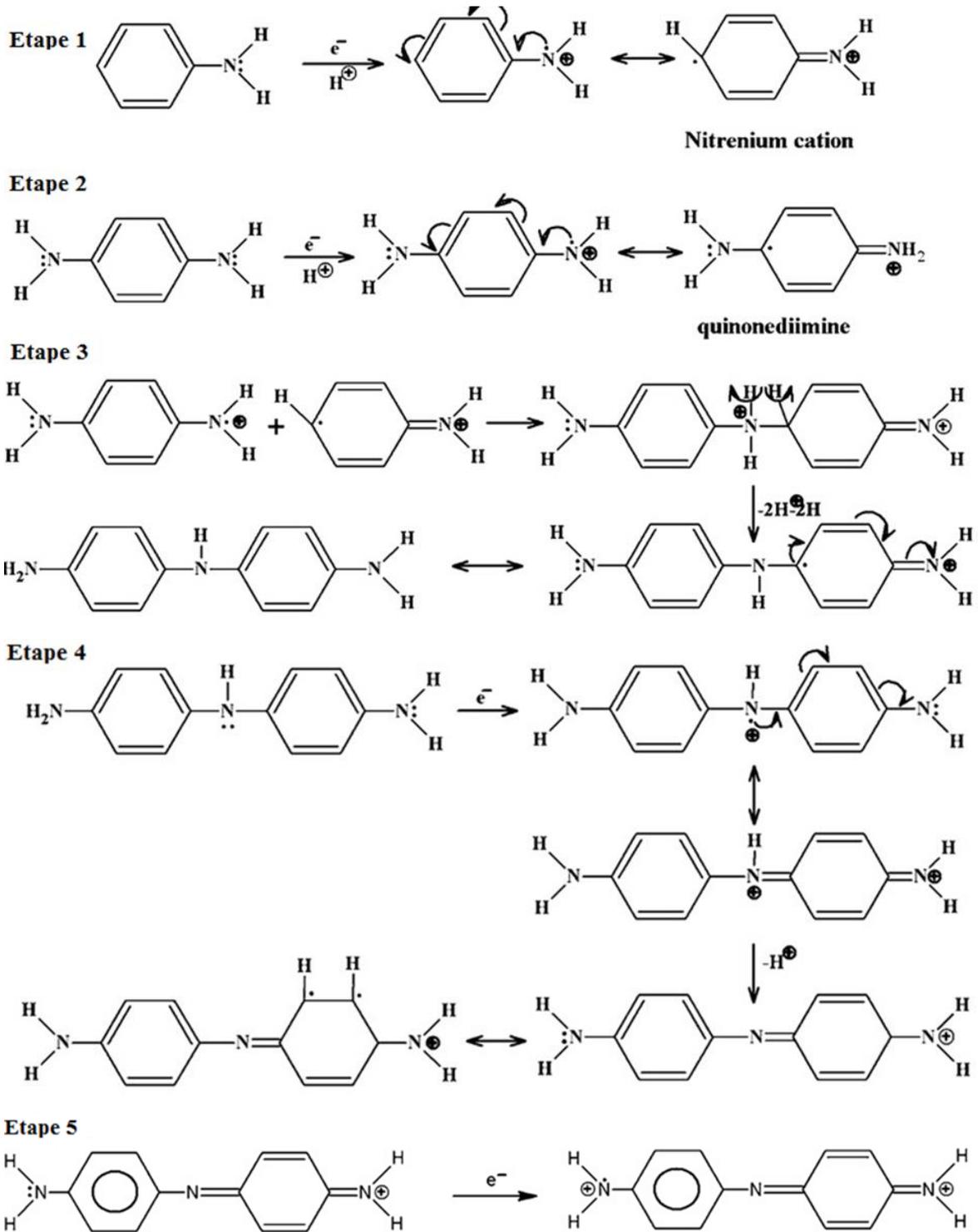
Figure II. 12 : Montage de la synthèse de poly(pPDA-co-aniline).

- **Purification :**

Le produit formé est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne incolore. Ensuite, le précipité est lavé avec le méthanol puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur vert foncé.

II.2.1.2. Mécanisme de la polymérisation de copolymère

Le mécanisme proposé de la copolymérisation de l'aniline et le p-phénylènediamine d'après la littérature[74] est donné dans (**la figure II. 13**)



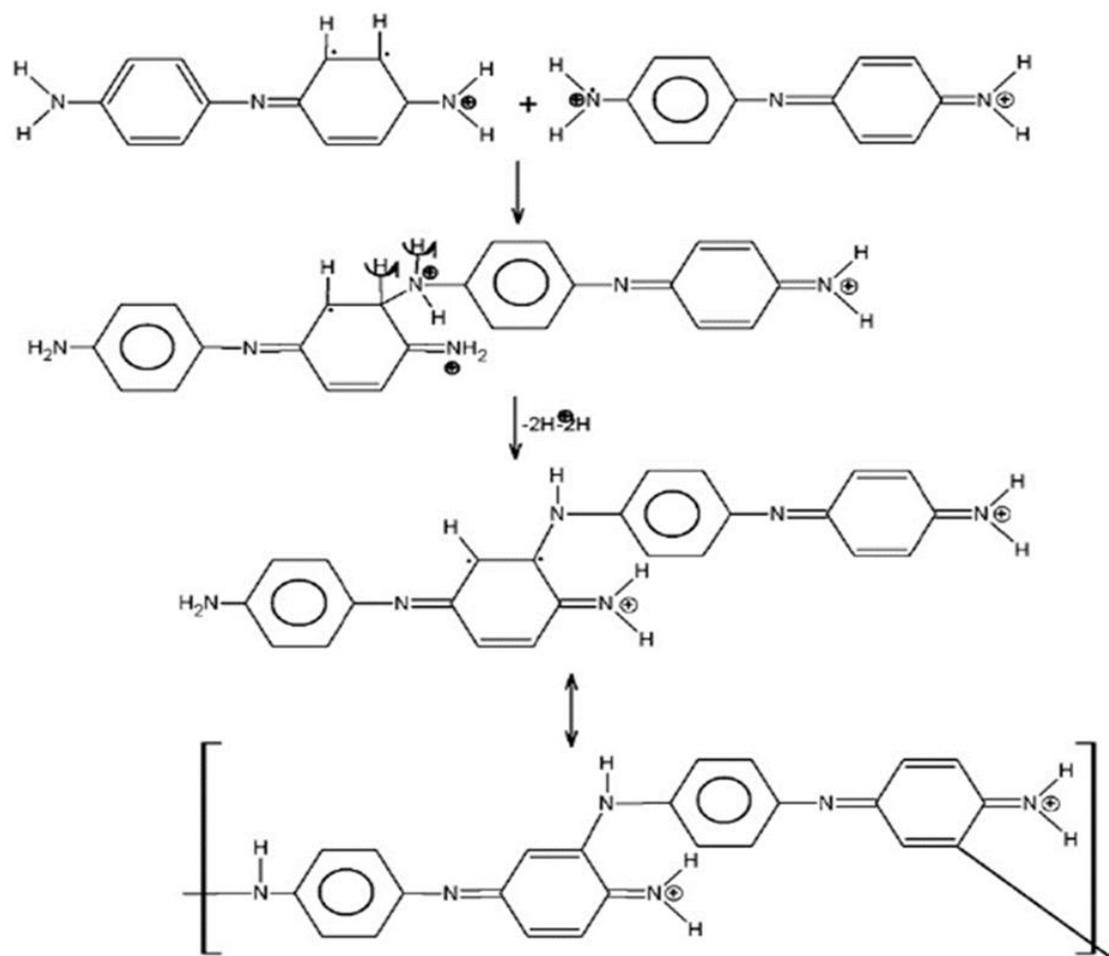


Figure II. 13 : Le mécanisme de la copolymérisation de l'aniline et le p-phénylènediamine.

II.2.1.3. Test de solubilité :

La solubilité du copolymère dans les différents solvants est donnée dans le tableau suivant :

Le solvant	Éthanol	THF	DMF	DMSO
Solubilité	Non soluble	Non soluble	Soluble	Soluble

Tableau II. 4 : solubilité du copolymère dans différents solvants.

II.2.2. Caractérisation du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline)

II.2.2.1. Caractérisation par UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'un échantillon du copolymère PpPD-co-Ani solubilisé dans le diméthylsulfoxyde DMSO est présenté dans (**la figure II. 14**).

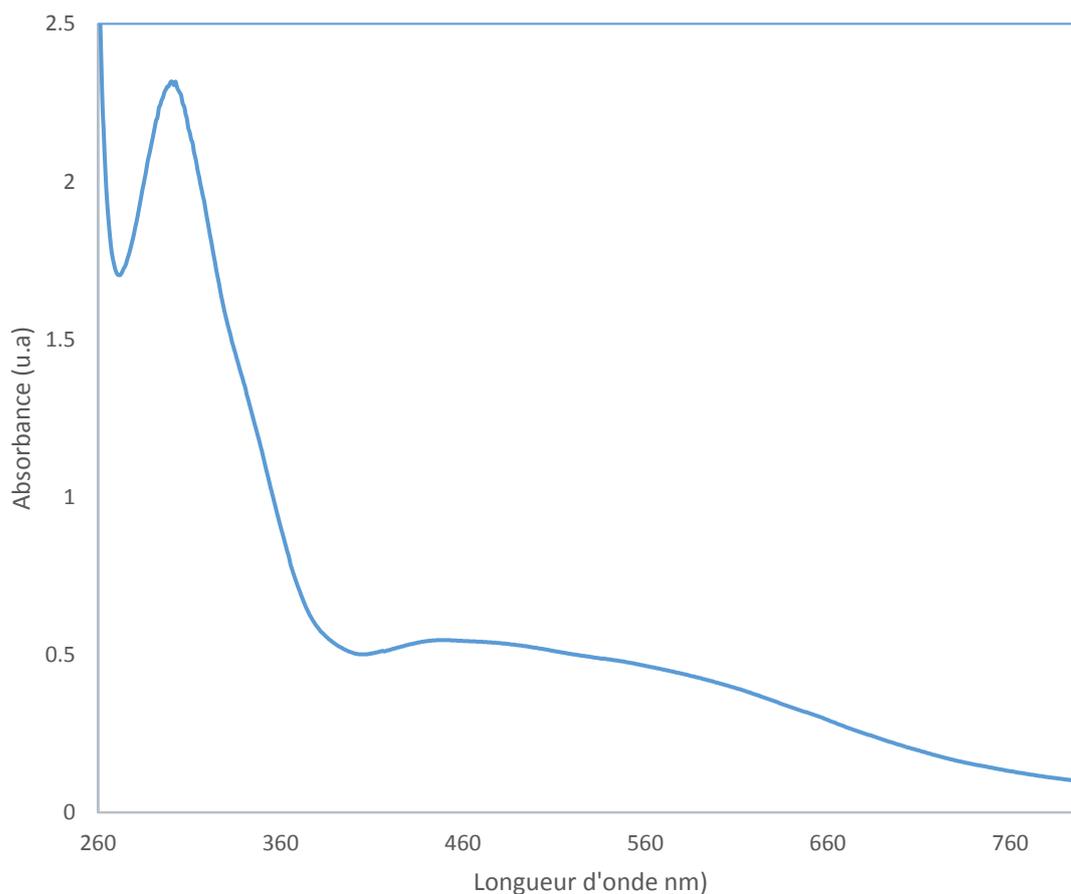


Figure II. 14: le spectre UV-visible du copolymère PpPD-co-Ani.

