

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire pour obtenir le diplôme de master
Présenté par :

Melle Djerada houria.
Melle Daridi khadidja.

Master
Filière : Chimie
Spécialité : chimie des Matériaux

Sujet :

**ELILINATION DE CUIVRE II A PARTIRE DES SOLUTION
AQUEUSE EN UTILISANT LA SCUIRE ENROBEE DE
POLYANILINE**

Présenté le 11/10/2020

Devant le jury :

Mme.Drissi .M	MCA	Président
Mme.Boumethred. T	MCB	Examineur
Mr. Daho. B	MAA	Encadreur

2019/2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret. Au
Sein du Laboratoire de Chimie

Avant tout, je remercie DIEU tout puissant qui m'a donné la force et la foi et
de m'avoir permis d'arriver à ce travail

Notre gratitude à mon encadreur Mr Monsieur **B. DAHO** pour son
dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et
fructueux, qu'il n'a pas hésité à nous accorder pour la réalisation de ce
travail, qu'il reçoive l'expression de mes remerciements les plus sincères
Nous remercions sincèrement madame **M. DRISSI**, 'MCA 'à l'université de
Tiaret, qui a accepté la présidence du jury. Nous remercions également
M^{elle} **T. BOUMETHRAD** 'MCB' à l'université de Tiaret d'avoir accepté
d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de
chimie et plus notamment: **Mme FATIHA** et **Mme NADIA** et ainsi que **Mr**
A. LARBI de nous avoir aidé pendant la réalisation de ce travail.

Finalement, je ne saurais oublier de remercier très chaleureusement
toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de ces
années pour leur
présence amicale, leur soutien moral et leur disponibilité, en particulier
les
étudiantes de Master II chimie des matériaux

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents **NACER ET ELHADJA** pour leurs soutiens, patiences et sacrifices que vous avez consacré à mon éducation et mes études.*

*Ma chère tante **HOURIA**.*

*Mes chers petits **ABED ET NACER**.*

*Mes très chers frères **OUSSAMA, MOHAMED ET** ça femme **NADJAT**.*

*Mes très chères sœurs **MERIEM, NAIMA** et son mari **MILOUD**.*

*Mes très chères amis **LEILA, HADJIRA, ET KHALDIA, KHADIDJA**.*

HOURIA

Décédas

Je dédie cette travaille :

*A l'être qui m'est le plus cher au monde ma mère,
Mama Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard
de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes
objectifs.*

A mon cher père

*A mon frère, FAROUK à ma chère sœur et son mari et leur petite ange
ASMA, Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de
mes études.*

A ma chère grand-mère, Qui je souhaite une bonne santé

A mes petite sœurs SOUAD, FATIMA

*A mes chère collègues HOURIA, LEIIA et HADJIRA Pour leurs
ententes et sa sympathie. Pour leurs indéfectibles soutiens et leurs patiences
infinies.*

*A mes chères AMINA, CHIFAA et KHALDIA Pour leurs aides et supports
dans les moments difficiles. A toute ma famille, A tous mes autres amis, A tous
ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

KHADIDJA

Liste des figures

Figure I.1 : Cellules photovoltaïques souples polymère à base réalisées par Sariciftci *et al*

Figure I.2 : Les différentes formes de la polyaniline à l'état neutre : leucoéméraldine, (b) éméraldine base et (c) pernigraniline

Figure I.3 : Synthèse de leucoméraldine par polycondensation en utilisant le 1,4-phenylènediamine et le 1,4- dibromobenzène.

Figure I.4 : Technique d'élimination et récupération des métaux lourds

Figure II.1 : Structure de l'aniline

Figure II.2 : Montage de synthèse de la polyaniline

Figure II.3 : Polyaniline éméraldine sel de couleur verte

Figure II.4 : Réaction de la polymérisation de l'aniline

Figure II.5 : Mécanisme de polymérisation de l'aniline.

Figure II.6: Diffractogramme RX de la PANI-ES.

Figure II.7: Spectre UV de l'aniline

Figure II.8 : Spectre UV-visible de la polyaniline éméraldine sel

Figure II.9 : Spectre IR de l'aniline

Figure II.10: Spectre IR de la PANI-ES

Figure II.11. Poudre bleue de l'éméraldine base

Figure II.12 : Mécanisme de préparation de la PANI-EB

Figure II.13: Diffractogramme RX de la PANI- EB

Figure II.14 : Spectre UV-visible de la polyaniline éméraldine base

Figure II.15 : spectre IR de polyaniline éméraldine base

Figure III.1: Spectrophotomètre UV/Vis

Figure III.2: Spectre UV-Visible de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Figure III.3: Courbe d'étalonnage de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Figure III.4. cinétique de fixation de cuivre par le PANI-ES

Figure III.5. cinétique de fixation de cuivre par le PANI-EB

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Familles de polymères conducteurs

Tableau I.2: Principales applications des polymères conducteurs.

Tableau I.3 : Influence de la température sur la masse moléculaire de la PANI

Tableau I.4 : Principales propriétés de cuivre.

Tableau II.1: Les propriétés physicochimiques de l'aniline

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

Tableau II.3: Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PANI-EB.

Tableau III.1: Valeur des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de Cu^{2+} par PANI-ES.

Tableau III.2: Valeur des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de Cu^{2+} par PANI-EB.

Liste des abréviations

APS : Persulfate d'ammonium

DMSO :Diméthylesulfoxyde

DRX : Diffraction des rayon x

IR : infra rouge

NMP : N-méthylpyrrolidone

PANI : Polyaniline

PANI-ES : polyaniline émeraldine sel

PANI-EB : polyaniline émeraldine base

PCI : Polymère conducteur intrinsèque

PCE : Polymères conducteurs extrinsèques

PCEs : Polymere conducteurs électronique

UV : ultra violet

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Introduction générale	1
<i>Références bibliographiques</i>	3
Chapitre I Etude bibliographique	
I.Introduction	4
I.1.Les Polymères	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2.Synthèse de polymères	4
I.2.Les polymères conducteurs	5
I.2.1.Types de polymères conducteurs	6
I.2.2.Application des polymères conducteurs	6
I.3.La polyaniline	8
I.3.1. Polymérisation oxydative chimique de l'aniline	9
I.3.2. Polymérisation de l'aniline par polycondensation	10
I.3.3. Solubilité de la polyaniline	11
I.3.4. Applications de la polyaniline	12
I.4. Métaux lourds	13
I.4.1. Généralité sur les métaux lourds	13
I.4.2. Les effets sur l'environnement	14
I.4.3. Les effets sur la santé	14
I.4.4. Techniques d'élimination et récupérations des métaux lourds	15
I.5. Le Cuivre	16
I.5.1. Généralité sur le cuivre	16
I.5.2. Propriétés physicochimique du cuivre	16
I.5.3. La toxicité du cuivre	17
<i>Références bibliographiques</i>	18
Chapitre II Synthèse et caractérisation de la polyaniline	
II.1. Synthèse La polyaniline	21

II.1.1. Produits et matériels.....	21
II.2. Synthèse de la polyaniline émeraldine sel (PANI-ES)	23
II.3. Méthode de caractérisation.....	27
II.3.1. Caractérisation de la PANI-ES Par DRX	27
II.3.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	28
II.3.3. Par spectroscopie IR	30
II.4.1. Par DRX	32
II.4.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	33
II.4.3. Par spectroscopie IR	34
II.5. Conclusion	35
Références bibliographiques.....	36
Chapitre III Etude de fixation de cuivre II par la polyaniline	
III.1. Introduction	37
III.2. Etude de fixation de Cu²⁺ par la polyaniline synthétisée	37
III.2.1 Préparation de la sciure enrobée	37
III.2.2. Produits et matériels.....	38
III.2.3. Produits chimiques utilisés.....	38
III.2.4. Appareils et verreries utilisés	38
III.2.5. Etalonnage des solutions	38
III.2.6. Cinétique de fixation du cuivre II.....	40
III.2.6.1. Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère PANI-ES	40
III.2.6.1. Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère PANI-EB.....	42
III.3. Conclusion	43
Références bibliographiques.....	44
Conclusion générale	
Conclusion générale	46
Résumé	
Abstract	
ملخص	

Introduction générale

Introduction générale

La présence des métaux lourds tels que plomb, cadmium, cuivre, Le cobalt, le cuivre, le nickel et le zinc dans les déchets déversés dans la nature notamment dans les rivières menace les espèces aquatiques et végétales, ils sont en effet, des espèces non biodégradables [1], et hautement toxiques au delà d'une certaine concentration [2]. Ils présentent une grave menace sur la santé humaine et l'environnement à cause de leur capacité de s'accumuler dans certains organes des êtres vivants [3]. Face à la multiplication des pollutions qui dégradent leur qualité, les eaux potables et résiduaires sont traitées chimiquement, afin de les débarrasser des micro-organismes pathogènes et de leur donner une qualité physico-chimique acceptable. Aujourd'hui, la protection de l'environnement et les problèmes de la pollution sont devenus une préoccupation majeure dans les programmes de recherche ainsi que les décisions économiques et politiques. Bon nombre de recherches concernant le traitement des effluents industriels en général et la rétention des métaux lourds en particulier sont orientés vers l'utilisation des polymères adsorbants.

Les polymères adsorbants sont connus depuis longtemps. De nouvelles voies de modifications permettent d'envisager l'obtention de polymères fonctionnels à hautes performances ce qui ouvre de nombreuses perspectives d'application nouvelles..

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés nous pouvons citer, la polyaniline, qui est sans contredit un des plus étudiés et utilisés en raison de son faible coût de synthèse, de sa bonne stabilité à l'air [4]. La polyaniline qui est caractérisé par des groupements fonctionnels contenant des atomes d'azote qui ont la possibilité de former des liaisons datives avec les différents ions métalliques.

L'objectif de ce travail est de valoriser un polymère conducteur pour des fins environnementales, et de tester ses propriétés adsorbantes sur des métaux lourds en particulier le cuivre II. Le présent mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de la polyaniline et l'utiliser comme adsorbant du cuivre(II). Pour augmenter la surface de contact entre l'adsorbant et le cation métallique, on va utiliser la sciure de bois enrober par ce polymère synthétisé.

Ce mémoire se compose de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous aborderons des rappelles de connaissances de base sur les polymères en citant les polymères conducteurs, leurs domaine d'application ; et en s'attachant plus particulièrement au cas de la polyaniline. Un accent est ensuite mis, concernant les différentes formes de la polyaniline, ces méthodes de synthèse et les applications potentielles de ce polymère. Le second point renferme un aperçu

sur les métaux lourds en particulier le cuivre, leurs toxicité, et les méthodes de dépollution. Le dernier point traite le phénomène de l'adsorption.

La synthèse de la polyaniline sous ces deux formes émeraldine sel, émeraldine base et leurs caractérisation seront décrits dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré a l'étude de la fixation du cation Cu^{++} par le polymère synthétisé. Enfin, dans la conclusion générale, nous faisons le bilan des résultats de ce travail

Références bibliographiques

- [1] J. Tramontina, G. Machado, DS. Azambuja, CMS. Piatnicki, D. Samios. *Mater Res*; 4:195–200. (2001)
- [2] SM. Musyoka, JC. Ngila, B. Moodley, L. Petrik, A. Kindness.. *Anal Lett*; 44: 1925–1936. (2011)
- [3] PV. Dadhaniya, AM. Patel, MP. Patel, RG. Patel, .J. *Macromol Sci A: Pure Appl PolyChem*; 46: 447–454.(2009)
- [4] T. J. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers* 2, Ed Marcel Dekker, New York, p.1097 (**1998**).

Chapitre I

Etude bibliographique

Dans ce chapitre on va présenter les matériaux polymères conducteurs on se focalisant plus particulièrement sur la polyaniline, leur méthodes de synthèse, leurs propriétés électriques et leur applications. Un accent est ensuite mis, concernant les métaux lourds, leurs toxicités, et leurs méthodes de dépollution, on s'attachant plus particulièrement au cas de cuivre (II)

I.Introduction

Les matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues. La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés à l'échelle moléculaire qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc. Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques

I.1.Les Polymères

I.1.1. Définition

Les polymères sont des éléments constitués 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. [1] Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

I.1.2.Synthèse de polymères

La synthèse des macromolécules ou polymérisation fait appel aux réactions classiques de la chimie organique. On peut diviser les réactions de synthèse en deux grands types

- Les réactions de polymérisation en chaîne ;
- Les réactions de polyaddition et de polycondensation.

Dans les deux cas, la même réaction chimique se produira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules à partir de petites molécules appelées « monomères » [2].

I.2. Les polymères conducteurs

Les premiers travaux publiés relatifs à la synthèse des polymères conducteurs remontent au milieu du 19^{ème} siècle [3]. Ils concernaient la synthèse de l'aniline et la formation du polymère correspondant, bien que la notion de polymères ne fût pas encore totalement admise avant le début du 20^e siècle. Un nombre important d'études a été consacré à l'oxydation électrochimique de monomères aromatiques [4] et à la caractérisation des polymères correspondants [5].

C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de la Tokyo Metropolitan University au Japon, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). [6]. Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} . Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs électroniques (PCEs). Cette découverte importante a d'une part initié une recherche intense sur les polymères conducteurs, et a conduit d'autre part à l'attribution du Prix NOBEL de Chimie (2000) pour ces trois chercheurs [7].

