

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-1  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

## THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de  
**Doctorat en sciences**

*Option: Génie électrochimique*

Par

M<sup>me</sup>: BELAZ NÉE SEID Lamria

### *Thème*

***Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse***

**Soutenue le : 5 / 11 / 2015 devant la commission d'examen :**

F. NAAMOUNE	Professeur, U. Ferhat ABBAS-Sétif-1	<b>Président</b>
D. CHOUDER	Docteur, U. Ferhat ABBAS-Sétif-1	<b>Directrice de thèse</b>
A. BENABBESSE	Professeur, U. A.M.Oulhadj-Bouira	<b>Examineur</b>
B. SAIDANI	Professeur, U. A.MIRA - Béjaia	<b>Examineur</b>
D. ABDI	Professeur, U. Ferhat ABBAS-Sétif-1	<b>Examinatrice</b>
A. MERROUCHE	Professeur, U. M. Boudiaf - M'sila	<b>Examineur</b>

## ***DEDICACES***

*Je dédie ce travail à mes parents à qui je dois beaucoup.*

*A mon mari Kamel.*

*A mes enfants Yasmine, Nesrine et Nassim.*

*A toutes mes amies*

*Lamria*

***«Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier»***

Pierre Gilles-De Gennes, Prix Nobel de physique en 1991

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire d'énergétique et d'électrochimie des solides. Département « Génie des Procédés » Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif, sous la direction du Docteur Madame **D. Chouder**, qu'elle trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour l'aide efficace qu'elle m'a apportée. Ses qualités humaines et pédagogiques, sa compétence scientifique sont d'une grande part responsable de la réalisation de cette thèse.*

*Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **F. Naamoune**, Professeur à l'Université de Sétif pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **B. Saidani**, Professeur à l'Université de Béjaïa d'avoir honoré par sa présence le jury en qualité de membre.*

*Que Monsieur **A. Benabbesse**, Professeur à l'Université de Bouira, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes plus vifs remerciements à Madame **D. Abdi**, Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir accepté de faire partie de jury. Je la remercie surtout pour ses qualités humaines.*

*J'adresse mes sincères reconnaissances à Monsieur **A. Merrouche** Professeur à l'Université de M'sila d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*J'adresse mes remerciements aux laboratoires, d'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision et Laboratoire physico-chimie des hauts - polymères. où ont été effectuées les analyses physico-chimiques DRX, AFM et ATG – ATD.*

*Pour finir, je remercie chaleureusement ma chère amie Maouche Naima pour son soutien tout au long de ce travail.*

## *Table des matières*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	<b>4</b>
I.1. Découverte des polymères conducteurs	5
I.2. Types de polymères conducteurs	5
I.2.1. Polymère conducteur électronique	6
I. 2.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	6
I.2.1.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	6
I. 2. 2. Polymères conducteurs ioniques	7
I.3. La structure électronique	7
I.4. Dopage des polymères conducteurs	10
I.4.1. Dopage chimique	11
1.4 .2. Dopage électrochimique	11
I.5. Applications des polymères conducteurs	13
I.5.1. Batteries rechargeables organiques	14
I.5.2. Protection des métaux contre la corrosion	14
I.5.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	15
I.5.4. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs	16
I.5.5. Electrocatalyse	16
I.5.6. Blindage électromagnétique	17
1.6. Le polypyrrole	17
1.6 .1. Solubilité de polypyrrole	17
1.6 .2. Structure chimique du polypyrrole	18
1.6 .3. Méthodes de Synthèse du polypyrrole	19
1.6 .3.1. Synthèse chimique du polypyrrole	19
1.6 .3.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole	20
1.6 .4 Applications du polypyrrole	21
1.7. La pollution et les principaux types de polluants	22
1.7.1. La pollution des eaux	22
1.7.2. La pollution naturelle	23
1.7.3. La pollution industrielle	23
1.7.4. Les principaux types de polluants	23
1.7.4.1. Les métaux lourds (les polluants inorganiques)	24
1.7.4.1.1. Impact des métaux lourds sur la santé	24

1.7.4.1.2. Le cuivre	25
1.7.4.1.3. Le nickel	26
1.7.4.1.4. Le cadmium	27
1.7.4.1.5. Le cobalt	27
1.7.4.2. Les phénols (polluant organique)	29
1.7.4.2.1. Propriétés de phénol	30
1.7.4.2.2. Impact de phénol sur la santé	31
1.7.4.2.3. L'électrochimie, une solution pour le traitement des effluents organiques	31
1.7.4.2.4. Les travaux effectués pour la dégradation du phénol	33
1.8. Généralités sur l'adsorption et la complexation	35
1.8. 1. L'Adsorption	35
1.8. 1.1. Types d'adsorption	35
1.8. 1.1.1. L'adsorption physique	35
1.8. 1.1.2. L'adsorption chimique	35
1.8. 1.2. Les modèles cinétiques d'adsorption	36
1.8. 1.2.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	36
1.8. 1.3. Les modèles d'isothermes d'adsorption	37
1.8. 1.3.1. Isotherme de Langmuir	37
1.8. 1.3.2. Isotherme de Freundlich	38
1.8. 1.3.3. Isotherme de Temkin	39
1.8. 1.3.4. Isotherme BET ( Brunauer-Emmett-Teller)	39
1.8. 1.4. Aspect thermodynamique de l'adsorption	40
1.8. 2. Généralités sur les complexes de coordination	40
1.8. 2.1. Définition d'un complexe	41
1.8. 2.2. Polypyrrroles contenant des sites complexants	41
1.8.2.3..Des études sur des électrodes composites contenant des particules de métaux de transition (complexes métalliques comme catalyseurs)	42
1.8. 2.4. Applications du polymère et ses complexes	43
Références	43
<b>Chapitre I I : Matériels, Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation</b>	<b>50</b>
II.1. Produits chimiques	51
II.1. 1. Monomère	51
II.1. 2. Solvants	51

II.1. 3. Stabilisant	51
II.1. 4. Mixture	51
II.1. 5. Electrolytes supports	51
II.1. 6. Polluants	51
II.2. Dispositifs expérimentaux	52
II.2. 1. Montage de polymérisation	52
II.2. 2. Centrifugeuse	53
II.2.3. Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole pour différentes températures	53
II.2.4. Cellule de mesure et électrodes	54
II.2.4.1. Préparation d'une électrode à poudre de polymère	55
II.3. Technique de caractérisation	57
II.3.1. Technique de caractérisation physique	57
II.3.1.1. Spectroscopie UV-visible	57
II.3.1.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	59
II.3.1.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique SAA	61
II.3.1.4. Diffraction des rayons X (DRX)	63
II.3.1.5. Microscopie à force atomique (AFM)	65
II.3.1.6. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)	66
II.3.1.7. La méthode des quatre pointes	68
II.3.2. Techniques électrochimiques	69
II.3.2.1. La voltammétrie cyclique (V.C)	69
II.3.2.2. Chronopotentiométrie	72
<b>Chapitre III : Etude des propriétés spectroscopiques, électrochimiques thermiques, et structurales du matériau composite à base de polypyrrole-PEO</b>	<b>73</b>
III.1. Synthèse chimique du polypyrrole	74
III.2. Caractérisation de polypyrrole synthétisé par voie chimique	75
III.2.1. Solubilité de polypyrrole	75
III.2.2. Caractérisation électrochimique de polypyrrole	75
III.2.2.1. Caractéristiques électrochimiques du voltampéromgramme cyclique de polypyrrole	76
III.2. 2.2. Etude de la stabilité électrochimique	77
III.2. 2.3. Influence de la vitesse de balayage	78

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (F-T-I R )	79
III.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV- visible	80
II.2.5. Analyse structurale par la diffraction des rayons X de polypyrrole	82
III.2.6. Caractérisation des propriétés thermiques (Analyse thermogravimétrique)	83
III.3.Conclusion	84
Références	85
<b>Chapitre IV : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds cobalt et cadmium en solution aqueuse par le polypyrrole</b>	<b>87</b>
IV. 1. Adsorption du cobalt et du cadmium par le polypyrrole	88
IV. 1.1. L'effet du temps de contact	88
IV. 1. 2. Effet de la température	88
IV. 2. 3. Etude de la cinétique	89
IV. 1. 4. Isothermes d'adsorption	93
IV. 1. 5. Etude thermodynamique d'adsorption du cobalt et cadmium	98
IV.2. Mise en évidence de la complexation de polypyrrole les cations métalliques (Co <sup>2+</sup> et Cd <sup>2+</sup> )(propriétés et caractérisation des complexes métalliques)	101
IV.2.1. Etude électrochimique par voltammétrie cyclique	102
IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie IR	104
IV.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	106
IV.2.4. Analyse par diffraction des rayons X	107
IV.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG et ATD)	108
IV.2.6. Caractérisation micrographique par AFM	110
IV.2.7. Caractérisation électrique (conductivité)	113
IV.3 .Conclusion	113
Références	115
<b>Chapitre V : Application d'électrode à poudre le polypyrrole , le polypyrrole cuivre et le polypyrrole nickel en électrocatalyse</b>	<b>116</b>
<b>- Etude de la dégradation du phénol-</b>	
V.1. Traitement électrochimique des eaux chargées de phénol : Étude comparative sur des électrodes à poudre (PPy, PPy Cu et PPy Ni ) et sur platine	117
V.1. 1. Caractérisation des complexes métalliques PPy Cu et PPy Ni	117
V.1. 1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (F-T-I R)	118
V.1. 1.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique	120
V.1. 1.3. Caractérisations par spectroscopie UV- visible	122
V.1. 1.4. Analyse par diffraction des rayons X	123

V.1. 1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG et ATD)	124
V.1. 1.6. Caractérisation électrique (conductivité)	126
V.2. Application d'électrode à poudre le polypyrrole, le polypyrrole cuivre et le polypyrrole nickel en électrocatalyse	127
V.2.1. Oxydations de phénol par voltammétrie cyclique	131
V.2.2. Dégradation du phénol à courant constant (électrolyse)	133
V.2.3. Interprétation des spectres d'absorption UV de la dégradation de phénol par électrolyse	134
V. 3. Conclusion	137
Références	138
<b>Conclusion générale</b>	<b>139</b>
<b>Table de figures et tableaux</b>	<b>140</b>
<b>Annexe</b>	<b>146</b>

# **Introduction générale**

## *Introduction générale*

---

### *Introduction générale*

Comme l'air et peut être même plus que l'air, l'eau nous est un corps très familier et en telle abondance que son existence nous paraît des plus ordinaires, ce liquide universel est indispensable à toute activité économique, il est utilisé pour des usages multiples qu'ils soient domestiques; industriels ou agricoles; son appellation générale est eau naturelle.

Cette eau est utilisée et souillée dans la nature et devient de plus en plus contaminée par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorant, phénols ....) et agricole (pesticides, engrais....) constitue une source de la dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les métaux lourds sont en effet, des espèces non biodégradables [2] et hautement toxiques au delà d'une certaine concentration [3]. 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 [4]. Le cobalt, le cuivre, le nickel et le zinc sont parmi les polluants inorganiques toxiques.

De son côté, le phénol, l'un des polluants organiques toxiques, se trouve dans les eaux usées de la fabrication de résines de formaldéhyde, les produits pharmaceutiques, les pesticides et les industries du textile.

Il est donc nécessaire, de procéder au traitement des effluents industriels et leur valorisation à fin de minimiser leur impact sur l'environnement.

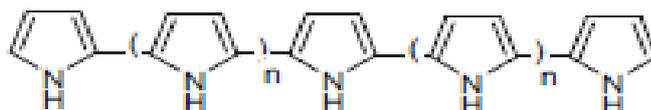
Parmi les méthodes et les techniques de dépollution, il y'a lieu de citer les procédés : la précipitation chimique, coagulation- floculation l'absorption et biosorption, l'échange d'ions, l'osmose et l'électrochimie est aujourd'hui parmi les techniques physico-chimiques utilisées pour le traitement des rejets organiques dans les eaux naturelles par la dégradation partielle ou totale du composé organique jusqu'au terme ultime en dioxyde de carbone et eau. L'efficacité de ce procédé de traitement par voie électrochimique des eaux chargées par le phénol dépend fortement de la nature de l'électrode utilisée [5].

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

## Introduction générale

---

Le polypyrrole est parmi ces polymères conducteurs, il est largement utilisé en raison de sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse et sa conductivité relativement élevée. Il est constitué d'une alternance régulière de simples et doubles liaisons (figure 1), sa conductivité dépend de la délocalisation des électrons le long du squelette et de son dopage par les ions métalliques.



*Figure 1 : Structure du polypyrrole*

Ce travail de thèse consiste en la synthèse par voie chimique et la caractérisation du polypyrrole en vue de l'utiliser comme adsorbant pour certains métaux lourds (Cobalt et Cadmium) en solution aqueuse. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. Il consiste aussi à l'étude de l'efficacité de l'anode de polypyrrole, polypyrrole cuivre et polypyrrole nickel à dégrader le phénol et avoir l'électrode à poudre la plus performante. L'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible permet de suivre l'évolution du degré de conversion de phénol.

Cette thèse comprend cinq chapitres et elle est organisée comme suit :

- ❖ Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur les polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole et leurs applications, des généralités sur la pollution et les différents types de polluants organiques et inorganiques considérés dans cette étude, une théorie sur le mécanisme d'adsorption et ces différents modèles et enfin une synthèse bibliographique sur l'électrocatalyse et la complexation.
- ❖ le deuxième chapitre décrit en détail les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisés.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques, électrochimiques, thermiques et structurales du matériau composite à base de polypyrrole-PEO.
- ❖ Dans le quatrième chapitre, on étudie la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds cobalt et cadmium en solution aqueuse par le polypyrrole.

- ❖ Le dernier chapitre est consacré à l'application d'électrode à poudre le polypyrrole, le polypyrrole cuivre et le polypyrrole nickel en électrocatalyse pour l'étude de la dégradation du phénol.

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

### ***Références***

- [1] TS. Anirudhan, SS. Sreekumari. *J Environ Sci* 2011 ; 23: 1989–1998.
- [2] J. Tramontina, G. Machado, DS. Azambuja, CMS. Piatnicki, D. Samios. *Mater Res* 2001; 4:195–200.
- [3] SM. Musyoka, JC. Ngila, B. Moodley, L. Petrik, A. Kindness.. *Anal Lett* 2011; 44: 1925– 1936.
- [4] PV. Dadhaniya, AM. Patel, MP. Patel, RG. Patel, .J. *Macromol Sci A: Pure Appl Polym Chem* 2009; 46: 447–454.
- [5] C. Comninellis, C. Pulgarin, J. *Appl. Electrochem* 1993; 23: 108

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

*Chapitre I*

*Etude bibliographique*

Cette étude bibliographique est axée sur trois thèmes principaux, permettant de mieux comprendre ce travail de thèse et son intérêt. Tout d'abord, des notions sur les polymères organiques conducteurs, leur dopage, le principe de conduction leur application sont décrits. Une attention particulière est apportée au polymère conducteur, de choix utilisé dans notre étude à savoir le polypyrrole.

La deuxième partie est consacrée à la description de la pollution et les différents types de polluants à savoir les polluants inorganiques (les métaux lourds comme le cadmium, le cobalt, le cuivre et le nickel) et le polluant organique choisis le phénol et l'impact de ces derniers sur l'environnement et la santé humaine.

Nous clôturons ce chapitre, par une description des méthodes d'extraction et de dégradation respectivement ; des métaux lourds et du phénol dans des milieux aqueux, nous présentons les différents types d'adsorption et les différents modèles d'adsorption, ainsi des généralités sur la complexation et la nature de liaison existant entre le polymère et les ions métalliques.

### ***1.1. Découverte des polymères conducteurs***

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux, associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymère conducteur ».

Les premiers polymères conducteurs ont été élaborés par l'ajout de charges conductrices extérieures, telles que des poudres ou des fibres métalliques ou encore du noir de carbone dans une matrice de polymère isolant « dit hôte ». La conductivité est assurée par un phénomène de percolation, de ces charges conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil.

Toutefois, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale et la diminution du taux de polymère hôte entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des composites.

C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa de l'université Tokyo Metropolitan au Japon, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC) de couleur argentée.

Suite à cette découverte est née une étroite collaboration entre Hideki Shirakawa, le chimiste Alan G. Mac Diarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis [1]. Ensemble, ils ont travaillé sur la synthèse des polymères conducteurs intrinsèques.

En 1977, ils ont réussi à augmenter la conductivité du polyacétylène dopé par des vapeurs d'iode de 11 ordres de grandeur (de l'ordre de  $10^{-9}$  S/cm à  $10^2$  S/cm) [1]. Par la suite, une cascade de travaux scientifiques, dont une maladresse de manipulation faisait l'origine, a abouti 26 ans plus tard en 2000, à l'attribution à ces 3 chercheurs du prix Nobel de chimie [1].

### ***1.2. Types de polymères conducteurs***

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- ❖ Polymère conducteur électronique.
- ❖ Polymère conducteur ionique.

### I.2.1. Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

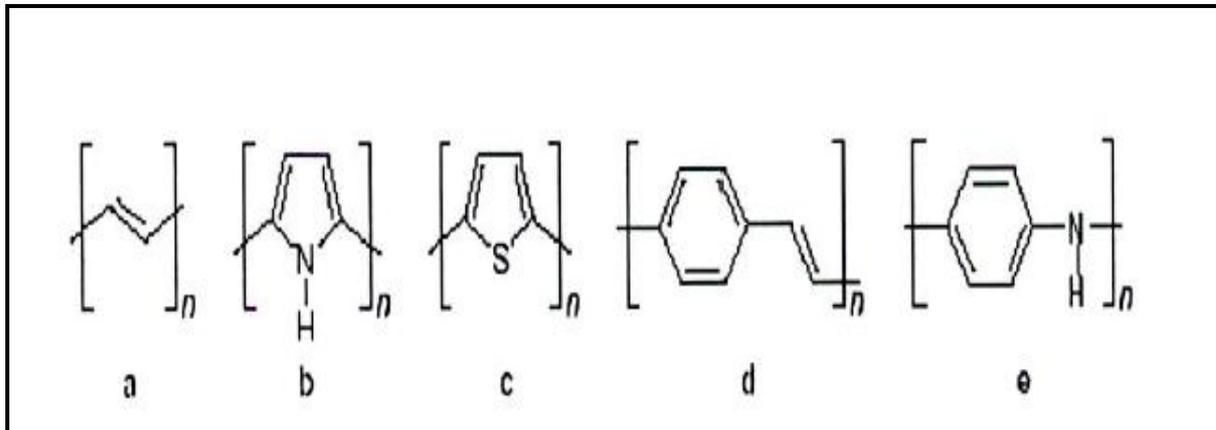
#### I. 2.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués, d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites [2,3].

#### I. 2.1.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués, dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés, Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère, pour assurer la neutralité électrique.

Quelques structures conjuguées sont représentées dans la figure (I.1).



**Figure I.1** : Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevinylène et (e) polyaniline

### ***I. 2. 2. Polymères conducteurs ioniques***

Un des meilleurs compromis flexibilité, pouvoir solvatant est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène) ou PEO. Le mélange PEO/LiClO<sub>4</sub> est un exemple de polymère conducteur ionique. La conduction, conditionnée par la mobilité des chaînes a lieu essentiellement dans la phase amorphe.

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes, dans les batteries de forte densité d'énergie (batteries pour appareils portables de type « lithium ion ») [4].

### ***I.3. La structure électronique***

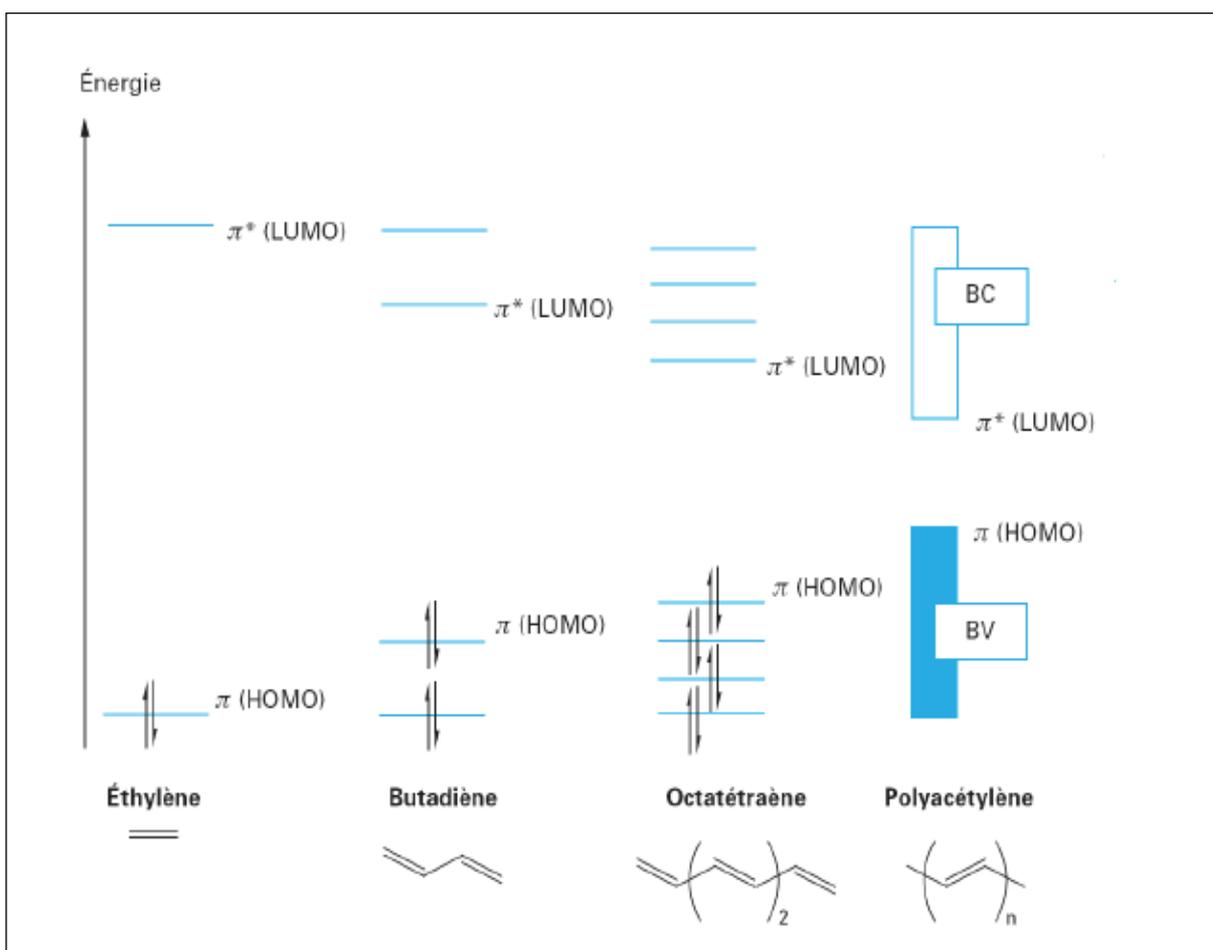
La grande majorité des polymères conjugués sont constitués d'une alternance régulière de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette.

Le recouvrement des orbitales  $\pi$  conduisant à la délocalisation électronique, est largement influencé par la géométrie du système. Ce recouvrement, est maximal lorsque le système  $\pi$ -conjugué est plan et tout écart de planéité entraîne une diminution de la conjugaison.