Le copolymère PpPDAn présente une bande d'absorption dans la région de 270 à 320 nm. Cela confirme l'existence de l'ion anilinium et de la transition π - π^* dans le copolymère, c'est-à-dire que lors de la synthèse du copolymère utilisant l'aniline et le p-PDA, la protonation se produit par l'acide HCl utilisé au niveau du groupe amino. Une bande d'absorption dans la région de 400 à 550 nm est rapportée pour la transition π - π^* de l'ion quinone-iminium et à la transition électronique du cycle benzénoïde au cycle quinoïde.[75]

Détermination de l'énergie de gap du PpPD-co-Ani :

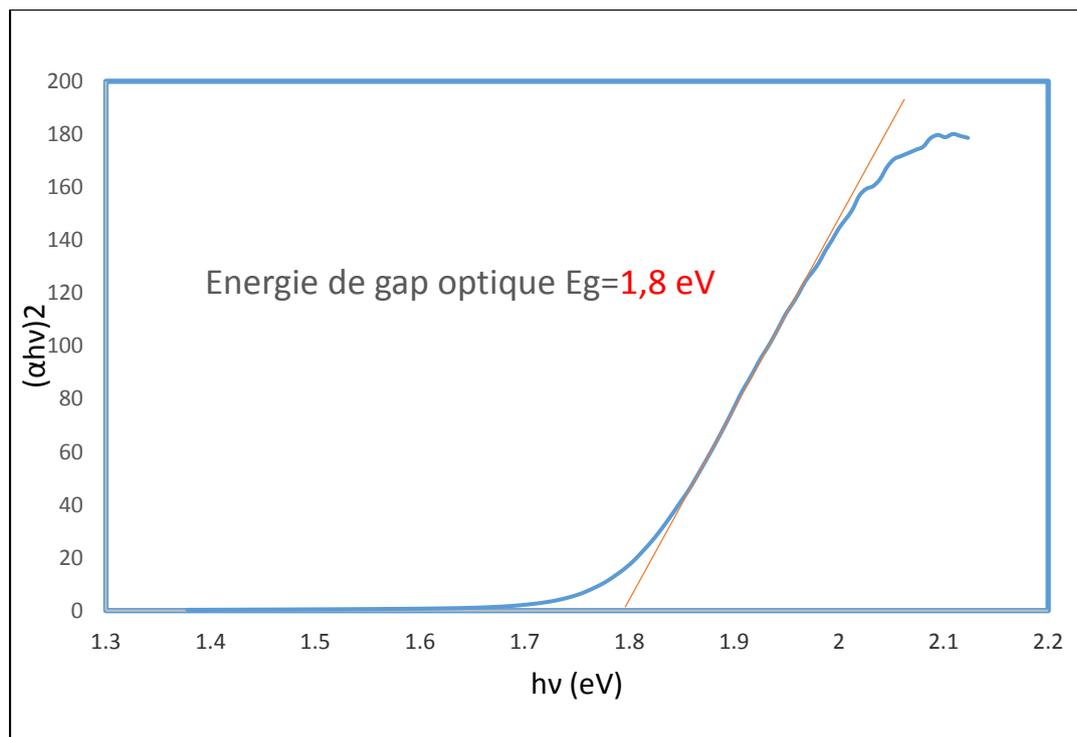


Figure II. 15: l'énergie de gap du PpPD-co-Ani.

II.2.2.2. Caractérisation par IR

Un échantillon de p-PDA-aniline finement broyée, mélangé avec du KBr en proportion de 1% compacté sous forme de pastilles et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre IR. Le spectre IR est présenté dans (**la figure II. 16**).

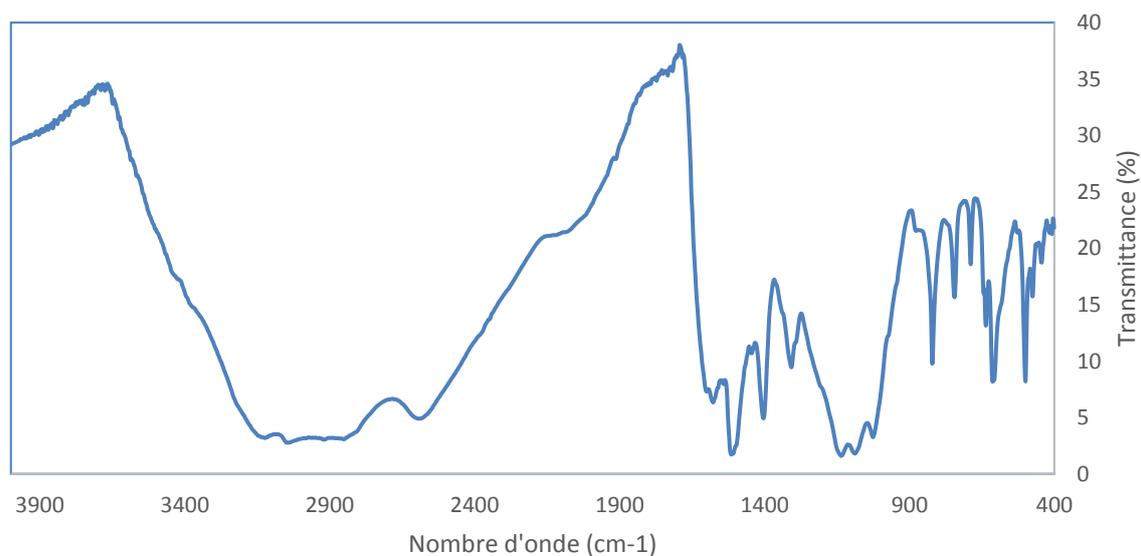


Figure II. 16 : le spectre IR du P(Ani-co-pPD).

Dans les spectres IR de P(Ani-co-pPD), les pics à 1575 et 1506 cm^{-1} sont attribués respectivement à la vibration d'élongation des liaisons C=C de anneaux quinoïde et benzénoïde, Le bande à 1307 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement de la liaison C – N d'amine secondaire. Les pics à 1130 et 819 cm^{-1} sont associé à la déformation de la liaison C – H dans le plan et hors plan du cycle aromatique 1,4-disubstitué. Les bandes dans la plage de fréquences de 3000 à 3500 cm^{-1} correspondent à la Vibration d'étirement de la liaison N – H des groupes amine secondaire du copolymère.

II.2.2.3. Caractérisation Par DRX :

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé car les rayons X sont diffractés selon un profil très caractéristique. Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaines au sein du matériau. La caractérisation d'un composé par la diffraction des rayons X est basée sur la position et l'intensité des raies de diffraction. L'angle de diffraction 2θ est déterminé par la distance entre les plans de diffraction(d), qui sont calculés à l'aide de la loi de Bragg.[42]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

n : ordre de diffraction ;

λ : longueur d'onde des rayons incidents ;

d : distance entre deux plans.

Le diffractogramme du copolymère Poly (p-phénylènediamine-co-aniline) est présenté dans (**la figure II. 17**).

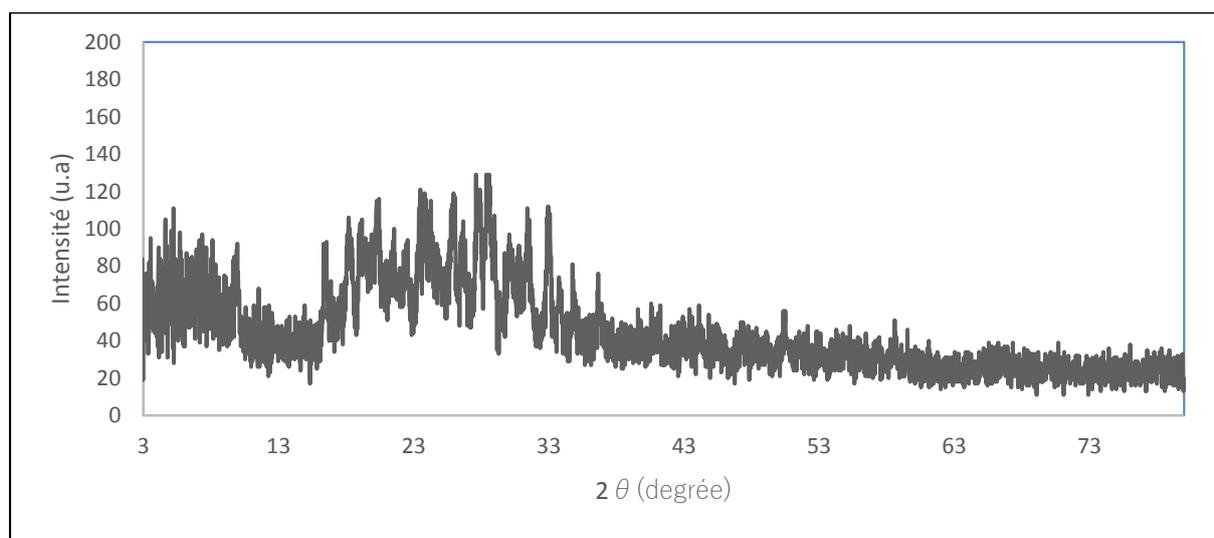


Figure II. 17 : Diffractogramme RX du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline).

Le diffractogramme du Poly (p-phénylènediamine-co-aniline) (**Figure II. 17**) est constitué de raies plus ou moins diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées. Ce qui montre la nature amorphe du copolymère.

II.3. Synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc ZnO

II.3.1. Synthèse de l'oxyde de zinc ZnO

Plusieurs méthodes chimiques de production des NPs de ZnO ont été rapportées dans la littérature, telle que la technique sol-gel,[76] la coprécipitation[77] et l'hydrothermie[78]. Mais ces techniques sont en général coûteuses et nécessitent des produits chimiques toxiques parfois nocifs pour l'environnement et les organismes vivants.[79] Pour cette raison, les recherches se sont concentrées pour développer des voies biologiques simples, rentables, biocompatibles et respectueuses de l'environnement en exploitant les ressources naturelles, principalement les extraits de plantes pour minimiser l'utilisation des réactifs toxiques.[80]

II.3.1.1. Matériels et produits

- **Matériels et produits chimique :**

Verrerie	Appareillages
Béchers - Eprouvettes graduées - Burette - Verre de montre - Pipette - Mortier - Papier filtre - Creuset - Erlenmeyer - Buchner - Fiole à vide - Tubes à essai	Agitateur magnétique - Centrifugeuse - Etuve - Balance

- **Produits chimiques**

Nitrate de zinc (**Zn (NO₃)₂.6H₂O**)

Carbonate de sodium **Na₂CO₃**

- **Matériels biologiques**

- **L'écorce d'orange :**

Elle constitue la partie non comestible du fruit. Les différentes parties qui forment l'écorce d'orange sont : l'albédo (mésocarpe) et le flavédo (épicarpe).[81]

a-Flavédo ou épicarpe

La couche colorée la plus extérieure est appelée flavédo car elle contient des glandes à huiles essentielles. Cette couche représente 8 à 10 % du fruit, elle contient des pigments caroténoïdes, des vitamines, etc.

b-Albédo ou mésocarpe

L'albédo est la couche intérieure, elle est blanche et spongieuse. Cette partie est riche en pectines, elle peut constituer 12 à 30% du fruit.