La plupart des recherches se sont orientées vers des PCEs plus stables, tels que le Polypyrrole (PPy), la Polyaniline (PANI) ou encore les Polythiophènes (PTh).

Le **Tableau 1** présente, les différents polymères conducteurs par familles et de structures chimiques.

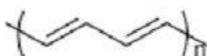
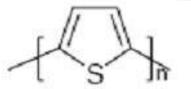
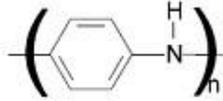
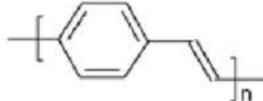
Famille de polymère	Exemple	Formule topologique
Polyénique	polyacétylène (PAC)	
Aromatique	Poly(para-phénylène) PPP	
Aromatique hétérocyclique	Polythiophène PTh	
Aromatique hétéroatome	Polyaniline PANI	
Mixtes	Poly(para-phénylènevinylène) PPV	

Tableau I.1. Familles de polymères conducteurs .

I.2.1.Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués[8].

- **Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)**

Appelés également composites conducteurs, ils sont caractérisé par une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion[9].

- **Polymères conducteurs ioniques**

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80[10].Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible[11].

- **Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique[12].

Pour allier les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés conductrices des métaux, on peut introduire une charge dans la structure du polymère semi-conducteur par un processus dit : le dopage.

I.2.2.Application des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs permettent d'accéder à toute une gamme de propriétés électroniques, de l'isolant au conducteur. De plus, ils offrent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et de faible coût, combinée à une grande flexibilité. En particulier la mise en œuvre à partir de solutions permet d'utiliser des procédés tels que l'évaporation de solvant relativement peu coûteux [13].En plus des méthodes classiques utilisées en microélectronique comme la photolithographie [14], des motifs précis peuvent également être obtenus par des méthodes classiques d'imprimerie (lithographie, flexographie, gravure) [15].et surtout l'impression jet d'encre qui permet de recouvrir rapidement et précisément une grande surface à moindre coût. Ces procédés offrent également l'avantage de se faire à pression et température ambiante,

comparé aux techniques actuelles de microélectronique. D'autres procédés comme l'impression thermique à sec ou la polymérisation électrochimique [16]. permettent également de réaliser des dispositifs. Aussi les applications en électronique plastique sont nombreuses, que ce soit en tant que semi-conducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation. A l'état non dopé, ils constituent les analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent donc à ce titre les remplacer dans les dispositifs électroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques (Fig I.9) [17]., les transistors à effet de champ (FET) [18]., les diodes électroluminescentes organiques (OLED, cf. Figure 09) [19]. notamment pour réaliser des écrans souples .ou comme matrice active pour le pompage optique dans les lasers polymères [20].

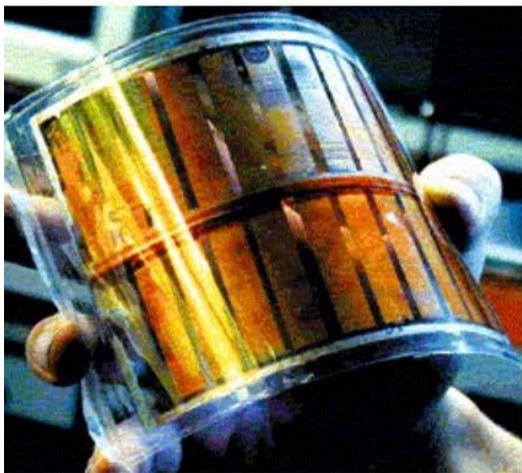


Figure. I.1: Cellules photovoltaïques souples polymère à base réalisées par Sariciftci *et al* [21].

A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction électronique : En électronique plastique, ils constituent des circuits. et électrodes diverses (anode transparente dans les OLED. cathode dans les condensateurs électrolytiques) [22].

-Ils entrent également dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique [23]. Ils peuvent également être utilisés précisément pour l'influence des processus de dopage/dédopage sur leurs propriétés. En effet la différence de potentiel, la température, le pH, où l'adsorption de molécules peut se traduire par une différence de conductivité électronique ou de couleur qui peut être mis à profit dans les détecteurs biologiques [24]. chimiques ou thermiques, les dispositifs électrochromes [25]. ou en tant qu'électrodes dans les batteries [26]. Toutes ces applications se basent sur leur capacité à changer de degré d'oxydation de façon réversible. Enfin, les matériaux π -conjugués sont non seulement utilisés pour leurs propriétés à l'échelle macroscopique (dans les revêtements) ou microscopique (en micro-électronique) mais également pour leur application

en électronique moléculaire, où les fonctions de contacts, interrupteurs, détecteurs ne sont plus assurées par un dispositif mais par des molécules uniques [27].

Applications à l'état conducteurs (dopé)	Applications utilisant le dopage/dédopage	Applications à l'état semiconducteurs (non dopé)
- Electronique plastique (Electrodes et circuits) - Adhésifs conducteurs - Blindage électromagnétique - Revêtement antistatique - Peinture conductrice - Revêtement anticorrosion	-Dispositifs électrochromes - Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques - Batteries rechargeables	- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) - Dispositifs d'affichage (OLED) - Laser polymère - Isolation de câbles à haute tension

Tableau I.2: Principales applications des polymères conducteurs. [60]

I.3.La polyaniline

La polyaniline (PANI) est le plus ancien polymère conjugué, préparé pour la première fois en 1834 [28]. Les « noirs d'aniline » servaient de colorants synthétiques en industrie textile. Néanmoins, la structure de ces produits demeurait mal connue. Il fallait attendre l'arrivée des premières tentatives de Green et Woodhead (1910) qui proposaient une description basée sur les réactions d'oxydoréduction réversibles entre le benzène diamine et le quinone diimine [29].

Son renouveau depuis les années 80 repose sur quelques atouts : le bas prix des constituants et de la synthèse, la stabilité thermique et environnementale, ainsi que le processus de dopage par protonation. Ce matériau peut en effet être synthétisé à divers états d'oxydation. La possibilité d'un tel contrôle de manière réversible fait de ce polymère un composé à part entière dans cette famille des polymères.

A l'état neutre, la polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'elle peut exister sous trois formes distinctes dépendamment de son degré d'oxydation (figure I.2). Les différents états d'oxydation de la polyaniline sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physicochimiques associées à la polyaniline.

La polyaniline leucoéméraldine est la forme complètement réduite de la polyaniline et cette dernière est alors uniquement constituée d'unités benzénoïde. Lorsque la polyaniline est partiellement oxydée (50% oxydé, 50% réduit), nous sommes en présence d'un polymère possédant autant d'unités benzénoïde que d'unités quinoïde. Dans ce cas, on nomme la polyaniline éméraldine base. Enfin, la polyaniline pernigraniline est le polymère complètement oxydé, possédant uniquement des unités quinoïde sur toute la chaîne polymère.

La forme qui a suscité le plus d'intérêt d'étude est la forme d'éméraldine base (PANIEB) possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine", (état d'oxydation de 50 %). La PANI-EB est très stable sous conditions ambiantes, elle est semi-conductrice [30].

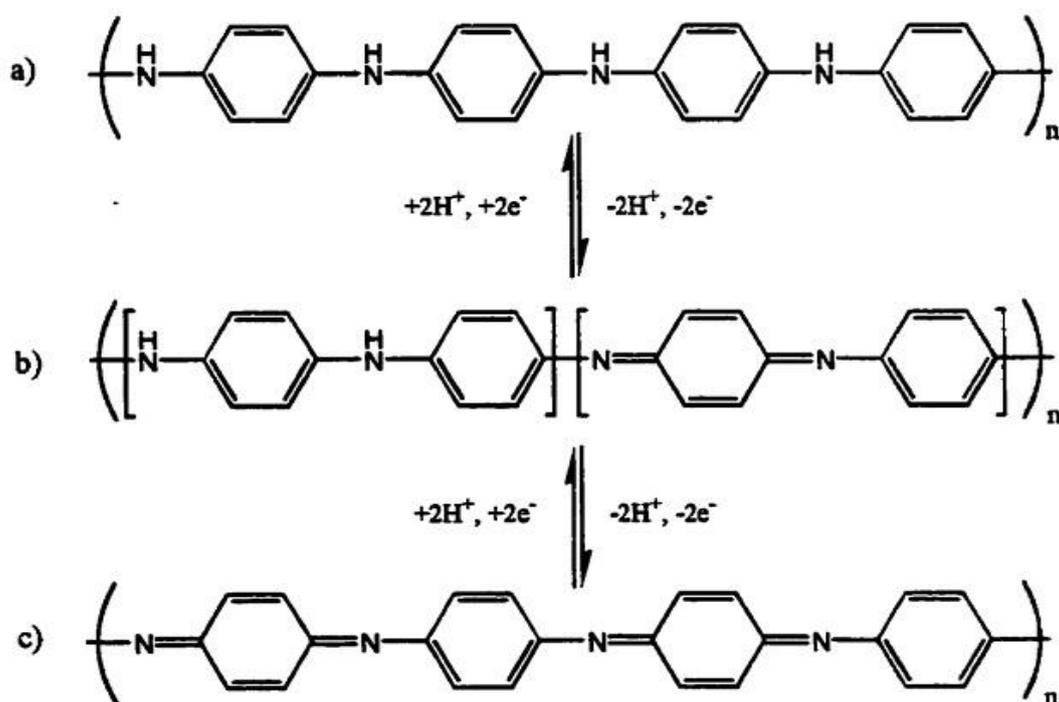


Figure I.2. Les différentes formes de la polyaniline à l'état neutre :

(a) leucoéméraldine, (b) éméraldine base et (c) pernigraniline

I.3.1. Polymérisation oxydative chimique de l'aniline

La méthode la plus connue pour la préparation de la polyaniline est la polymérisation chimique oxydative. L'optimisation du processus a été largement étudiée, plusieurs articles consacrés à la polymérisation d'aniline dans différents organiques ont été édités [31], mais la réaction dans un milieu aqueux à faible pH est la plus intensivement étudiée. Différents oxydants inorganiques comme: KIO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 , K_2CrO_4 , KBrO_3 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ont été testés. Des réactions ont été réalisées en présence de différents

acides (HCl, H₂SO₄, HClO₄). L'effet de la température, du milieu de réaction et la concentration en acide ont été également étudiés comme variables du processus.

Il s'est avéré que la température a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur son poids moléculaire. Le tableau I3 reporte les résultats trouvés par Adams et coll. [32] la masse moléculaire de la PANI synthétisée augmente en diminuant la température jusqu'à -25°C. Au delà de cette valeur les propriétés moléculaires commencent à diminuer.

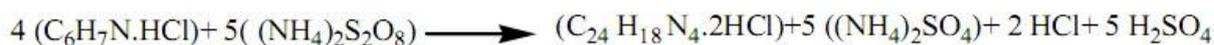
Tableau I.3. Influence de la température sur la masse moléculaire de la PANI [33]

Températures (°C)	\overline{Mn}	\overline{Mw}
18	3000	4200
0	20400	122000
-25	43500	209000
-35	19100	166000

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire du monomère /oxydant (n aniline /n oxydant). Ce problème a été étudié par Pron et al. [34]. Étant donné, que différents oxydants sont capables d'accepter un nombre différent d'électrons, ces auteurs ont proposé un coefficient k. Ce coefficient k doit être $\gg 1$ (grand excès d'aniline), quand un polymère de bonne qualité est exigé.

$$k = \frac{2,5 \cdot n \text{ aniline}}{el. n \text{ oxydant}}$$

Où 2,5 est le nombre d'électrons échangés lors du passage de l'aniline à l'éméraldine et el est le nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant. La polymérisation de l'aniline en présence de HCl et de (NH₄)₂S₂O₈ est schématisée par la réaction suivante:



La polymérisation oxydative de l'aniline peut aussi être effectuées par voie électrochimique [35].

I.3.2. Polymérisation de l'aniline par polycondensation

Le couplage des réactions entre les p-bromo-aniline substitué en présence d'un catalyseur donnera la polyaniline (figure I.3).

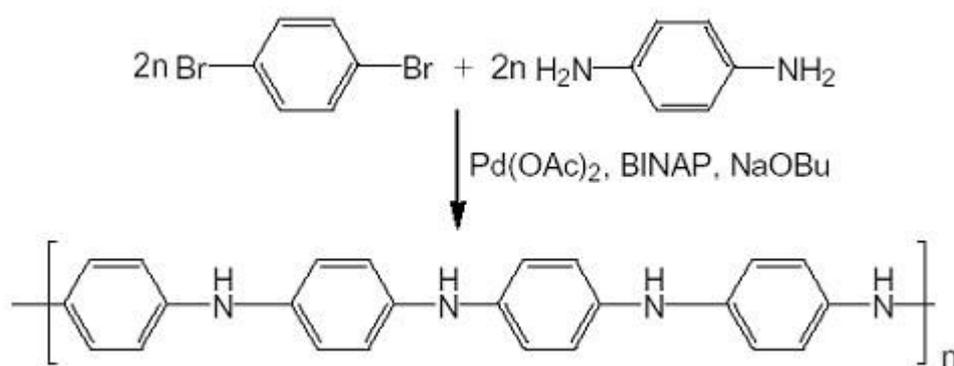


Figure I.3. Synthèse de leucoméraldine par polycondensation en utilisant le 1,4-phenylènediamine et le 1,4- dibromobenzène

La polyaniline synthétisée par polycondensation conduit à la forme réduite « leucoéméraldine » forme non stable et non conductrice.