La structure électronique de ces systèmes dépend des différents niveaux de leurs orbitales moléculaires et particulièrement de la valeur de leur HOMO et LUMO.

La HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) représente l'ensemble des niveaux de plus haute énergie occupés et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) celui des niveaux de plus basse énergie inoccupés. Leur différence énergétique correspond à une transition  $\pi$ - $\pi^*$  dans les molécules simples et à une bande interdite dans les polymères. Les niveaux HOMO et LUMO d'un polymère conjugué dépendent de son degré de conjugaison, c'est-à-dire du nombre d'unités monomères (figure I.2). Lorsque le nombre d'unités répétitives devient important, on passe d'une suite discrète de niveaux, à une situation où les niveaux d'énergie sont regroupés en deux bandes, la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), au sein desquelles ils forment un quasi-continuum. La BV regroupe les états HOMO, alors que la BC réunit les états LUMO et la zone énergétique comprise entre ces deux niveaux est appelée bande interdite.

Elle est caractérisée par sa valeur  $E_g$  (gap énergétique) qui va déterminer les propriétés optoélectroniques des polymères conjugués. Ce "gap" peut être aussi décrit, comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI: énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE: énergie nécessaire pour l'injection d'un électron dans le plus bas état LUMO).



**Figure I.2 :** Diagramme des orbitales moléculaires (niveaux  $\pi$ ) en fonction du nombre d'unités monomères

D'après ce modèle, dit "de bandes", il est donc possible de mettre en évidence la structure électronique d'un matériau et ainsi, de faire une distinction qualitative entre les métaux, les isolants et les semi-conducteurs (figure I.3).

❖ **Les métaux** : ils sont caractérisés, par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer, comme exemple l'or, l'argent et le cuivre.

❖ Les **semi-conducteurs** intrinsèques, ont une bande interdite comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. Lorsque les porteurs de charge ne sont soumis à aucune excitation thermique ( $T = 0^\circ\text{K}$ ), optique ou électrique, leur bande de valence est complètement remplie et leur bande de conduction est vide.

❖ Les **isolants** possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 4 eV) pour permettre, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

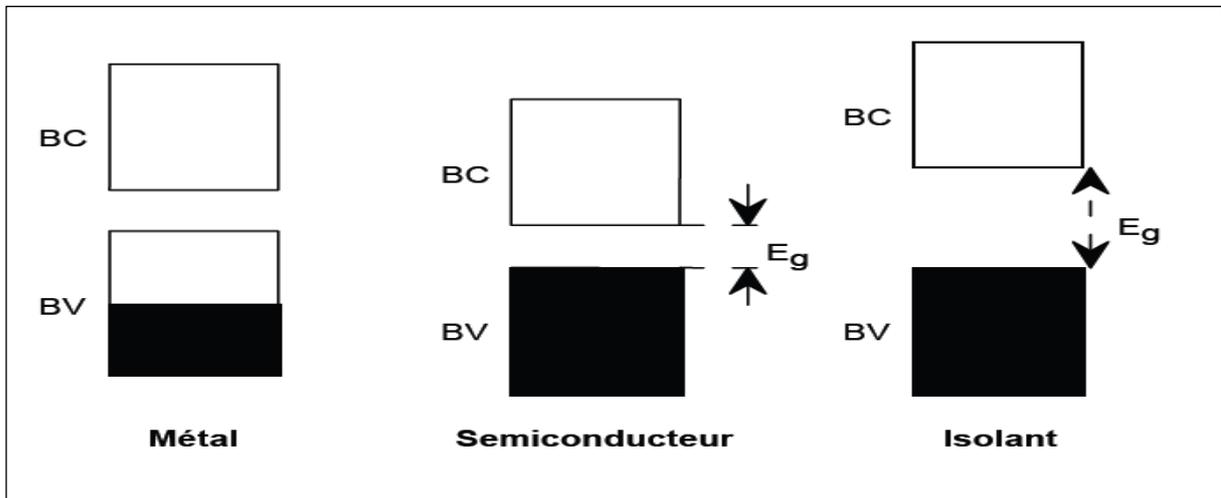


Figure I.3 : Représentation de la structure des bandes

La plupart de polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semiconducteurs (tableau I.1).

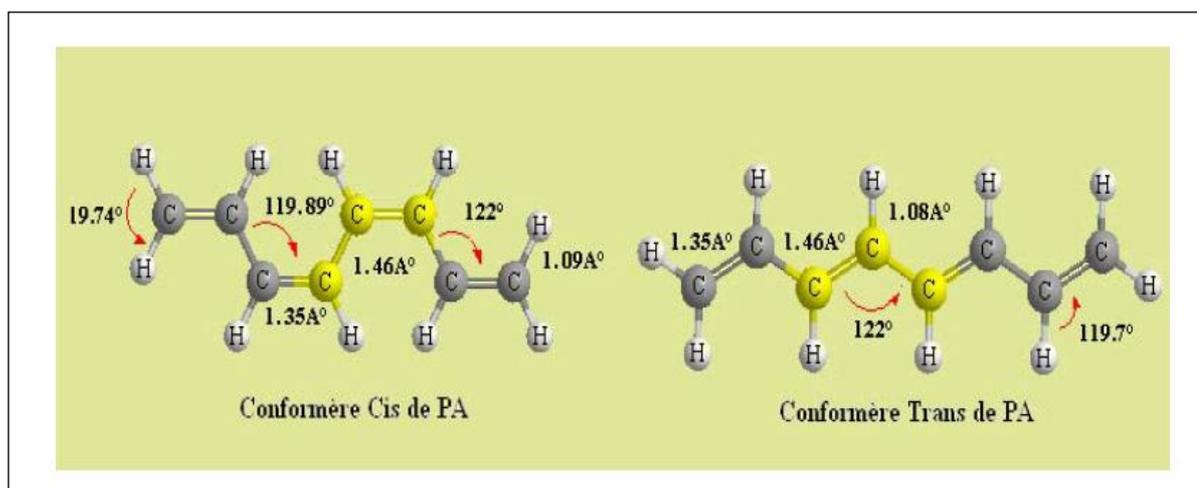
**Tableau I.1 : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués**

<b>Polymères conjugués</b>	<b>Bande interdite (eV)</b>
Trans-polyacétylène (PA)	1,4- 1,5 [5,6 ]
Polthiophène (PT)	2- 2,1 [7, 8]
Poly (p-phénylène) (PPP)	2,7 [ 9]
Poly (p-phénylènevinylène) (PPV)	2,5 [10]
Polypyrrole (PPy)	3, 2 [11]
Poly(3,4-éthylénedioxythiophène ) (PEDOT)	1,6 [12 , 13]

#### ***1.4. Dopage des polymères conducteurs***

Les polymères peuvent être dopés par l'ajout, d'un réactif chimique qui oxyde ou réduit le système ; ce qui fait déplacer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant le système plus conducteur.

Au début des années 1970, Shirakawa a réussi à former des films de polyacétylène de deux conformations différentes : cis et trans (figure I.4). Ces matériaux sont semi-conducteurs, avec des conductivités de l'ordre de  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  pour la forme trans et  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  pour la forme cis. Heeger et Mc Diarmid ont alors découvert, qu'en exposant les films de polyacétylène à du brome ou à du chlore pendant quelques minutes, à température ambiante, leur conductivité électrique augmentait. Ainsi, le polyacétylène est transformé en un bon conducteur lorsqu'il est dopé avec des halogènes. Il s'agit donc d'un dopage par oxydation, appelé aussi (dopage de type p). Il est également possible, de doper le polyacétylène par réduction (dopage de type n) en utilisant des métaux alcalin. Le polyacétylène n'est pas le seul polymère, pouvant subir un tel traitement. D'autres polymères, dont le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline présentent même certains avantages, sur le polyacétylène, ils sont relativement stables, peuvent être facilement préparés, sous forme de films, dans un état non dopé et être dopés par la suite, pour atteindre une conductivité proche à celle des métaux.



*Figure I.4 : Les deux conformations possibles du polyacétylène*

Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs, toutes deux se basant sur une oxydo-réduction.

#### ***1.4.1. Dopage chimique***

La première méthode, appelée dopage chimique, expose le polymère, par exemple à une pellicule de mélanine, à un oxydant (de l'iode ou de la bromine) ou à un réducteur (impliquant l'utilisation de métaux alcalins).

#### ***1.4.2. Dopage électrochimique***

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique, dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes, qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors, sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient, ainsi un excès (dopage N) ou un défaut (dopage P) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Cette méthode est une des plus efficaces, mais surtout celle qui bénéficie du plus de recherches, le dopage N, qui ne peut se produire en présence d'oxygène, est plus facile à effectuer, on peut faire le vide dans les récipients avec des moyens convenables.

L'introduction de charges lors du processus de dopage, modifie localement l'alternance des simples et doubles liaisons, positionnant ainsi les porteurs de charges sur la chaîne. Il apparaît dans la bande interdite de nouveaux états électroniques localisés avec des trous (cations radicaux) ou des électrons.

❖ *Les polarons et bipolarons :*

Le **polaron** (ou ion radical) est une charge positive ou négative, unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère qui passe de la forme aromatique à la forme quinonique. Le polaron est localisé sur un nombre fini d'unités de répétition.

Le **bipolaron** dans lequel, deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron est un dication (ou dianion) et possède un spin nul. Un exemple, de dopage p du polythiophène est représenté dans ( la figure I.5).

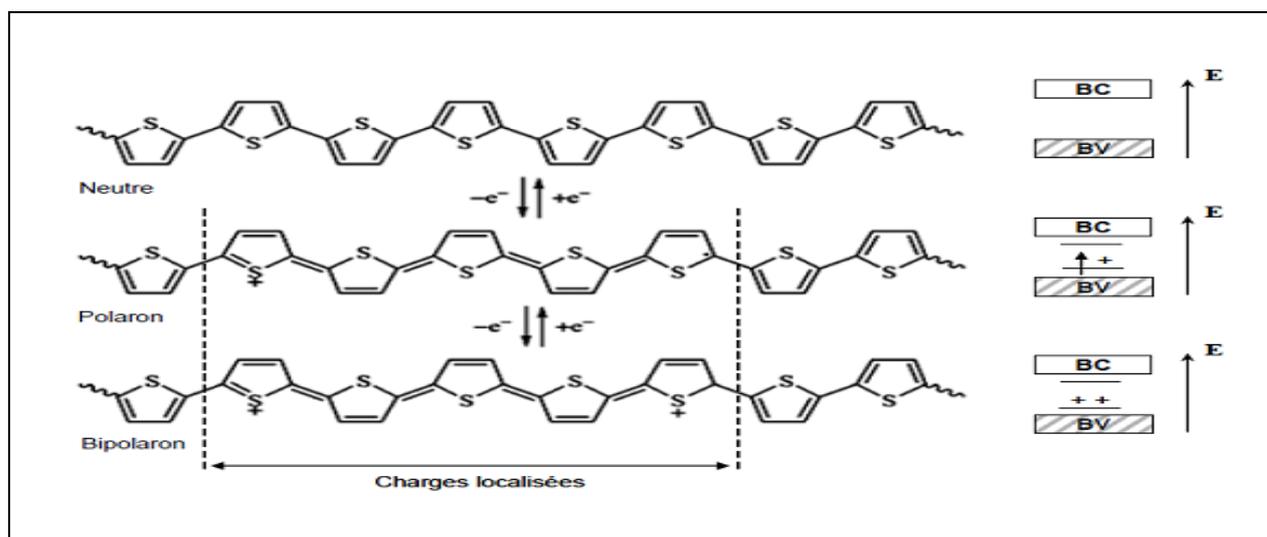
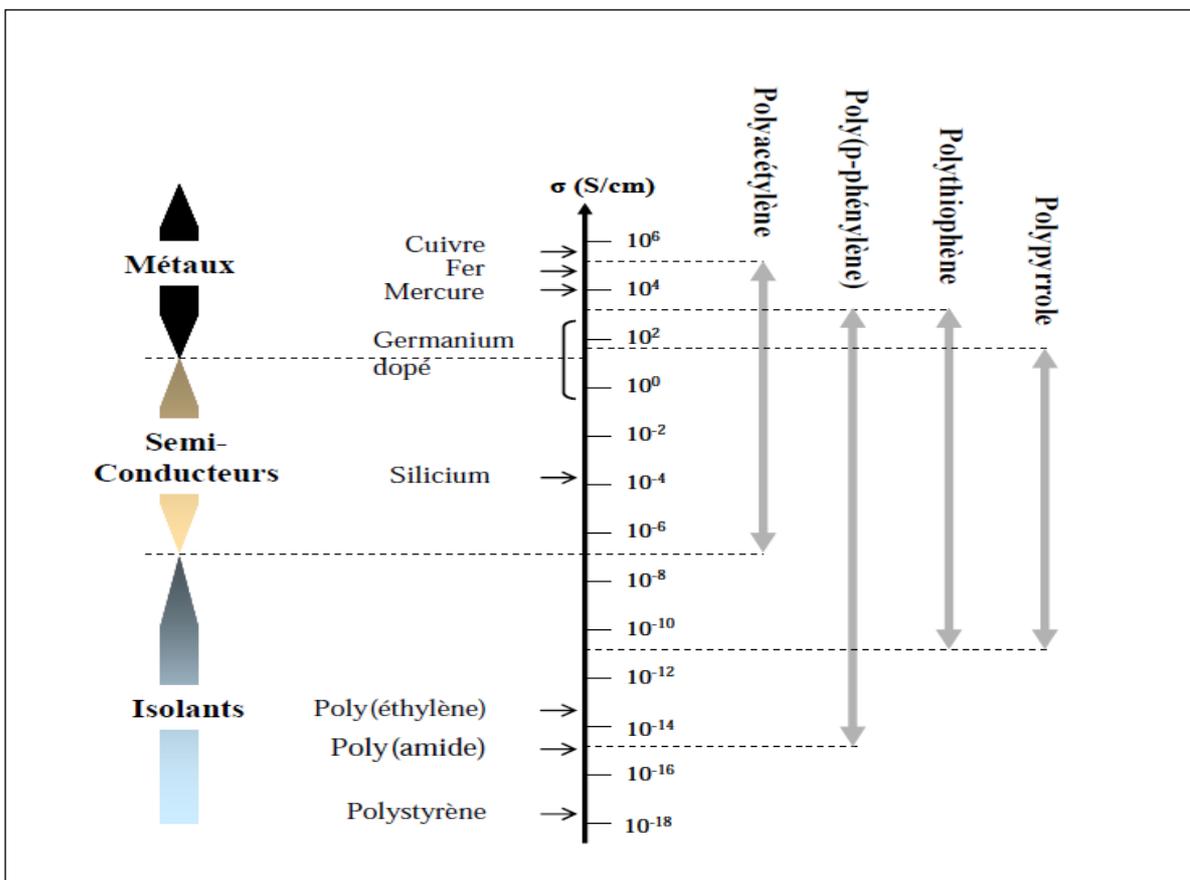


Figure I.5 : Dopage p de polythiophène

Finalement, les porteurs de charges permettent le transport électronique au sein de ces matériaux. A fort taux de dopage, il existe un recouvrement des états polaroniques et/ou bipolaroniques, si bien que les défauts chargés, peuvent se déplacer le long des chaînes polymères. Par conséquent, en fonction de la nature et du taux de dopage, il est possible

d'observer des transitions isolant-conducteur.. Les conductivités des principaux polymères conjugués à l'état neutre et à différents taux de dopage sont données dans (la figure I.6) et comparées à celles des matériaux références.



*Figure I.6 : Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage*

### ***1.5. Applications des polymères conducteurs***

Depuis la découverte, des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part, à maîtriser la mise en œuvre, de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles, associant les propriétés électriques proches, des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques.

### I.5.1. Batteries rechargeables organiques [14,16]

Une des premières applications industrielles, des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PAN) dopée comme constituant de batteries [15]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PAN peut être une candidate très prometteuse, pour la fabrication de batteries innovantes.

Un exemple, de batterie développée par Bridgestone [16] est donné dans (la figure I.7), une des électrodes est réalisée à partir de PANI et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte, tandis que, le lithium libère des électrons, pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité, d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable, en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple, la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg [16].

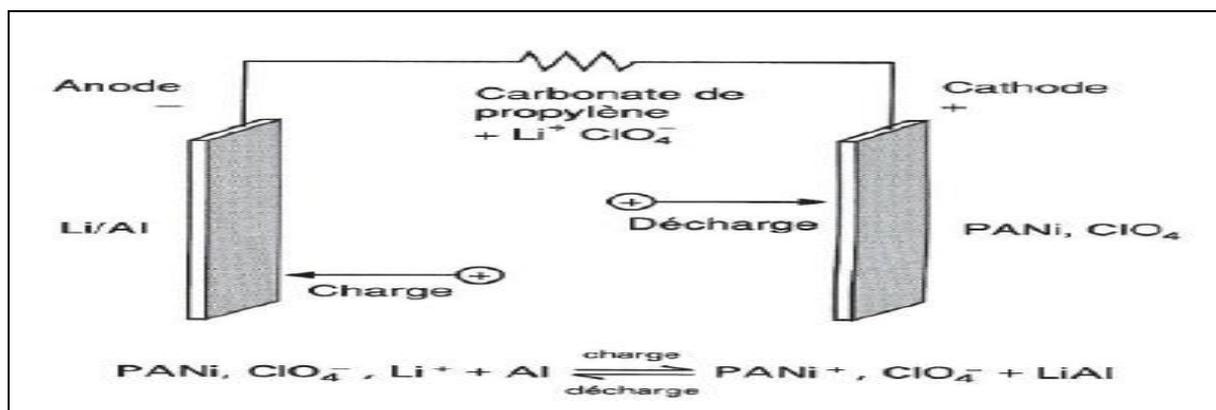
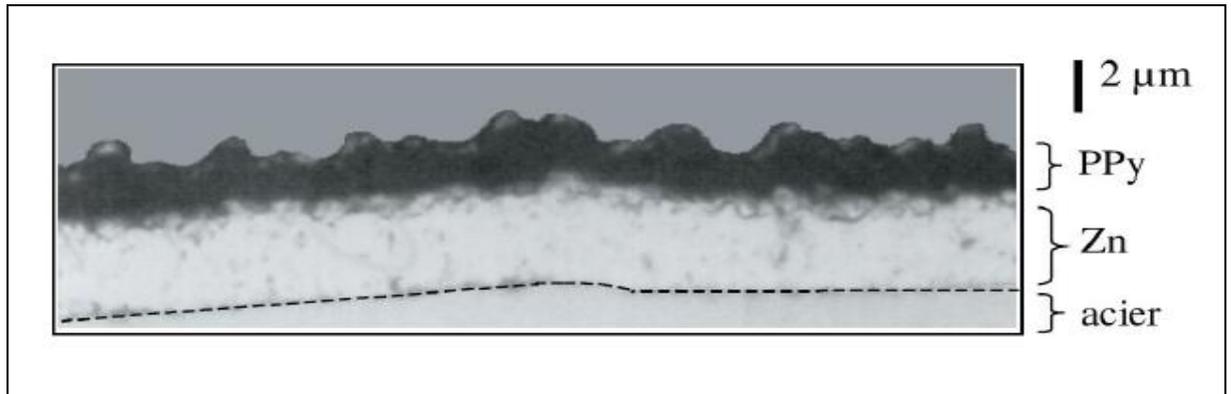


Figure I.7 : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [16]

### I.5.2. Protection des métaux contre la corrosion [17, 18]

Les pièces en acier, ne sont pas capables, de résister à des conditions très agressives, telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive, des polymères conducteurs peut optimiser, la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur, grâce à

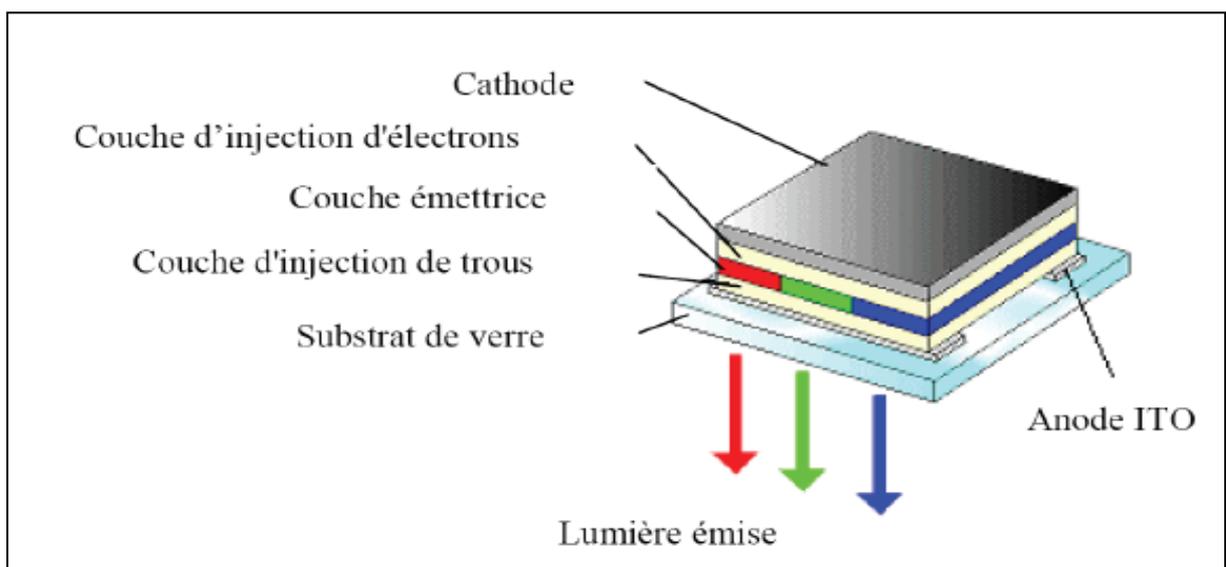
l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans (la figure I.8).



*Figure I.8 : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [18]*

### ***I.5.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [19]***

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux, qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans (la figure I.9), elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque, la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.



*Figure I.9 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED) [19]*

Le plus grand intérêt, des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier (figure I.10).



*Figure I.10 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible*

### ***1.5.4. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [20, 21]***

A l'inverse, de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas, des polymères semiconducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée HOMO à la basse orbitale moléculaire inoccupée. Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique.

### ***1.5.5. Electrocatalyse [22]***

Un grand travail a été consacré aux propriétés électrocatalytiques des électrodes modifiées à base de polymères, la haute stabilité de dopage dans l'eau fait de ces polymères de bons candidats pour les utiliser en catalyse. Les conditions électrochimiques permettant

l'inclusion d'Ag, Cu et Pt dans le polyméthylthiophène, on fait déjà l'objet de certains travaux.

### ***1.5.6. Blindage électromagnétique [23, 24]***

La multiplication d'appareils électroniques, voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant, avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes.

On peut également, citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les OFET (Transistors à effet de champ organique) [25], les supercondensateurs [26] ou encore les capteurs de gaz [27] etc.

Ces matériaux innovants, qui ont ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne. La volonté d'Alfred Nobel est bien respectée : « la recherche récompensée ne restera pas confinée dans les laboratoires. »

### ***1.6. Le polypyrrole***

Le polypyrrole est un polymère conducteur à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air [28, 29]. Il y a un intervalle de la conductivité électrique  $\sigma$  dans le polypyrrole ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1} < \sigma < 100 \text{ S cm}^{-1}$ ) selon la fonctionnalité et le modèle de substitution du monomère et de la nature du contre-ion ou dopant. Les propriétés mécaniques du polypyrrole, peuvent être améliorées en préservant leur conductivité [30].