Figure II. 18 : Ecorce d'orange.

- **Composition chimique de l'écorce d'orange**

Les composants primaires de l'écorce d'Orange sont le glucose, le fructose et le saccharose.[82] L'amidon est particulièrement abondant dans l'albédo, mais se trouve également dans le flavédo quand il est vert.[81]

Les composants secondaires d'écorce d'Orange sont les flavonoïdes, les anthocyanines, les caroténoïdes et les huiles essentielles. Elle contient également d'autres composés tels que, les glucides, les minéraux et, peu de lipides et de protéines.[83]

- **Les principaux composés phénoliques isolés de l'écorce d'orange**

Les métabolites secondaires sont des molécules organiques complexes synthétisées et accumulées en petites quantités par les plantes autotrophes, ils sont divisés principalement en trois grandes familles : Les polyphénols, les terpènes, les alcaloïdes.[84]

a. Polyphénols

Les polyphénols sont des métabolites secondaires présents chez toutes les plantes vasculaires et sont impliqués dans de nombreux processus physiologiques comme la croissance cellulaire, la germination des graines et la maturation des fruits.[85]

b. Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des pigments qui donnent leur couleur aux plantes et que l'on retrouve en quantité importante dans les fruits et légumes. Parmi les flavonoïdes, on trouve les citroflavonoïdes, qui sont situés spécifiquement dans l'écorce d'orange.[85]

c. Les anthocyanes

Les anthocyanes terme générale qui regroupe les anthocyanoidols et leurs dérivés glycolyses. Les anthocyanines sont des flavonoïdes porteurs d'une charge sur l'oxygène d'hétérocycles C.[86] La couleur des écorces de la plupart des oranges matures est due aux pigments caroténoïdes. La couleur de certaines variétés appelées orange sanguines telles que l'orange Maltaise est due aux caroténoïdes et aux anthocyanes.[87]

d. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes représentent un ensemble de pigments liposolubles jaune orangé, présents naturellement dans les fruits, les légumes, et les graines. Les Ecorces d'Orange contiennent des pigments, essentiellement des caroténoïdes.

II.3.1.2. Préparation de l'extrait de l'écorce d'orange

Les écorces d'orange collectées ont été rincées dans de l'eau distillée, puis séchées à l'air et enfin réduites en poudre fine. Dix grammes de zestes finement réduits en poudre ont été extraits dans un bain-marie contenant 250 ml d'eau déminéralisée. Ensuite, la solution a été portée au reflux pendant 1 heure. L'extrait a été filtré sur du papier filtre et finement collecté pour être utilisé pour la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc.

II.3.1.3. Synthèse de nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de l'orange

Dans un erlen on introduit 100 ml d'eau distillée et on ajoute 2,5 g de nitrate de zinc. Ensuite on ajoute de l'extrait de l'écorce d'orange. La solution de nitrate de zinc est réduite en oxyde de zinc, ce qui a été indiqué par un changement de couleur. Ensuite, la solution est agitée pendant 4 heures. Le pH de la solution a été maintenu à 12 par addition d'une solution de carbonate de sodium. Ensuite, la solution est chauffée à 80°C pendant une 30 minutes.

Les nanoparticules résultantes ont été déposées au fond du ballon, puis la solution a été purifiée par centrifugation à 5 000 tr/min pendant 5 min.

Finalement, les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été filtrées et séchées à l'étuve 100 °C pendant une nuit. Enfin, les NPs de ZnO ont été obtenues après avoir soumis la poudre à une calcination dans un four à moufle Nabertherm 30-3000 à 500 °C pendant 4 h. (**figure II. 20**).

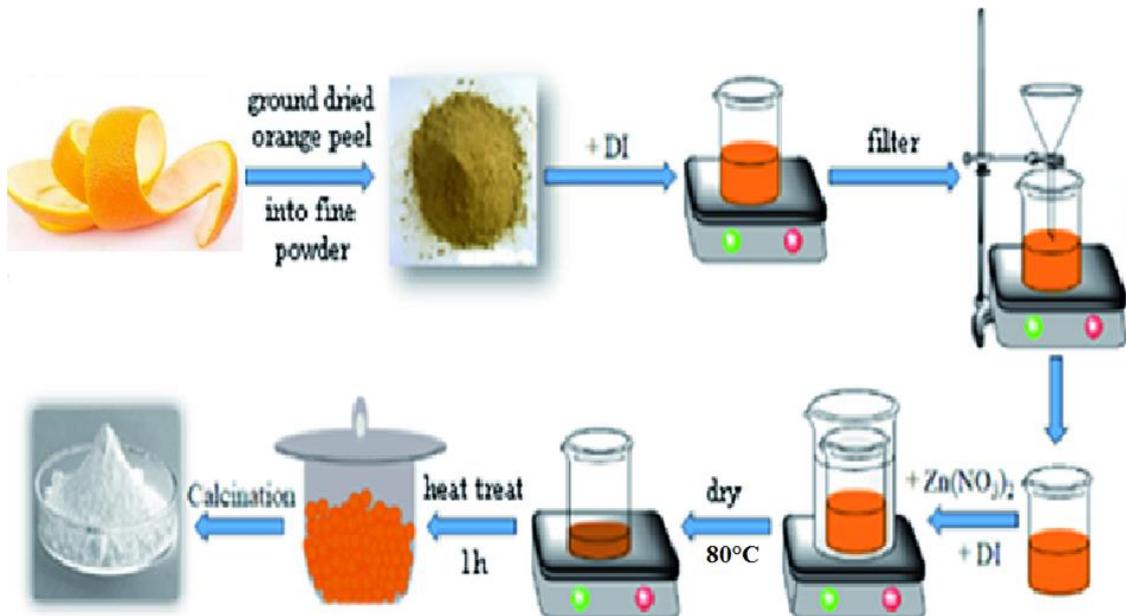


Figure II. 19: Les étapes de la synthèse de nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait de l'écorce de l'orange.

Le mécanisme de biosynthèse des nanoparticules de ZnO est présenté dans la **figure II.20**

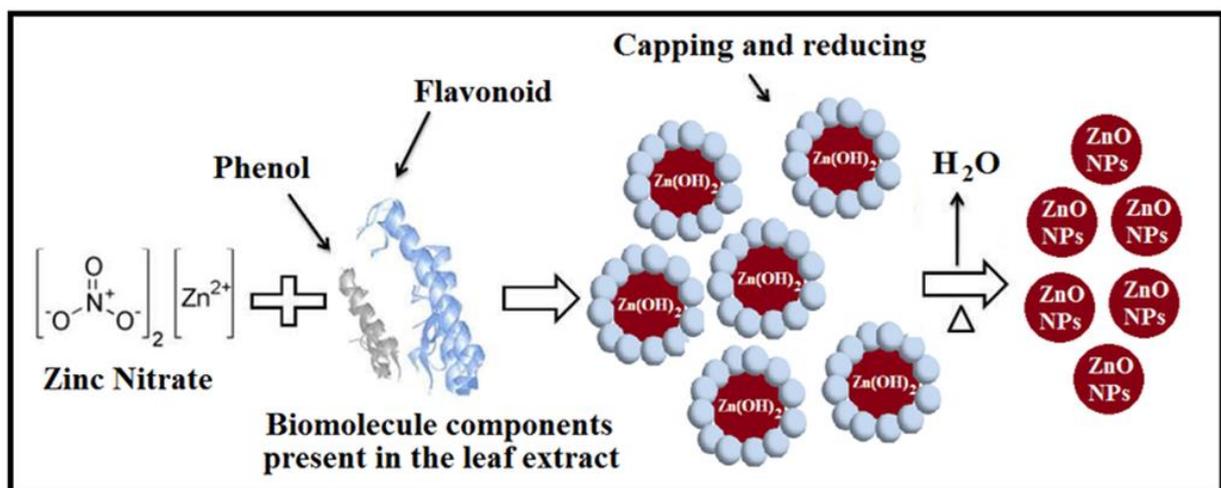


Figure II.20 : Mécanisme de biosynthèse des nanoparticules de ZnO

3.2. Caractérisation de ZnO

II.3.2.1. Caractérisation par diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grand distance. Cette méthode non destructive permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données.

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde moyenne de $1,5406\text{\AA}$. L'enregistrement du spectre de diffraction va nous permettre

l'identification du matériau étudié et l'estimation de la taille des cristaux formés. Le diffractogramme enregistré est présenté dans (**la figure II. 21**).

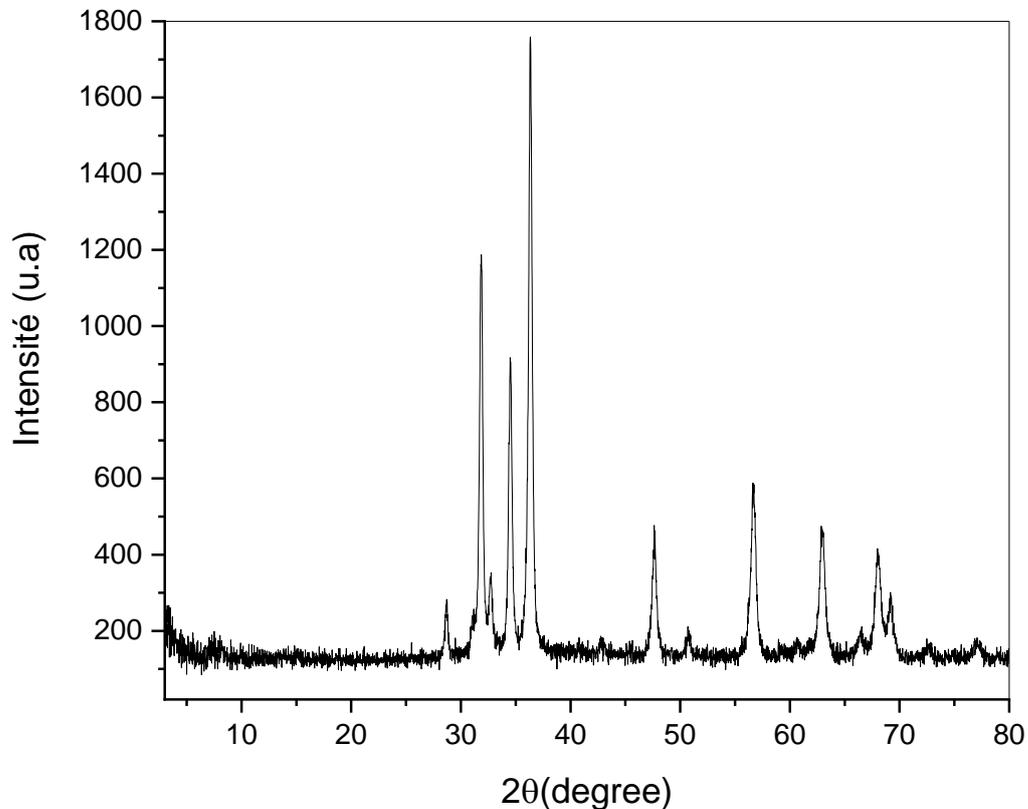


Figure II. 20 : Diffractogramme du ZnO.