I.3.3. Solubilité de la polyaniline

Les stabilités chimique et thermique des PANI-EB et PANI-ES furent démontrées dans la littérature [36], mais la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'infusibilité et d'insolubilité. Comme la plupart des autres polymères conducteurs, la polyaniline possède un système π -conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide. De plus, la présence de fortes interactions inter-chaînes accentue la rigidité du système, de sorte que la polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Il existe seulement quelques solvants capables de solubiliser ce polymère, et ce dans de faibles proportions. Parmi ceux-ci, on note le N-méthylpyrrolidone NMP [37], certains solvants aminés, ainsi que l'acide sulfurique concentré [38]. Dans les deux premiers cas, le polymère ne peut être dissout que sous la forme éméraldine base puisqu'il y a déprotonation de la polyaniline éméraldine sel dans ces solvants plutôt basiques. La solubilité de la PANI-EB dans le NMP permet de produire le polymère sous forme de films et de fibres [39]. Il n'y a que dans l'acide sulfurique concentré qu'il est possible d'obtenir la polyaniline dissoute sous la forme éméraldine sel. Une des raisons associées à ce phénomène est le taux de cristallinité très élevé du polymère lorsqu'il est dopé. Des études en diffraction des rayons X confirment un pourcentage de cristallinité très élevé de 50% pour la PANI-ES, comparativement à un taux quasiment nul pour la PANI-EB [40].

I.3.4. Applications de la polyaniline

Aussi l'existence de 3 degrés d'oxydation et d'un dopage adaptable permet d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications dont nous allons décrire les principales.

a. Les batteries

Bridgestone et Seiko ont utilisé, pour une des premières applications industrielles des polymères conducteurs, la polyaniline dopée comme constituant de batteries [41]. La polyaniline partiellement dopée était utilisée pour la réalisation de l'anode, la cathode est généralement réalisée en lithium ou un alliage lithium/aluminium. Au cours de l'utilisation (décharge), l'anode en polymère se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte. A l'inverse des atomes de lithium sont oxydés sous forme de cations à la cathode, libérés dans l'électrolyte. Dans le même temps, ces processus entraînent le passage dans la charge (circuit externe) d'électrons de la cathode vers l'anode, créant ainsi un courant électrique. Cette commercialisation fut stoppée en raison de la capacité de stockage trop faible par rapport aux systèmes inorganiques.

b. Le blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, alliant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et une constante diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques [42]. Une étude de Joo et al., a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme le blindage électromagnétique.

c. Les condensateurs

Une autre application où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde [43] (Tantale, aluminium).

L'oxyde métallique constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse (MnO₂). Le polymère conducteur peut remplacer le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées.

d-En électronique

Les polymères conjugués peuvent remplacer les semi-conducteurs inorganiques habituels dans les systèmes électroniques ou optiques flexibles. Offrant ainsi l'avantage d'une mise en œuvre facile. On enregistre leur utilisation comme diodes électroluminescentes plastiques depuis la découverte du Poly p-phénylène-vinylène avec des propriétés d'électroluminescence (capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique) [44].

En principe, ces mêmes polymères conjugués peuvent également être utilisés comme constituants de laser polymères optiquement pompés [45].

Egalement utilisés comme constituants de cellules photovoltaïques plastiques [46]. Ces cellules fonctionnent sur un principe inverse à celui des diodes électroluminescentes, c'est à dire qu'elles transforment les radiations lumineuses en courant électrique.

Une autre application concerne les composants électroniques, spécialement les transistors à effet de champs, très utilisés dans les puces électroniques [47].

En dehors de l'opto-électronique et de l'électronique, d'autres applications plus ciblées existent. A titre d'exemple, la polyaniline est employée comme dissipateur de charge dans les câbles haute tension.

e.En chimie et électrochimie

Un autre type d'application se base sur la modification des propriétés physico-chimiques lors du processus de dopage. En variant le taux de ce dernier, les propriétés de la PANI sont modulées. Ce qui a permis d'obtenir des capteur optiques pour la mesure du pH [48], de senseur chimique ou électrochimique (détecteur placé à la source même du phénomène à étudier). Autre domaine d'application où ces polymères conducteurs se trouvent impliqués en tant que séparateurs de gaz à base de membranes polymères [49], et plus efficacement dans la protection contre la corrosion.

I.4. Métaux lourds

I.4.1. Généralité sur les métaux lourds

L'appellation métaux lourds est entrée dans les usages et dans de nombreuses législations. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité.

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ◆ Ils sont non dégradables au cours du temps.
- ◆ Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- ◆ Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

Parmi lesquels on peut citer le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), et le platine (Pt). [50]

Le terme "métaux lourds" désigne tout élément métallique qui a une densité relativement élevée et qui est toxique ou vénéneux même à faible concentration. Le terme "métaux lourds" est un terme collectif général qui s'applique au groupe des métaux et métalloïdes dont la densité atomique est supérieure à 4 g/cm³, soit 5 fois ou plus,[51] Les métaux lourds ont des définitions différentes selon le domaine d'études.

En chimie, les métaux lourds sont les éléments de la classification périodique formant des cations en solution.[52] . En physique, les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm³. [53]. En biologie, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.[54]

i. Les métaux essentiels : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les Tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la Concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), Du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides.[55]

ii. Les métaux toxiques : ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd). [55]

I.4.2. Les effets sur l'environnement [56]

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests écotoxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophique différents. Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*coturnix japonica*, *colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire.

I.4.3. Les effets sur la santé [56]

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction

fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement.

I.4.4. Techniques d'élimination et récupérations des métaux lourds[57]

Les exigences actuelles de l'environnement obligent les industries génératrices de la pollution métallifère à prendre des mesures et effectuer des investissements en vue d'éliminer ou d'atténuer les risques dues à cette pollution. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants. Les différentes techniques d'élimination et récupérations des métaux lourds sont regroupées en quatre grands domaines présentés dans la figure .1.4.

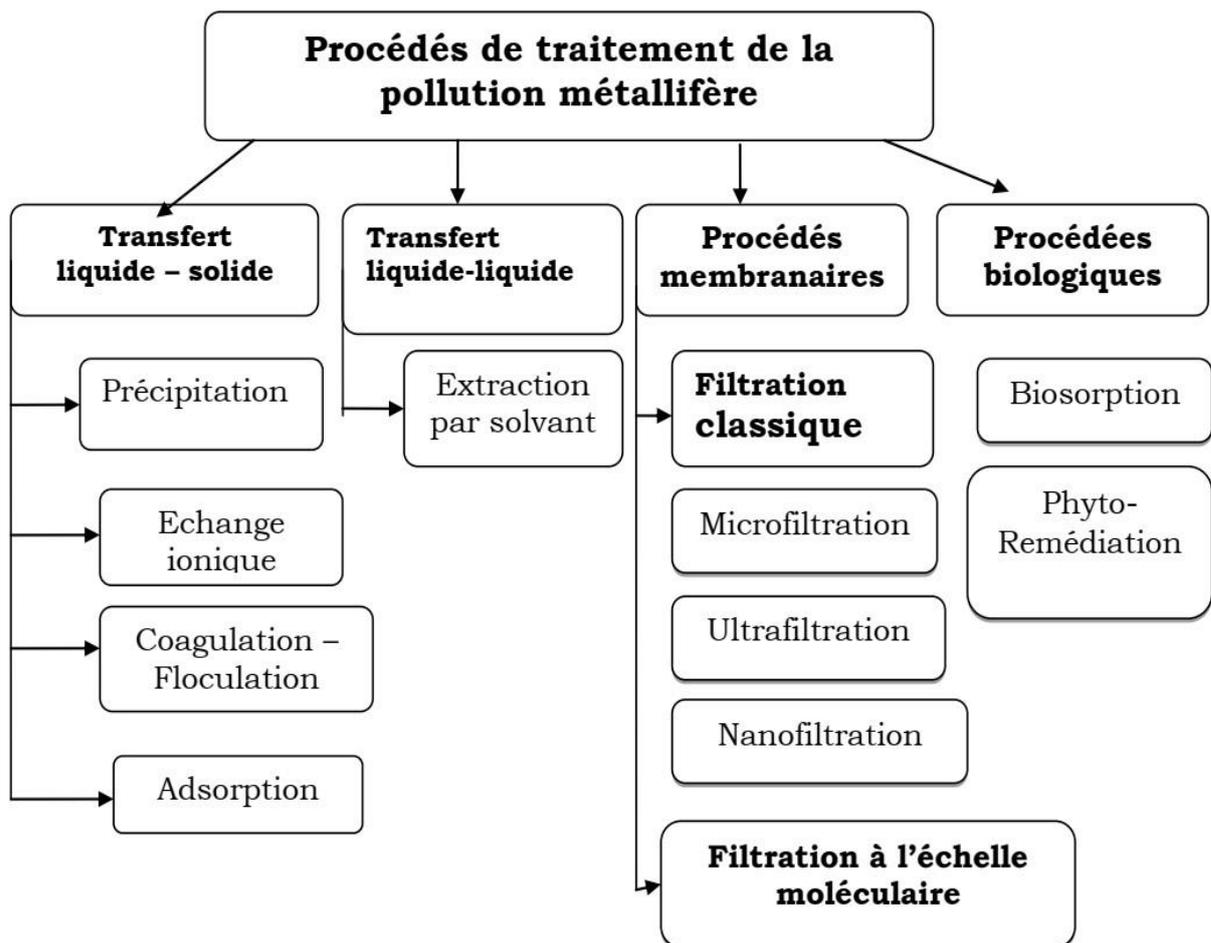


Figure .14. Techniques d'élimination et récupérations des métaux lourds.

I.5. Le Cuivre

I.5.1. Généralité sur le cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif, la croûte terrestre contient 68 ppm, ce qui explique probablement pourquoi il a été le premier métal utilisé par l'homme dès la préhistoire. Il fut extrait dès 3500 av. J. C., au Moyen-Orient, par réduction du minerai avec du charbon de bois. 500 ans plus tard, l'âge de Bronze débuta avec l'ajout d'étain au cuivre afin d'obtenir un métal plus dur. C'est l'un des métaux les plus utilisés par l'homme du fait de ses propriétés physiques. Dans les eaux, le cuivre provient majoritairement de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) et des rejets d'eaux usées.[58].

Le cuivre entre dans la fabrication des tissus, des peintures marines, des conducteurs, fils, autres composants électroniques des appareils et tuyaux de plomberie, des pièces de monnaie et des ustensiles de cuisine.

Le cuivre est introduit dans l'environnement à partir des :

- Les sources naturelles : érosion, volcanisme, végétation
- Les sources anthropiques peuvent être :
les rejets des industries de la métallurgie et du bois.
Incinération des ordures ménagères.
Combustion de charbon et fabrication de fertilisants.

I.5.2. Propriétés physicochimique du cuivre

Le cuivre est un métal de transition,. Il possède des conductivités thermique (401 W/(m.K) et électrique ($59,6 \times 10^6$ S/m) très élevées, juste après celles de l'argent. C'est un métal malléable et ductile.

Le cuivre métallique est assez résistant à la corrosion et n'est pas attaqué l'eau, ou les acides non-oxydants. A l'air humide, le cuivre se couvre d'une couche de carbonate basique de cuivre, couche de passivation vert pâle appelée vert de gris, ou d'une couche d'oxyde noir. Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupés dans le tableau I.4.

Nom anglais	Copper
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Numéro atomique	29
Masse molaire	63,546 (g/mol)
Masse volumique	8,92 (g/cm³)
Point de fusion	1084,62 °C
Point d'ébullition	2562,0 °C
Densité	8,93
états d'oxydation	(Cu(I), Cu(II), Cu(III))

Tableau I.4 : Principales propriétés de cuivre.