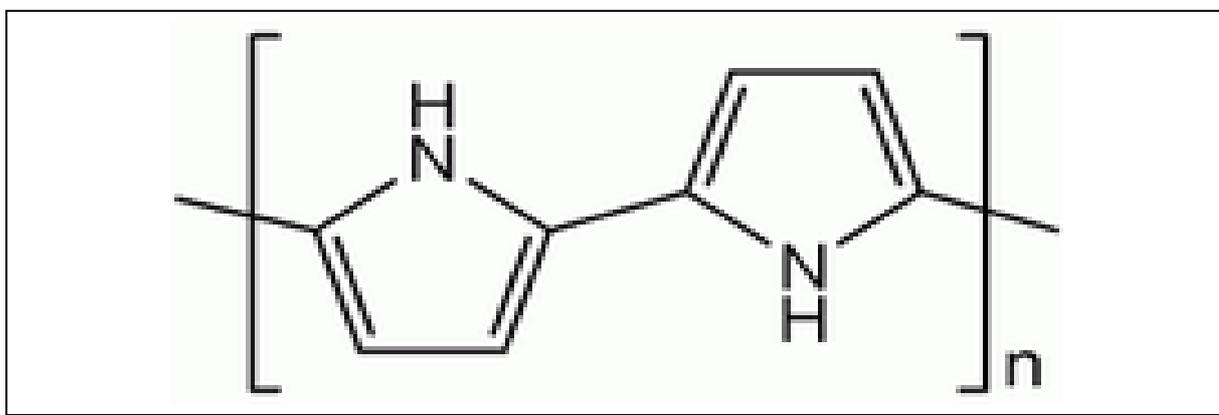
#### ***1.6.1. Solubilité de polypyrrole***

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques [31, 32].

Toutefois, des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

### 1.6.2. Structure chimique du polypyrrole

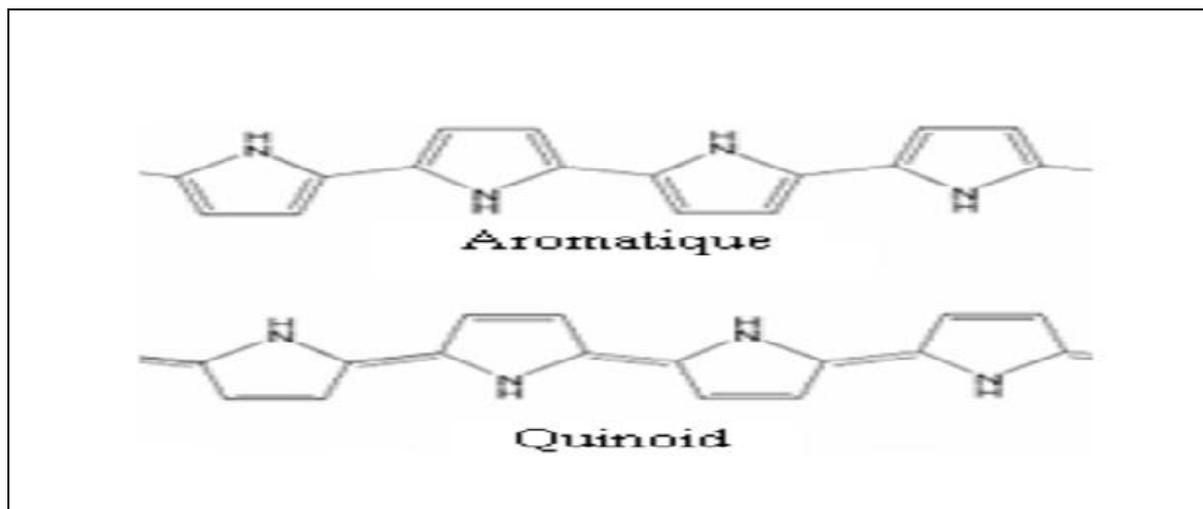
Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole (figure I.11), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [33]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.



*Figure I.11 : Structure du polypyrrole*

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I.12). Dans cet état neutre, le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conducteur quand il est oxydé. La charge liée, à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron).

Les dopants typiques utilisés, sont les anions suivants :  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$  [34].



*Figure I. 12 : Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid*

### **1.6 .3. Méthodes de synthèse du polypyrrole**

La synthèse du polypyrrole, à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [35-38]. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, contrairement aux méthodes électrochimiques. Par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

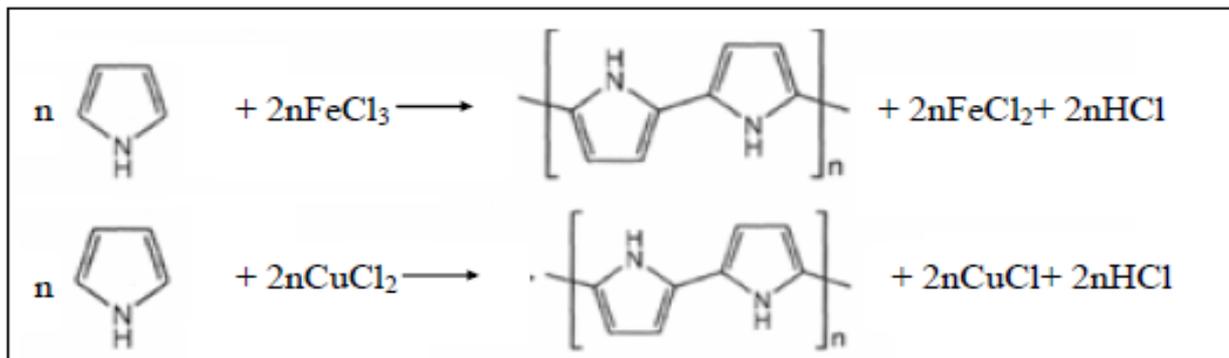
#### **1.6 .3.1. Synthèse chimique du polypyrrole**

Les synthèses chimiques, les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [39]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther [40].

Il est préférable, de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tel que  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , de cuivre (II), tels que  $\text{CuBr}_2$  ou  $\text{CuCl}_2$  [41- 44]. En pratique,  $\text{Fe}^{3+}$  est principalement utilisé sous la forme  $\text{FeCl}_3$  qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite  $\text{Fe}^{2+}$  est facilement éliminable du polymère.

Plusieurs méthodes et techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer les mécanismes «complexes» de polymérisation du pyrrole, toutefois on peut en donner un

schéma simplifié, correspondant à deux réactions de polymérisation du pyrrole en présence de  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{CuCl}_2$  [45].



**Figure I. 13 :** Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique

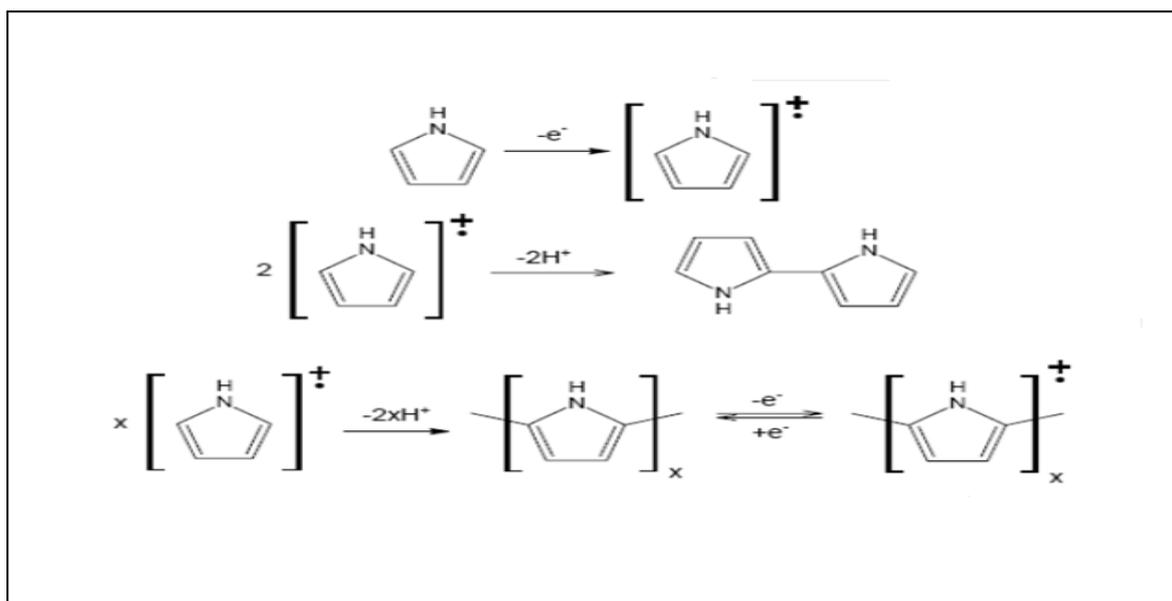
La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques, est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons  $\pi$  conjugués, permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges [46].

Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents, en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs; ils portent des charges positives compensées, par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant.

### 1.6 .3.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al [47], fait intervenir un radical, lors de la croissance du polymère.

A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (figure I.14) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de 2 protons ( $-2 \text{H}^+$ ), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier, s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme.



**Figure I.14 :** Formation et polymérisation du cation de radical de pyrrole [48]

Après, de multiples itérations de ce principe, nous nous retrouvons, en présence de filaments de polypyrrole enchevêtrés. La longueur de l'oligomère forme augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne et précipite alors sur la surface de l'électrode. La structure exacte du polypyrrole, comme pour tout polymère en général, est difficile à déterminer. Il en résulte, que la synthèse de films de polypyrrole ayant des propriétés spécifiques demeure un travail empirique [49, 50].

#### 1.6.4 Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple [51] et non coûteuse [52], sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée.

Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries [53-56], corrosion protection [57], des films d'emballage antistatiques [58] des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, le plaquage électrique et les catalyseurs.

De plus, le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs [59].

### **1.7. La pollution et les principaux types de polluants**

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines.

#### **1.7.1. La pollution des eaux**

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

❖ Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi, les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques ...etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous, peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.

❖ La présence de produits toxiques : rejetés sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme, conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart, des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [60].

❖ Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique, pour la production d'oxygène dissous, celle-ci peut proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes, en démarrant le processus d'eutrophisation [61]. Les algues se nourrissent de matières minérales, c'est-à dire, phosphore sous forme de phosphate, ainsi que l'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux.

❖ Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports, aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

❖ La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires, rejettent des germes susceptibles, de présenter un danger pour la santé.

### ***1.7.2. La pollution naturelle***

La teneur de l'eau, en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels, peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de pollutions [62].

### ***1.7.3. La pollution industrielle***

Si la pollution domestique des ressources, est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation, qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- ❖ des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- ❖ des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- ❖ des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- ❖ des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- ❖ des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- ❖ des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi, les industries considérées traditionnellement, comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [63].

### ***1.7.4. Les principaux types de polluants***

Il existe, deux types de polluants des ressources en eau, **les polluants inorganiques** (ex Les métaux lourds, parmi ces métaux nous nous sommes orientés vers l'extraction le cobalt, le cadmium, le cuivre et le nickel par le polypyrrole) et **les polluants organiques** (ex les pesticides, les hydrocarbures, une partie de notre travail, est consacrée à l'étude de dégradation comme polluant organique le phénol.

### **1.7.4.1. Les métaux lourds (les polluants inorganiques)**

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Dans un milieu naturel, les éléments métalliques peuvent être classés en deux catégories :

❖ La première catégorie rassemble les éléments qui, présents à l'état de trace, sont essentiels à la croissance, au développement voire à la reproduction des organismes vivants, aussi bien micro que macroscopiques. Les métaux suivants en font partie : Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn. Lorsque, la concentration de ces éléments est trop faible, un phénomène de carence est donc observable, pour ces organismes. Ainsi, il a été montré qu'un manque de fer pouvait être à l'origine d'une diminution du développement phytoplanctonique.

Pour autant, une augmentation forte de la concentration en ces éléments métalliques peut aboutir à des phénomènes de toxicité.

❖ La deuxième catégorie, est quant à elle constituée des éléments métalliques toxiques, non nécessaires à la croissance des organismes vivants, tels que le cadmium, le plomb, le mercure.

L'ensemble, de ces éléments peut être d'origine naturelle mais leurs concentrations sont généralement modifiées, par les activités anthropiques générant d'importantes pollutions. La quantification, de ces éléments traces est donc une donnée indispensable à l'estimation de leur impact dans un environnement donné.

Dans notre travail, on s'intéresse à l'extraction de certains métaux lourds et l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de ces métaux par le polypyrrole et l'application des complexes métalliques, dans la dégradation des polluants organiques.

#### **1.7.4.1.1. Impact des métaux lourds sur la santé**

En général, l'accumulation des métaux lourds, dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème. En effet, les micro-organismes occupent des positions clés, dans les cycles des bioéléments. Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Ils s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent

les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques à court et/ou à long terme.

Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires. Ils peuvent causer des problèmes sérieux comme un retard de croissance et de développement, des perturbations des systèmes biorégulateurs responsables de troubles étiquetés fonctionnels ou psychosomatiques (syndrome fatigue chronique) des problèmes neuro-dégénératifs (Parkinson, Alzheimer) et finalement des lésions organiques et des cancers.

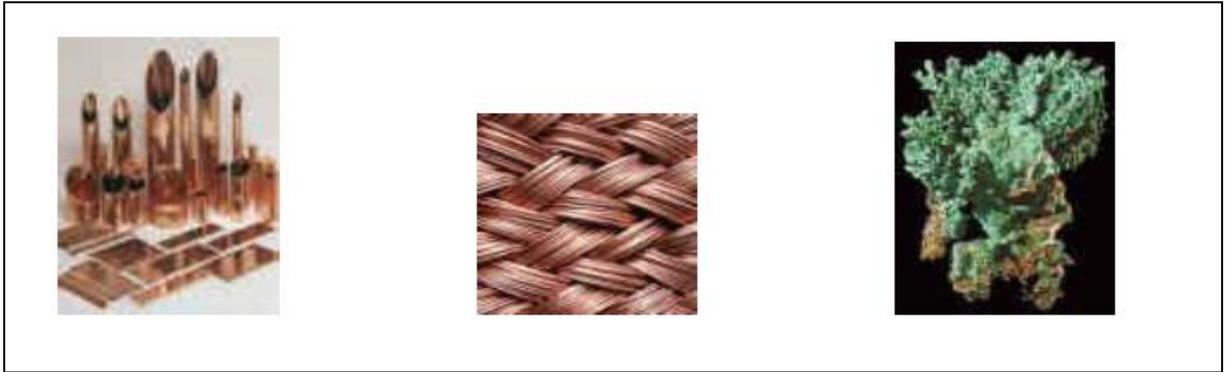
L'intoxication par quelques métaux, tels le mercure et le plomb peuvent aussi entraîner des phénomènes d'auto-immunités, dans lesquels le système immunitaire du patient attaque ses propres cellules. Cela peut conduire à des affections articulaires, telle l'arthrite rhumatoïde, des problèmes rénaux, circulatoires et nerveux [64].

### **1.7.4.1.2. Le cuivre**

Élément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme, de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés, comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/l sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors, des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [65].



*Figure I. 15 : Aspect du cuivre*

#### **1.7.4.1.3. Le nickel**

Le nickel est un métal tout à la fois très ancien et très jeune. Il est très ancien, puisque dès la plus haute antiquité, l'homme l'a utilisé, pour fabriquer des armes du fer météorique contenant de 3 à 25 % de nickel.

Le nickel est également, très jeune puisqu'il n'est entré dans l'industrie qu'au XIX<sup>e</sup> siècle, bien après sa découverte par le chimiste Axel Cronstedt dans des minerais complexes de Suède vers 1750.

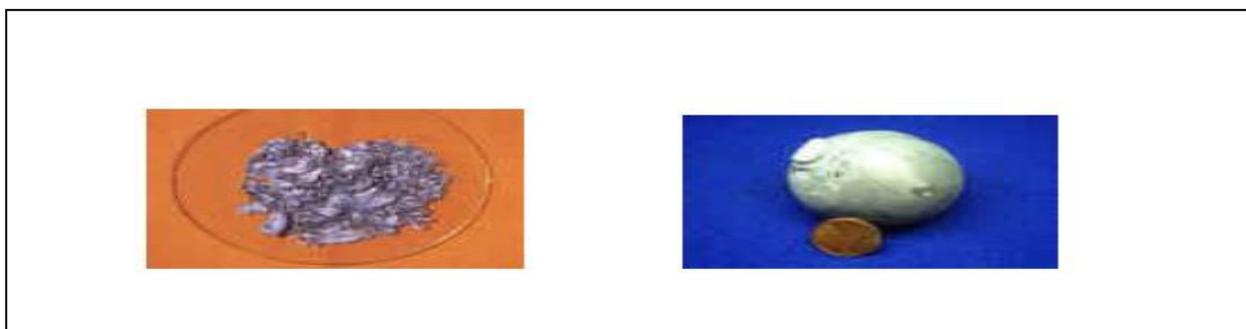
Le nickel pur est un métal gris-blanc, brillant, dur, à cassure fibreuse. Il est malléable (c'est-à-dire qu'il présente la propriété de pouvoir être facilement déformé, par laminage), ductile (c'est-à-dire, étirable en fils ou en barres, sans se rompre) et magnétique jusqu'à 353 °C environ.



*Figure I.16 : Aspect du nickel.*

### 1.7.4.1.4. Le cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m<sup>3</sup>. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Les principaux composés du cadmium, utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure (CdCl<sub>2</sub>), le bromure (CdBr<sub>2</sub>) et le sulfate (CdSO<sub>4</sub>). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale.



*Figure I.17 : Aspect du Cadmium*

### 1.7.4.1.5. Le cobalt

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes, il peut être nocif.

Lorsque le cobalt (III) est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité remarquable, La majorité de ses complexes sont diamagnétiques. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturées.

Il présente une affinité pour les atomes d'azotes et les atomes d'oxygène donneurs d'électrons. Il montre aussi, une aptitude remarquable à donner des complexes mixtes octaédriques.

Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs, le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B12.



Figure I.18 : Aspect du Cobalt

Les métaux lourds étudiés, dans notre thèse sont présentés dans ( la figure I.19).

PERIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1 H																
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uu
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb

**Légende:**

- Non-métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Halogènes
- Gaz nobles
- Lanthanides
- Actinides

Figure I.19 : Tableau périodique

Les principales caractéristiques physiques et chimiques des métaux lourds étudiés sont résumées et données dans le tableau L.2.

**Tableau I.2 : Les propriétés physiques et chimiques de Cobalt, Cadmium, Cuivre et nickel**

<b>Metal</b>	<b>Cobalt (CO)</b>	<b>Cadmium (Cd)</b>	<b>Cuivre (Cu)</b>	<b>Nickel (Ni)</b>
<b>Numéro atomique</b>	27	48	29	28
<b>Masse atomique (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	58,9332	112,4	63,546	58,71
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,8	1,7	1,9	1,8
<b>Masse volumique à 20°C (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	8,9	8,7	8,9	8,9
<b>Température de Fusion (°C)</b>	1495	321	1083	1453
<b>Température d'ébullition (°C)</b>	2900	767	2595	2732
<b>Rayon atomique (Van der Waals) (nm)</b>	0,125	0,154	0,128	0,124
<b>Configuration électronique</b>	[ Ar ] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[ Kr ] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[ Ar ] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[ Ar ] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,28 V ( Co <sup>2+</sup> / Co ) ; +1,84 V ( Co <sup>3+</sup> / Co <sup>2+</sup> )	-0,402 V	+ 0,522 V ( Cu <sup>+</sup> / Cu ) ; 0,345 V ( Cu <sup>2+</sup> / Cu)	- 0,25 V

#### **1.7.4.2. Les phénols (polluant organique)**

Le phénol est considéré comme, la molécule modèle des effluents contenant des cycles aromatiques; en effet, il se retrouve dans la pétrochimie, les industries pour les textiles, peintures, pesticides, colorant et pharmacie.

Les phénols sont des dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels, le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Rappelons, que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [66].

Le phénol est un produit de synthèse pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique qui provoque des brûlures graves, sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection.

Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés, en médecine. On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol.

### 1.7.4.2.1. Propriétés de phénol

#### ❖ Structure de la molécule du phénol

L'énergie de résonance évaluée, grâce à la réaction d'hydrogénation vaut  $167 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Elle est donc plus élevée que pour le benzène ( $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). On interprète ce résultat par la participation d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène à la résonance. Les mesures aux rayons X montrent que la molécule est plane ce qui autorise une délocalisation maximale.

Cette participation à la délocalisation électronique se traduit aussi par le raccourcissement de la longueur de la liaison C-O et par l'augmentation de l'énergie de cette liaison par rapport à celle d'un alcool comme le cyclohexane.

Les températures de changement d'état des phénols sont plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait, que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Le phénol lui même est un solide à la température ordinaire.

**Tableau I. 3 :** Les constantes physiques du phénol

TF (°C)	TE (°C)	s/H <sub>2</sub> O (g.L <sup>-1</sup> ) (20 °C)	m (D)
41	181	93	1,59 (Ph vers OH)

#### ❖ Spectroscopie UV Visible

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet, il possède une bande d'absorption centrée à 270 nm. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde).

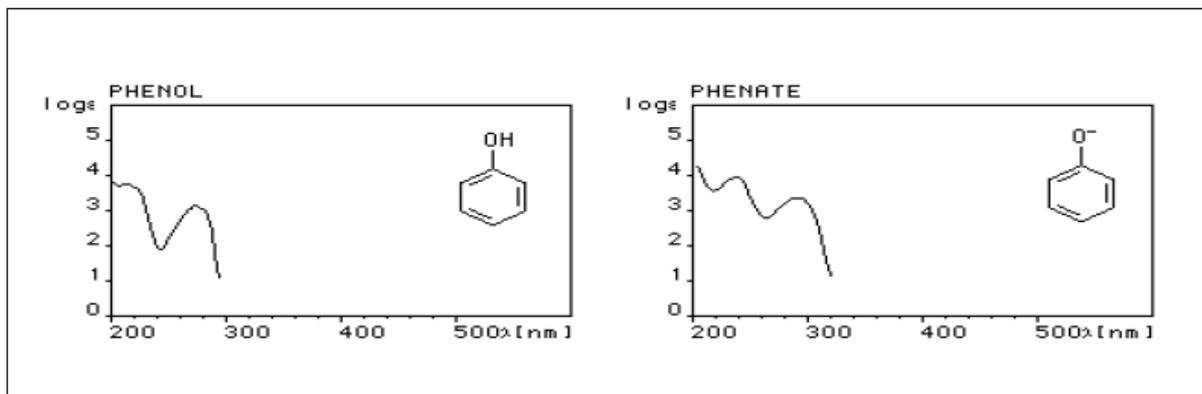


Figure I.20 : Spectre UV du phénol

### 1.7.4.2.2. Impact de phénol sur la santé

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutané et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte. Le phénol est rapidement éliminé par les reins (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). L'ingestion accidentelle, l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort. Une dose orale de 140 mg/Kg est considérée comme la dose létale minimale [67].

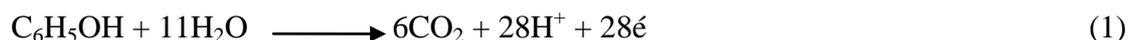
Les effets nocifs de la pollution par les phénols, entraînent la dégradation de la faune et de la flore ainsi les poissons, en particulier, les espèces à chaire grasse : (anguilles, saumons, truites ...) accumulent les phénols et peuvent en contenir jusqu'à 30 mg/kg, ils sont alors impropres à la consommation.