Le spectre de diffraction de rayons X de nanoparticules de ZnO est montré dans (**la Figure 24**). La comparaison avec les données des fichiers JCPDS montre que la poudre obtenue n'est autre que ZnO pur avec une structure hexagonale de type wurtzite.

Les plans de réflexion visibles sont 110, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 202, et les angles de diffraction correspondants sont $31,79^\circ$ - $34,31^\circ$ - $36,40^\circ$ - $47,76^\circ$ - $56,72^\circ$ - $62,84^\circ$ - $66,58^\circ$ - $68,07^\circ$ - $69,13^\circ$. Les pics obtenus correspondent au **JCPDS NO : 36-1451** et confirment la phase hexagonale de ZnO (structure wurtzite). Les pics de diffraction nets et étroits indiquent la nature cristalline pure du matériau. Le pic de diffraction maximum observé au plan (101) et la taille cristalline ont été calculés en utilisant la formule de Scherrer.

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)}$$

D : est la taille des particules

λ : est la longueur d'onde du rayon X

β : est la moitié de la largeur maximale du pic

La taille cristalline moyenne des nanoparticules de ZnO s'est avérée être de 14,2 nm.

II.4. Synthèse et caractérisation des nano-composites (PpPD-co-ANI) /ZnO)

Les particules nanométriques sont dispersées dans la solution des monomères et le mélange obtenu est polymérisé par des méthodes de polymérisation standard. L'avantage de cette méthode est la possibilité de greffer le polymère sur la surface des nanoparticules.[88]

II.4.1. Synthèse des nanocomposites (PpPD-co-ANI) /ZnO)

La synthèse s'effectue de la même manière que la synthèse de PpPDAn, le mélange réactionnel est formé de 2g de p-phénylènediamine et 1.8 ml d'aniline, et le ZnO dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1,25M ; l'oxydant est toujours le $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Les nanocomposites sont préparés avec différents taux de charge de ZnO (1%, 3%, et 10%).

II.4.2. Caractérisation des nanocomposites

II.4.2.1. Caractérisation des nanocomposites par (DRX)

Le diffractogramme des nanocomposites (PpPDAn/ZnO) préparés avec des taux de charge 1%, 3%, et 10% et le copolymère PpPDAn et ZnO sont présentés dans (**la Figure II. 22**).

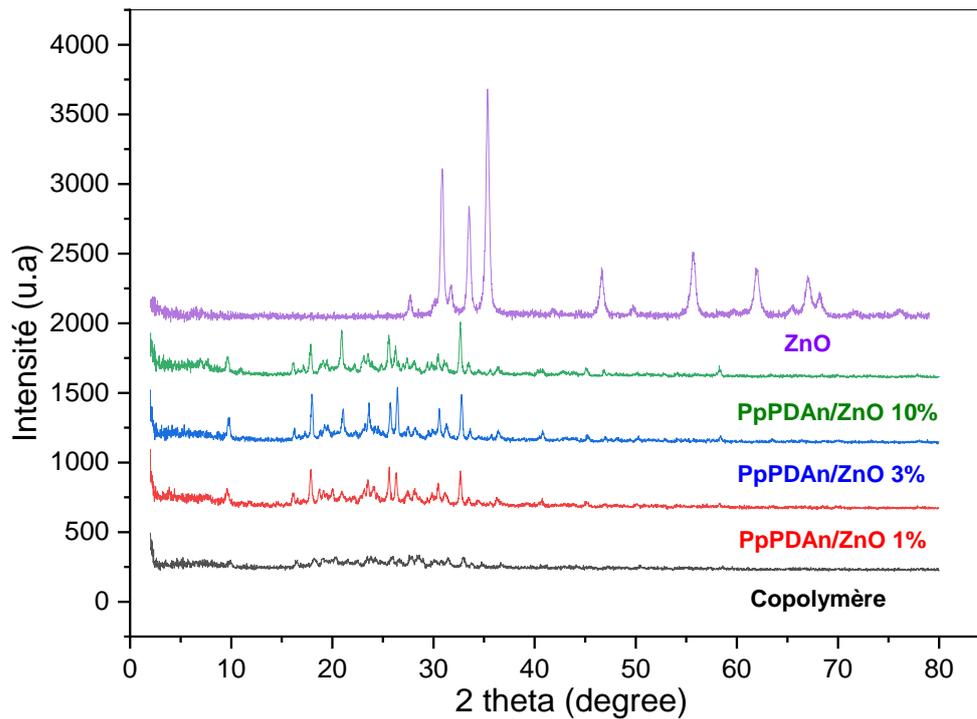


Figure II. 21: diffractogramme du copolymère PpPDAn, le ZnO, et les nanocomposites

Les diffractogrammes présentés dans la figure II.8 montrent des pics à des valeurs 2θ 19° , 25° , 26° , probablement dû à des impuretés de $Zn(OH)_2$ et les pics à 31° - 34° correspondent à l'oxyde de zinc, [28, 29]. Le PpPDAn présente une morphologie amorphe, les nanocomposites d'oxydes métalliques présentent un comportement semi-cristallin.[89][90]

II.4.2.2. Caractérisation des nanocomposites par IR

Les spectres Infrarouge du copolymère PpPDAn et les nanocomposites PpPDAn/ZnO avec différentes charges de ZnO 1%, 3%, 10% sont présentés dans la **figure II.22**

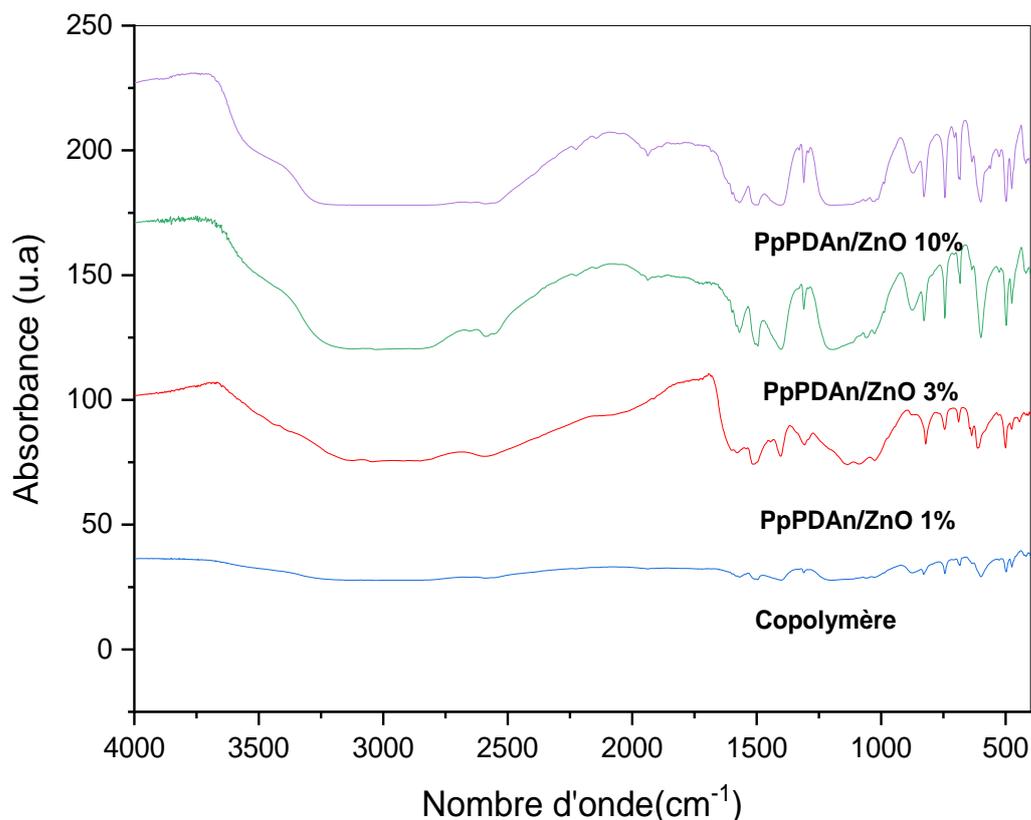


Figure II. 22 : Spectre IR du copolymère et les 3 nanocomposites.

Les spectres obtenus montrent clairement la présence des bandes de d'absorption caractéristique de ZnO dans les trois échantillons dans la région entre 400 et 600 cm^{-1} , ce qui confirme la présence de bandes de vibration d'étirement d'oxyde métallique (M–O) qui peuvent être attribuées à la liaison Zn–O présente dans les nanocomposites ZnO préparés.[90]

Conclusion

Le copolymère poly(p-phénylènediamine-aniline) PpPDAn et les nano-composites PpPDAn/ZnO avec des taux de charges 1%,3%,10% ont été synthétisé par voie chimique par oxydation avec le persulfate d'ammonium en présence d'acide chlorhydrique avec un rendement égale à 34%. Les méthodes d'analyses (IR ; UV-Visible DRX) utilisées dans la caractérisation de ces matériaux nous a donné des résultats sur la structure du polymère synthétisé en accord avec celles obtenus dans la littérature. La caractérisation par DRX nous a permet d'identifier la structure amorphe du PpPDAn et la structure semi-cristalline des

nanocomposites PpPDAn/ZnO auxquelles apparaissent clairement les pics caractéristiques de ZnO ce qui confirme l'incorporation de l'oxyde d'étain dans la matrice du copolymère. L'analyse de DRX a montré une structure hexagonale des NPs de ZnO biosynthétisées à partir de l'extrait de l'écorce d'orange dont la taille moyenne de grains est de 14 nm.

Chapitre III :

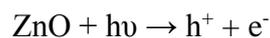
Elimination des colorants

III.1. Introduction

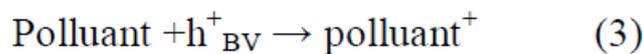
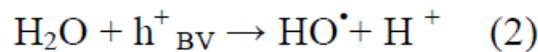
Des recherches récentes ont été effectuées sur l'application des polymères conducteurs tels que la polyaniline, et le polypyrrole, pour l'élimination des colorants en particulier le rouge Congo.[91] Medjahed et coll [92] ont utilisé des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par le bromodécane pour la rétention du colorant textile. Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles comme photocatalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes.