I.5.3. La toxicité du cuivre

Malgré la grande réactivité des ions cupriques, la toxicité du cuivre est relativement faible. A forte dose le cuivre devient toxique, d'où son usage en viticulture (comme fongicide), du fait qu'il a une affinité particulière pour l'azote des peptides (liaison de coordination), ce qui entraîne l'inactivation des enzymes contaminées. Les effets de toxicité chronique (cardio-vasculaires et hématologiques) ont été observés au cours des expérimentations sur les animaux et par un apport excessif dans l'alimentation du bétail. Chez l'Homme (accumulation de cuivre dans le foie et les noyaux gris centraux) soit hypocuprémie comme dans le cas des maladies de Menkes (ca%HIJKIrence de cuivre).[59]

Références bibliographiques

- [1] A. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [2] R. Deterre, G. Froyer ; « Introduction aux matériaux polymères », isbn, (Zacharias, P. S. et Ramachandraiah, A.)). (1985)
- [3] H. Letheby, J. chem. Soc., 15, p.161, (1862). H%
- [4] L.T. Yu, M.S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, R. Buvet, Journal of Polymer Science (PART C),16, p.2931,(1967).
- [5] M.F. Combarel, M. Jozefowicz, G. Belorgey, L.T. Yu, R. Buvet, Compte rendu de l'Académie des Science, Paris, 262, p.459,(1966).
- [6] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 16, 578-580.(1977)
- [7] A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa. For the discovery and development of conductive polymers. The Nobel Prize in Chemistry, 2000. H. Shirakawa The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2574-2580. A.G. Macdiarmid "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2581-2590. A.J. Heeger Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2591-2611.
- [8] A.François,Mesurede en 1/f sur des composites: Polyaniline/Polyméthacrylate de methyl, Université de Joseph Fourier (Doctoral dissertation) (2003).
- [9] Hush, N. S. An overview of the first half-century of molecular electronics. Molecular Electronics Iii , 1006, 1-20 (2003)
- [10] Walatka, V. V.; Labes, M. M.; Perlstei.Jh. Polysulfur nitride - One dimensional chain with a metallic ground-state. Physical Review Letters, 31, 1139-1142. (1973)
- [11] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers - Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)X. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 578-580.(1977)
- [12] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. Physical Review Letters 39, 1098-1101. (1977)
- [13] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, Plastic electronics devices: From materials design to device applications, Bell Labs Tech. J., 10, 87, (2005).
- [14] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. Pron, Plastic Solar Cells Based on Fluorenone-Containing Oligomers and Regioregular Alternate Copolymers, Adv. Funct.Mat., 15, 1547, (2005).
- [15] H. Siringhaus, Device Physics of Solution Processed Organic Field-Effect Transistors, Adv. Mater., 17, 2411, (2005).
- [16] M. D. McGehee, A. J. Heeger, Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers, Adv. Mater., 12, 1655, (2000).
- [17] L. Akcelrud, Electroluminescent polymers, Prog. Polym. Sci., 28, 875, (2003).
- [18] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode, Synth. Met., 102, 973, (1999).
- [19] D. Beljonne, J. Cornil, Senseurs chimiques et biologiques basés sur des polymères conjugués, Techniques de l'ingénieur, RE69, 9, (2006).
- [20] C.M. Lampert, Chromogenic smart materials, Materials Today, 7(3), 28, (2004).

- [21] E.M. Genies, P. Hany, C. Santier, A rechargeable battery of the type polyaniline/propylene carbonate-LiClO₄/Li-Al, *J. Appl. Electrochem.*, 18, 751, (1988).
- [22] S. Kirchmeyer, K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.*, 15, 2077, (2005).
- [23] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synth. Met.*, 93, 143, (1998).
- [24] M.S. Cho, S.Y. Park and J.Y. Hwang, Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. C*, 24, 15, (2004).
- [25] T. Taka, EMI shielding measurements on poly(3-octyl thiophene) blends, *Synth. Met.*, 41-43, 1177, (1991).
- [26] J. Joo, A.J. Epstein, Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2278, (1994).
- [27] D.W. DeBerry, Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1022, (1985). [28] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, et al., In *Conducting Polymers : Special Applications*, edited by L. Alcacer, Portugal, 105 (1984).
- [29] D. Marsitzky, K. Mullen, *Advances in Synthetic Metals. Twenty Years of Progress in Science and Technology*, P. Bernier, S. Lefrant, and G. Bidan eds., Elsevier, Lausanne, 52 (1999).
- [30] J. L. Brédas, *Conjugated polymers and Related Materials: The Interconnection of chemical and electronic structure*, Eds. W. R. Salaneck, I. Lindstrom, B. Ranby, Oxford, Part.3, 187 (1993).
- [31] A. Boyle, J.-P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics*, 265, 30 (1992).
- [32] P.N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, A. M. Kenwright, *Polymer*, 37, 15 3411 (1996).
- [33] X. H. Wang, Y. H. Geng, X. L. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, *Synth. Met.*, 69, 265 (1995).
- [34] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 25, 193 (1988).
- [35] D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3618 (1962).
- [36] X. H. Wang, Y. H. Geng, X. L. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, *Synth. Met.*, 69, 265 (1995).
- [37] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synth. Met.*, 26, 383 (1988).
- [38] Y. H. Liao, T. K. Kwei, K. Levon, *Macromol. Chem. Phys.*, 3, 107 (1995).
- [39] K. Tzou, R. V. Grgory, *Synth. Met.*, 983, 5957 (1993).
- [40] S. A. Chen, H. T. Lee, *Macromolecules*, 26, 3254 (1993).
- [41] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals*, 28, 629-638 (1989).
- [42] T. Taka, *Synthetic Metals*, 43, 41 (1991). [48] F. Larmat, J. R. Reynolds, Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals*, 79, 229 (1996).
- [43] F. Larmat, J. R. Reynolds, Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals*, 79, 229 (1996).
- [44] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synthetic Metals*, 102, 973 (1999).
- [45] J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 539, 347 (1990).
- [46] (a) F. Hide, M. A. Diaz-garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, 430, 30 (1997); (b) D. Moses, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3215 (1992).
- [47] F. Hide, M. A. Diaz-garcia, B. J. Schwartz, M. Anderson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Science*, 273, 1833 (1996).
- [48] D. Moses, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3215 (1992).
- [49] F. Garnier, *Electronic Materials, The Oligomer Approach*, édité par K. Müllen, G. Wegner, Wiley, Weinheim, 559 (1998).

- [50] FARHAT, M,2012. Mémoire de magister. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. P3
- [51] DURUIBE, J. OGWUEGBU, M. and EGWURUGWU, J, article. Heavy métal pollution and humant biotoxic effets. Journal of physical sciences vol .2(5), pp .112-118, May ,(2007)
- [52] DELLACHE, K. BOUDJEDJOU, M,. Mémoire de fin d'études . Utilisation des argiles dans la l'élimination des métaux lourds(Plomb). Université Mohamed Seddik Benyahia.Jijel (2019)
- [53] HUYNH . Thèse de Doctorat. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante /ver de terre/science la vie et de la sante (2009)
- [54] Adriano, D.C., Trace élémentsin terrestrialenvironnements: Biochemistry,bioavailabilité and risks of metals. Springer-Verlag, New York. (2001).
- [55] HAMMADACHE, Z. GUERRACHE, S. SAIB, S,. Evaluation du transfert des métaux lourds dans le système sol-plante (Phragmites australis) dans le bassin versant d'oued NIL la région de Jijel. Université M'Hamed Bougara Boumerdes (2016)
- [56] GUERMAZI, W,.Mémoire Coures de pollution et nuisances. Université de Gabes (2017)
- [57] CHINOUNE, K . Mémoire de Magister. Elimination des ions métalliques Cd (II) et Cu (II) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2013)
- [58] FALCY, M. JARGOT, D. PILLIERE, F. ROBERT, S ,2013. Avec la participation de l'anse (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) : A. Cavalier, A. Fastier, MO. Rambourg . Cuivre et composés - Edition : (2013)
- [59] BOUZIANE, N. Mémoire de Magister. Élimination du 2 mercaptobenwothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon active en poudre. université Mentouri de Constantine (2007)
- [60] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911 (2004)

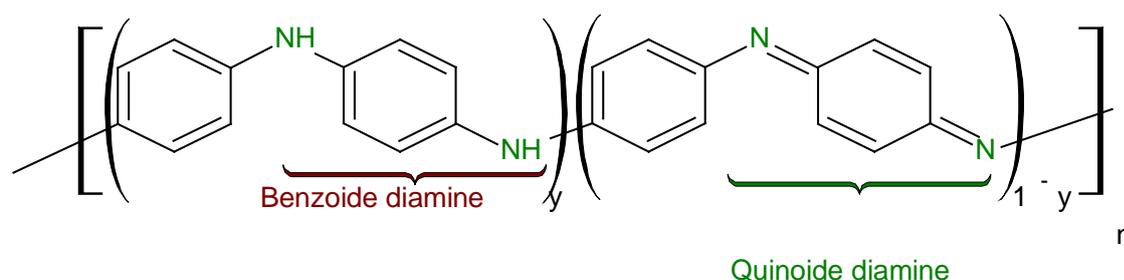
Chapitre II

Synthèse et caractérisation de la polyaniline

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la synthèse de la polyaniline dans ses états émeraude sel et émeraude base ainsi que leurs caractérisations par les méthodes d'analyses spectroscopie infra-rouge, UV-Visible et la DRX.

II.1. Synthèse La polyaniline

La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine. Elle a une structure en fonction de son état d'oxydation qui peut être décrite par la formule suivante [1] :



Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de y sont :

- la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- la forme semi-oxydée, $y=0,5$: émeraude base (EB, bleue). La forme dopée de l'émeraude base, le sel d'émeraude (vert).
- la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

les formes (leucoéméraldine) et (pernigraniline) sont instables dans l'air. La forme semioxydée (émeraude) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. L'émeraude est la forme de polyaniline la plus étudiée.

II.1.1. Produits et matériels

II.1.1.1. Matériels utilisés et verrerie

Ballon – ampoule à décanter – thermomètre – Becher – agitateur magnétique-cristallisateur

II.1.1.2. Produits chimiques

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 rougebrune. 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.

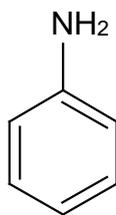


Figure II.1 : Structure de l'aniline

Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physicochimiques de l'aniline sont présentées dans le tableau II.1

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.1 :Les propriétés physicochimiques de l'aniline[2]

Persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) (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

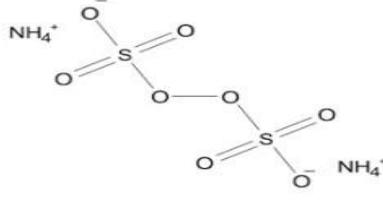
Formule	
Etat Physique	Cristaux blancs
Solubilité	Très soluble dans l'eau (560 g/L à 20 °C)
Masse molaire	228,2g/mol
Point de fusion	Décomposition vers 120 °C
Densité	1,98

Tableau II.2 :Les propriétés physicochimiques du persulfate d'ammonium [3]

II.2. Synthèse de la polyaniline émeraude sel (PANI-ES)

La polyaniline émeraude sel est synthétisée selon le procédé standard développé par Mac Diarmid et al [4], c'est à dire par oxydation de l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) distillé en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) comme oxydant, dans une solution d'acide sulfurique.

II.2.1.Mode opératoire

La PANI-ES est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0,25. Dans un ballon de 250ml, on introduit 0.05 mole (1.86 ml) d'aniline (99,5%) non distillée et 50 ml d'acide sulfurique à 1N sous agitation à une température (0-5°C) pendant 30 min. La deuxième solution introduite dans une ampoule de 100 ml contenant 1.14g de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) (98%) dissoute dans 50ml de H_2SO_4 1 N. Après avoir dissoudre l'aniline, on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et une température de (0-5°C) durant 30 minutes, comme il est montré dans la figure II. 3

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration bleu verte claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé (figure II.4),.

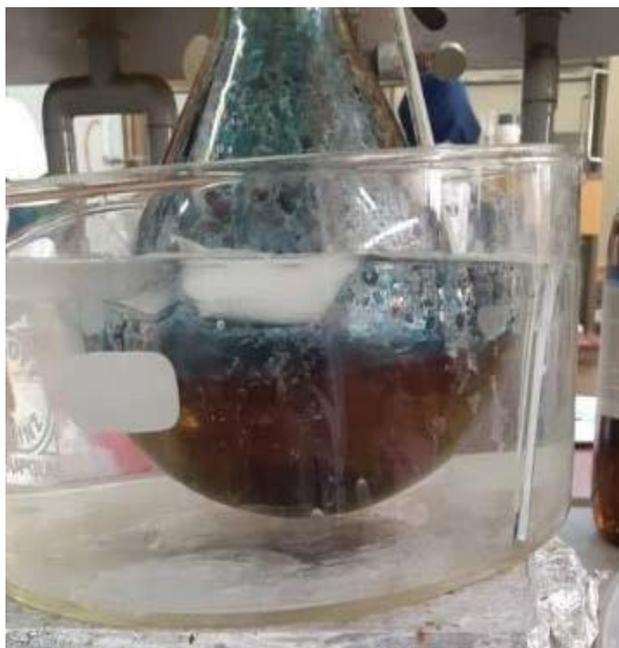


Figure II.2 : Montage de synthèse de la polyaniline



Figure II.3 : Polyaniline émeraldine sel de couleur verte

II.2.2.Purification

Le produit formé (éméralidine sel) est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur verte foncée.