### 1.7.4.2.3. L'électrochimie, une solution pour le traitement des effluents organiques

Nombreux composés organiques, contenus dans les effluents industriels sont toxiques pour l'environnement. Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique; toutefois les micro-organismes sont inadaptés dans le cas de produits bioréfractaires ou toxiques. Parmi les techniques physico-chimiques alternatives, l'électrochimie est aujourd'hui à prendre en considération, pour réaliser, dans le cas des produits toxiques, soit le prétraitement précédant le procédé biologique soit la dégradation jusqu'au terme ultime en dioxyde de carbone et eau. Ce procédé ne nécessite aucun ajout d'oxydant chimique et la possibilité qu'il offre d'un recyclage complet des effluents aqueux est particulièrement attractive du point de vue industriel.

La dégradation totale de composés organiques en dioxyde de carbone et en eau est un processus énergétique difficile et dont le mécanisme est très complexe. La difficulté est de trouver un matériau d'anode stable permettant de réaliser la dégradation du squelette moléculaire pour aboutir aux termes de dioxyde de carbone et d'eau.

Le phénol est considéré comme la molécule modèle, des effluents organiques contenant des cycles aromatiques, la minéralisation complète du phénol par l'électrochimie (équation 1) nécessite 28 électrons :



Mais, à l'opposé, l'échange de deux électrons seulement modifie la structure moléculaire et transforme le phénol en hydroquinone (équation 2).



L'échange d'un seul électron peut même initier son électropolymérisation (figure I.21). L'oxydation électrochimique génère donc, un nombre important d'intermédiaires; la (figure I.21) représente les principaux : l'hydroquinone, la benzoquinone, l'acide maléique, l'acideoxalique et l'acide formique. Le catéchol apparaît en très faible quantité, donnant lieu à de faibles quantités d'o-benzoquinone, laquelle n'est pas une espèce stable. L'acide maléique est obtenu par l'ouverture du cycle aromatique ; sa minéralisation plus poussée est représentée suivant deux voies, qui dépendent de la technique d'électrolyse.

En effet, en présence d'un séparateur, l'acide maléique s'oxyde en acide oxalique, qui se minéralise totalement à son tour en formant du  $\text{CO}_2$ . Si l'électrolyse est réalisée sans séparateur, l'acide maléique peut d'abord être réduit en acide succinique (saturation de la double liaison), qui sera oxydé successivement, en d'autres intermédiaires du type acides aliphatiques avant d'atteindre le stade terminal de  $\text{CO}_2$ .

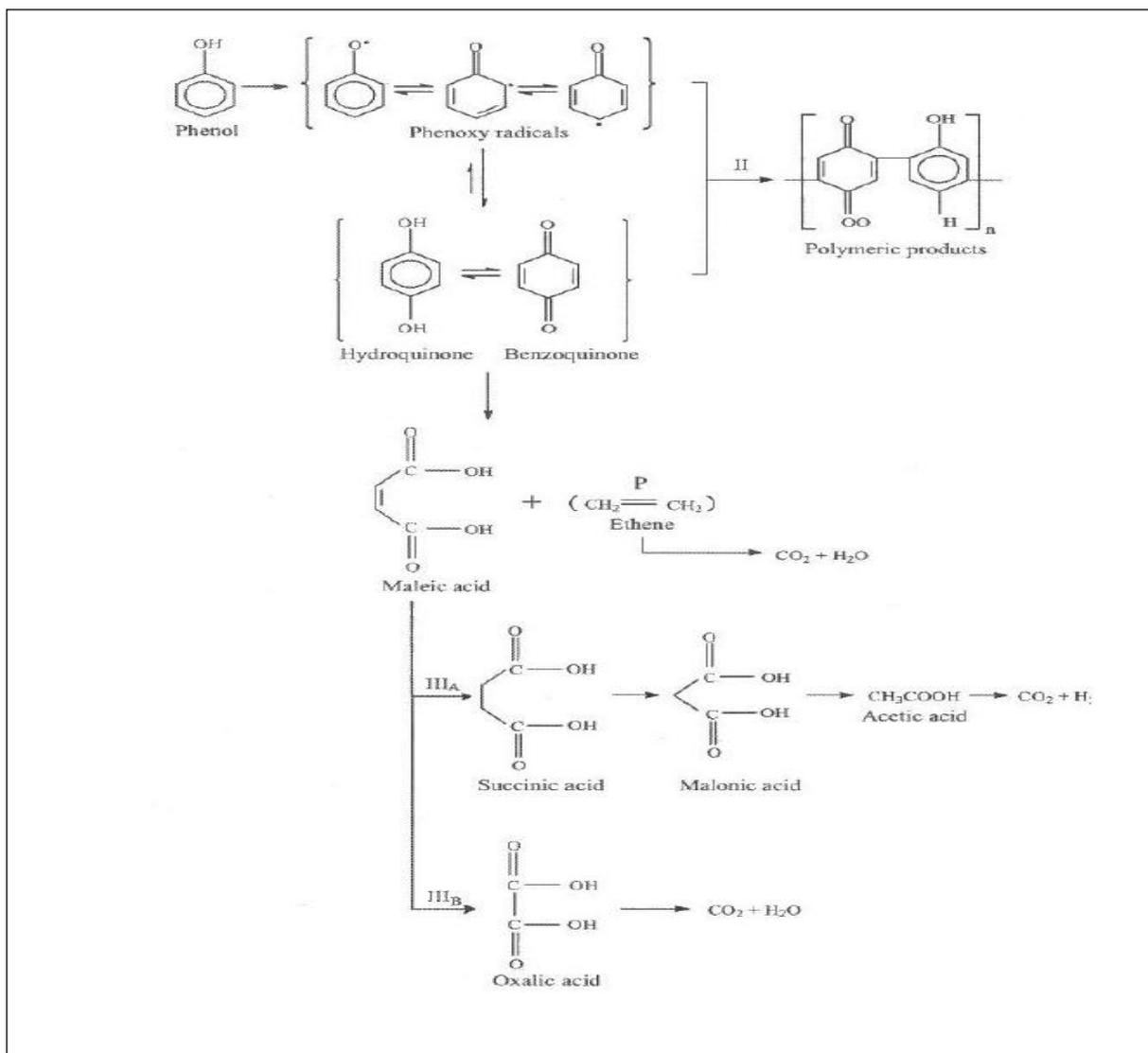


Figure I.21 : Mécanisme de minéralisation du phénol [68]

#### 1.7.4.2.4. Les travaux effectués pour la dégradation du phénol

Parmi les travaux effectués pour la dégradation du phénol :

❖ Les procédés d'oxydation en phase liquide, semblent apporter une solution efficace et moins coûteuse. Sur ce principe, Alejandre et ses collaborateurs [69] ont étudié l'activité catalytique du cuivre et du nickel dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux; ils ont montré que ces catalyseurs sont très actifs en oxydation. Le taux de conversion du phénol dépend des conditions de préparation du catalyseur et la réaction d'oxydation est très sélective en CO<sub>2</sub>.

❖ Des catalyseurs à base de métaux lourds supportés sur des argiles (montmorillonites [70] de la silice [71]) ont montré une grande activité catalytique dans l'oxydation du phénol, par le peroxyde d'hydrogène. A pression atmosphérique et  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la dégradation du phénol est totale et rapide (15 mn).

❖ Matos et ses collaborateurs [72] ont effectué une oxydation photocatalytique du phénol à l'aide d'une suspension de  $\text{TiO}_2$  et de charbon actif; ils ont montré que l'addition du charbon actif sur  $\text{TiO}_2$  augmente l'efficacité de la photocatalyse.

❖ La cinétique de décomposition du phénol par le peroxyde d'hydrogène sous rayonnement UV est étudiée par M.Rodriguez et ses collaborateurs [73], B.Tryba et ses collaborateurs [74] sur des catalyseurs à base de fer :  $\text{Fe-TiO}_2$  et  $\text{Fe-C-TiO}_2$ ,

❖ La réaction de photo-Fenton en phase hétérogène a été étudiée, par F. Martinez et ses collaborateurs [75]. L'élimination du phénol en solution aqueuse est effectuée à température ambiante, sous irradiation UV-vis (313 nm) à un pH neutre. La concentration en peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans la stabilité du catalyseur. A 0.5g/L du catalyseur, une remarquable minéralisation organique est observée.

❖ Barrault et ses collaborateurs [76] ont effectué une oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur des argiles pontées par des espèces mixtes (Al-Cu), et ont montré que la teneur en cuivre et la méthode de préparation du catalyseur avaient une grande influence sur l'activité catalytique.

❖ Une étude sur le traitement d'une solution phénolique par le peroxyde d'hydrogène avec le Fe-ZSM-5 comme catalyseur a été effectuée par Fajerweg et ses collaborateurs [77]. A  $90^{\circ}\text{C}$  et sous pression atmosphérique une élimination totale du phénol.

❖ Falcon et ses collaborateurs [78] ont développé dans leur laboratoire, le procédé WPO : "Wet Peroxide. Oxidation"; ils ont montré que les systèmes utilisant le Fe, Cu, Mn en phase homogène permettent une oxydation complète des acides carboxyliques dans les conditions suivantes :  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $P = 1\text{atm}$ , temps de la réaction 1h, la quantité stoechiométrique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est 1,5.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à un procédé de traitement par voie électrochimique des eaux chargées par de phénol qui dépend fortement de la nature de l'électrode utilisé. C'est pour cela, nous avons fait une étude comparative sur l'efficacité des différentes électrodes PPy, PPy-Cu et PPy-Ni pour la dégradation du phénol en utilisant la voltampérométrie cyclique et la chronopotentiométrie. Le processus de dégradation du phénol est suivi par UV-Visible .

### **1.8. Généralités sur l'adsorption et la complexation**

L'adsorption est un processus d'interactions à l'interface solide-liquide, qui permet la rétention des métaux lourds et l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de ces métaux, par notre produit synthétisé le polypyrrole, qui possède des sites complexant favorisant la formation des complexes métalliques.

#### **1.8. 1. L'Adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial, provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent, l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses, contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [79].

#### **1.8. 1.1. Types d'adsorption**

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

##### **1.8. 1.1.1. L'adsorption physique**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène, consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

##### **1.8. 1.1.2. L'adsorption chimique**

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption, se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [80].

### **1.8. 1.2. Les modèles cinétiques d'adsorption**

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques, pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testé dans notre étude sont les suivants :

#### **1.8. 1.2.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3)$$

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4)$$

#### **1.8. 1.2.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre**

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Où :

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (5) donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_s^2} + \frac{1}{q_s} t \quad (6)$$

### **1.8. 1.3. Les modèles d'isothermes d'adsorption**

Nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu [81, 82]. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes.

Soit :

$$\frac{x}{m} = f(C)$$

(7)

x : masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre)

m : masse d'adsorbant (g)

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g)

C : concentration dans la phase liquide en mg/l (à l'équilibre)

$$\frac{x}{m} = q_e$$

#### **1.8. 1.3.1. Isotherme de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante [80, 83]

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$K_L$  est la constante d'équilibre de Langmuir,  $\theta$  représente le taux de recouvrement et  $q_m$  est la capacité maximale d'adsorption. Quand  $q_e$  et  $q_m$  sont exprimées en mg/g et  $C_e$  en mg/l, la constante  $K_L$  est exprimée en l/mg. Les isothermes d'adsorption sont évaluées par les tracés graphiques de la relation  $q_e = f(C_e)$ .

Les différentes isothermes de Langmuir sont présentées dans ( la figure I.22)

#### **❖ Type S**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

#### **❖ Type L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

❖ **Type H**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, souvent observée pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

❖ **Type C**

Ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant). Concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Seul l'isotherme de Langmuir a pu être généralisé au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés.

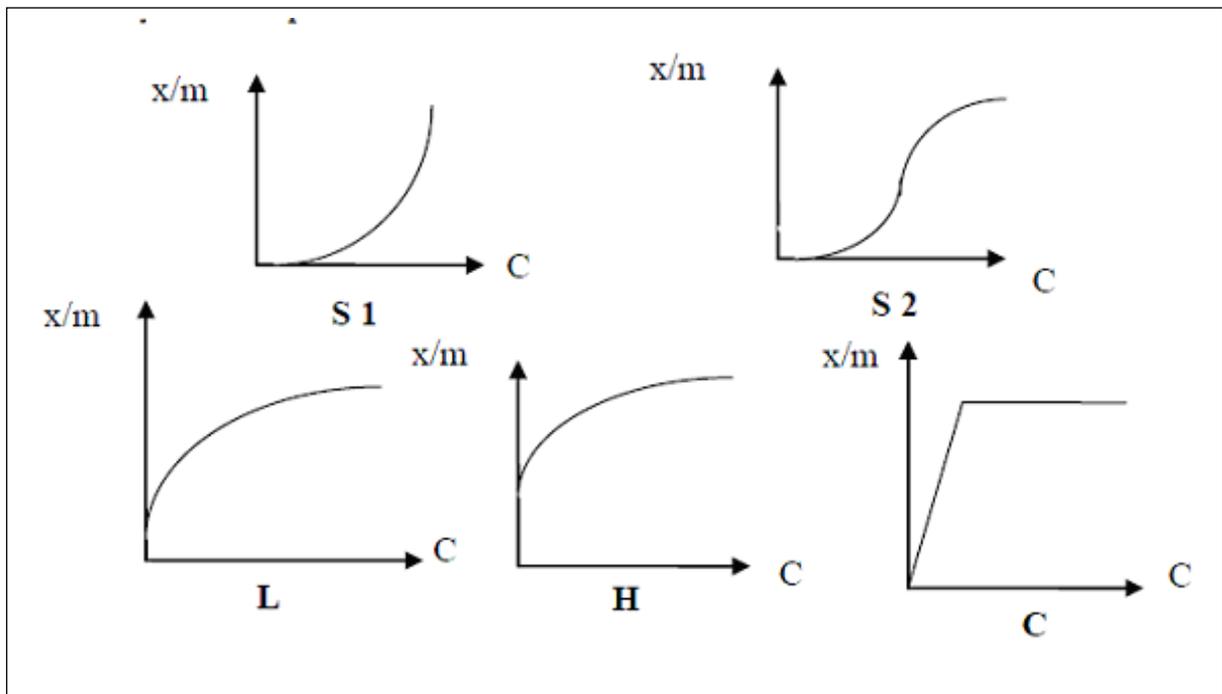


Figure 1.22 : Typologie des isothermes

**1.8. 1.3.2. Isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich [81, 83], présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (9)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations, de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\text{Log } q_e = \log K_{F+} + n \log C_e \quad (10)$$

La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.  $K_F$  est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption.  $C_e$  est souvent exprimée en mg/l et  $q_e$  en mg/g, l'unité de  $K_F$  est  $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n / \text{g}$ .

### **1.8. 1.3.3. Isotherme de Temkin**

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Le domaine de validité de cette isotherme exclut les faibles et forts recouvrements (ce qui est apparent dans l'expression (11)). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant.

Dans des conditions intermédiaires de recouvrement (ni très faible ni total), on admet que le domaine de chaleur d'adsorption est assez large pour que le recouvrement soit total pour les sites les plus favorables, aux plus grandes chaleurs d'adsorption et inversement, le recouvrement soit très faible pour les sites les moins favorables. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln (K_T C_e) \quad (11)$$

Où :  $\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (J/mol) ;  $K_T$  : constante de Temkin (l /mg)

### **1.8. 1.3.4. Isotherme BET ( Brunauer-Emmett-Teller)**

Ce modèle plus récent, admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration  $C_s$  de saturation. Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K (C/C_0)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K-1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (12)$$

Où :

$q$  : la capacité de rétention au temps  $t$

$q_m$ : la capacité de rétention monomoléculaire

$C$  : la concentration au temps  $t$

$C_0$  : la concentration initiale

$K$  : La constante d'adsorption

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci dessous:

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[ \frac{C}{C_0} \right] \quad (13)$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique.

#### **1.8. 1.4. Aspect thermodynamique de l'adsorption**

Le calcul des chaleurs différentielles d'adsorption des ions  $Co^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur le polypyrrole a pour but de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Cette grandeur thermodynamique est un paramètre déterminant du type d'adsorption physique ou chimique. La chaleur isostérique d'adsorption  $\Delta H_{ads}$  (kJ/K.mol) est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption, d'une mole d'ions métalliques par gramme d'adsorbant. Elle est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\log C_e = cte + \frac{\Delta H_{ads}}{2.303RT} \quad (14)$$

R est la constante des gaz parfaits (=8,314 J/mol.K) et T la température de la solution (K).

En portant  $\log C_e$  en fonction de  $1/T$ , on obtient ainsi une série de droites dont la pente nous permet de déterminer  $\Delta H_{ads}$  et l'ordonnée à l'origine nous permet de calculer l'entropie d'adsorption  $\Delta S_{ads}$ .

L'énergie libre  $\Delta G_{ads}$  est obtenue d'après l'équation (15) et la constante d'équilibre K est déterminée d'après l'équation (16) :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \quad (15)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_{ads}^0}{RT}} e^{-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}} \quad (16)$$

#### **1.8. 2. Généralités sur les complexes de coordination**

L'adsorption des cations métalliques, sur le polypyrrole est une conséquence d'une complexation due à la présence des sites complexants dans le polypyrrole.

##### **1.8. 2.1. Définition d'un complexe**

Un complexe de coordination, peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur, entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands.

On peut le définir plus simplement, comme étant un métal entouré d'un nombre fixe d'ions ou de molécules appelés coordinats.

Le métal comme tous les éléments électropositifs, sont susceptibles de former des complexes de coordination. Les éléments qui nous intéressent le plus, sont les éléments de transition ou les orbitales (d) commencent à être remplies. Ces métaux, sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique (d) partiellement remplies.

Le coordiat : la définition la plus générale d'un coordiat est celle d'un atome, d'un ion ou d'une molécule pouvant fonctionner comme donneur d'électrons dans une liaison de coordination.

Les ions métalliques, particulièrement ceux des métaux de transition « 3d » montrent une grande affinité pour des atomes des molécules ou des ions comportant des doublets électroniques libres tels que N, O, X<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, etc...)

De nos jours, les complexes de métaux de transition connaissent un développement spectaculaire. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement.

Grace à ces applications, l'étude des complexes de métaux de transition a attiré l'attention de nombreux chercheurs.

### ***1.8. 2.2. Polypyrrroles contenant des sites complexants***

Une méthode simple et directe, pour obtenir des films de polypyrrrole fonctionnalisés par des complexes métalliques liés de façon covalente à la matrice polymérique est l'électropolymérisation d'un ligand libre substitué par le pyrrole, suivie de la complexation du film polymérique de ligand par un cation métallique. La littérature contient quelques exemples de ce procédé. Il s'agit en particulier, de la polymérisation de ligands du type 2,2'-bipyridine substitués par le pyrrole. Les films de ligands ainsi obtenus, ont été appliqués à l'élaboration de films de complexes polypyridiniques du nickel [84], du manganèse, du rhodium et de l'iridium [85].

On peut également citer, la complexation de cations de métaux de transition comme Cu<sup>2+</sup> dans un polypyrrrole-dithiocarbamate [70], Cu<sup>2+</sup> [86] et Pb<sup>2+</sup> [87] dans des films de polypyrrrole-acide malonique, ainsi que Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup> dans des films de polypyrrrole fonctionnalisés par des complexants du type EDTA [88-90].

La chimie de complexation des cations, a progressé de façon spectaculaire avec l'émergence des ligands macrocycliques, tels que les éther-couronnes, les cryptands et autres récepteurs multidentates [91].

### ***1.8. 2.3. Des études sur des électrodes composites contenant des particules de métaux de transition (complexes métalliques comme catalyseurs)***

Des exemples d'électrodéposition, dans des polymères de particules de métaux de transition comme le cuivre [92 - 97] ou le nickel [98 - 101] sont relativement rares, malgré l'intérêt que présentent ces métaux, en particulier pour l'électrosynthèse [102, 103], beaucoup plus abondants et économiques que les métaux nobles.

Des recherches effectuées, en collaboration entre les groupes de l'Université de Grenoble et de ceux de Sétif, ils ont démontré qu'il est possible de synthétiser de façon efficace des composites polymère-cuivre [104], et nickel [105] par électroréduction de complexes anioniques cuivre-oxalate et nickel-oxalate sur des électrodes modifiées par des films cationiques de polypyrrole-alkylammonium.

Ces matériaux ont été utilisés avec succès en électrocatalyse de réduction de substrats organiques en milieu aqueux.

Ils ont décrit une nouvelle approche pour l'électrosynthèse de films de poly(pyrrole-acide malonique) [86], matériau d'électrode, qui présente d'importantes propriétés de complexation vis-à-vis de divers cations de métaux de transition [86, 87]. Ils ont également, montré que des nanoparticules métalliques peuvent être dispersées dans ces films de polymère, suite à l'accumulation dans ces films de cations métalliques par complexation, suivie de l'électroréduction des cations complexés [86, 87]. Cette approche, permet a priori d'obtenir une dispersion homogène de particules métalliques dans la matrice polymère. De plus, un polymère complexant peut jouer le rôle de stabilisant vis-à-vis des particules métalliques et prévenir leur agrégation en clusters de plus grande taille [106].

### ***1.8. 2.4. Applications du polymère et ses complexes métalliques en électrocatalyse***

L'application des polymères conducteurs, comme supports des microparticules en électrocatalyse a été le sujet de nombreux travaux, comme la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène en particulier. La raison principale, de l'incorporation des particules en métal dans les matrices poreuses de polymère est de disperser ces

particules afin d'augmenter la surface spécifique de ces matériaux ayant pour résultat une efficacité électrocatalytique améliorée [107,108].

L'oxydation électrocatalytique du méthanol, est probablement la réaction la plus étudiée avec les polymères conducteurs dans lesquels sont dispersées des particules de platine, dus aux applications possibles de ce système en piles à combustible [109,110].

En conséquence, l'activité électrocatalytique de ces matériaux a été également étudiée pour l'oxydation d'hydrogène [111 ,112]. Peu de travaux ont été effectués pour étudier le comportement de ces électrodes modifiées pour des réactions de réduction. Des études, pour la réduction de l'oxygène ont été déjà rapportées [113,114], tandis que la réaction d'évolution d'hydrogène reste moins étudiée [115].

Différentes procédures ont été proposées pour obtenir les électrocatalyseurs dispersés, tridimensionnel (3D) ou bidimensionnel distribués dans la matrice de polymère. Il a été montré que le facteur le plus crucial de l'activité électrocatalytique de la couche composite est la manière dont les particules en métal sont distribuées dans le film de polymère [116].

Les films de polymères modifiés avec les particules métalliques sont généralement synthétisés sur des substrats inertes tel que le platine (Pt), l'or (Au) ou le carbone vitreux.