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), et l'élimination des odeurs. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur.[93]

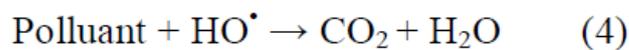
Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons (e^-) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Elle repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, Les charges e^-/h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de site redox pour la destruction de polluants adsorbés (**figure III.1**). Les principales réactions qui ont lieu sont les suivantes : Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction.[93]



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface de semiconducteur, suivant les réactions :



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants :



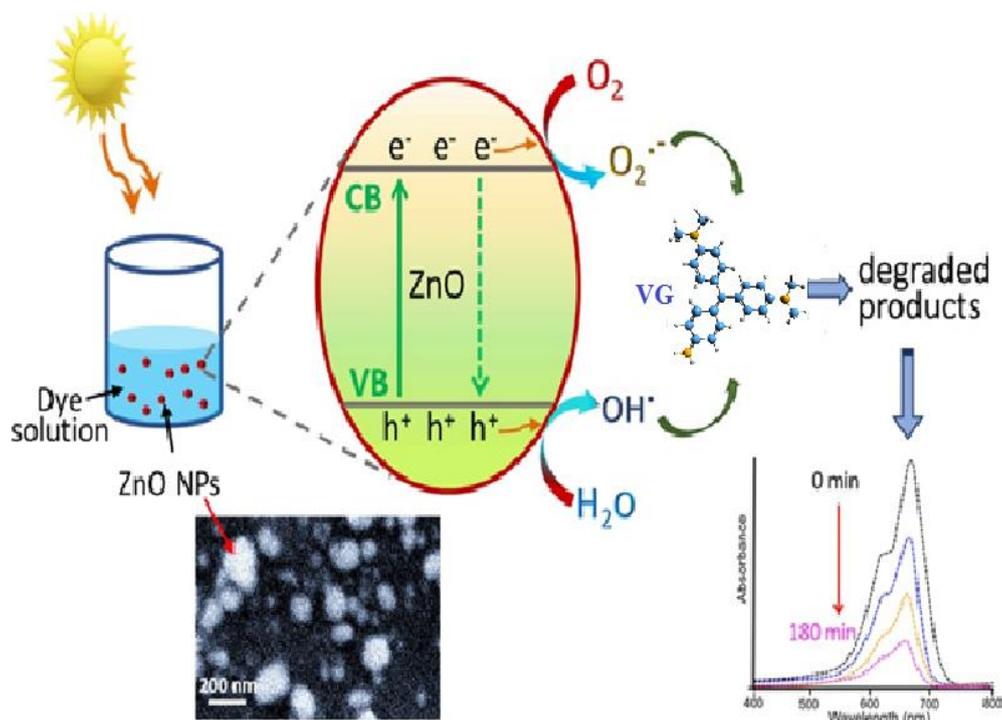


Figure III. 1: Mécanisme de la photocatalyse.

III.2. Etude de l'élimination de violet gentiane

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution du colorant avec le matériau test, le matériau est finement divisée, afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide.[94] Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités 250tr/min. L'étude des cinétiques de fixation est réalisée avec une concentration de violette gentiane de 0,04g/l, à pH 5,5 et température ambiante

III.2.1. Matériels utilisés

- Spectrophotomètre UV/Vis

Les concentrations de (VG) à l'équilibre sont calculées à partir des mesures des absorbances par spectrophotomètre UV/Vis du type (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux au laboratoire de chimie à l'université Ibn-Khaldoun à Tiaret

- Agitateur magnétique
- Centrifugeuse

III.2.2. Etalonnage des solutions :

Le spectre d'absorption UV-Visible du VG présente un maximum pour une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 580\text{nm}$ (**Figure III.2**). La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde. Puis la mesure de l'absorbance, à λ_{\max} , d'un échantillon à l'équilibre, permet de déterminer les concentrations de VG dans la solution.

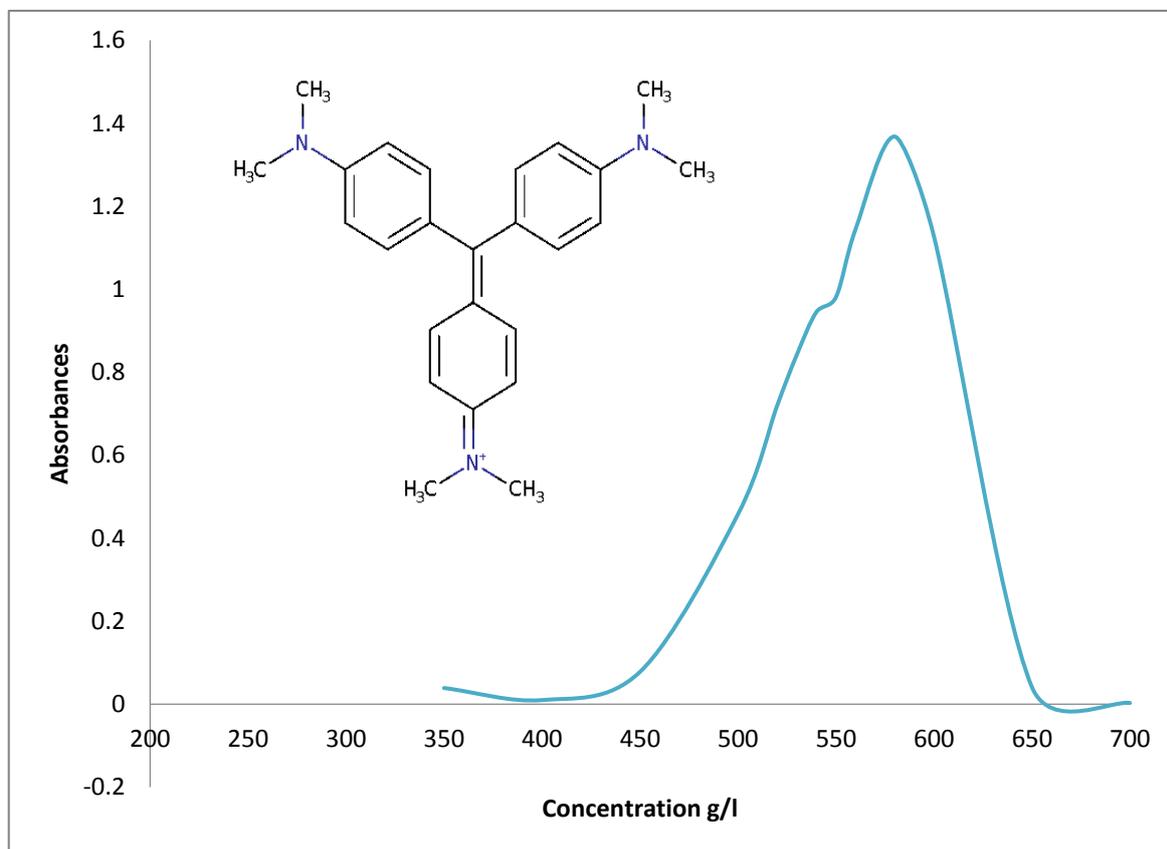


Figure III. 2: Spectre UV-Visible de VG.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon l C$$

Pour tracer la courbe d'étalonnage de VG, on a préparé une solution mère de concentration 1g/L, puis on a fait les dilutions suivantes : 4 ; 6 ; 8 ; 10 mg/L. la courbe d'étalonnage de VG est représentée dans la (**Figure III.3**).

Concentration (mg/l)	4	6	8	10
Absorbance	0.544	0.816	1.088	1.368

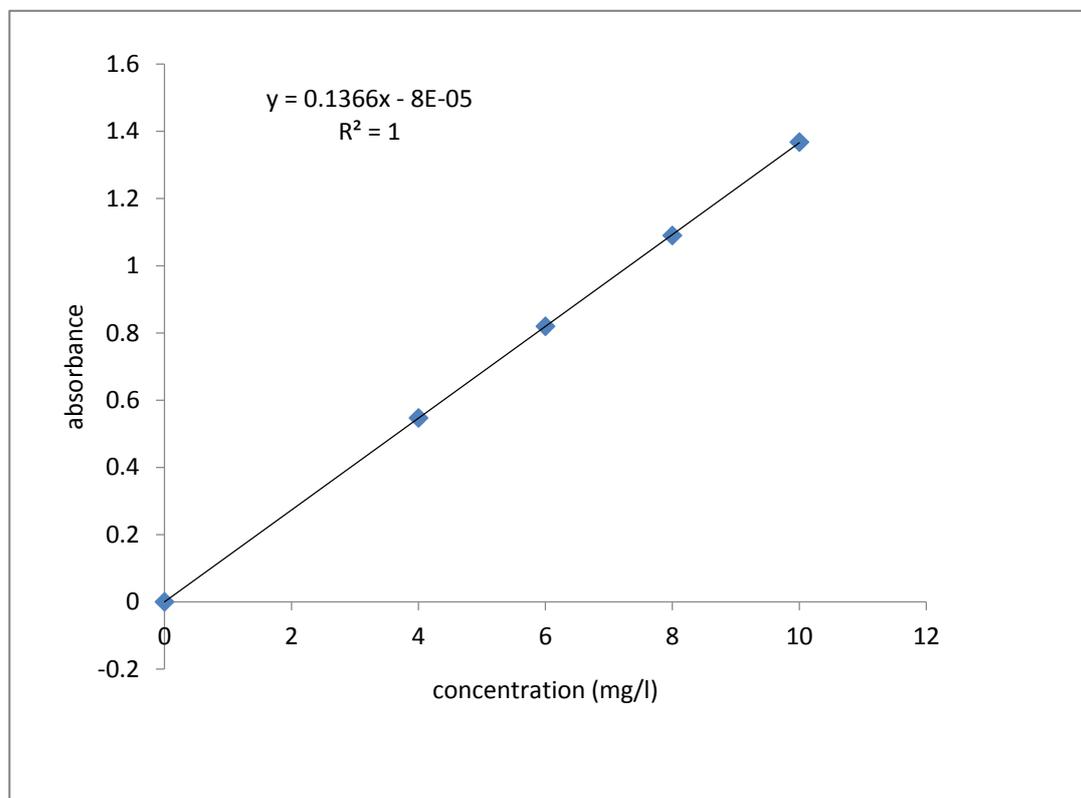


Figure III. 3: Courbe d'étalonnage de VG.

Les concentrations inconnues des solutions de VG après fixation sont déterminées à partir de la relation suivante tirée du graphe de la **figure III.3** :

$$A = 0.1366C$$

III.3. Cinétique d'élimination de VG

III.3.1. Elimination de VG par le PpPDAn

Les expériences de dégradation photocatalytique ont été réalisées à l'aide d'un photoréacteur de 100 ml, en l'absence et en présence de sources d'irradiation LED 12W de lumière visible pour évaluer l'effet de ces catalyseurs sur la dégradation du colorant sur une période d'irradiation de 120 min.