II.2.3. Mécanisme de la polymérisation de l'aniline

Ce mécanisme cité dans la littérature [5,6], propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base, pernigraniline et l'éméraldine sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

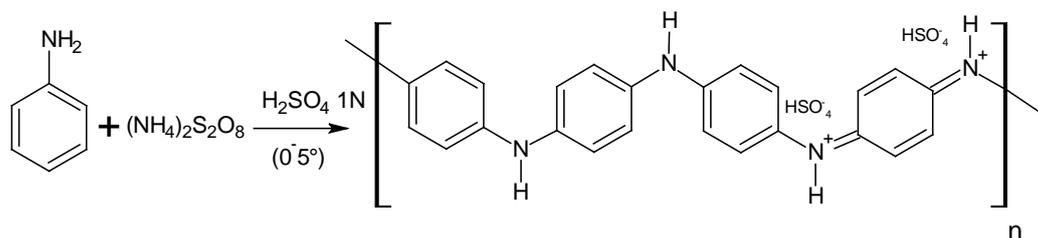
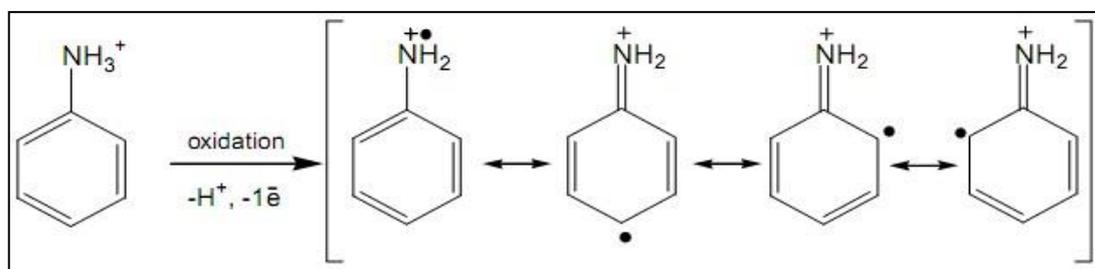


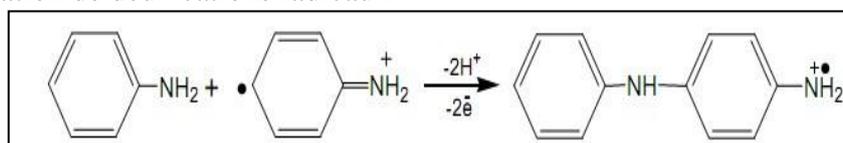
Figure II.4 : Réaction de la polymérisation de l'aniline.

La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

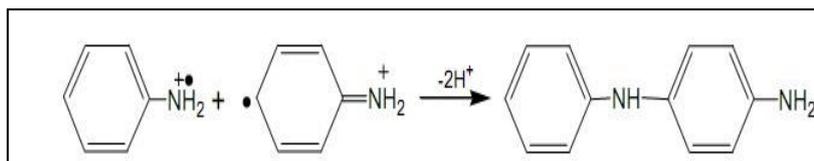


Dans la prochaine étape, deux mécanismes de couplage sont proposés:

- La substitution électrophile du cation radical formé à une molécule neutre de l'aniline
- Dimérisation de deux cations radicaux

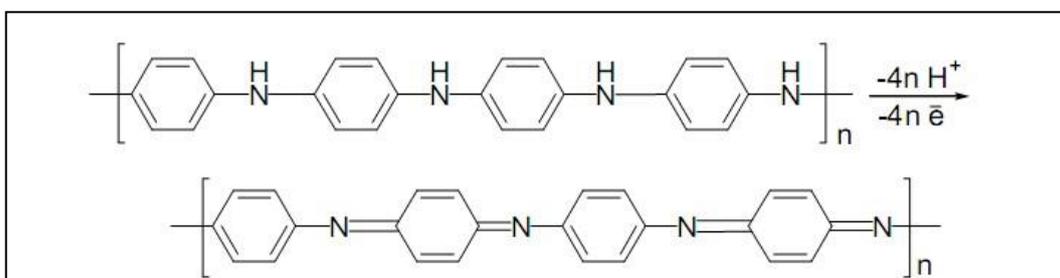
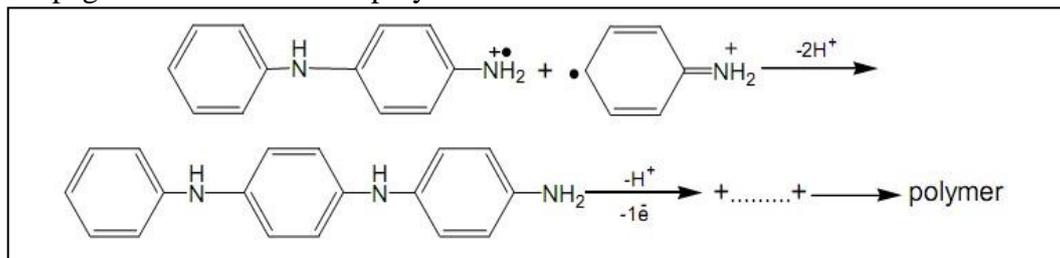


- Couplage de deux cations radicaux



Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitué par l'oxydation du monomère ou à un autre dimère-type cation radical.

- Propagation de la chaîne de polyaniline :



La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit l'avantage d'oxydation.

Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxydé ; est réduit à l'état semi-oxydé d'éméraldine dans la réaction redox avec le monomère

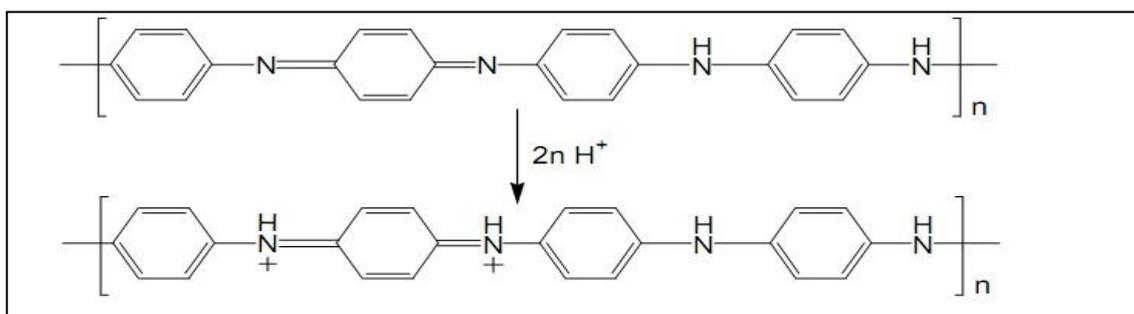
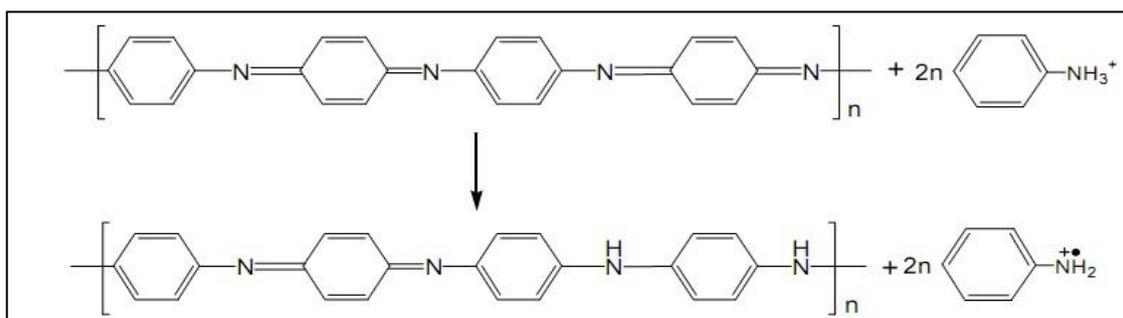


Figure II.5 : Mécanisme de polymérisation de l'aniline.

II.2.3. Le rendement de la réaction

R= (Masse expérimentale / Masse théorique)*100% :

$$R = (0.64 / 1.86) = 0.33 * 100\% = 33\%$$

II.3.Méthode de caractérisation

Matériels utilisés :

-Diffraction des rayons X

Les analyses DRX des produits ont été réalisées au laboratoire de synthèse et catalyse université IBN KHALDOUN TIARET.

-Spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse UV-Visible effectuée au laboratoire de physique Sciences et technologies de l'université IBN KHALDOUN (Tiaret) sur la polyaniline dissoutes dans le Diméthylsulfoxyde (DMSO) dans un spectromètre de model Optevview. Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes est situé entre 200nm et 1000nm.

-Spectroscopie IR

Les spectres IR des produits ont été réalisés sur un appareil Jasco FTIR4200 type A au laboratoire de chimie des polymères à l'université (Oran1).

II.3.1. Caractérisation de la PANI-ES 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 chaînes 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.

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

n : ordre de diffraction ;

λ : longueur d'onde des rayons incidents ; d

: distance entre deux plans.

La caractérisation DRX est réalisée au laboratoire de synthèse et catalyse université de IBN KHALDOUN TIARET par un appareil (Rigaku-Mini Flex 600). Le diffractogramme de la polyaniline émeraude sel préparé en présence de H_2SO_4 1N est présenté dans la figure II.3

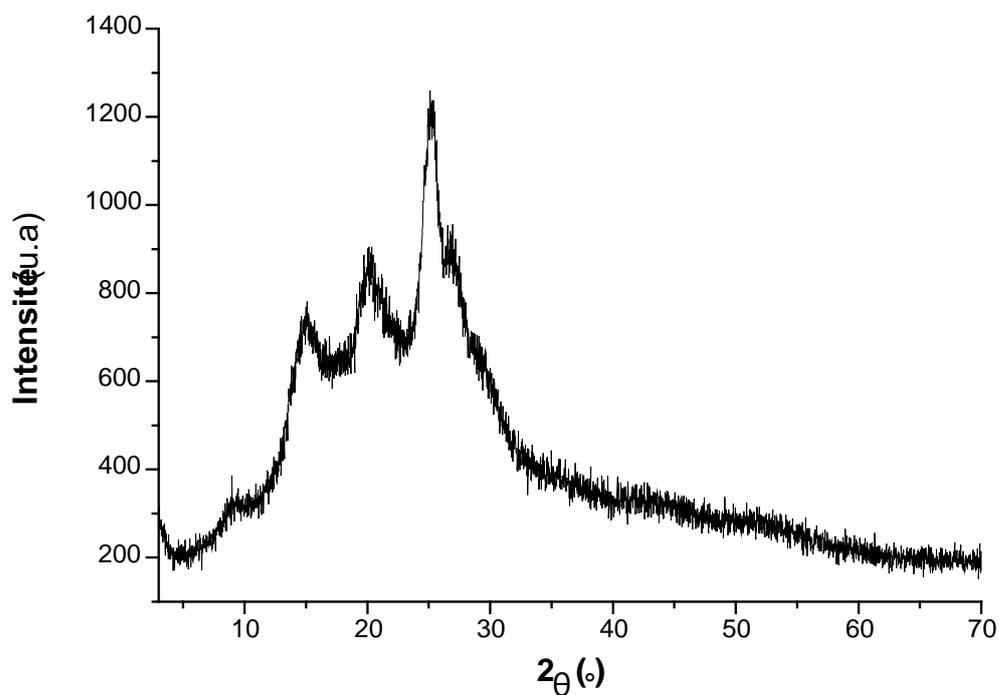


Figure II.6: Diffractogramme RX de la PANI-ES.

Le diffractogramme de la PANI-ES (**Figure II.6**) est constitué de raies plus ou moins étroites et intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées.

La présence des réflexions à $2\theta \sim 8^\circ$ - 15° - 20° - 25° suggère un ordre partiel du matériau caractéristique d'un état conducteur [7]. Ces pics montrent la nature semi-cristalline de la PANI ES avec une variation de la distance inter-réticulaire d .

II.3.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre UV-visible de la polyaniline éméraldine sel est obtenu par l'analyse d'une solution du polymère réduit en poudre est bien dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24h. l'échantillon est analysé dans la gamme spectrale de longueur d'onde (200-1000) nm. Le spectre du monomère aniline selon la littérature est représenté dans la **figure II.7**

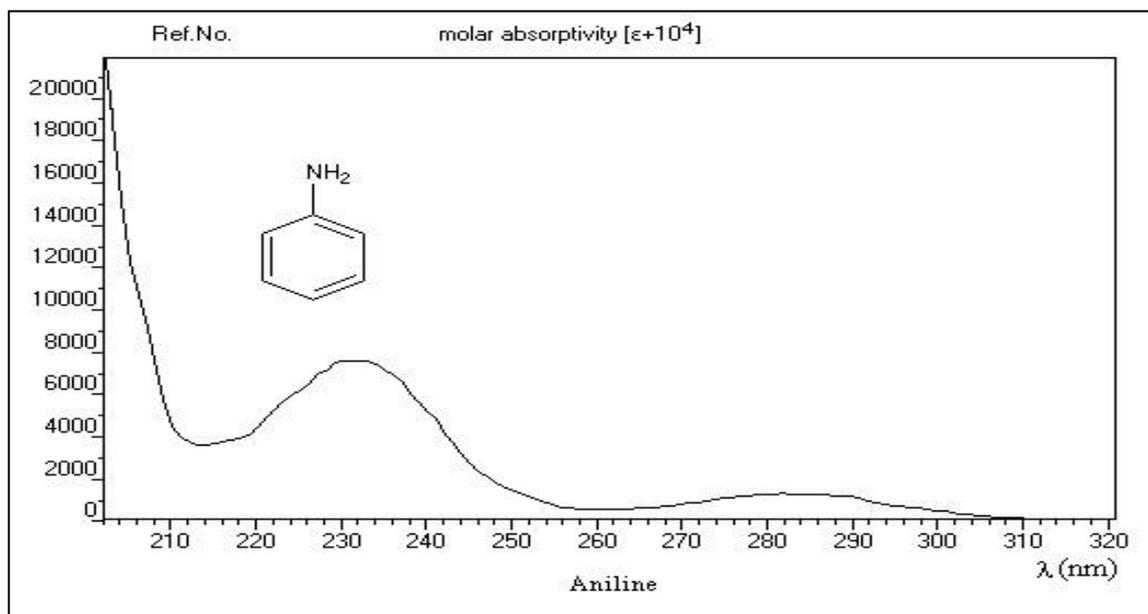


Figure II.7: Spectre UV de l'aniline [5]

Le spectre de la PANI- ES préparé par oxydation en présence de H₂SO₄ 1N est représenté dans la **figure II.8**.