### **References**

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, , A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev* 1977; 39 : 1098–1101.
- [2] AS.M. Sze , K..K. Ng. *Physics of semiconductor devices*, 3 éd, New Jersey, Wiley, 2007.
- [3] JC. Kittel. *Physique de l'état solide*. 7 éd., Paris, Dunod; 1998.
- [4] M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant . *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. New York, Wiley; 1997.
- [5] J. H. Burroughes, R. H. Friend. *The semiconductor device physics of polyacetylene. Conjugated Polym.*, Eds.Silbey, R., Ed. Kluwer Academic Press, Dordrecht: 1991; 555.
- [6] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley; R. H. Friend, A. B. Holmes. *Nature* 1993; 365: 628.
- [7] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger et al. *Physical Review B Condensed Matter*

- 1984; 30: 702.
- [8] M Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama. *Synth. Metal* 1986; 14: 279.
- [9] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising. *Synth. Metal* 1992; 51: 383.
- [10] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Löglund, W. R. Salaneck. *Nature* 1999; 397: 121.
- [11] J. L Brédas, In *Handbook of Conducting Polymers*, Eds. *Dekker, M.*, Ed. *New York*, 1986; 2 : 859.
- [12] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs. *Polymer* 1994; 35: 1347.
- [13] S. Akoudad, J. Roncali. *Synth. Met* 1998; 93: 111-114.
- [14] Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković, Tomislav Pokupčić. *Electrochimica Acta* 2009; 54 : 2941-2950.
- [15] T. Nakajima, T. Kawagoe. *Synthetic Metals* 1989; 28: 629-638.
- [16] Jean-Claude Dubois, Philippe Michel, *Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur* 1993 ; 1 : 1860.
- [17] A. Mollahosseini, E. Noroozian . *Synthetic Metals* 2009; 159: 1247-1254.
- [18] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaeh, M. Delamar, P.C. Lacaze. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005; 581: 111-121
- [19] Jianhua Xu, Yajie Yang, Junsheng Yu, Yadong Jiang. *Applied Surface Science* 2009; 255: 4329-4333.
- [20] Benhu Fan, Xiaoguang Mei, Kuan Sun, Jianyong Ouyang, *Appl. Phys* 2008 ; 93 :143.
- [21] Sandrine Martins, Thèse de l'Université Joseph Fourier 2007
- [22] G.Tourillon, F.Garier. *J.Phys Chem* 1984 ; 88 : 5281.
- [23] Oliver Schütze, Laetitia Jourdan, Thomas Legrand, El-Ghazali Talbi, Jean-Luc Wojkiewicz, *Polymers for Advanced Technologies* 2008; 19: 762-769.
- [24] Laetitia Jourdan, Oliver Schütze, Thomas Legrand, El-Ghazali Talbi, Jean Luc Wojkiewicz, *Materials and Manufacturing Processes* 2009 ; 24: 350 –357.
- [25] Seung-Yong Lee, Gyoung-Rin Choi, Hyuneui Lim, Kyung-Mi Lee, Sang-Kwon Lee, *Appl. Phys* 2009; 95: 113.
- [26] Chuang Peng, Shengwen Zhang, Daniel Jewell, George Z. Chen. *Progress in Natural Science* 2008 ; 18 : 777-788.
- [27] Hua Bai, Lu Zhao, Canhui Lu, Chun Li, Gaoquan Shi. *Polymer* 2009 ; 50 : 3292-,301.
- [28] V. Bocchi, G. P. Gardini, S. Rapi. *Materials Science letters* 1987; 6: 1283-1284.
- [29] M Omastova, J Pavlinec, *Polymer International* 1996 ; 43 : 109.

- [30] K Anuar, H.N.M. Ekarmul Mahumud, L.M. Yee, and N. Hanipah, *Pacific Journal of Science and Technology* 2006; 7: 103-107.
- [31] J.W. Kim, F. Liu, H.J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, *Polymer* 2003; 44: 289.
- [32] L Yee, A Kassim , E Mahmud, Atan Mohd Sharif , M Haron. *Analytical Sciences* 2007; 11: 133-138.
- [33] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud. *Chem. Soc* 2000; 29: 183-293.
- [34] S Li, Y Qiu, X Guo. *Journal of Applied Polymer Science* 2009; 114: 2307.
- [35] J. W Kim, F Liu, H. J Choi. *J Ind Eng Chem* 2002; 8: 399–403.
- [36] S. J. Peighambardoust, B Pourabbas. *Macromol. Symp* 2007; 247: 99.
- [37] R Ronald, Myers. *Journal of Electronic Materials* 1986; 15: 61- 69.
- [38] M Yurtsever. *J. of Chemistry* 1997; 22: 87-90.
- [39] S Bousalem, M. Chehimi, S Slomkowski. *Colloid, Polymer Science* 2004; 282 : 1301- 1307.
- [40] A Benali, thèse de magister, Université M’Hamed Bougara - Boumerdes, 2009 :4.
- [41] R Ansari. *E J Chem* 2006; 3: 186.
- [42] R. Ansari, F Delavar. *E J Chem* 2008 ; 5 : 853-863.
- [43] L Yiqing, S Gaoquan, L Chun, L Yingqiu. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 70: 2169.
- [44] M Quintin, thèse de doctorat, Université Bordeaux I 2006 : 9.
- [45] Z Ji, Chinese . *Journal of Polymer Science* 1993 ; 11 : 337.
- [46] A Akkouche, thèse de doctorat, Université Laval Québec 2008 ; 26.
- [47] A.F DIAZ, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1981; 121: 355- 361.
- [48] T Huber, P Saville, D Edwards, *Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM* 2003; 6: 2003-2005,
- [49] E Mercey, , thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I 2005 ; 91.
- [50] E Fortin., , thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I 2005 ; 76.
- [51] S.H. Hong et al. *Current Applied Physics* 2001 ; 1 : 447– 450.
- [52] Z Guo, B Richard, H Kaner, T Hahn, *J Nanopart Res* 2009 ; 11 : 1441–1452.
- [53] H. Rasika, M Fianchini., R.M. G Rajapakse, *Polymer* 2006 ; 47 : 7349-7354.
- [54] R. Ansari, W.E. Price, G.G. Wallaceb, *Reactive, Functional Polymers* 2003; 56: 142.
- [55] Y Liu and C Tsai. *Chem. Mater* 2003; 15: 320-326.
- [56] A. LIU, S. Oliveira. *Materials Science-Poland* 2009; 27: 265.

- [57] R Akinyeye, I Michira, M Sekota, A Al-Ahmed, P Baker, E Iwuoha. *Electroanalysis* 2006; 18: 2441.
- [58] K. Boukerma, Y. Piquemal, M. Chehimi, M. Omastova, P. Beaunier, *Polymer* 2006; 47: 569–576.
- [59] K Anuar, S Murali, A Fariz, M Ekramul, *Materials science* 2004; 10 : 255.
- [60] Robert Thomazeau- *Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et Technologique* Paris, Lavoisier ; 1981.
- [61] F. Berne, J. Cordonnier, *Industrial water treatment*, Paris Edition Technip 1995.
- [62] Gérard Gros Claude, *L'eau usage et polluants*, tome II INRA 1999.
- [63] Basma khadro, *conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles*, N° d'ordre 284-2008 ; 115.
- [64] Di Benedetto, *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux Lourds* 1997 ; 8-9.
- [65] Robert R. Lavwerys. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles* 4ème édition, Paris, Masson 2003.
- [66] A. William. Johnson. *Invitation à la chimie organique* Deboech 1ère édition 2003
- [67] G. Bruce, C. Frisch. *Arch. Mal. Prof* 1990 ; 51: 319.
- [68] X.-Y. Li, Y.-J. Cui, Y.J. Feng, Z.-M. Xie, et J.-D. Gu, , *Wat* 2005 ; 39 : 1972-1981.
- [69] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat J.E. Sueiras, *Applied catalysis B : Environmental* 1998; 18: 307-315.
- [70] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, *Applied Catalysis B : Environmental* 2005; 59: 243-248.
- [71] N. Crowther, F. Larachi; *Applied Catalysis B. Environmental* 2003; 46: 293- 305.
- [72] J. Matos, J. Laine, J. Marie Hermann, *Applied Catalysis B : Environmental* 1998 ; 18 : 281-291.
- [73] M. Rodriguez, N. Ben.Abderrakik, S. Contreras, E. Chamarro, J. Gimenez,, S. Splugas. *Catalysis B : Environmental* 2002 ; 37 : 131-137.
- [74] B. Tryba, W. Antoni, M. Inagakiet M. Toyoda, *Applied catalysis B : Environmental* 2006 ; 63 : 215-221.
- [75] F. Martinez, G. Calleja, J. A. Melero, R. Molina. *Applied catalysis B : Environmental*, 2005 ; 60 : 181-190.
- [76] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra; *Applied catalysis B: Environmental* 1998 ; 15 : 269-270.

- [77] K. Fajerweg, J.N. Foussard, A. Perrard, et H. Debellefontaine. *Wat. Sci. Technol* 1997 ; 4 : 103- 110.
- [78] M. Falcon, K. Fajerweg, J.N. Foussard, E. Puech-Costes, M.T. Maurette . H. Debellefontaine, *Environmental Technology* 1995 ; 16 : 501-513.
- [79] L. Robert. *Opération unitaire- Techniques de l'ingénieur J2730 a*, 1989
- [80] E.L. Slejko, M.Dekker .*Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application* New York Ed Mdkker, 1985
- [81] F. Edeline , *L'épuration physico-chimique des eaux' Théorie et technologie TEC et DOC*, 1992
- [82] W. J. Weber, P. M. Mc Ginley, L. E. KTZ. *Water Research* 1991; 25: .499-528,
- [83] B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris.*J of Hazardous Material* 2000; 80: 33-42.
- [84] E. Labbe, F. Bedioui, S. Devynck, J. *Electroanal. Chem* 1989 ; 274- 279.
- [85] M. -N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, J. -C. Moutet et S. Tingry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996; 2503.
- [86] D. M. T. O'Riodran, G. G. Wallace, *Anal. Chem.* 58 (1986) 128.
- [87] J.-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* 2001 ; 46 : 4035.
- [88] M. Heitzmann, F. Brovelli, L. Basaez, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Electroanalysis* 2005 ; 17 : 1970.
- [89] M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint Aman. *Electrochim. Acta* 2007; 52 : 3082.
- [90] G. O. Buica, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, E. M. Ungureanu. *Electroanalysis* 2009; 21: 77.
- [91] M. A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem.* 2003; 75 : 1123.
- [92] J. L. Sessler,. Zimmerman, R. S. Bucher, C. Král, V. Andrioletti, *B. Pure. Appl. Chem.* 2001; 73: 1041.
- [93] G. Tourillon, E. Dartyge, H. Dexpert, A.Fontaine, A.Jucha, P Lagarde, D. E.Sayers. *J. Electroanal. Chem* 1984; 178: 357.
- [94] J. Y. Lee, T-C. Tan. *J. Electrochem. Soc* 1990 ; 137: 1402.
- [95] R. J. Nichols, D. Shröer, H. Meyer, *Electrochim. Acta* 1995; 40: 1479.
- [96] L. M. Abrantes, J. P. Correira, *Electrochim Acta* 1996; 41: 1747.
- [97] M. R.Guascito, P. Boffi, C. Malitesta, L. Sabbatini, P.G. Zambonin. *Mater Chem. Phys* 1996; 44 : 17.

- [98] N.Cioffi, L.Torsi, I. Losito, C. Di Franco, I. De Bari, L. Chiavarone, G. Scamarcio, V. Tsakova, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. *J. Mater. Chem* 2001 ; 11 : 1434.
- [99] L. M. Abrantes, J. P. Correia. *Electrochim. Acta* 2000 ; 45: 4179.
- [100] E. Navarro-Flores, S. Omanovic, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 2005; 242: 182.
- [101] Y. Haseko, N. K. Shrestha, S. Teruyama, T. Saji. *Electrochim. Acta* 2000 ; 45: 4179.
- [102] J.-C. Moutet. *Org. Prep. Proc. Int.* 1992; 24: 309.
- [103] J. M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard. *Electrocatalysis*, séries éditée par J. Lipkowski, P. N. Ross , eds. Wiley-VCH: New York, 1998; 155.
- [104] A. Zouaoui, O. Stephan, M. Carrier, J.-C Moutet, *J. Electroanal. Chem* 1999; 474 : 113.
- [105] A. Zouaoui, O. Stephan, A. Ourari, J.-C. Moutet, *Electrochim. Acta* 2000; 46 : 49.
- [107] M. Hepel, *J. Electrochem. Soc* 1998; 145: 124..
- [106] Y. Shiraishi, M. Nakayama, E. Takagi, T. Tominago, N. Toshima. *Inorg. Chim. Acta.* 2000; 924 .
- [108] E. Barendrecht, A. Elzing, L.J.J. Janssen, A. van der Putten, W. Visscher, F Vork, *Makromol. Chem. Macromol. Symp* 1987; 8: 211.
- [109] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem* 1992; 333: 235.
- [110] K. Bouzek, K-M. Mangold, K. J'uttner. *Electrochim. Acta* 2000; 46: 661.
- [111] S. Holdcroft, L. Funt. *J. Electroanal. Chem* 1988; 89 : 240.
- [112] C.C. Chen, C.S.C. Bose, K. Rajeshwar; *J. Electroanal. Chem.* 1993; 350: 161.
- [113] E Fortin., thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I 2005, 76.
- [114] S.H. Hong et al, *Current Applied Physics* 2011; 1: 447– 450.
- [115] Z Guo, B Richard, H Kaner, T Hahn. *J Nanopart* 2009; 11: 1441-1452
- [116] Y Liu and C Tsai. *Chem. Mater* 2003; 15: 320-326.

# **Chapitre II**

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

Chapitre II

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

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

Les techniques spectroscopiques, thermiques, électrochimiques et les techniques avancées de la caractérisation morphologique et structurale utilisées pour la caractérisation de notre produit synthétisé ainsi que les complexes métalliques sont aussi détaillées.

### **II.1. Produits chimiques**

Parmi, les produits chimiques utilisés, pour la réalisation de la partie expérimentale sont :

#### **II.1. 1. Monomère**

Pour la synthèse de polypyrrole le monomère utilisé a été le pyrrole (Py), c'est un produit de marque Alfa Aesar ,France et sa formule brute est  $C_4H_5N$ .

#### **II.1. 2. Solvants**

Les solvants organiques sont tous incolores et volatiles, l'acétonitrile (produit Sigma-Aldrich) de formule  $CH_3CN$  avec une densité de 0,78 et sa température d'ébullition est de  $80\text{ }^{\circ}C$ . Il est utilisé, pour la synthèse de polypyrrole et l'étude électrochimique de ce dernier et les complexes métalliques.

#### **II.1. 3. Stabilisant**

Le poly(oxyde d'éthylène) ou PEO (produit Fluka) , de formule  $(CH_2-CH_2-O)_n$ .

#### **II.1. 4. Mixture**

Le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) (produit Merck.), utilisé comme oxydant solvaté dans l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  concentré) (produit Sigma-Aldrich.) : ce mélange est la mixture.

#### **II.1. 5. Electrolytes supports**

L'étude électrochimique est effectuée dans les électrolytes suivants :

- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH), (produit Sigma-Aldrich.) dans l'eau
- ❖ Perchlorate de lithium ( $LiClO_4$ ), (produit Fluka) dans  $CH_3CN$ .

#### **II.1. 6. Polluants**

- ❖ Le phénol de formule ( $C_6H_5OH$ ) est un polluant organique toxique (la solution du phénol a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre (produit Fluka).
- ❖ Les métaux lourds (cadmium, cobalt, cuivre et nickel) sont des polluants inorganiques toxiques, (les solutions de ces métaux sont préparées respectivement à partir des sels ( $CoSO_4, 7H_2O$ ), ( $3CdSO_4, 8H_2O$ ), ( $CuSO_4, 8H_2O$ ) et ( $NiSO_4, 6H_2O$ ) (produits Sigma-Aldrich.)).

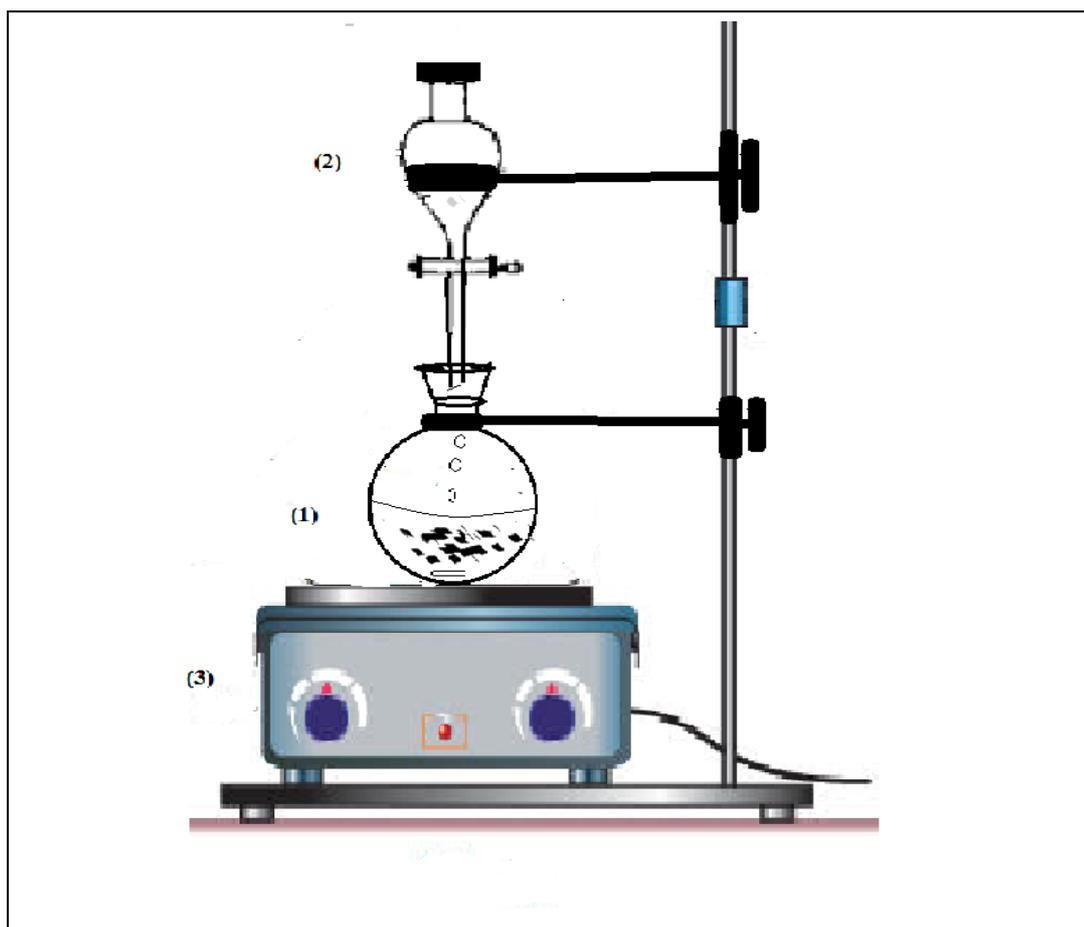
Le pH des solutions a été ajusté avec par l'acide chlorhydrique HCl (1N) et la soude caustique NaOH (1N) (produits Sigma-Aldrich.).

### *II.2. Dispositifs expérimentaux*

#### *II.2. 1. Montage de polymérisation*

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

- ❖ (1) Ballon (contenant le pyrrole le PEO et l'acétonitrile)
- ❖ (2) Ampoule à décanter (contenant la mixture)
- ❖ (3) Agitateur magnétique



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

#### *II.2. 2. Centrifugeuse*

Pour séparer, le polypyrrole synthétisé par voie chimique dans l'acétonitrile, une centrifugeuse de type **BECKMAN TJ-6** montrée sur la figure II.2 a été utilisée pour ce fait.

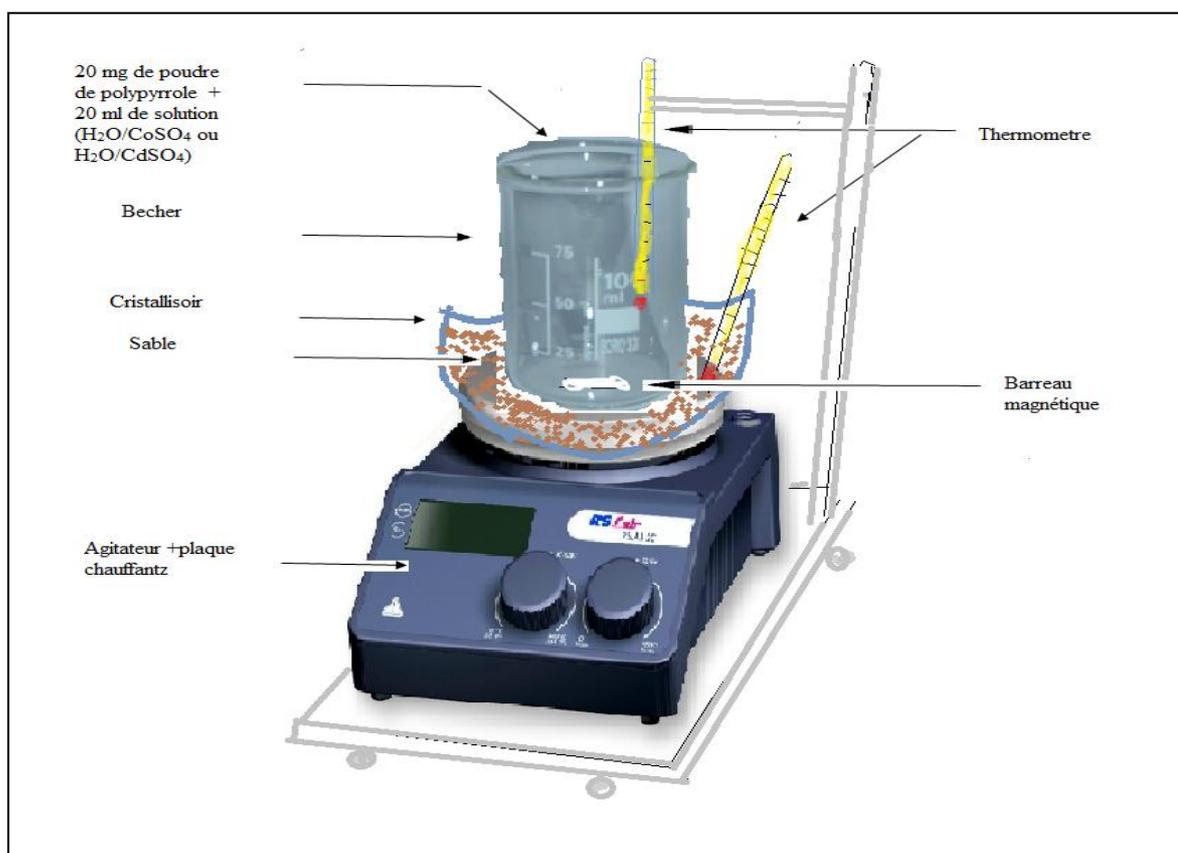


*Figure 2 : Centrifugeuse de type BECKMAN TJ-6*

***II.2.3. Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole pour différentes températures***

Vue le manque du bain thermostat au niveau de notre laboratoire, nous avons réalisé ce dispositif expérimental (figure II.3) en utilisant le sable, la plaque chauffante et les thermomètres afin de varier la température du mélange.

Pour le bon déroulement de nos expériences, nous avons augmenté graduellement la température et nous avons suivis de près les manipulations.



**Figure II.3 :** Dispositif expérimental pour l'étude d'adsorption du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole pour différentes températures (25, 35 et 50°C) à des concentrations initiales (de 10 à 350 mg / l) à pH 6,6

### II.2.4. Cellule de mesure et électrodes

L'étude électrochimique, de nos électrodes à poudre par voltammétrie cyclique et La dégradation du phénol, par chronopotentiométrie ainsi par voltammétrie cyclique ont été effectuées dans une cellule à un seul compartiment de volume 10 ml, le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé :

- ❖ l'électrode de travail est une électrode en poudre du matériau à étudier (figureII. 4)
- ❖ l'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS) :  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$
- ❖ L'électrode auxiliaire (contre électrode) est constituée d'un fil de platine.