Le taux d'adsorption du VG est déterminé par addition d'une quantité du copolymère PpPDAn (0.1g suspendu dans un erlen contenant 100ml d'une solution de VG 4mg /l sous agitation (250tr/min), à pH 5, et à la température du laboratoire.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre du type JENWAY 7305. Les temps de contact varient de 5 à 120 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.1 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure IV.6

C :VG (mg/l)	4							
Masse (PpPDAn) (mg)	10							
Volume de la solution (ml)	100							
Temps de contact (min)	-60	0	5	10	20	30	60	120
A		0.518	0.438	0.405	0.427	0.414	0.402	0.359
C_{eq}	4	3.79	3.21	2.96	3.12	3.03	2.94	2.62
X/m (mg/g)	0	21	79	104	88	97	106	138
Elimination %	0	5.25	19.75	26	22	24.25	26.5	34.5

Tableau III. 1: Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PpPDAn.

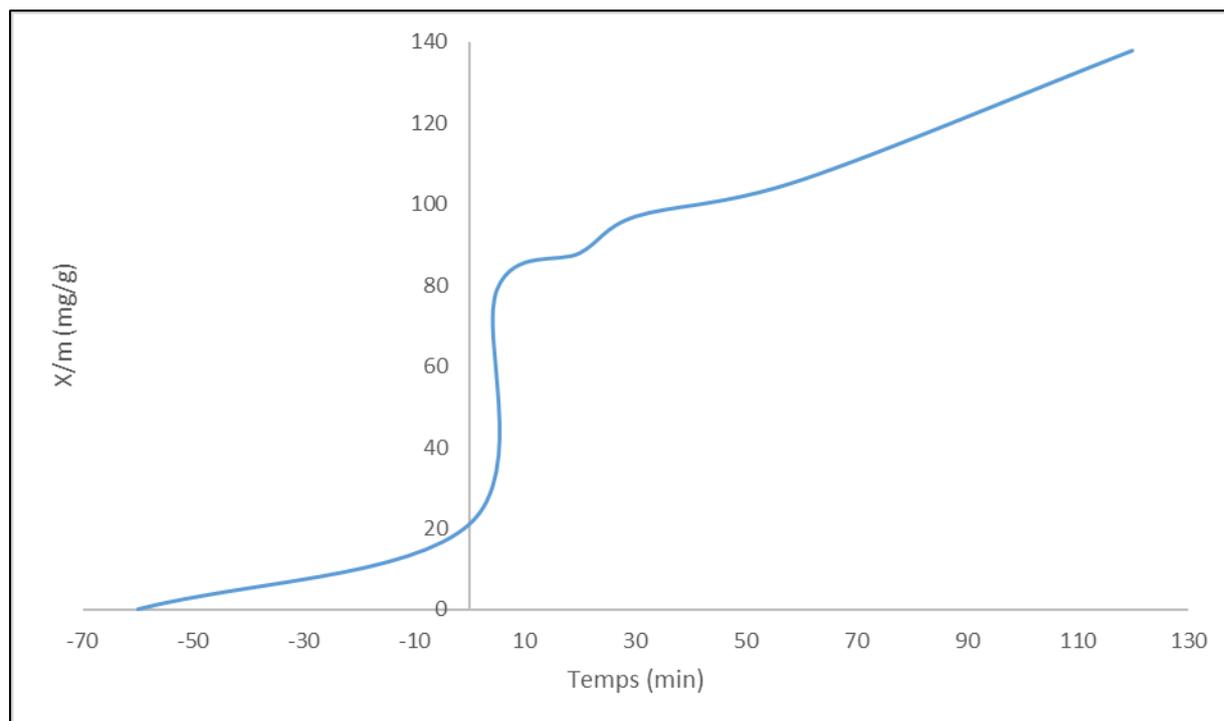


Figure III. 4 : Cinétique de l'élimination de VG par le PpPDAn.

A partir de la courbe cinétique de l'élimination du VG par la PpPDAn, Nous constatons qu'une très petite quantité de colorant (5.25%) a été éliminé dans l'obscurité par l'absorption, et une élimination de 34% a été observée à 120 min par procédé photocatalytique. Nous remarquons aussi, que dans cette expérience, le copolymère semi-conducteur joue un rôle beaucoup plus catalyseur que d'un adsorbant dans cette réaction d'élimination de VG dans l'ensemble, le rendement d'élimination de VG par ce processus est très faible.

III.3.2. Élimination de VG par le PpPDAn/ZnO

Dans le nanocomposite PpPDAn/ZnO, les polymères conducteurs absorbent une large gamme de lumière visible et agissent comme un photosensibilisateur en raison de la bande interdite inférieure des polymères conducteurs par rapport au ZnO. Les électrons qui sont passés de HOMO à LUMO de les polymères conducteurs par excitation sont finalement transférés à la bande de conduction de ZnO et réagissent avec l'oxygène moléculaire pour produire $O_2 \rightarrow \bullet$, tandis que les trous dans HOMO réagissent avec l'eau pour produire $\bullet OH$ pour augmenter l'efficacité de photocatalyse.[95] (**Figure III.5**)

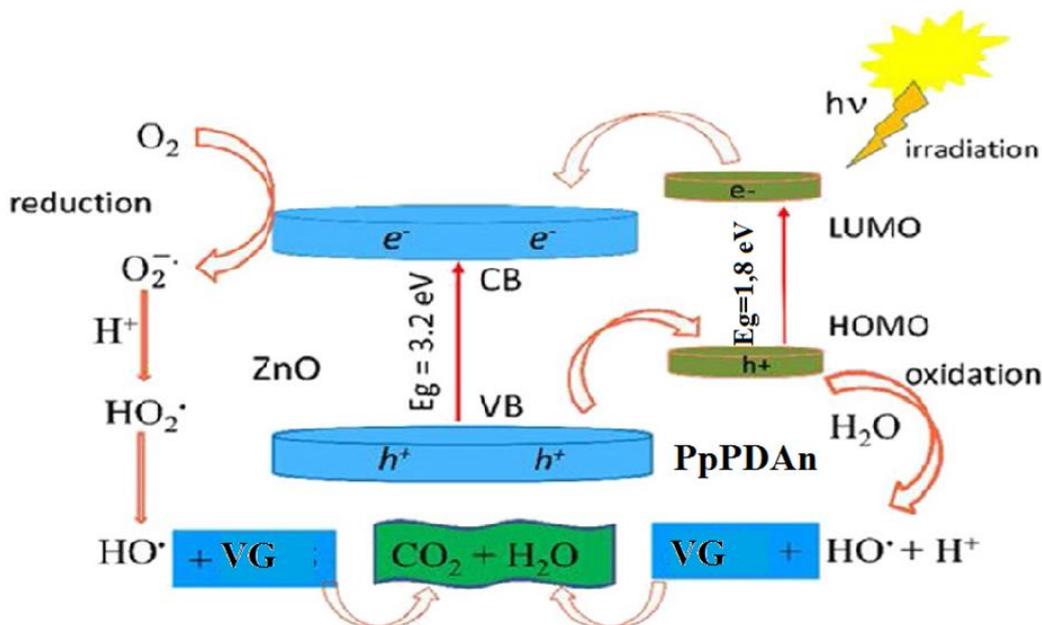


Figure III. 5: Mécanisme de la photodégradation du violet gentiane par le nanocomposite PpPDAn/ZnO.

III.4. Cinétique d’élimination du VG

L’élimination de VG par le PpPDAn/ZnO a été effectuée à une température ambiante et un pH de 5.5, avec une masse de 10mg du nanocomposite. Le tableau III.2 résume les différents résultats obtenus, et la courbe cinétique représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur (la figure III.6)

C :VG (mg/l)	4							
Masse (PpPDAn/ZnO) (mg)	10							
Volume de la solution (ml)	100							
Temps de contact (min)	-60	0	5	10	20	30	60	120
A		0.525	0.403	0.434	0.472	0.472	0.470	0.426
Céq	4	3.84	2.95	3.17	3.45	3.45	3.44	3.11
X/m (mg/g)	0	16	105	83	55	55	56	89
Elimination %	0	4	26.25	20.75	13.75	13.75	14	22.25

Tableau III. 2: Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PpPDAn/ZnO.

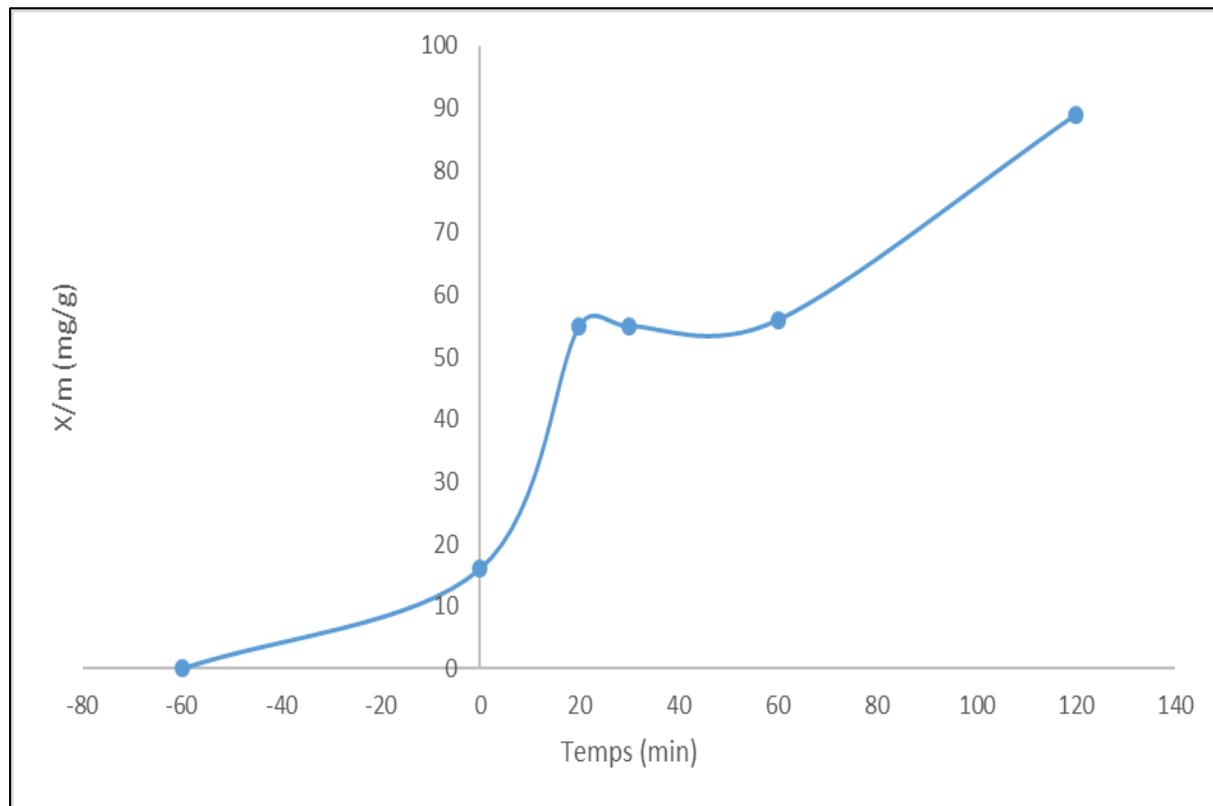


Figure III. 6 : Cinétique de fixation de VG par le PpPDAn/ZnO.