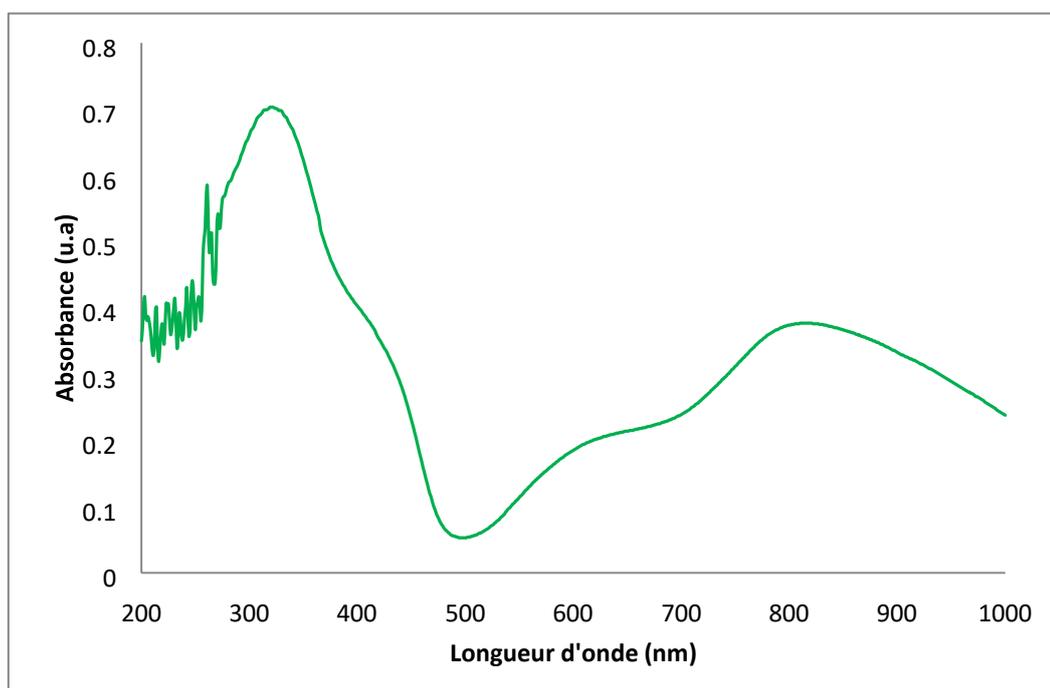


Figure II.8 : Spectre UV-visible de la polyaniline éméraldine sel

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon PANI éméraldine sel présenté dans la **Figure II.8** montre une bande à 330 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique et

la bande à 450 nm provoqué par l'excitation d'électrons non liés à π^* et la bande à 815 nm correspond à la transition du polaron $\rightarrow \pi^*$. [8]. Notons que la bande polaron est due aux ions du dopant H^+ et HSO_4^- .

II.3.3. Par spectroscopie IR

Le monomère : Le spectre IR du monomère (aniline) est représenté dans la (Figure II.9) :

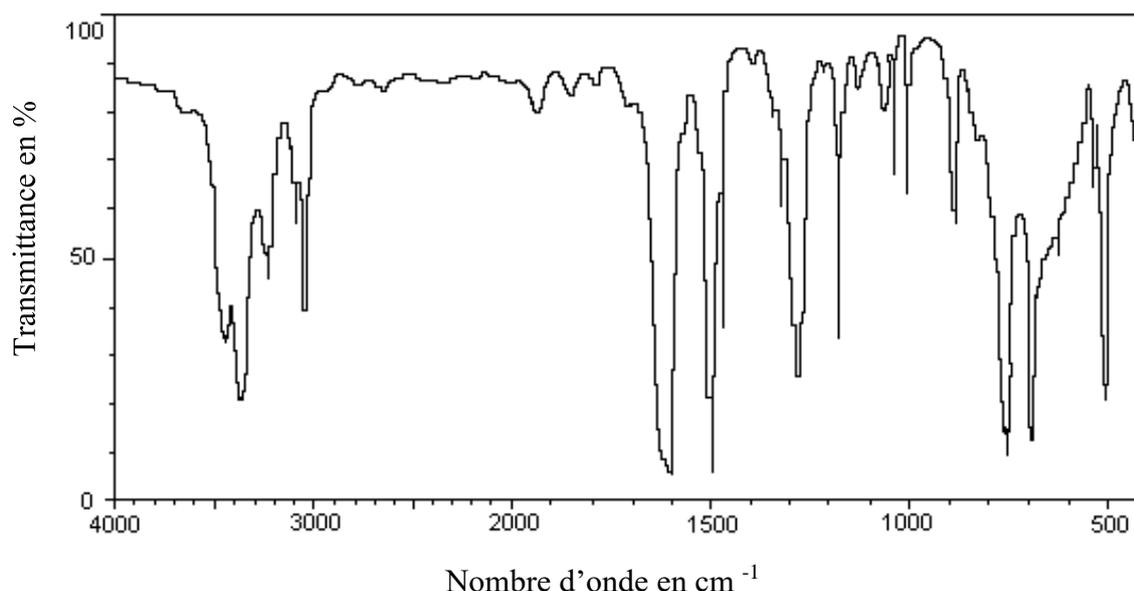


Figure II.9 : Spectre IR de l'aniline. [9]

Les deux bandes d'absorption à environ 3350 et 3450 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison N-H de l'amine primaire du cycle aromatique. Les bandes entre 3000 et 3100 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique. Les deux bandes à environ 1500 et 1600 cm^{-1} sont dues à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique. Celle à 1300 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-N d'une amine aromatique. Les deux bandes à 700 et 750 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique monosubstitué. Le spectre IR du polyaniline est présenté dans la **figure II.10**

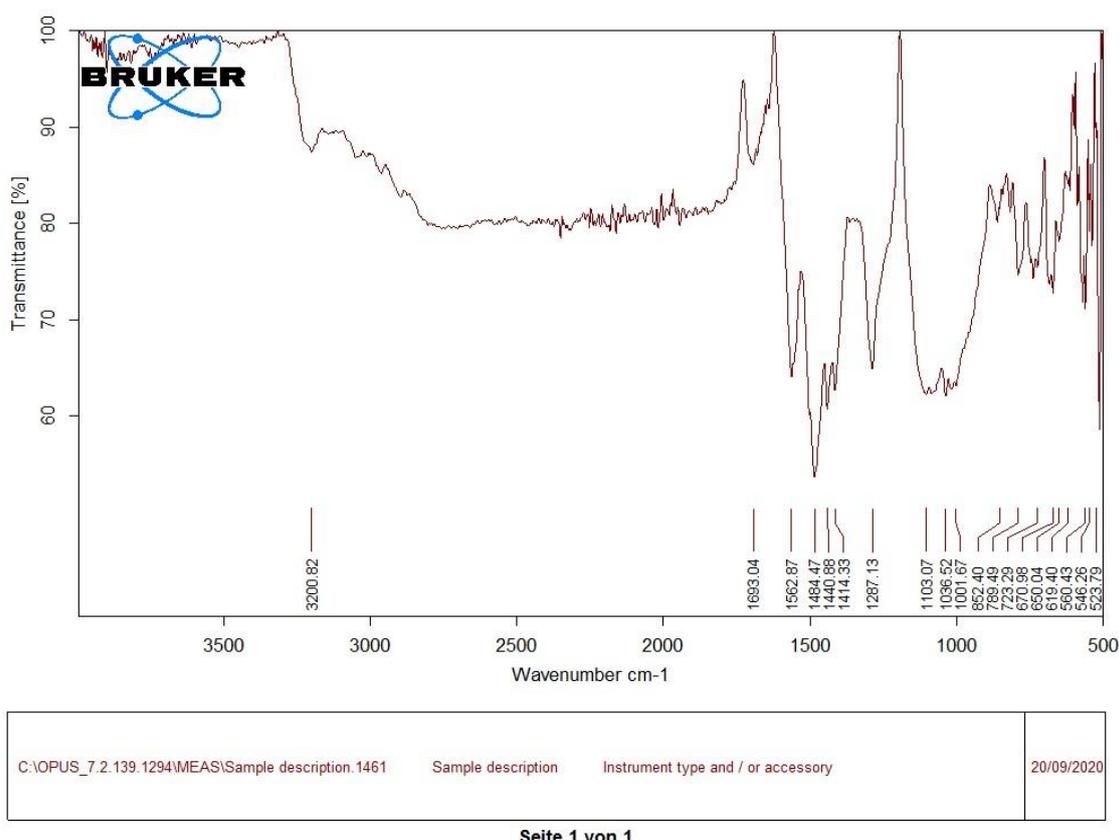


Figure II.10: Spectre IR de la PANI-ES.

D'après le spectre présenté dans la **Figure II.10**, nous avons relevé les informations suivantes:

Une bande située à 3200 cm^{-1} , correspond à vibration d'élongation du groupement NH. Deux bandes à 1562 et 1484 cm^{-1} sont associés aux vibrations de valence de (C=N) du cycle quinoïde du système (N=Q=N) et (C-N) du cycle benzénoïde du système (N-B-N), Ces deux bandes sont très importantes puis qu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline. La bande à 1287 cm^{-1} correspond à l'élongation (CN) du polymère. La bande située à 1663 cm^{-1} est due à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde.

Enfin le pic situé à 769 cm^{-1} du à la déformation C-H hors le plan, sa présence est lié aux noyaux aromatiques, et à 523 cm^{-1} le pic correspond à la vibration du cycle aromatique de 1,4 disubstitué.

II.4. Synthèse de la polyaniline émeraldine base PANI EB

L'émeraldine base est obtenue par traitement de la PANI-ES avec une solution de NH_4OH 1M sous agitation pendant 24 heures Afin d'avoir une bonne déprotonation, la réaction est effectuée avec un large excès molaire de la base. L'émeraldine base obtenue est rincée à de

l'eau distillé. Après séchage sous vide on obtient une poudre bleue de PANI-EB comme il est montré dans la figure II.11



Figure II.11. Poudre bleue de l'éméraldine base.

Le mécanisme de préparation de l'éméraldine base à partir de l'éméraldine sel est présenté dans la figure II.12

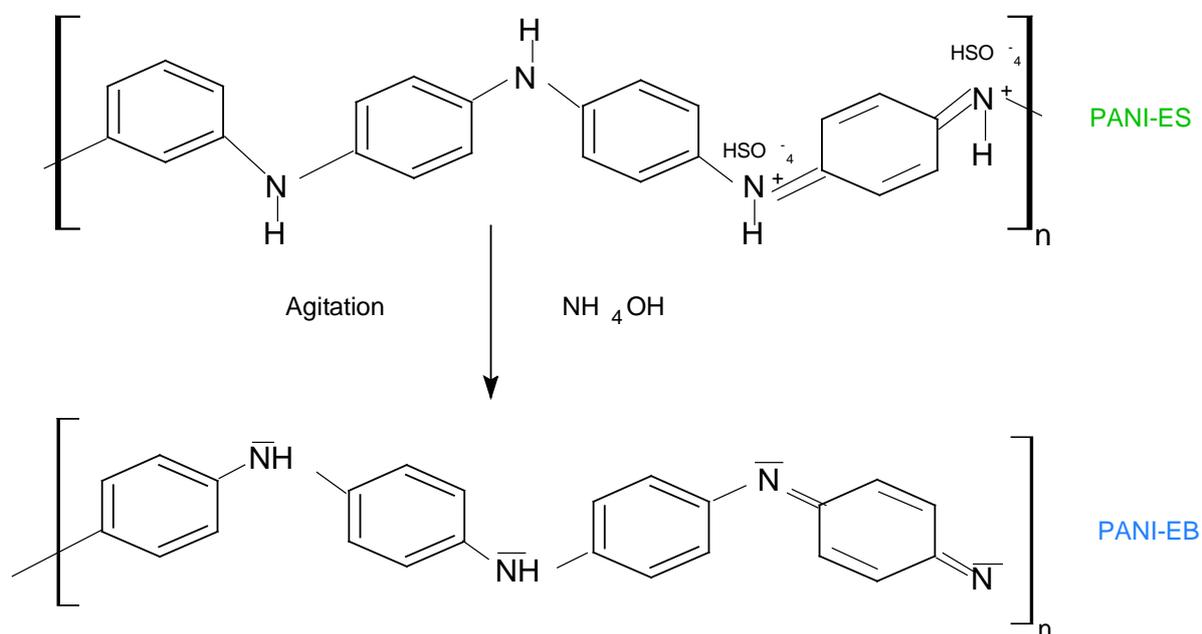


Figure II.12 : Mécanisme de préparation de la PANI-EB.