Les trois électrodes, sont placées dans un milieu électrolytique, solvant/électrolyte

support. Toute l'étude électrochimique étudiée est faite par un galvanostat de type **VoltaLab PGZ 301** piloté par un ordinateur (figure II.5).

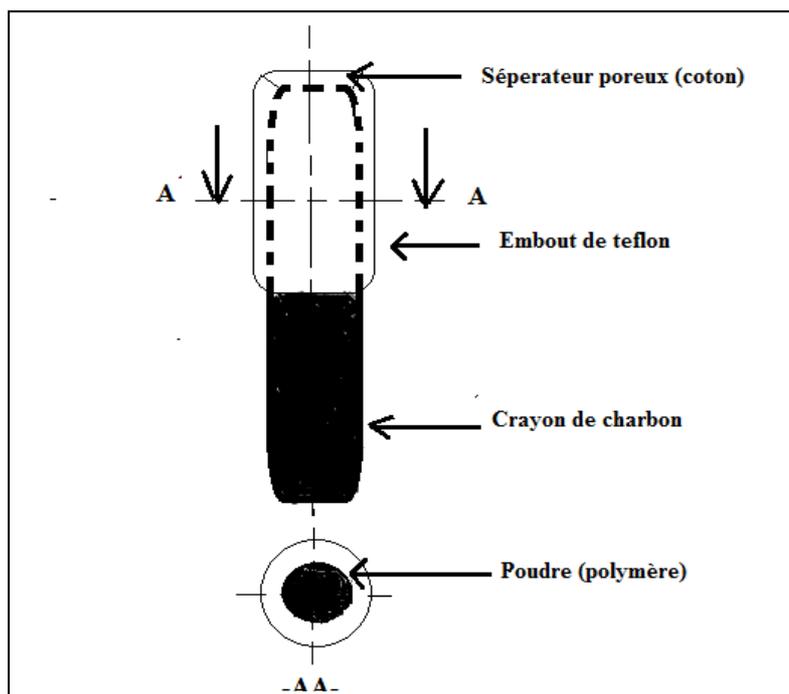
Pour l'étude électrochimique de nos électrodes à poudre, par voltamétrie cyclique nous avons utilisé comme électrolyte support acetonitrile /  $\text{LiClO}_4$  0.1 M.

Pour la dégradation du phénol par voltamétrie cyclique et chronopotentiométrie nous avons utilisé comme électrolyte support  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{NaOH}$  0.1 M.

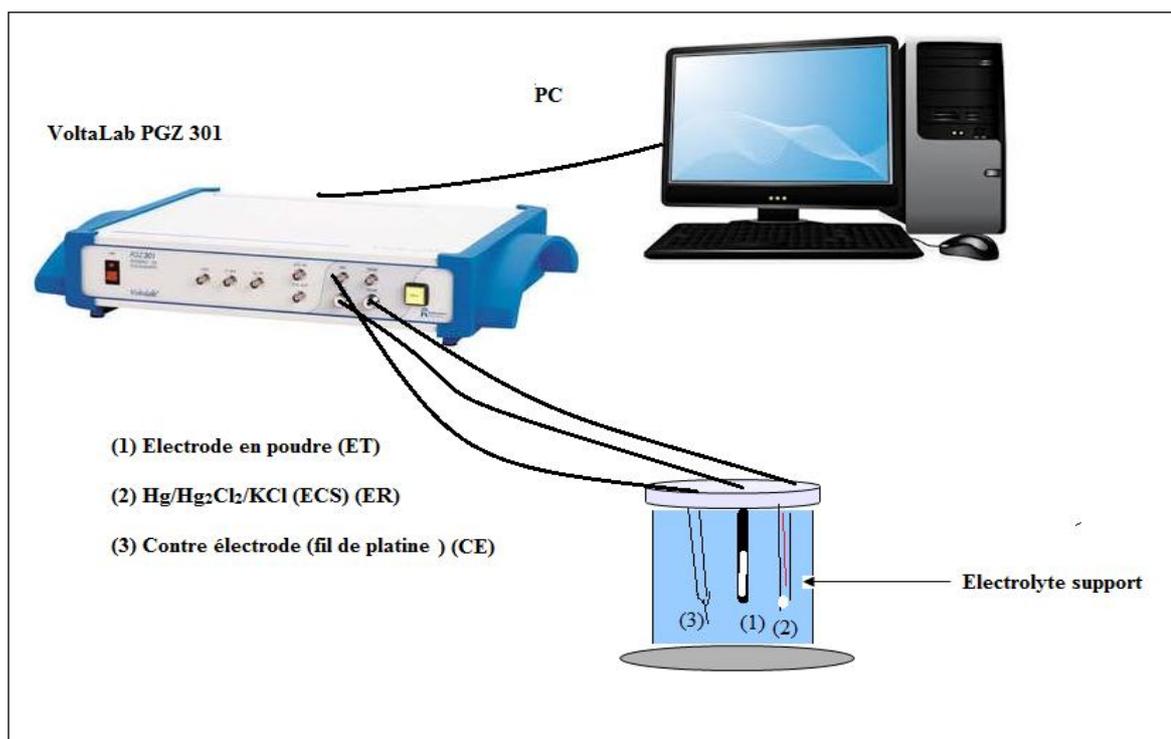
#### **II.2.4.1. Préparation d'une électrode à poudre de polymère**

On a creusé 1cm de profondeur et 2mm de largeur un crayon de charbon de 5 cm au niveau d'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, on a introduit 10 mg de la poudre de polypyrrole ou les complexes métalliques, on a mis en contact de la poudre du coton pour assurer le passage de l'électrolyte vers la poudre et effectuer l'analyse électrochimique.

Une partie du crayon de charbon est recouverte par le téflon et l'autre partie assure la conduction électronique.



*Figure II. 4: Schéma d'une électrode à poudre de polymère*



*Figure II.5 : Schéma du dispositif électrochimique*

### **II.3. Technique de caractérisation**

Afin de caractériser nos échantillons, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

#### **II.3.1. Technique de caractérisation physique**

##### **II.3.1.1. Spectroscopie UV-visible**

C'est la plus ancienne des spectroscopies d'absorption utilisées par le chimiste. Le domaine des UV s'étend en principe de  $\lambda = 10$  nm à  $\lambda = 400$  nm et le domaine de la lumière visible de  $\lambda = 400$  nm à  $\lambda = 800$  nm. Cependant, on se limite en général à  $\lambda > 200$  nm en raison de l'opacité de l'air pour les longueurs d'onde inférieures à 190 nm.

Pour enregistrer le spectre UV visible d'une substance, on prépare une solution diluée de concentration définie que l'on introduit dans une cuve en verre ou en quartz. Le solvant doit être transparent dans la zone de longueurs d'onde choisie. Sa nature, doit être relevée, car elle peut avoir une influence sur les caractéristiques du spectre.

## Chapitre II

Dans le spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I$ ).

Le spectre UV visible est constitué par le courbe  $\log ( I / I_0 ) = f(\lambda)$ ,  $\lambda$  étant exprimé en nm. Il se présente sous la forme de larges bandes que l'on caractérise par leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et leurs coefficients d'absorbance ( $\epsilon$ ).

C'est une spectroscopie quantitative, qui est régie par la loi de Beer-Lambert si la solution est suffisamment diluée :

$$\text{Log } I/I_0 = A = \epsilon l c: \quad (1)$$

A: absorbance

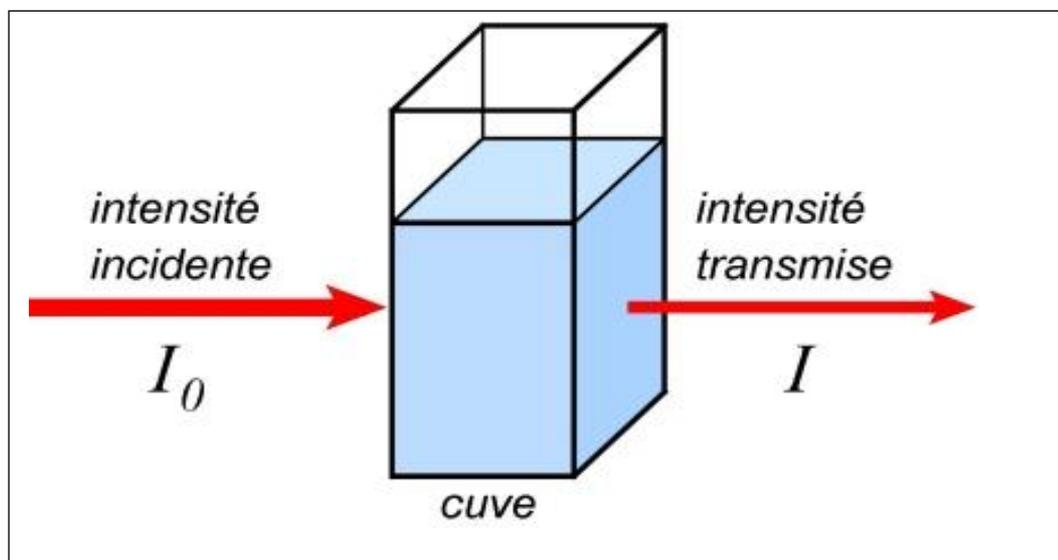
$\epsilon$  : coefficient d'absorbance ( $\text{mol}^{-1} \text{l.cm}^{-1}$ )

l : longueurs de la cuve en cm

C: concentration de la solution en  $\text{mol. l}^{-1}$

Pour les composés organiques, l'absorption des radiations UV visible correspond à une transition électronique entre une orbitale de basse énergie et une de plus haute énergie pour des électrons ( $\pi - \pi^*$ ) ou les paires non liantes des hétéro atomes (transitions  $n - \sigma^*$  ou  $n - \pi^*$ ).

Les bandes d'absorption observées sont en général très larges en raison de la présence de nombreux niveaux vibrationnels et rotationnels tant aux niveaux fondamental qu'à l'état excité .



**Figure II. 6 :** Principe de la loi d'absorptiomètre

## Chapitre II

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMSO et l'eau à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, à double faisceau «Unicam

UV 300 » relié à un micro ordinateur version vision 32 qui donne directement les densités optiques (DO)

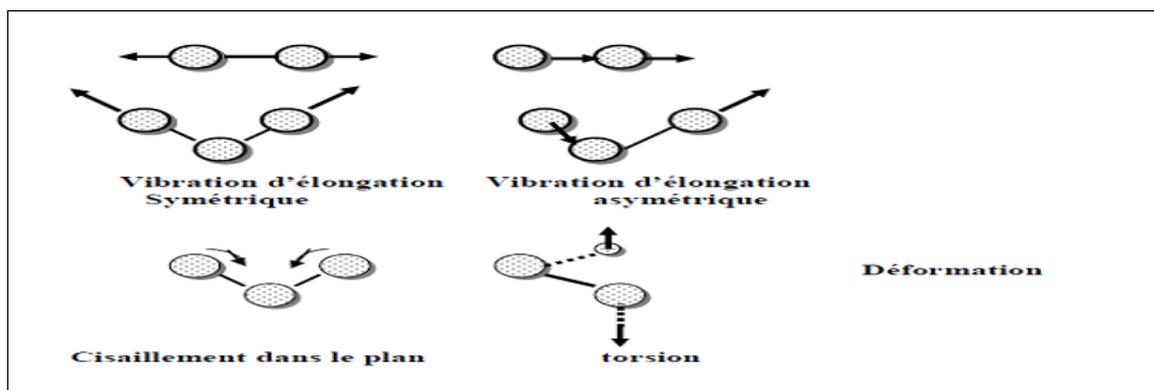
Cette technique, nous permet de caractériser le polypyrrole et les complexes métalliques ainsi la confirmation de la dégradation de phénol dans un milieu aqueux



*Figure II. 7 : Spectromètre UV- visible Unicam UV 300*

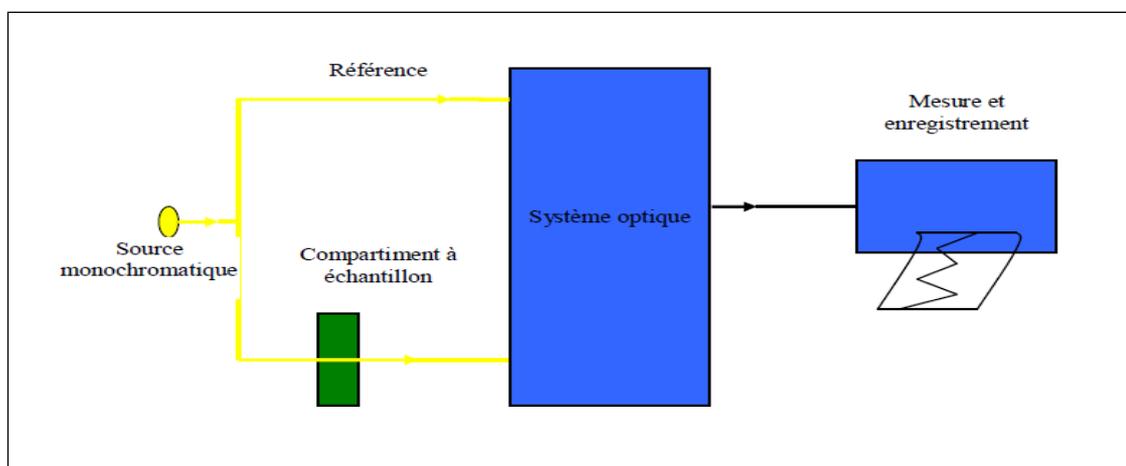
### ***II.3.1.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)***

Cette spectroscopie est utilisée de manière routinière en laboratoire de chimie . C'est une technique d'analyse utilisée, pour l'identification des groupements fonctionnels de produit synthétisé. Le domaine de fréquence le plus couramment utilisé s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibration peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation (figure II.8) et seules celles entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives pour cette spectroscopie .



*Figure II. 8 : Les types de vibration*

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence, l'autre utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.



*Figure II.9 : Principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau*

Cette technique, permet de savoir s'il ya complexation ou non, par comparaison du spectre du PPy avec les complexes obtenus.

En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues indiquant que la coordination de ligand s'est effectuée avec le cation central.

Les spectres FTIR des complexes ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre **PERKIN-ELMER de type spectrum 1000**) dont un domaine allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$

Les complexes sont échantillonnés sous forme de pastilles de bromure de potassium KBr (1 mg d'échantillon et 100 mg de KBr). Le KBr ne présente aucun pic dans le domaine exploité. Toutes les bandes de vibrations enregistrées sont donc propres aux complexes et au polypyrrole.



*Figure II.10 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Perkin-Elmer 1000*

### **II.3.1.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique SAA**

Cette méthode d'analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces (en très faible quantité : quelques ppm) contenus dans une solution.

La spectrométrie d'absorption est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie des atomes. En effet, un atome qui passe de son état (d'énergie) fondamental à un état excité quelconque absorbe un ou plusieurs photons. La fréquence  $\nu$  du photon dépend de l'énergie

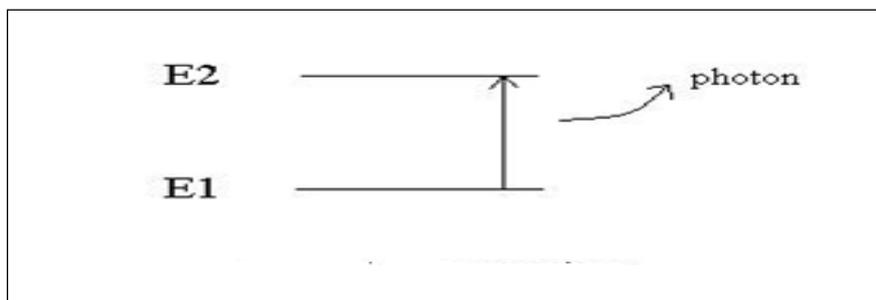
## Chapitre II

---

$\Delta E$  acquise par l'atome par la relation :

$$\Delta E = h\nu \quad (2)$$

où  $h$  est la constante de Planck.



*Figure II.11 : Schéma d'une transition électronique*

Les photons absorbés, étant caractéristiques des éléments absorbants et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments que l'on a décidé de doser.

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert :

$$A = \epsilon.l.C \quad (3)$$

avec :  $\epsilon$  : constante qui dépend de l'atome absorbant.

$l$  : longueur de la flamme.

$C$  : concentration de la solution en élément absorbant.

Cette méthode est peu chère car elle ne demande pas une technique complexe. Cependant, elle reste quantitative et ne permet pas toujours de connaître les éléments contenus dans l'échantillon. De plus elle nécessite un étalonnage à chaque nouvelle manipulation et demande ainsi beaucoup de temps.

La nouvelle concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  après complexation a été déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique **de type Hitachi Z-2000**.



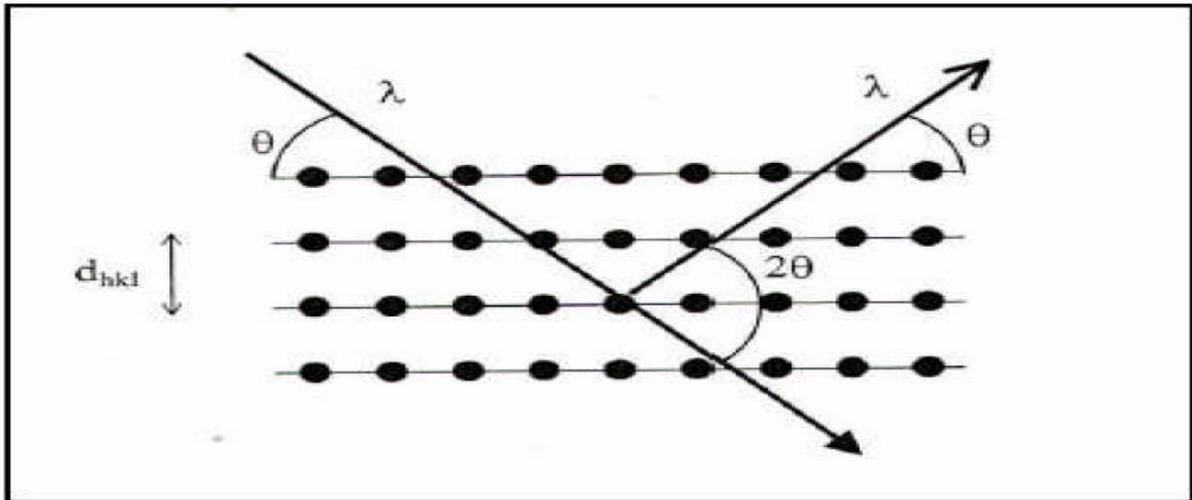
*Figure II.12 : Spectrophotomètre d'absorption atomique de type Hitachi Z-2000*

#### ***II.3.1.4. Diffraction des rayons X (DRX)***

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

##### **❖ Principe d'analyse**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (figure II.13).



*Figure IL13 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg*

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (4)$$

où  $d(hkl)$  est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller  $(h, k, l)$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de

remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture .

Les positions angulaires des raies de diffraction, sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au système cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet, de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre **Philips de type X/Pert Pro (K $\alpha$ (Cu) radiation,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )**.



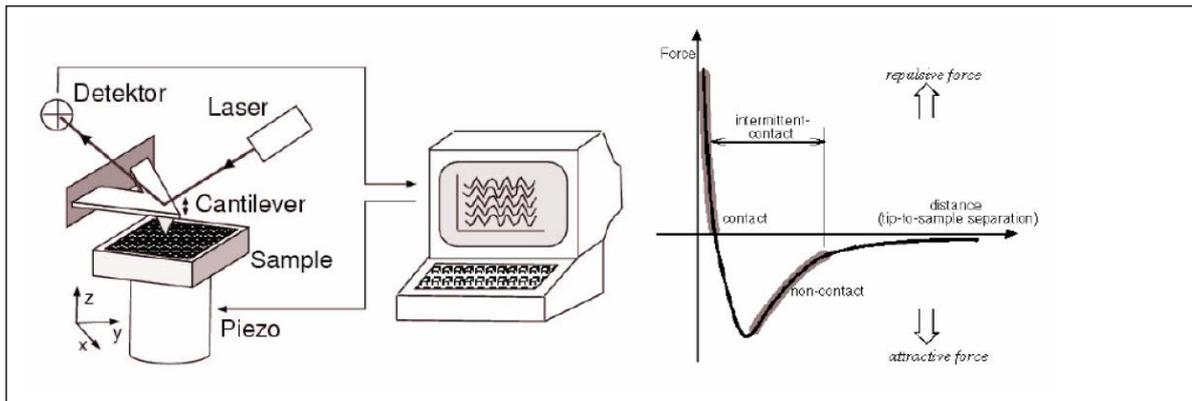
*Figure II. 14 : Diffractomètre X Pert PRO*

Les conditions initiales utilisées pour l'obtention des spectres DRX sont les suivantes :

- ❖ Tension : 40 KV
- ❖ Intensité : 40 mA.
- ❖ Domaine de balayage de l'angle  $2\theta$  :  $10^\circ$ -  $80^\circ$ .
- ❖ Pas de  $0.02^\circ$ .
- ❖ . Temps de balayage par pas : 0.5s.
- ❖ Durée de balayage total : 25 min.
- ❖ Vitesse de balayage :  $2.4^\circ/\text{min}$ .

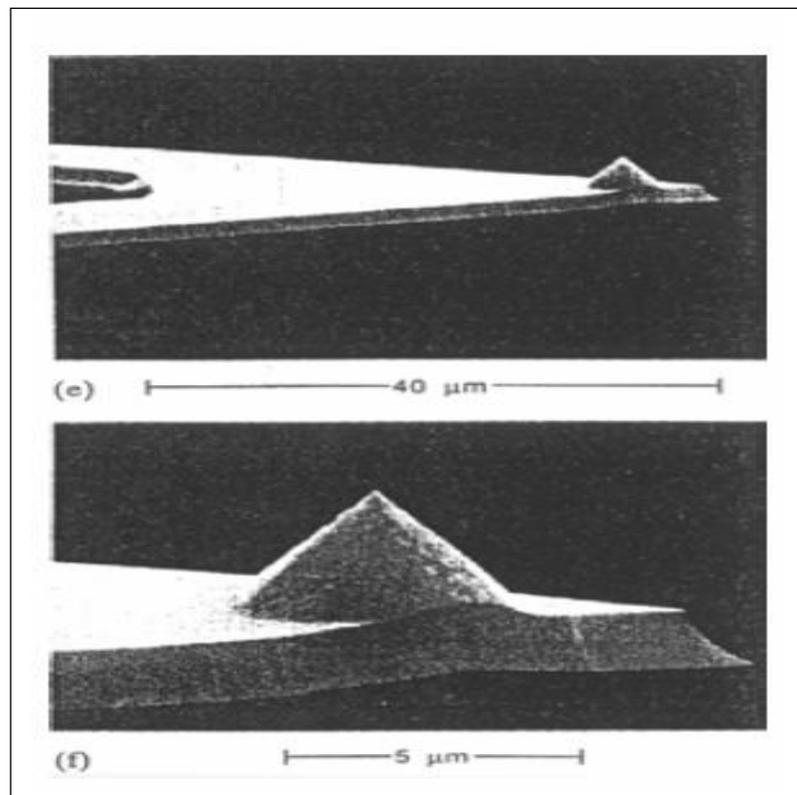
### ***II.3.1.5. Microscopie à force atomique (AFM)***

Le principe de microscope à force atomique l'AFM consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur. l'AFM détermine l'état de surface de l'échantillon précisément le taux du rugosité.