Les résultats expérimentaux de l'étude de la photodégradation de VG en présence de PpPDAn/ZnO qui sont présentés dans les figures III.4 montrent qu'une très petite quantité de colorant VG a été éliminée en obscurité par adsorption (4%). Par contre, un pourcentage de photodégradation de VG égal à 22 % de la quantité initiale a été observé après 120 min d'irradiation, ces résultats montrent l'efficacité de la photodégradation du PpPDAn/ZnO pour éliminer le violet gentiane par rapport à l'adsorption. Les ions Zn^{2+} réagissent vers pH 5 - 6 avec les ions hydroxydes pour donner un précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, et le ZnO est enrobé d'une couche de $Zn(OH)_2$ [96] ce qui a probablement diminué son efficacité photocatalytique.

III.5. Conclusion

L'étude de la cinétique de l'élimination du colorant violet gentiane montre que les matériaux synthétisés présentent une faible affinité au colorant cationique et que 5,25% du

VG est éliminé par adsorption par le copolymère PpPDAn, et 4% par le nanocomposite PpPDAn/ZnO, cela est probablement dû à la forme protonée du copolymère.

Des éliminations de VG de 34% par le copolymère et de 22% par le nanocomposite ont été observées à 120 min par procédé photocatalytique. Nous remarquons aussi, que dans cette expérience, le copolymère semi-conducteur joue un rôle beaucoup plus catalyseur que d'un adsorbant dans cette réaction d'élimination de VG. Dans l'ensemble, le rendement d'élimination de VG par les deux matériaux est faible, mais le processus photocatalytique est plus efficace que l'adsorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux hybrides organiques /inorganiques à base de copolymère conducteur soluble le poly(p-phénylènediamine-co-aniline) (PpPDAn) et un oxyde métallique le ZnO et aussi de tester ces nanocomposites dans la décoloration des solutions aqueuses contaminées par les colorants en particulier le violet gentiane.

Le PpPDAn est préparé par voie chimique par oxydation avec le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) en présence d'acide chlorhydrique avec un rendement de 34%. L'oxyde de zinc est préparé par la biosynthèse à partir de l'extrait de l'écorce d'orange. Les nanocomposites PpPDAn/ZnO sont préparés par polymérisation in situ par oxydation des monomères p-phénylènediamine et l'aniline par l'APS en présence de ZnO avec différent taux de charge (1%,3%,10%). Les tests de solubilité montrent que le PpPDAn est soluble dans le DMSO et le DMF.

La caractérisation par les méthodes d'analyses DRX, IR et UV, nous a permis de confirmer les structures des matériaux synthétisés. La DRX nous a permis d'identifier la structure amorphe de PpPDAn et la structure semi-cristalline des nanocomposites PpPDAn /ZnO auxquelles apparaissent les pics caractéristiques de ZnO ce qui confirme l'incorporation de l'oxyde de zinc dans la matrice du polymère. L'étude des propriétés optiques, et la détermination des gaps optiques du copolymère PpPDAn nous a donné une idée sur le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Les résultats obtenus montrent que le gap optique est de l'ordre de 1.8 eV

L'étude de la cinétique de l'élimination du colorant violet gentiane montre que les matériaux synthétisés présentent une faible affinité au colorant cationique et que 5,25% du VG est éliminé par adsorption par le copolymère PpPDAn, et 4% par le nanocomposite PpPDAn/ZnO, cela est probablement dû à la forme protonée du copolymère.

Des éliminations de VG de 34% par le copolymère et de 22% par le nanocomposite ont été observées à 120 min par procédé photocatalytique. Nous remarquons aussi, que dans cette expérience, le copolymère semi-conducteur joue un rôle beaucoup plus catalyseur que d'un adsorbant dans cette réaction d'élimination de VG. Dans l'ensemble, le rendement d'élimination de VG à pH=5 par les deux matériaux est faible, mais le processus photocatalytique est plus efficace que l'adsorption.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, **Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, CH_x**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**, 578, (1977).
- [2] C. K. Chiang, C.R. Fincher, Y.M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098, (1977).
- [3] A.J. Heeger, **Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591, (2001).
- [4] A.G. Mac Diarmid, **'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581, (2001).
- [5] H. Shirakawa, **The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2574, (2001).
- [6] S. R. Forrest, **The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic**, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- [7] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., **Metallic transport in polyaniline**, *Nature*, **441**, 65, (2006).
- [8] Kühn H., Zinc White, « A Handbook of Their History and Characteristics », vol.1, National Gallery of Art, Washington, p 169- 186, (1986).
- [9] Alenezi, N. A., Al-Qurainy, F., Tarroum, M., Nadeem, M., Khan, S., Salih, A. M., ... &Alansi, S. (2022). Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs), Biosynthesis, Characterization and Evaluation of Their Impact to Improve Shoot Growth and to Reduce Salt Toxicity on *Salvia officinalis* In Vitro Cultivated. *Processes*, 10(7), 1273.
- [1] H. Rania, K. Maroua, and S. Mogdad, "Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants," pp. 1–74, 2020.
- [2] ALIM Mohamed Salim AIT SAADA Salim, "Dégradation d'un colorant textile par photocatalyse hétérogène Réalisé," 2013.
- [3] Y. G. Habba, "Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau," p. 167, 2017.
- [4] H. Sadki, M. N. Bennani, and M. Bouachrine, "Les polymères conjugués : Matériaux de futur . Propriétés et applications," *Rev. Interdiscip.*, vol. 1, no. Les polymères conjugués : Matériaux de futur. Propriétés et applications, 2016.
- [5] P. Fu, H. Li, J. Sun, Z. Yi, and G. C. Wang, "Corrosive inhibition behavior

of well-dispersible aniline/p- phenylenediamine copolymers,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 4, pp. 589–595, 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.11.014.

- [6] C. F. R. Daviaud, “Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques, Institut des matériaux composites, Ed. CNRS, (1987).”.
- [7] “Matériaux composites, Introduction à l’usage des ingénieurs et des techniciens, Teknea, Sep (1989).”.
- [8] J. M. Berthelot, “Matériaux et composites, Ed Tec & Doc, (1999).”.
- [9] F. Blake, “Les nanocomposites à matrice polymère, agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux (2001).”.
- [10] A. Ram, “Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).”.
- [11] G. F. R. Deterre, “« Introduction aux matériaux polymères », isbn, 1997”.
- [12] J. M. . J. F. D.A. Tomalia, “« Dendrimers and other Dendritic Polymers»; Wiley, New York, 2001. [12] P.J. Flory. « Principles of Polymer Chemistry»; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953.”.
- [13] and A. G. M. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, “Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene Phys. Rev. Lett. 39, 1098–1101 (1977)”.
- [14] M. S. K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, “Transport in Proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions and phenomenology, Chem. Rev., 104, 4637, (2004).”.
- [15] A. F. R. A.G. MacDiarmid, J.C, Chiang, “(1984) : In Conducting Polymers: Special Application. Ed L. Alcacer. Portugal. P105.”.
- [16] S. Maiti, “Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, Ind. J. Chem., 33A, 524, (1994).”.
- [17] “Sandrine MARTINS TETRA- ET POLY(ANILINE) DOPEES PAR DES ACIDES N-ALCANESULFONIQUES: STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES DOCTEUR DE L’UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I 2007”.
- [18] A. J. Attias, “Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l’ingénieur, E 1862, (2002).”.
- [19] P. R. A. Pron, “Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors, Prog. Polym. Sci., 27, 135, (2002).”.
- [20] M.G. Kanatzidis, “Chemical and Engineering News, December issue, p.36-54(1990).”.
- [21] T. O. P. R.S. Ptember, R.C. Hoffman, H.S. Hu, J.E. Cocchiaro, C.A. Viands, R.A. Murphy, “Polymer, 28, p.574 (1987).”.

- [22] “<http://www.crunchgear.com/wp-content/photos/oled01.jpg>, ‘New OLED manufacturing process from GE means OLEDs are actually going to be practical soon’”.
- [23] J. P. Bonnet, “Synthèse et mise en oeuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l’Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, p40, (2004).”.
- [24] A. P. M. M. Scully, M.C. Petty, “Optical properties of polyaniline thin films, *Synth. Met.*, 55, 183, (1993).”.
- [25] B. Wessling, “Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synth. Met.*, 93, 143, (1998).”.
- [26] F. CATALDO, “‘of P-Phenylenediamine,’ *Science* (80-.), vol. 32, no. I, pp. 43–50, 1996.”.
- [27] and M. G. M. D. S. Fathy, N. A. Mansour, M. A. El-Hashash, A. M. Mazrouaa, “‘Impact of environmentally friendly nanoparticles on physical properties of poly p-phenylenediamine,’ *Egypt. J. Pet.*, vol. 29, no. 2, pp. 133–139, 2020, doi: 10.1016/j.ejpe.2019.12.006”.
- [28] and S. S. Y. Chen, Q. Kou, K. Cai, J. Yin, “The influence of hydrochloric acid doping on the microstructure and thermoelectric properties of poly(p-phenylenediamine) nanoparticles,” *Synth. Met.*, vol. 227, pp. 71–77, 2017, doi: 10.1016/j.synthmet.2017.03.006.”.
- [29] I. M. M. et Al, “‘Poly(p-phenylenediamine)/maghemite composite as highly effective adsorbent for anionic dye removal,’ *React. Funct. Polym.*, vol. 146, no. November 2019, p. 104436, 2020, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104436.”.
- [30] D. S. Fathy, N. A. Mansour, M. A. El-Hashash, A. M. Mazrouaa, and M. G. Mohamed, “Impact of environmentally friendly nanoparticles on physical properties of poly p-phenylenediamine,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 29, no. 2, pp. 133–139, 2020, doi: 10.1016/j.ejpe.2019.12.006.
- [31] S. Rani, M., Ramachandran, R., & Kabilan, “A facile synthesis and characterization of semiconducting p-phenylenediamine–Aniline copolymer. *Synthetic Metals*, 160, 678–684. doi:10.1016/j.synthmet.2010.01.001,” 2010.
- [32] “E. Erdem, M. Sacak, M. Karakiqla, *Polym. Int.* 39 (1996) 153.”.
- [33] “Boverhof D.R., Bramante C.M., Butala J.H., Clancy S.F., Lafranconi M., West J., Gordon S.C.; 2015. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 73(1): 137-150.”.
- [34] “Khan I., Saeed K., Khan I.; 2019. Nanoparticles: Properties, applications