II.4.A. Caractérisation de la PANI-EB

II.4.1. Par DRX

Le diffractogramme RX de la PANI-EB est présenté dans la figure II.13

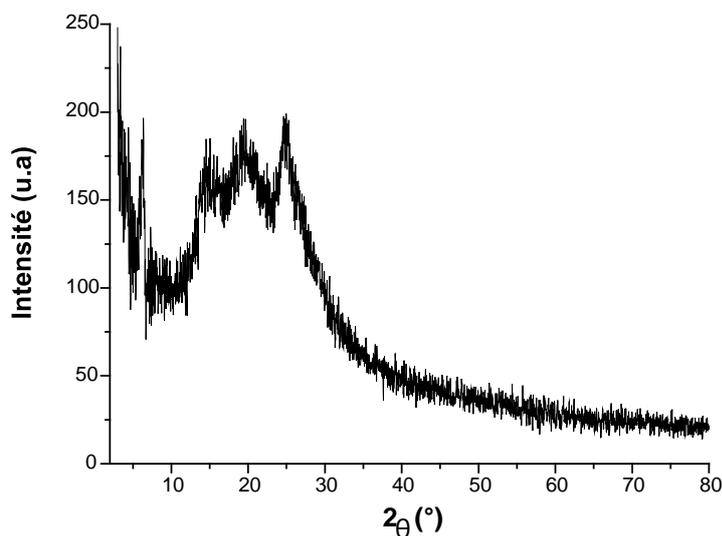


Figure II.13: Diffractogramme RX de la PANI- EB.

Le diffractogramme RX de la PANI-EB, présente dans la figure II.13 montre l'apparition des pics intenses plus ou moins large à ($2\theta= 15^\circ, 20^\circ,$ et à 25°) ce qui indique la structure semi-cristalline de l'éméraldine base.

II.4.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre UV-visible de la polyaniline éméraldine base est obtenu par l'analyse d'une solution d'un échantillon de la PANI-EB réduit en poudre est dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24h. ensuite elle est analysé dans la gamme spectrale de longueur d'onde (200-1000)nm. Le spectre de la PANI- EB est représenté dans la **figure II.14**.

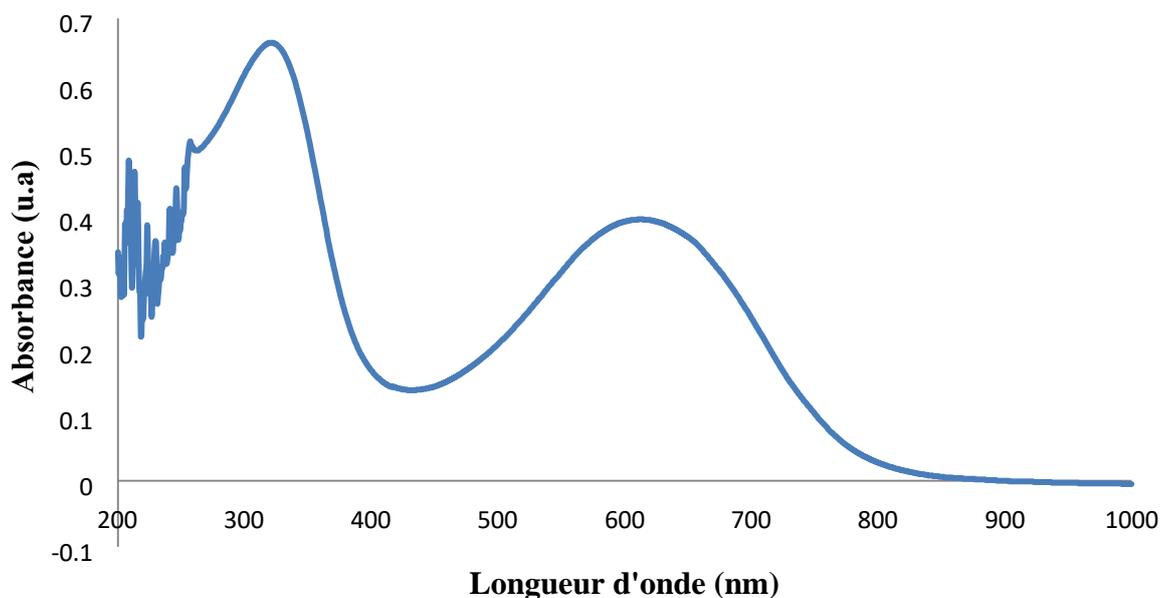


Figure II.14 : Spectre UV-visible de la polyaniline éméraldine base

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon PANI émeraldine base présenté dans la **Figure II.14** montre deux bandes à 320, et 620 nm sont attribués respectivement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et la transition de la bande π - polaron

II.4.3.Par spectroscopie IR :

. Le spectre IR du polyaniline émeraldine base est présenté dans la **figure II.15**.

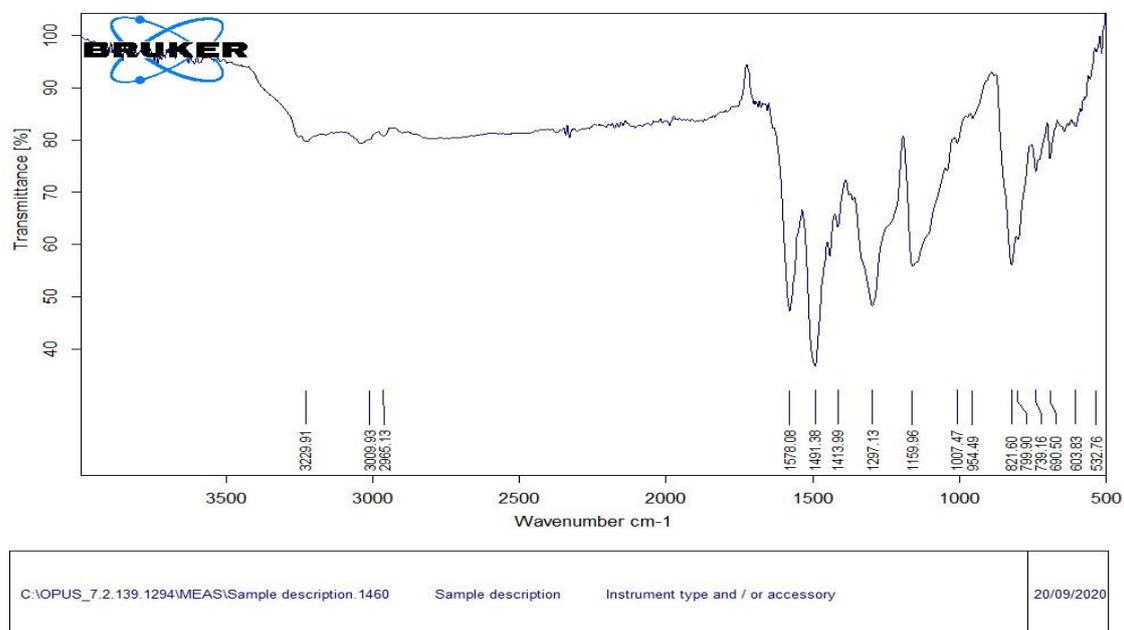


Figure II.15 : spectre IR de polyaniline émeraldine base

Le spectre présenté dans la **figure II.15** montre les bandes caractéristiques de la polyaniline émeraldine base. Nous retrouvons les vibrations de C=N vers 1578 cm^{-1} , les élongations des =C-H au-delà de 3000 cm^{-1} . Le Tableau II-3 présente l'attribution des principaux pics du spectre IR de la PANI-EB.

Fréquence (cm-1)	Attribution
3229 f	ν N-H
3009 m	ν C-H aromatique
1491 m	ν C=C élongation
1297 m	ν C-N élongation amine aromatique
821 f	δ C-H aromatique déformation hors du plan

Tableau II.3 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PANI-EB.

Intensités : TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible.

Notations des vibrations : ν : vibrations de valence, δ : vibrations de déformation dans le plan, γ : vibrations de déformation hors du plan.

La faible intensité de ces pics montre que le polymère possède de fortes masses moléculaires..

II.5.Conclusion

.La polyaniline sous ces deux forme émeraude sel et émeraude base a été synthétisé par voie chimique par oxydation en présence d'acide sulfurique, Les méthodes d'analyses (IR ; UV-Visible DRX) utilisées dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature. le passage de la forme émeraude sel à la forme émeraude base est confirmé par le changement de couleur et par les spectres UV-Visible .La caractérisation par DRX nous à permet d'identifier la structure semicristalline des deux formes de la polyaniline.

Références bibliographiques

- [1] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors*. *Analytica Chimica Acta*,. **475**(1-2): p. 1-15. (2003)
- [2] David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton, CRC, 16 juin, 89^e éd. (2008)
- [3] *Handbook of Chemistry and Physics: 88th Edition*, Chemical Rubber Company, (« *Electrochemical Series* »). (2007)
- [4] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, Polyaniline-interconversion of metallic and insulating forms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, (1985).
- [5] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Chem. Electroana*, 43, p.267 (1973).
- [6] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J.Chem. Phys*, 94, p.7716 (1990).
- [7] J. Tauc and A. Meuth, *J. Non-Cryst. Solids* 8-10, 569 (1972).
- [8] :D.Li et R. Kaner: How nucleation affects the aggregation of nanoparticles.*Journal of MaterialsChemistry* 17.2279,(2007)
- [9] CHIMIE ORGANIQUE EXPERIMENTALE - M. Chavanne – A. Jullien – G.J. Beaudoin E. Flamand Edition BELIN, p. 584-761).

Chapitre III
Etude de fixation de
cuivre II par la
polyaniline

III.1.Introduction

Parmi les substances capables de fixer les métaux lourds, les composés organiques ont fait l'objet du plus grand nombre d'études. Ce sont des composés de masses moléculaires plus ou moins élevées, de structures chimiques complexes.

Les processus de fixation peuvent se définir comme l'accumulation de substances organiques ou inorganiques à l'interface entre la surface d'un solide et la solution environnante. c'est un phénomène qui inclut l'échange ionique, l'adsorption, et la diffusion dans les solides. Ces processus ont été étudiés en faisant varier plusieurs paramètres, la nature du métal, la nature des adsorbants, et les conditions expérimentales : concentrations, temps de contact, pH, température, géométrie du réacteur [1]

Parmi les groupements les plus réactifs (sites d'adsorption) figurent les groupement carboxylates, sulfonates [2] amines, phénoliques et polyphosphates qui forment les complexes les plus stables avec les cations.

La fixation est un terme général, utilisé lorsque les mécanismes de surfaces ne sont pas connus, alors que l'adsorption est un processus particulier qui affecte les propriétés électrostatiques des particules et des colloïdes. Dans ce dernier cas les forces qui interviennent sont :

- faibles, pour la physisorption (forces de Van der Waales) .
- ou fortes, pour les interactions chimiques (complexes monodentate ou bidentate ...) incluant les mécanismes d'échange, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les liaisons covalentes.

III.2. Etude de fixation de Cu^{2+} par la polyaniline synthétisée

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution avec les solides tests, la sciure de bois est finement divisée et enrobée de la polyaniline synthétisée sous ses deux formes PANIES et PANI-EB afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide. Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités 250tr/min. L'étude des cinétiques de fixation est réalisée avec une concentration de cation métallique de 0,1g/l, dans un pH 5 à température ambiante. Le cation métallique étudié est soluble, aucun précipité n'a été formé en solution.

III.2.1 Préparation de la sciure enrobée

le polymère est mélangé avec la sciure de bois finement divisée en présence de 5ml de l'acide formique, sous agitation pendant 2heures , après la solution est séchée à 60° dans l'étuve.

III.2.2. Produits et matériels

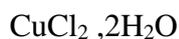
Cette étude a pour objectif, l'élimination de cation métallique le Cu^{2+} partir des solutions aqueuse par la PANI-ES et la PANI-EB. Les concentrations du Cu^{2+} à l'équilibre sont calculés à partir des mesures des absorbances par spectrophotomètre UV/Vis du type JENWAY (**figure III.1**) 7305 au laboratoire de chimie à l'université Ibn-Khaldoun à Tiaret



Figure III.1: Spectrophotomètre UV/Vis

III.2.3. Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:



III.2.4. Appareils et verreries utilisés

Agitateur magnétique

Spectrophotomètre UV-VISIBLE

Centrifugeuse

III.2.5. Etalonnage des solutions

L'ion Cu^{2+} forme avec l'ammoniac, l'ion complexe tétrammine cuivre (II) bleu foncé en solution $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Son spectre d'absorption, dans le domaine du visible, présente un maximum pour une longueur d'onde λ_{max} (630) **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 de solution complexé par l'ammoniac, permet de déterminer la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution

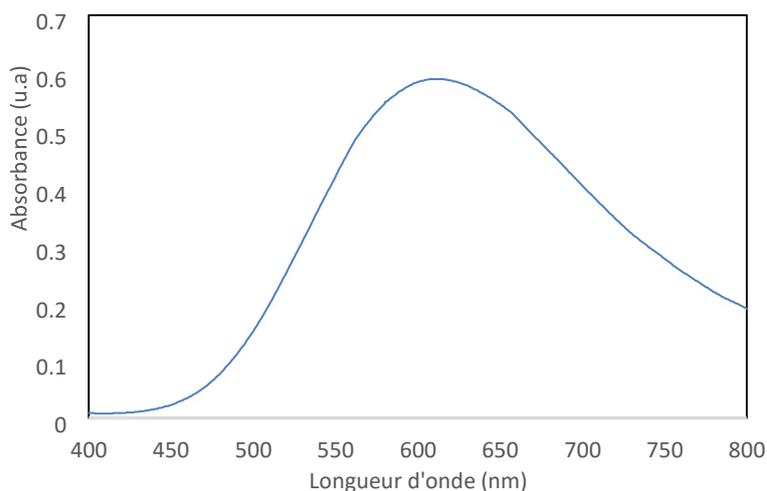


Figure III.2: Spectre UV-Visible de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Mode opératoire