*Figure II.15 : Schéma de principe d'un AFM*

La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur (figure II. 15). L'image, obtenue par microscopie électronique MEB d'une pointe AFM est reportée sur (la figure II.16). Le rayon en bout de pointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que, la constante de raideur du levier varie de 0.5 à 0.006 N/m. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  N.

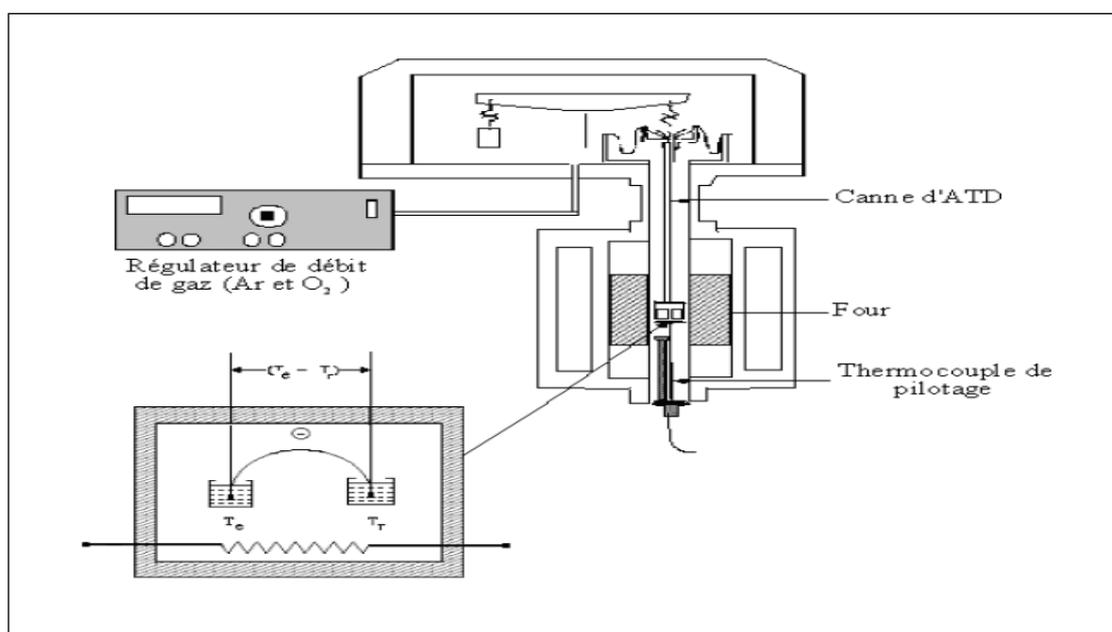


*Figure II.16 : Image d'une pointe AFM fabriquée en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*

### **II.3.1.6. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG)**

C'est l'œuvre de le Chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique. L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique.

Elle consiste, à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et une référence ( $T_r$ ) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.



**Figure II.17 : Principe de fonctionnement du système ATD**

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrie (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse, peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type appareil **Perkin Elmer TGA 4000**.

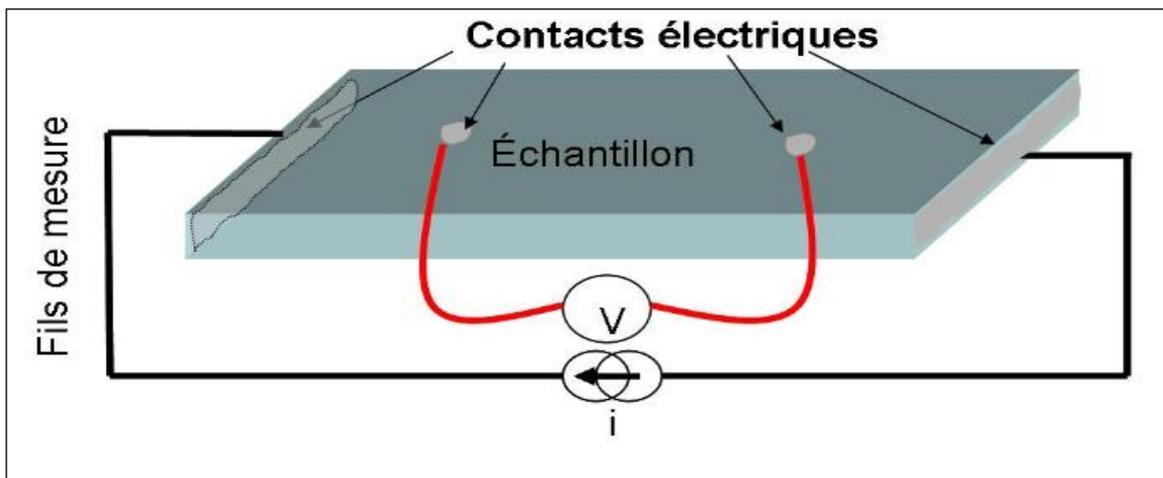


**Figure II.18 :** Appareil Perkin Elmer TGA 4000

### **II.3.1.7. La méthode des quatre pointes**

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

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



**Figure II.19 :** Schéma d'une mesure 4 pointes

### ❖ *Mesure de La conductivité électrique*

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

La conductivité électrique a été obtenue par la formule :

$$\sigma = \frac{1 \cdot \ln 2}{V \cdot e \cdot \pi} \quad (5)$$

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

La conductivité électrique du polypyrrole et les complexes métalliques a été déterminée à l'aide d'un appareillage de mesures de la résistivité/conductivité de type **Keithley 2400**.



**Figure II.20 :** Appareillage de mesures de la résistivité/conductivité Keithley 2400

### **II.3.2. Techniques électrochimiques**

#### **II.3.2.1. La voltamétrie cyclique (V.C)**

La voltamétrie cyclique est une technique très utile, lorsqu'on effectue une étude électroanalytique ou électrocinétique d'espèces électrooxydables ou électroréductibles.

#### ❖ *Principe de la méthode*

La voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique, qui permet donc d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions à transfert de charge à l'état transitoire, sans agitation de la solution.

## Chapitre II

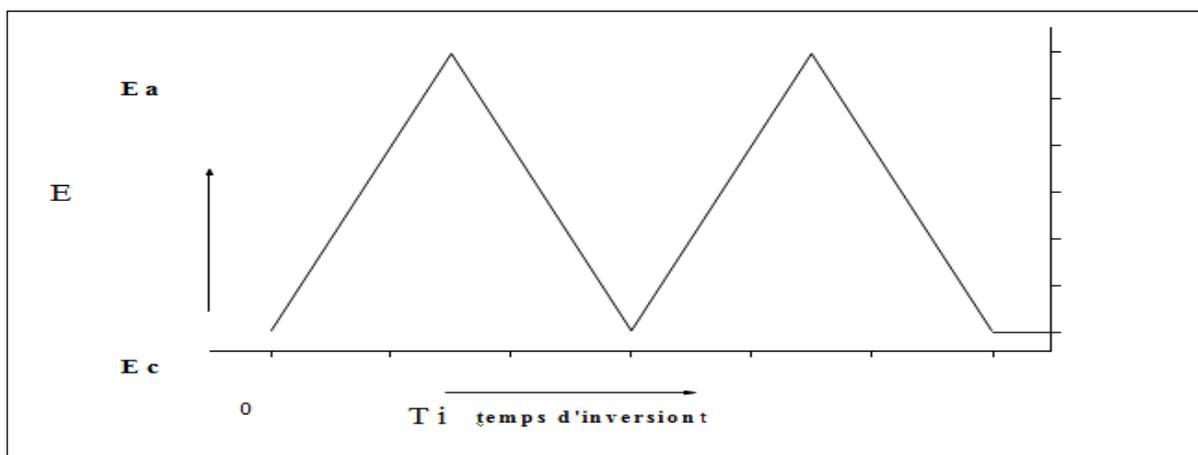
Elle consiste, à appliquer, grâce à un générateur de signal, à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes ( $E_i$  et  $E_t$ ).

Soit  $E_t = E_i \pm vt$  avec  $E_i$ , potentiel initial de l'électrode, choisi dans un domaine où aucune substance n'est électroactive et  $E_t$ , potentiel de l'électrode au temps  $t$ .

Ces potentiels sont choisis de telle sorte qu'il n'y ait pas de réaction dans ce domaine, dues au solvant et à l'électrolyte support.

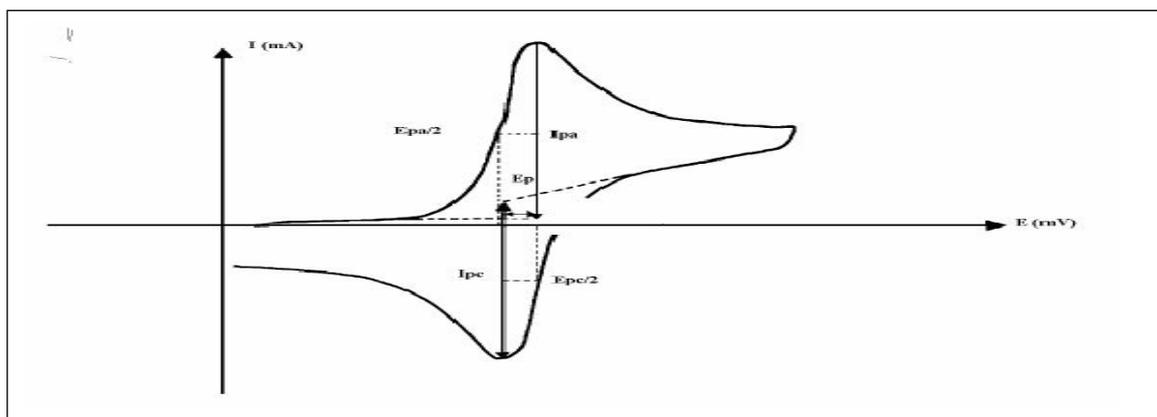
$v$  : pente  $dE/dt$  du signal égale à la vitesse de balayage du potentiel

La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage  $v$  (figure II.21). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme.



**Figure II. 21** : La courbe du potentiel en fonction du temps

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont données sur (la figure II.22).



**Figure II.22:** L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants de pics anodique et cathodique respectivement

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique respectivement

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

$\Delta E_p$ : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### ❖ *Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :*

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(v^{1/2})$ ) et  $E_p = f(\log(v))$  peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- ❖ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- ❖ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- ❖ Si  $E_p = f(\log(v))$  est une droite

- de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide
- de pente différente de zéro et égale à  $30/nF$  : il s'agit d'un transfert de charge lent.
- ❖ -Si  $E_p = f(\text{Log}(v))$  est une courbe et  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite : on a affaire à un processus semi-rapide

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

### ***II.3.2.2. Chronopotentiométrie***

Cette technique consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Un temps de transition  $\tau$  est déterminé: il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode. Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail ; en effet, chaque plateau observé correspond à une réaction.

# **Chapitre III**

**Etude des propriétés spectroscopiques,  
électrochimiques, thermiques et structurales du  
matériau composite à base de polypyrrole-PEO**

### Chapitre III

---

### Chapitre III

#### *Etude des propriétés spectroscopiques, électrochimiques, thermiques et structurales du matériau composite à base de polypyrrole-PEO*

Les polymères conducteurs ont été intensivement étudiés, à cause de leurs propriétés électroniques des systèmes conjugués et de la conductivité ajustable. Parmi, les polymères conducteurs, le polypyrrole est plus étudié en raison, de la stabilité à long terme de sa conductivité électrique, sa stabilité relativement bonne, en présence d'air, faible toxicité, sa synthèse facile et la possibilité de former des composites, présentant des propriétés mécaniques optimales.

Au cours des dernières années, les recherches ont porté principalement sur l'amélioration des propriétés de polypyrrole, tels que les propriétés mécanique, les propriétés thermiques et les propriétés structurales. La possibilité d'améliorer les propriétés physiques de PPy fait de ce matériau, un candidat sérieux pour une utilisation dans des applications technologiques spécifiques ; telles que les piles, supercondensateurs et les capteurs électrochimiques.

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique. Nous avons choisi d'utiliser le premier procédé en raison de la facilité de synthèse, l'obtention d'un excellent rendement et en plus le procédé se réalise à des coûts raisonnables.

De nombreux travaux ont décrit la synthèse chimique du polypyrrole en utilisant, comme des oxydants tel que le chlorure ferrique, persulfate d'ammonium, le dioxyde de manganèse et comme stabilisant l'acide dodécylbenzènesulfonique.

La structure cristalline du polymère conducteur est l'une des propriétés importantes qui influe sur les caractéristiques mécaniques, optiques et thermiques.

Dans ce travail, on présente la synthèse par voie chimique et la caractérisation de la poudre de polypyrrole par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (IR, UV, DRX, VC, et ATG). L'objectif de cette étude, est la mise en évidence de l'influence du stabilisant poly (oxyde d'éthylène) sur la structure du polypyrrole et déduire sa nature cristalline, semi cristalline ou amorphe.

### *III.1. Synthèse chimique du polypyrrole*

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique. Nous avons choisi d'utiliser le premier procédé en raison des avantages qu'il présente par rapport au premier à savoir :

1. Facilité de synthèse.
2. Obtention de masses moléculaires élevées.
3. Procédé moins coûteux est plus simple.

La procédure décrite, pour la polymérisation chimique du poly (dibenzo-ether couronne ( $DB_{18}C_6$ ) [1] est celle que nous avons retenu pour la synthèse de polypyrrole par voie chimique.

La polymérisation chimique de pyrrole s'effectue dans l'acétonitrile comme solvant en présence d'un agent stabilisant le poly (oxyde d'éthylène) ou, la mixture comme catalyseur et par oxydation chimique selon le rapport molaire (monomère/oxydant : 1 /10)

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

- ❖ 1,58 mmol de pyrrole , 0.106 g
- ❖  $6.66 \cdot 10^{-4}$  mmol de poly (oxyde d'éthylène)
- ❖ 10 ml de  $CH_3CN$

Dans une ampoule à décanter on a préparé la mixture :

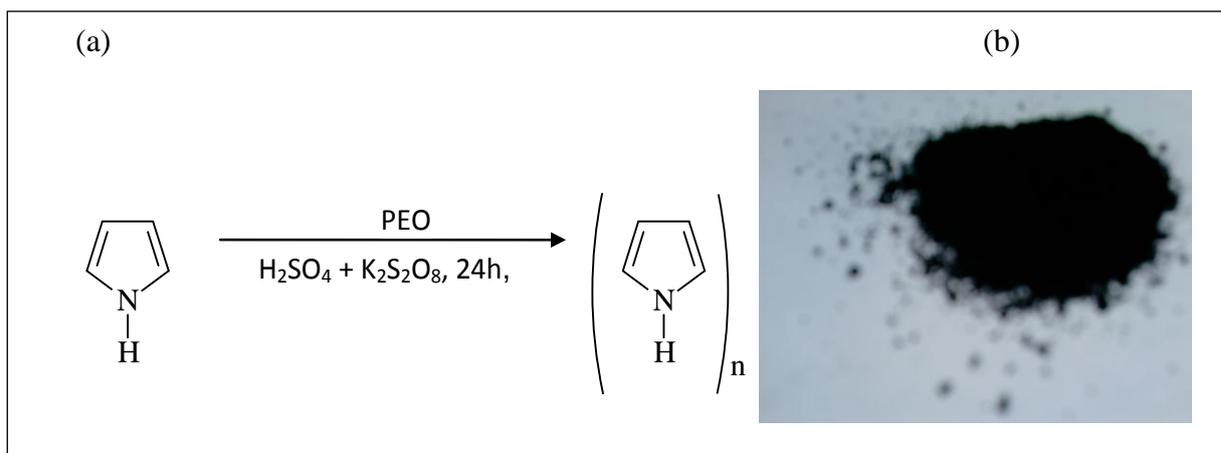
- ❖ 4 ml oxydant (3.6 mmol de  $K_2S_2O_8$ ) avec 3 ml de  $H_2SO_4$

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

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

Après 24h d'agitation (pour permettre à toutes les molécules du monomère de réagir), on obtient une solution noire colloïdale. Après plusieurs lavages, avec de l'eau distillée pour éliminer les traces de pyrrole et toutes les impuretés, une opération de centrifugation à 3000 tr / min pendant une durée de 15 min est effectuée afin de séparer le solide (polymère) et l'eau distillée.

A la fin de cette opération et après séchage à une température élevée de  $100\text{ }^{\circ}C$  (dont le but d'éliminer les molécules d'eau de lavage) on obtient une poudre noire de polymère, dont le rendement est équivalent à 80%.



*Figure III. 1 : Réactions de polymérisation du pyrrole par voie chimique (a)  
image de la poudre de polypyrrole (b)*

## **III.2. Caractérisation de polypyrrole synthétisé par voie chimique**

### **III.2.1. Solubilité de polypyrrole**

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation.

La solubilité de la poudre de polypyrrole synthétisée dans notre laboratoire a été testée dans différents milieux à savoir : diméthylformamide (DMF), diméthyl sulfoxyde (DMSO), tétrahydrofur (THF), dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) et l'eau (H<sub>2</sub>O) pour une concentration qui varie de 1 à 10 g / l.

Cette étude a montré que le polymère se solubilise dans DMF, DMSO et THF pour donner des solutions noires sous l'influence de la température et l'ultrason. Il est insoluble dans l'eau et dichlorométhane.

### **III.2.2. Caractérisation électrochimique de polypyrrole**

Nous abordons dans les paragraphes suivants, l'étude électrochimique réalisée sur des électrodes à poudre de polypyrrole élaborées selon la démarche opératoire adoptée et exposée dans le chapitre précédent dans l'électrolyte support (acétonitrile : solvant de la synthèse de polypyrrole / 10<sup>-1</sup> M LiClO<sub>4</sub>).

### **III.2.2.1. Caractéristiques électrochimiques du voltampérogramme cyclique de polypyrrole**

La figure III.2 présente un voltampérogramme cyclique enregistré lorsque l'électrode de travail est en contact d'une solution organique de  $10^{-1}$  M LiClO<sub>4</sub> dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre -1 et 1 V.

On observe lors de balayage de potentiel positif un palier voltampérométrique anodique vers un potentiel de 0.9V/ECS qui correspond à l'oxydation de polypyrrole [2].

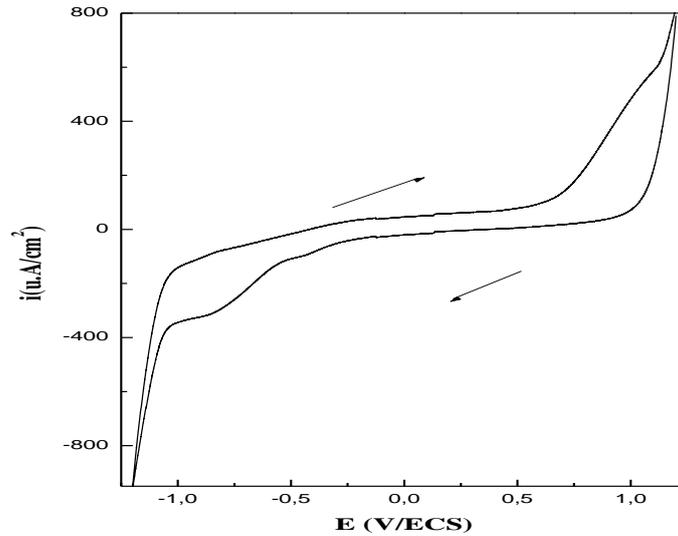
Cette étude a montré que le potentiel d'oxydation de polypyrrole noir (forme oxydante) est plus petit que le potentiel du monomère le pyrrole qui est de valeur 1.2 V/ECS, ceci est en correspondance avec la bibliographie [3].

La cinétique du comportement électrochimique de polypyrrole a été étudiée aussi. Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de ce voltampérogramme sont regroupés dans (le tableau III. 1) suivant :

**Tableau III. 1 :** Les caractéristiques électrochimiques de polypyrrole à une vitesse de balayage de 20 mV/s

$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{pa}/i_{pc}$
900	-750	1650	388	287	1.35

On remarque d'après (le tableau III. 1), que la valeur de  $\Delta E_p$  est loin de 60 mV et que le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  est également supérieure à l'unité. Ces résultats, nous permettent de considérer que le système correspond à un système lent et irréversible.



**Figure III. 2 :** Voltampérogramme cyclique relatif à une électrode à poudre de polypyrrole dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  0,1M enregistré avec une vitesse de balayage de 20 mV/s sur un domaine de potentiel compris entre -1 et 1 V/ECS

### III.2. 2.2. Etude de la stabilité électrochimique

La stabilité est le plus souvent exprimée, par l'utilisation des caractéristiques (intensité du courant de pic ou quantité d'électricité mise en jeu lors du transfert électronique) d'un des systèmes redox, en fonction du nombre de cycles de potentiel. Ainsi, une diminution d'une des ces grandeurs est une façon d'estimer une diminution de la stabilité du film.

La stabilité d'électrode de polypyrrole a été testée en soumettant, cette électrode à des balayages cycliques en continu dans le domaine de potentiel exploré (-1 et 1 V/ECS) (figure III.3). Les valeurs correspondantes aux courants  $i_{pa}$  et  $i_{pc}$  sont conservées même après 20 cycles. Cette stabilité, reflète le fait de réaction d'oxydo-réduction du PPy qui est accompagnée de l'insertion et de l'expulsion des ions dopants  $\text{ClO}_4^-$  [4].

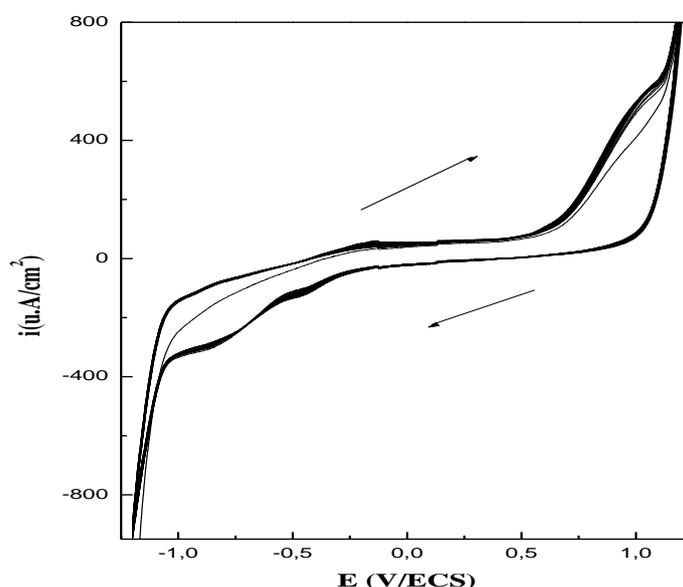
#### Processus d'oxydation :



#### Processus de réduction :



Cette étude montre une stabilité électrochimique remarquable même après le 20<sup>ième</sup> cycles .