- and toxicities. Arab. J. Chem., (12) 7: 908-931.”.
- [35] B. D.E., “2012. Élaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂. Thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine, Algérie. 94p.”.
- [36] “Mission pour la Science et la Technologie, Etats–unis sciences physiques, Les nanocomposites aux Etats-Unis , p 11(2004).”.
- [37] “Polymer Nanocomposites, Industrial Materials Institute National Research Council Canada, www.imi.nrc.ca (2002).”.
- [38] H. C. L. A. A. Fina, “Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 (2006).”.
- [39] M. A. S.Peeterbroeck, “Composites Science and Technology, 64, p .2317-2323 (2004).”.
- [40] J. V. E.Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, “Polym, 42, p .8759 (2001).”.
- [41] L. W. Wong and J. B. L. Tan, “Halloysite nanotube-polymer nanocomposites: A review on fabrication and biomedical applications,” *J. Manuf. Process.*, vol. 118, no. March, pp. 76–88, 2024, doi: 10.1016/j.jmapro.2024.03.043.
- [42] Saliha Chaoui, “Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale,” *Thesis*, pp. 25–27, 2006.
- [43] M. R. . Fortunato E., Gonçalves A., Pimentel A., Barquinha P., Gonçalves G., Pereira L., “2009. Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications. Appl. Phys. A., 96(1): 197-205”.
- [44] B. A. . Czyżowska A., “2020. A review: zinc oxide nanoparticles–friends or enemies? Int J Environ Health Res., 1: 1-17.”.
- [45] G. K.W, “2017. Property of zinc oxide (ZnO) nanostructures potential for biomedical system and its common growth mechanism. J Appl Biotechnol Bioeng., 2(5):197-202.”.
- [46] S. B. Aggarwal N., Vasisht A., Singh B., “2018. Investigation of room temperature ferromagnetic behaviour in dilute magnetic oxides. Integr. Ferroelectr., 186(1):10-16.”.
- [47] E. A., “2015. Contribution au développement des matériaux nano-composites à Base de ZnO et polymère étude structurale et optique. Thèse de magister. Université Mentouri- Constantine, Algérie. 95p”.
- [48] J. T. . Kołodziejczak-Radzimska A., “2014. Zinc oxide from synthesis to application: a review. Materials (basel)., 7(4): 2833-2881.”.
- [49] P. R. Parihar V., Raja M., “2018. A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles. Rev. Adv. Mater. Sci., 53(2): 119-130.”.

- [50] M. R, “2018. Élaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co- précipitation, application à la photo dégradation de méthyle orange. Thèse de master. Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.52p”.
- [51] Z. Khaled, “Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Département des Sciences de la Matière, Université Med Khider, Biskra,2014, p. 15.”.
- [52] A. Dhatu, “Private Limited. Applications de ZnO. Archivé le 19 décembre 2019 à la date d'accès à Wayback Machine le 25 janvier 2009.8”.
- [53] S. R. Darshitha M.N., “2021. Review on synthesis and applications of Zinc oxide nanoparticles.Preprints., 1: 1-23.”.
- [54] and R. V. Salam, H.A., R. Sivaraj, “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.- Lamiaceae leaf extract. Materials letters, 2014. 131: p. 16-18.”.
- [55] and S. R. Agarwal, H., S.V. Kumar, “A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles–An eco-friendly approach. Resource-Efficient Technologies, 2017. 3(4): p. 406-413”.
- [56] et al. Qu, J., “Zinc accumulation and synthesis of ZnO nanoparticles using *Physalis alkekengi* L. Environmental pollution, 2011. 159(7): p. 1783-1788.”.
- [57] and M. M. Aldeen, T.S., H.E.A. Mohamed, “ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity.Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2022. 160: p. 110313”.
- [58] C. V. M. Capon, V. Courilleu, “Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture, et technique, Paris: Cultures et Techniques, 1999, Formation, ISBN-10 : 2950244424.”.
- [59] O. B. D. D. B. L. C. G. R. M. H. Ben Mansour, “«Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Journal of Water Science 24,209-238. (2011).”.
- [60] G. V. K. Mittal A., Mittal J., Malviya A., Kaur D., “(2010). Adsorption of hazardous crystal violet from wastewater by waste materials. Journal of Colloid and Interface Science, 343, 463–473”.
- [61] K. R. & A. R., “(2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). Desalination, 265, 112–118”.
- [62] M. S. N. Docampo R., “(1990). The metabolism and mode of action of gentian violet. Drug Metabolism Reviews, 22, (2-3), 161–78”.
- [63] 1. A. S. Wood, “Modern Plastics, pp. 41-49 (1991).”.
- [64] et al 2. Wang JJ, Jiang J, Hu B, “Uniformly shaped poly (p-

- phenylenediamine) microparticles: shape-controlled synthesis and their potential application for the removal of lead ions from water. *Adv Funct Mater* 2008; 18:1105–1111”.
- [65] C. L. Yaws, “Handbook of Thermodynamic Diagrams : Organic Compounds C8 to C28, vol. 2, Huston, Texas, Gulf Pub. Co., 1996, 396 p. (ISBN 0-88415-858-6)”.
- [66] D. R. Lide, “Handbook of chemistry and physics, Boca Raton, CRC, 89e éd.”.
- [67] C. F., “On the polymerization of p-phenylenediamine. *Eur-Polym J* 32:43–50.”.
- [68] D. N. Durgaryan AA, Arakelyan RA, “Oxidative polymerization of p-phenylenediamine. *Russ J Gen Chem* 84:1095–1100.” 2014.
- [69] W. A. Ayad, M. M., Rehab, A. F., El-Hallag, I. S., & Amer, “Preparation and characterization of polyaniline films in the presence of N-phenyl-1,4-phenylenediamine. *European Polymer Journal*, 43, 2540–2549. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.03.043.” 2007.
- [70] F. Yang, S., & Liao, “Poly(p-phenylenediamine) nanofibers having conjugated structures, a novel, simple and highly selective fluorescent probe for l-cysteine. *Synthetic Metals*, 162, 1343–1347. doi:10.1016/j.synthmet.2012.05.019,” 2012.
- [71] K. Li, Y., Li, G., Peng, H., Qin, Y., & Chen, “Facile synthesis of high-quality ultralong poly(aniline-co-pphenylenediamine) nanofibers. *Synthetic Metals*, 164,42–46. doi:10.1016/j.synthmet.2012.12.024,” 2013.
- [72] J. J. Tauc and A. Meuth, “*Non-Cryst. Solids* 8-10, 569,” 1972.
- [73] M. Rani, R. Ramachandran, and S. Kabilan, “A facile synthesis and characterization of semiconducting p-phenylenediamine-aniline copolymer,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 7–8, pp. 678–684, 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.01.001.
- [74] J. M. B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, B. Fahys, “*Struct. (Theochem.)* 638 (2003) 177.”.
- [75] F. Cataldo, “, *Eur. Polym. J.* 32 (1) (1996) 43”.
- [76] S. C. 15. Al Abdullah K., Awad S., Zaraket J., “2017. Synthesis of ZnO nanopowders by using sol-gel and studying their structural and electrical properties at different temperature. *Energy Procedia.*, 119:565-570.”.
- [77] V. A. . 16. Devi P.G., “2016. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *J. Theor. Appl. Phys.*, 10(3): 233-240”.
- [78] B. A. . 17. Bharti D.B., “2016. Synthesis of ZnO nanoparticles using a hydrothermal method and a study its optical activity. *Luminescence.*,

32(3): 317-320.”.

- [79] J. N. K. 18. Gour A., “2019. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 47(1):844-851”.
- [80] K. P. . 19. Rajan R., Chandran K., Harper S.L., Yun S.I., .; “2015. Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials. *Ind Crops Prod.*, 70: 356-373.”.
- [81] S. E. 20. Ladaniya, 00.; 2008 . Boudraa, I., & Benali, “(2017). Etude comparative entre deux méthodes d’extraction de la pectine de l’écorce de deux variétés d’orange (Thomson et Sanguine) (Doctoral dissertation, Université de Jijel).”.
- [82] B. S. 21. Grohmann, K., Cameron, R. G., & Buslig, “(1995) . Fractionation and retreatment of orange peel by dilute acid hydrolysis. *Bioresource Technology*, 54(2),129-141”.
- [83] W. 22. Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., & Shao, “(2009). Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 145-152.”.
- [84] 23. Abderrazak M. et Joël R., “La botanique de A à Z. Ed. Dunod. Paris. 2007. pp 177.”.
- [85] N. 24. Boizot, “Charpentier, J.P. Méthode rapide d’évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d’un arbre forestier. *Cahier des Techniques de l’INRA*, 79-8.”.
- [86] P. Ribéreau-Gayon, “(1968). *Les Composés phénoliques des végétaux : par Pascal Ribéreau-Gayon... Dunod*”.
- [87] Y. H. Wang, Y. C., Chuang, Y. C., & Ku, “(2007). Quantitation of bioactive compounds in citrus fruits cultivated in Taiwan. *Food chemistry*, 102(4), 1163-1171”.
- [88] E. Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M, Bouguerra S, “*Journal of Hazardous Materials*.161, 9741981, 2009.”.
- [89] V. R. Dhineshbabu NR, Rajendran V, Nithyavathy N, “(2016) Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles. *Appl Nanosci* 6:933–939”.
- [90] G. A. Yavuz AG, “(2007) Preparation of TiO₂/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties. *Synth Met* 157:235–242”.
- [91] and J. B. Meghan Davis Lord, Graham Neve, Mike Keating, “Uprety Polycarbodiimide for Textile Dye Removal from Contaminated Water *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 6192–6201.”.
- [92] M. B. & A. A. H. Chafai, M. Laabd, S. Elbariji, “Study of Congo Red Adsorption on the Polyaniline and Polypyrrole *Journal of Dispersion*

Science and Technology”.

- [93] S. A. Saravanan R, Gracia F, “(2017) Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis bt - nanocomposites for visible light-induced photocatalysis. In: Pradhan D, Sohn Y (eds) Khan MM. Springer International Publishing”.
- [94] R. ANSARI * and F. RAOFIE, “Removal of Lead Ion from Aqueous Solutions UsingSawdust Coated by Polyaniline E-Journal of Chemistry Vol. 3, No.10, pp 49-59, January 2006.”.
- [95] M. V. et Gilja V, Vrban I, “(2018) Preparation of a PANI/ZnO composite for efficient photocatalytic degradation of acid blue. Polymers (basel). [https:// doi. org/ 10. 3390/ polym 10090 940](https://doi.org/10.3390/polym10090940)”.
- [96] M. . Sivry, Y., Gelabert, A., Cordier, L., Ferrari, R., Lazar, H., Juillot, F., Menguy, N. & Benedetti, “(2014) Behavior and fate of industrial zinc oxide nanoparticles in a carbonate-rich river water. Chemosphere, 95, 519-526.”.