On dissout 0,34g, de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une fiole de 200mL, puis on ajuste avec de l'eau distillée. On obtient la solution mère. Dans une fiole jaugée de 50 mL on introduire le volume V_0 de solution étalon S_0 , on ajoute le volume V_1 de solution de NH_4OH 37% , et 0,1g de NH_4NO_3 puis on ajuste à 50 mL avec de l'eau distillée ..

solution n°	1	2	3	4	5	6
V_0 mL	0	5	10	15	20	25
V_1 mL	5	5	5	5	5	5

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 BeerLambert.

$$A = \epsilon l C$$

C	0,0035	0,007	0,0105	0,014	0,0175	0,03
ABS	0,087	0,186	0,323	0,472	0,589	0,97

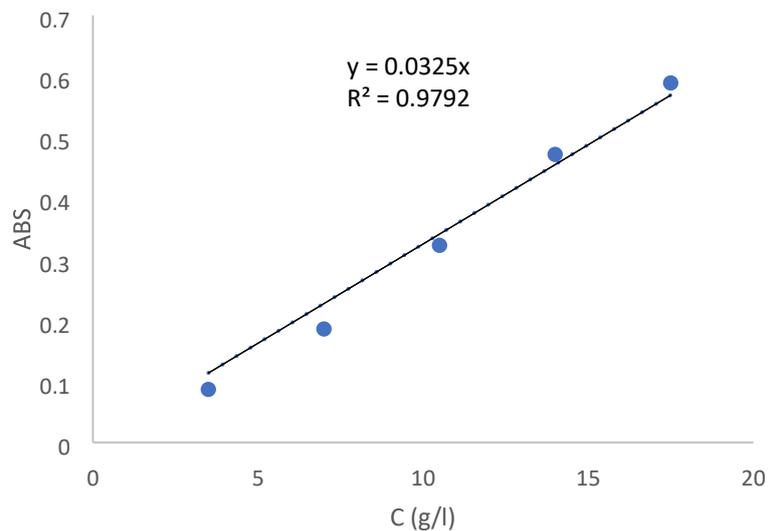


Figure III.3: Courbe d'étalonnage de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

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

$$A = 0,0325C$$

III-2.6-Cinétique de fixation du cuivre II

III.2.6.1.Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère PANI-ES

Le taux d'adsorption du cuivre est déterminé par addition d'une quantité du polymère PANI-ES (0.1g suspendu dans un erlen contenant 50ml d'une solution du cuivre II 0.1g/l sous agitation (200tr/min). Le pH de la solution est de 5 à la température du laboratoire 20°C A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat 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 150 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 III.4**

C:Cu (mol/l)	0,03								
Masse d'adsorbant (g)	0,1								
Volume de la solution (ml)	50								
Temps de contact (mn)	0	5	10	15	20	30	60	120	150
A	0,96	0,493	0,484	0,461	0,459	0,417	0,397	0,389	0,388
$C_{eq}(\text{mol/l})10^{-2}$	0,03	15,40	15,12	14,40	14,34	13,03	12,40	12,15	12,12
X/m(mg/g)	0	0,146	0,148	0,156	0,1566	0,1697	0,176	0,178	0,1788
Adsorption %	0	14	14	15	15	16	17	17	17

Tableau III.1 : Valeur des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de Cu^{2+} par PANI-ES.

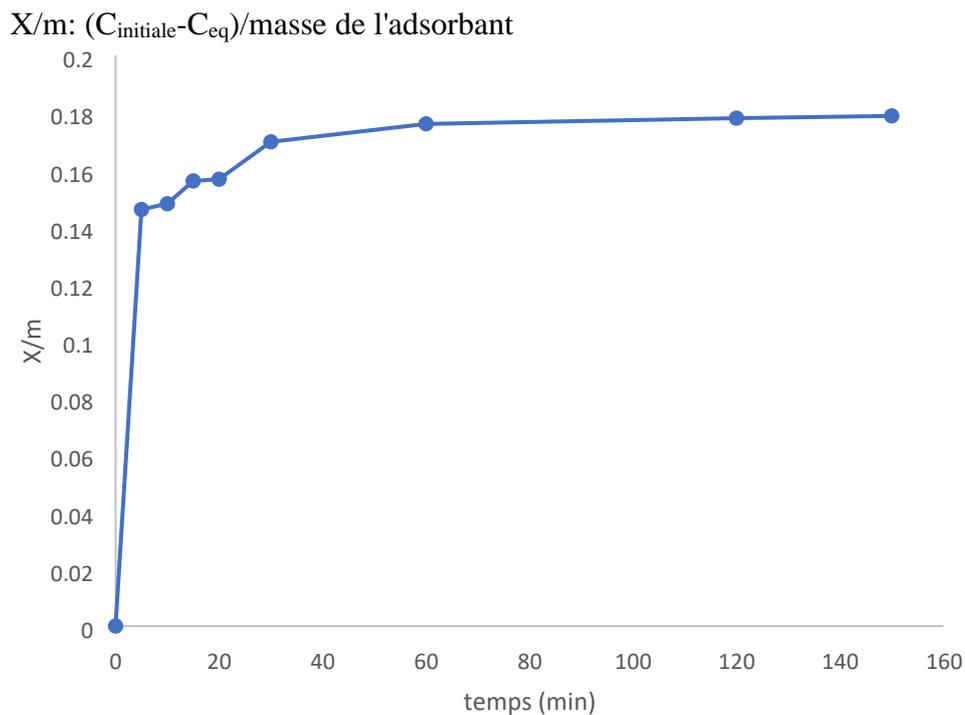


Figure III.4. Cinétique de fixation de cuivre par le PANI-ES

La courbe cinétique présentée sur la **figure III.4** montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant les premières 10 minutes, puis s'atténue avant d'atteindre un plateau. celui-ci permet de déterminer la capacité maximale de fixation. le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 120 minutes.

III.2.6.1. Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère PANI-EB

0,1g de la PANI-EB est suspendu dans un erlen contenant 50ml d'une solution du cuivre II 0.1g /l sous agitation (200tr/min). Le pH de la solution est de 6 à la température 20°C.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat 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 150 mn. les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.2 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la **figure III.5**

C:cu (mol/l)	0,03								
Masse d'adsorbant (g)	0,1								
Volume de la solution (ml)	50								
Temps de contact (mn)	0	5	10	15	20	30	60	120	150
A	0,96	0,445	0,430	0,429	0,424	0,420	0,417	0,412	0,412
$C_{eq}(\text{mol/l})10^{-2}$	0,03	13,90	13,43	13,40	13,25	13,12	13,03	12,87	12,87
X/m(mg/g)	0	0,161	0,165	0,166	0,167	0,168	0,169	0,171	0,171
Adsorption %	0	16	16	16	16	16	16	17	17

Tableau III.2 : Valeur des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de Cu^{2+} par PANI-EB.

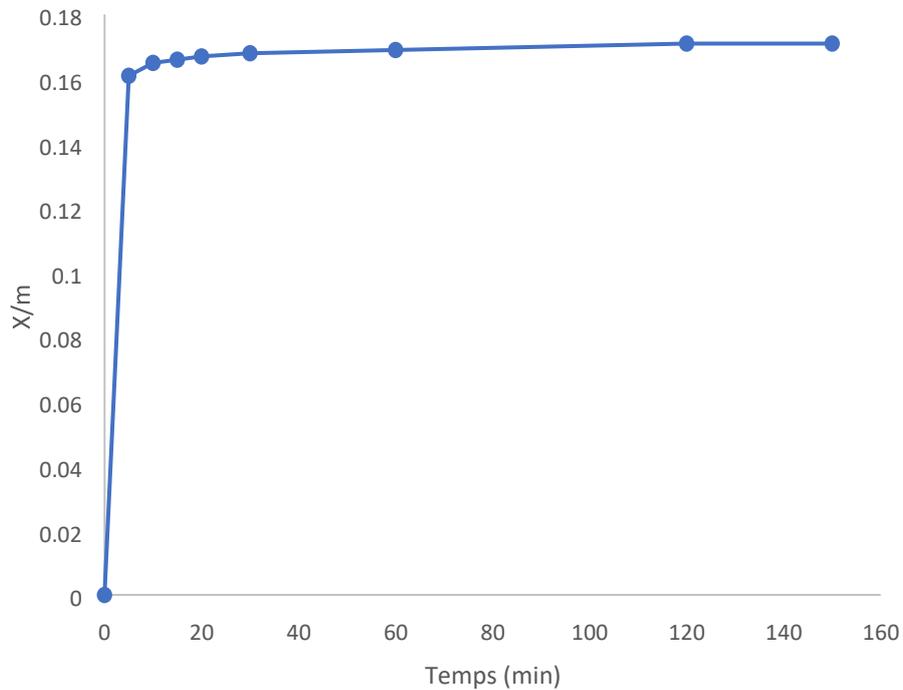


Figure III.5. cinétique de fixation de cuivre par le PANI-EB

La courbe cinétique présentée sur la figure III.5 est similaire à celle de la fixation par la PANI-ES. Le cation métallique se fixe rapidement durant les premières 10 minutes, puis on remarque avec le temps une grande diminution de la quantité fixée. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 120 minutes.

III.3. Conclusion

La sciure de bois réduit l'utilisation de grande quantité de polymère et augmente la surface de contact avec le cation métallique.

Les deux formes de la polyaniline PANI-ES et PANI-EB présentent de faibles propriétés de fixation et d'adsorption pour le cation métallique étudié (Cu^{2+}) avec un taux de d'adsorption de 17,88 % pour le PANI-ES et de 17,1 % pour le PANI-EB .

Références bibliographiques

- [1] **G. NAJA**. Thèse de doctorat ; Université Henri Poincaré ; Nancy1 France (2001).
- [2] *Fourest, E. and Volesky, B.* Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. Applied Biochemistry and Biotechnology . (1996)

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de valoriser un polymère conducteur la polyaniline à des fins environnementales et de tester ses propriétés absorbantes sur des métaux lourds en particulier le cuivre II.

L'utilisation de la sciure de bois a réduit l'utilisation de grande quantité de polymère et a augmenté la surface de contact avec le cation métallique.

La polyaniline sous ces deux forme émeraude sel et émeraude base a été synthétisé par voie chimique par oxydation par le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) en présence d'acide sulfurique à 0-5°C.

Les méthodes d'analyses (IR ; UV-Visible DRX) utilisées dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature. Le passage de la forme émeraude sel à la forme émeraude base est confirmé par les spectres UV-Visible. La caractérisation par DRX nous à permet d'identifier la structure semicristalline des deux formes de la polyaniline.

Les deux forme de la polyaniline (émeraude sel et émeraude base synthétisés) présentent de faible propriétés de fixation et d'adsorption pour le cation métallique étudié (Cu^{2+}) avec un taux de d'adsorption de 17,88 % pour le PANI-ES et de 17,1 % pour le PANIEB.

Résumé

L'objectif de ce travail est de valoriser un polymère conducteur pour des fins environnementales, et de tester ses propriétés adsorbantes sur des métaux lourds en particulier le cuivre II. On a commencé notre travail par la synthèse et la caractérisation par les méthodes d'analyse (IR,UV-Visible, DRX) de la polyaniline sous ces formes éméraldine sel (PANI-ES) et éméraldine base (PANI-EB). Ensuite ces deux matériaux sont utilisés pour enrober la sciure de bois pour la fixation le cation métallique le cuivre II. L'étude de la cinétique de fixation montre que les deux matériaux synthétisés présentent de faible propriétés d'adsorption pour les cation métallique étudié (Cu^{2+}) avec un taux de d'adsorption de 17,88 % pour le PANI-ES et de 17,1 % pour PANI-EB.

Mots clés: polyaniline, adsorption, cuivre(II).

Abstract

The objective of this work is to develop a conductive polymer for environmental purposes, and to test its adsorbent properties on heavy metals, in particular copper II. We started our work with the synthesis and characterization by analytical methods (IR, UVVisible, DRX) of polyaniline in these forms emeraldine salt (PANI-ES) and emeraldine base (PANI-EB). Then these two materials are used to coat the sawdust for fixing the metal cation copper II. The study of the fixation kinetics shows that the two materials synthesized have low adsorption properties for the metal cation studied (Cu^{2+}) with an adsorption rate of 17.88% for PANI-ES and 17, 1% for PANI-EB.

Key words: polyaniline, adsorption, copper (II).

ملخص

الهدف من هذه الرسالة هو تطوير بوليمر موصل للأغراض البيئية ، واختبار خصائصه المتمتزة على المعادن الثقيلة ، وخاصة النحاس II. بدأنا عملنا بالتوليف والتوصيف بالطرق التحليلية (الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، DRX) من البوليانيولين في هذه الأشكال من ملح الإمارات (PANI-ES) وقاعدة الزمرد (PANI-EB). ثم يتم استخدام هاتين المادتين لطلاء نشارة الخشب لتثبيت الكاتيون المعدني بالنحاس II. أظهرت دراسة حركية التثبيت أن المادتين اللتين تم تصنيعهما لهما خصائص امتصاص منخفضة للكاتيون المعدني المدروس ($+ Cu_2$) بمعدل امتصاص 88.17% لـ PANI-ES و 17% لـ PANI-EB.

الكلمات المفتاحية: بوليانيولين ، امتزاز ، نحاس (II).