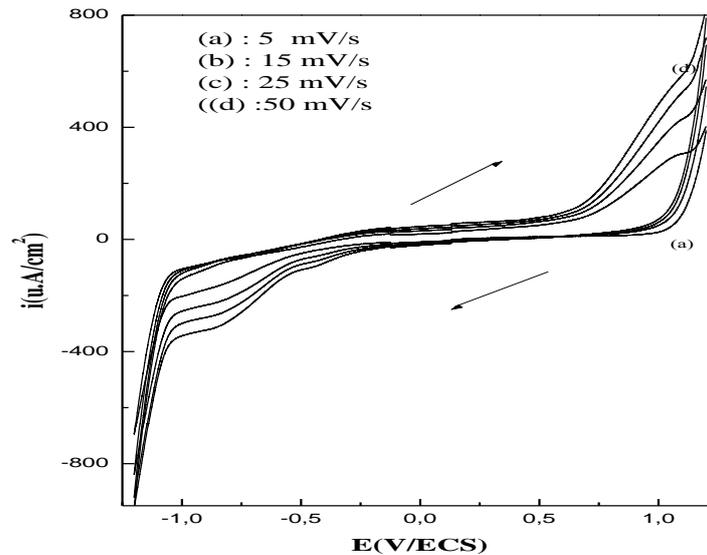


**Figure III. 3 :** Successif de voltampéromgrammes cycliques (20 cycles) relatifs à l'électrode de polypyrrole dans  $CH_3CN/LiClO_4$  0,1M, vitesse de balayage de 20 mV/s,  $\Delta E-1$  et 1 V/ECS

#### **III.2. 2.3. Influence de la vitesse de balayage**

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage dans l'intervalle de 5 à 50 mV/s sur le transfert de charge à travers l'électrode. Nous avons réalisé une étude par voltammetrie cyclique à différentes vitesses de balayage (5,15, 25 et 50 mV/s). Les voltampéromgrammes cycliques obtenus, sont présentés sur (la figure III.4). Dans ce processus, nous observons une évolution de la position des paliers d'oxydation et de réduction avec la vitesse du balayage.

Lorsque, la vitesse augmente le potentiel du pic d'oxydation se déplacé légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives. L'augmentation des pics correspond aussi à des densités de courants plus élevées. Autrement dit, l'augmentation de la vitesse de balayage accélère le processus de la charge et la décharge à travers la poudre du polymère.



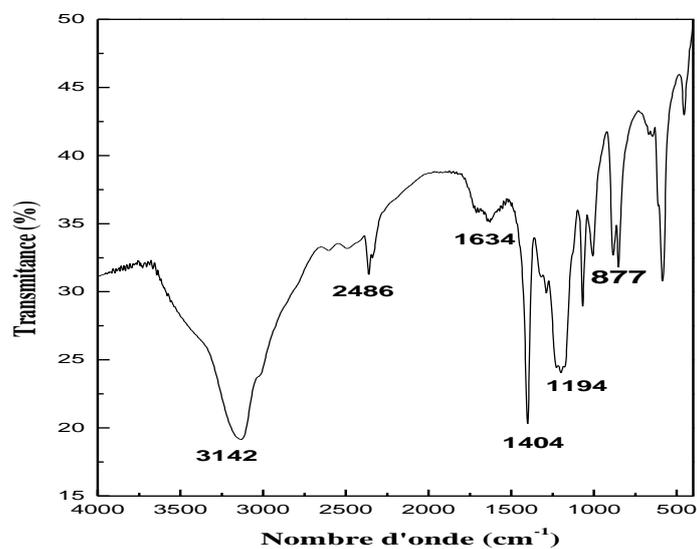
**Figure III.4 :** Voltampéromgrammes cycliques de PPy dans  $CH_3CN/LiClO_4$  0,1M , à différentes vitesses de balayage (5,15, 25, 50 mV/s) sur un domaine de potentiel compris entre -1 et 1 V/ECS

### III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (F-T-I R )

D'après, (la figure III.5) les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de polypyrrole sont :

- ❖ La bande d'absorption à  $3142\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H aromatique [5, 6].
- ❖ La bande d'absorption à  $2486\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H.
- ❖ La bande d'absorption à  $1404\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons C=C aromatiques [7].
- ❖ La bande d'absorption à  $1634\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-N [8-10].
- ❖ La bandes d'absorption à  $877\text{ cm}^{-1}$  est attribuées aux vibrations de la liaison C-H indiquant la polymérisation du pyrrole [11].

La caractérisation par FTIR, nous a permis de mettre en évidence la présence des groupes caractéristiques de polypyrrole cristallin synthétisé dans un milieu organique qui sont les mêmes observés dans le spectre IR du polypyrrole amorphe. Ce résultat obtenu, qui est confirmé aux résultats à la littérature [12,13]. Cependant, Vishnuvardhan et ses collaborateurs [14] ont synthétisé par voie chimique le polypyrrole amorphe en utilisant l'oxydant  $\text{FeCl}_3$  et comme le milieu de synthèse est organique, le spectre FTIR correspondant montre l'absence de pic situé à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  attribué à la présence d'eau dans le polypyrrole [15]. De même, ce pic est absent dans notre spectre présenté.



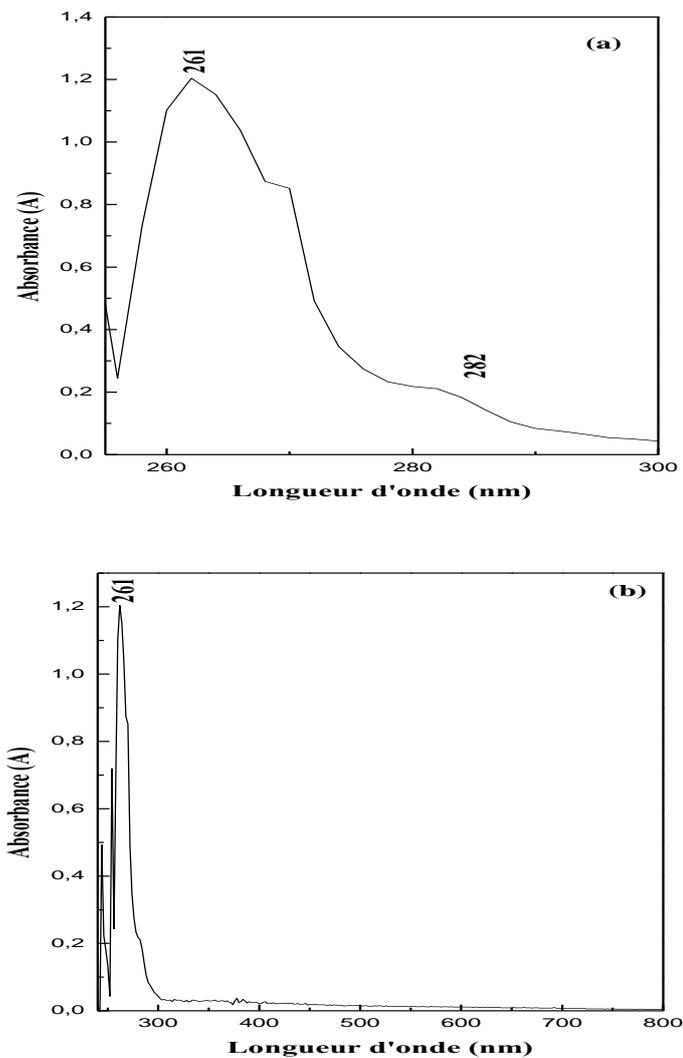
*Figure III.5 : Spectre IR du polypyrrole- en pastille de KBr*

#### **III.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV- visible**

La figure III. 6 (a) montre le spectre UV – visible de polypyrrole synthétisé par voie chimique. L'analyse a été réalisée dans un solvant organique le dimethyl sulfoxide DMSO et dans un domaine entre 250-300 nm.

On remarque que, le spectre d'absorption est caractérisée par une bande d'absorption intense à 261 nm et un épaulement aux alentours de 282 nm attribués à La transition électronique  $\pi$ - $\pi^*$  met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale  $\pi$  (HOMO) à une autre orbitale d'énergie plus élevée  $\pi^*$  (LUMO) [16,17].

Comme indiqué dans la littérature, le spectre UV-visible de la poudre polypyrrole amorphe présente une bande à 420 nm [18], qui n'est pas présentée dans le spectre UV-visible de notre polypyrrole cristallin, synthétisé dans le présent mémoire.



**Figure III.6 :** Spectres UV- visibles de polypyrrole dans une solution de DMSO utilisable dans la gamme :(a) : 250-300 nm, (b) : utilisable dans la gamme 250-800 nm

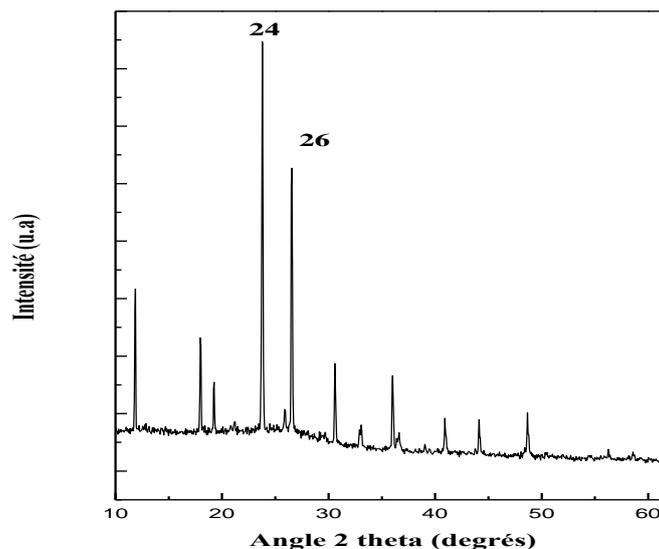
Le polypyrrole est donc un excellent absorbant des rayons UV. On remarque aussi, une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm qui confère au polymère le caractère de transparence dans le visible figure III.6 (b).

**III.2.5. Analyse structurale par la diffraction des rayons X de polypyrrole**

La figure III.7 présente, le spectre de diffraction des rayons X d'un matériau composite PEO / polypyrrole. On observe des pics de diffractions bien définis, situés aux angles ( $16 < 2\theta < 20$ ). Ces pics sont attribués à une structure semi cristalline de PEO Confirmant, la forte interaction intermoléculaire des chaînes PEO par liaison hydrogène intermoléculaire [19].

Ce spectre, se caractérise aussi par la présence d'un pic intense vers  $24^\circ$  et un second pic moins intense vers  $26^\circ$  résultant de la répartition des chaînes de PEO / polypyrrole selon des plans, ces positions sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [20,21]. Ces pics de diffraction sont attribués, à un arrangement plus ordonné du polymère dans les échantillons composites, en comparaison avec, le polypyrrole pure qui possède une structure amorphe par la présence du large pic centré à  $24^\circ$ , caractéristique des polymères amorphes [22].

Dans ce travail, on peut conclure que la poudre de polypyrrole synthétisée a une haute cristallinité qui n'a pas été rapportée précédemment. Ces résultats confirment que la synthèse du poudre de polypyrrole en présence de stabilisant PEO présente une structure cristalline alors que le polypyrrole synthétisé en absence de stabilisant PEO conduit à un polymère amorphe.



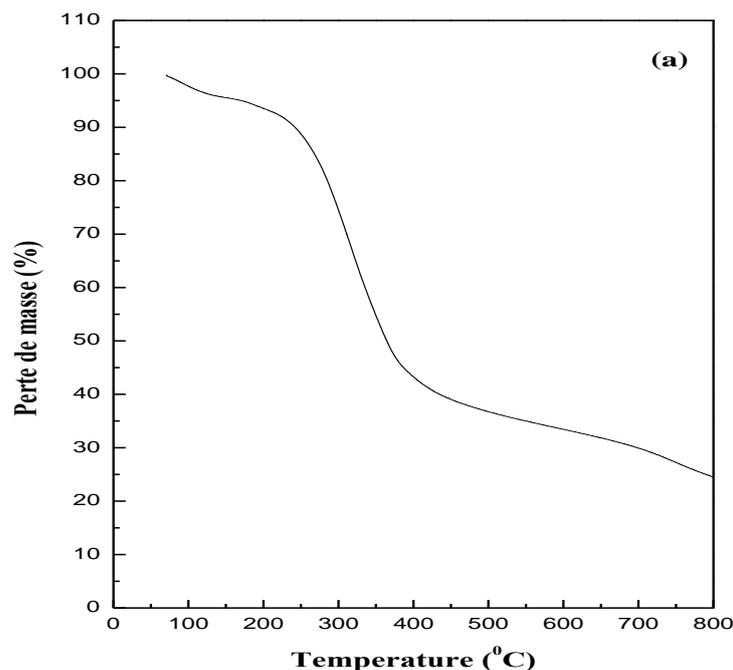
**Figure III.7 :** Diagramme de diffraction de rayons X de PEO/PPy

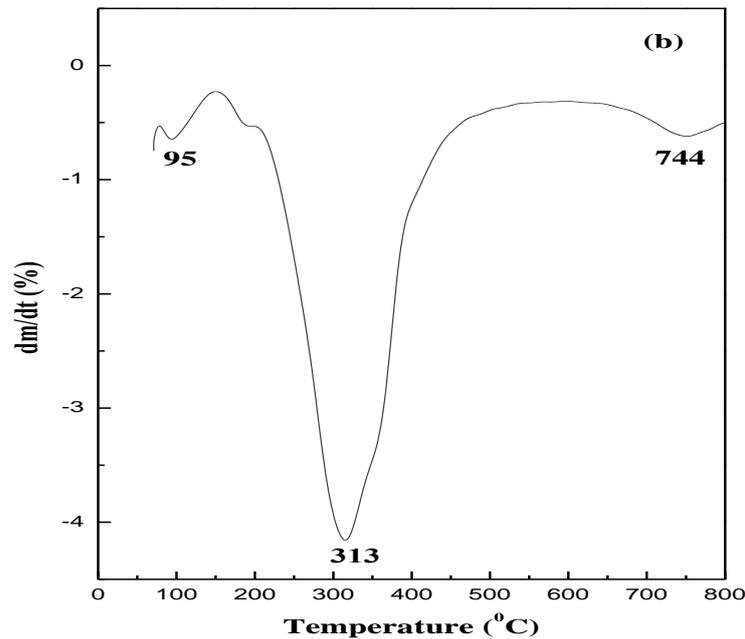
**III.2.6. Caractérisation des propriétés thermiques (Analyse thermogravimétrique)**

En raison, des possibilités d'applications des polymères conducteurs à des températures élevées, la détermination de la stabilité thermique est à la fois fondamentale et importante du point vue technologique.

Le thermogramme de polypyrrole est reporté sur la Figure III.8 dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 800°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 50 mg. Initialement, on observe La première étape de masse se produit dans l'intervalle de température allant de 76 à 150 °C. Cette perte de masse de 5 % est due à l'évaporation de l'eau résiduelle puis des résidus monomères ( $T_{\text{ébu}}(\text{pyrrole})$ ). Ensuite, il y a une chute de masse importante à 313°C, elle est de l'ordre de 55%. A 744°C, on remarque que 34 % de la masse initiale est conservée. L'analyse thermogravimétrique du polypyrrole démontre que ce polymère est stable jusqu'à 202°C.

Cette stabilité thermique est principalement reliée à sa structure moléculaire constituée d'unités amine ( $-\text{N}-$ ), et de l'hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux pyrrole sur la longueur de la chaîne. De plus, les interactions inter-chaînes ont pour effet d'augmenter la rigidité et la stabilité du polymère.





**Figure III.8 :** Thermogramme ATG (a) et ATD (b) de polypyrrole

### **III.3.Conclusion**

Au cours de cette étude, nous avons réussi à synthétiser le polypyrrole cristallin par polymérisation chimique dans un solvant organique, en utilisant un mélange oxydant ( $H_2SO_4$  concentré +  $K_2S_2O_8$ ) comme initiateur et de poly (oxyde d'éthylène) ou PEO comme stabilisant avec un rendement de 80 %.

Par diverses techniques de caractérisation (IR, UV, DRX, VC et A TG - ATD) nous avons pu rassembler le maximum d'informations sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques du polypyrrole chimique.

L'étude par voltammétrie cyclique montre une bonne stabilité électrochimique du polypyrrole dans le milieu de la synthèse.

Une remarquable absorbance dans la région ultraviolette et une bonne transparence de polypyrrole dans le domaine visible ont été confirmées par la caractérisation par spectrophotométrie UV-visible.

La technique de diffraction des rayons X confirme la structure cristalline de la poudre et l'étude thermique établie une bonne stabilité du polypyrrole.

La structure cristalline offre au polymère des propriétés intéressantes et par conséquent, il joue un rôle important, pour l'application des polymères dans des domaines spécifiques.

La semi-cristallinité est souhaitable pour la plupart polymères car les polymères semi-cristallins combinent la force de polymères cristallins et la flexibilité de ceux amorphes.

Ce travail, nous permet l'utilisation de la poudre du polypyrrole dans certaines applications en le dopant par des particules métalliques, dont le but d'améliorer la conductivité électrique.

### ***Références***

- [1] N. Kerouani, D.Chouder, D.Benachour. Journal Chim-physique 1995 ; 92 : 839-842
- [2] A. Dall'olio, Y. Dascola, V. Bocchi, C. R. Acad. Sci. Ser. C. 1968; 267 : 433.
- [3] K.A. Noh, D.W. Kim, C.S. Jin, K.H. Shin, J. Power Sources 2003; 124: 93–95.
- [4] . L. Zheng, , J.F. Song. Analytical Biochemistry 2009; 391: 56-63.
- [5] R.P. Mahore, D.K. Burghate, S.B. Kondawar. Adv. Mat. Lett. 2014; 5: 400-405.
- [6] S. Konwer, S.K. Dolui. Mater. Chem. Phys 2010; 124: 738-743.
- [7] T. Jinchun, L. Nan, Y. Qing. Synth. Met 2009; 159: 2469-2473.
- [8] MacDiarmid AJ, Epstein AJ. Synth Met 1994; 65:103–116.
- [9] Dutta RL, Hossain MdM.. J Sci Ind Res 1985; 44: 635–674.
- [10] Agarwala BV, Reddy PNS. Acta Chim Hung 1990; 127: 269–275.
- [11] W. Chen, L. Xingwei, X. Gi, W. Zhaoquang, Z. Wenqing, Appl. Surf. Sci. 2003 ; 218 : 216-222.
- [12] H.C. Kang, K.E. Geckeler, Polymer 2000 ; 41 : 6931-6934.
- [13] A. Dall'olio, Y. Dascola, V. Bocchi, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 1968 ; 267 : 433-435.
- [14] T.K. Vishnuvardhan, V.R. Kulkarni, C. Basavaraja, S.C. Raghavendra. Bull. Mater. Sci., 2006 ; 29 : 77–83.
- [15] A.A. Khan, A. Khan, U. Habiba, L. Paquiza, A. Sirajuddin. J. Adv. Res., 2011; 2: 341–349.
- [16] X. Zhang, J. Zhang, W. Song, Z. Liu. J. Phys. Chem. B 2006; 110 : 1158.
- [17] J.M. Ribo, M.C. Anglada, J.M. Tura, N.F. Anglada. Synth. Met. 1995; 72 : 173.
- [18] R.P. Mahore, D.K. Burghate, S.B. Kondawar, Adv. Mat. Lett. 2014; 5: 400- 405.
- [19] Y. Liu, C. Pellerin. Macromolecules 2006 ; 39 : 8886 - 8888.

### *Chapitre III*

---

- [20] B.J. Kim, S.G. Oh, M.G. Ham, S.S. Im, Synth. Met. 2001; 122: 279- 304.
- [21] S. Palatiniappan, S.I. Devi, Polym. Degrad. Stab, 2006; 91: 2415- 2422.
- [22] M. Ashraf, A. Sharif, U. RiazIndia. Appl. Polym. Sci. 2004; 93; 82-91.

# **Chapitre IV**

**Etude cinétique et thermodynamique de  
l'adsorption des métaux lourds cobalt et cadmium  
en solution aqueuse par le polypyrrole**

*Chapitre IV*

*Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds cobalt et cadmium en solution aqueuse par le polypyrrole*

L'eau est un vecteur transportant les métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain, en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viandes et l'eau potable). Même si, les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leurs toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux. Pour cette cause, leur extraction des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

A cet effet, une étude expérimentale concernant l'adsorption des métaux lourds comme cobalt (Co) et cadmium (Cd) en solution aqueuse par le polypyrrole a été réalisée, pour mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux, notamment la concentration initiale du cation métallique et la température sur la capacité d'adsorption de ces métaux par le polypyrrole.

A la fin de la procédure expérimentale, une opération de filtration est effectuée afin de séparer le complexe métallique (poudre) qui fera l'objet d'une étude électrochimique par voltamétrie cyclique et sera caractérisé par UV, IR, DRX, AFM, ATG et enfin la mesure de la conductivité pour mettre en évidence la complexation des cations métalliques par le polypyrrole et le filtrat destiné à la détermination de la nouvelle concentration en ion métallique par la méthode d'analyse de spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A) pour déterminer le taux d'adsorption.

Les modèles de Langmuir et de Freundlich, sous leurs formes linéarisées ont été utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. Ces deux équations conviennent parfaitement pour représenter les isothermes expérimentales. Il a été possible, à partir de ces modèles de calculer les capacités maximales d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  et du  $\text{Cd}^{2+}$ .

L'étude thermodynamique, a pour but de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Cette grandeur, est un paramètre déterminant du type d'adsorption physique ou chimique.

### ***IV. 1. Adsorption du cobalt et du cadmium par le polypyrrole***

Dans le but, d'examiner et d'étudier la capacité, la réaction et l'affinité de notre polymère synthétisé par voie chimique envers les polluants inorganiques de l'eau, nous avons sélectionné deux cations métalliques à savoir le cobalt et le cadmium.

L'objectif principal de cette étude est la mise en évidence de polypyrrole comme matériau adsorbant.

L'optimisation de l'extraction par adsorption du Cd(II) et du Co (II) sur le polypyrrole est réalisée en examinant deux paramètres : l'effet de contact et l'effet de la température, en déterminant la nature de l'isotherme d'adsorption et la cinétique de rétention en testant deux modèles cinétiques (modèle du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre),

Pour réaliser cette étude, une série d'expériences a été réalisée en mettant en équilibre une masse  $m$  du polypyrrole avec un volume  $V$  d'une solution du cation métallique de concentration connue.

#### ***IV. 1.1. L'effet du temps de contact***

L'étude de la cinétique d'adsorption du Cd(II) et du Co (II) sur le polypyrrole, nous permet d'examiner l'influence de temps de contact sur la quantité adsorbée.

Pour la détermination du temps de contact :

❖ On a introduit une quantité de 20 mg de poudre de polypyrrole dans un bécher contenant 20 ml de solution ( $H_2O/CoSO_4$  ou  $H_2O/CdSO_4$ ), d'une concentration initiale qui varie de 10 à 350 mg / l à un pH de 6,6 ajusté par NaOH 1M ou HCl 1M. Sous agitation, le mélange est maintenu à température constante 25°C.

#### ***IV. 1. 2. Effet de la température***

Pour déterminer laquelle des trois températures expérimentales (25, 35 et 45°C) celle qui permet la meilleure adsorption du Cd(II) et du Co (II) sur le polypyrrole, des expériences ont été réalisées sous agitation, en fixant les autres paramètres tel quel la concentration initiale qui varie de 10 à 350 mg / l, le pH est 6,6 et la masse de la poudre de polypyrrole est 20 mg.

Cette étude qui dépend de l'effet de la température sur l'adsorption nous permet :

❖ En premier lieu, le tracé des isothermes d'adsorption qui sont la variation  $q = f(C)$  de

la quantité  $q$  de cobalt ou du cadmium adsorbé sur le polypyrrole en fonction de la concentration du  $[Cd^{2+}]$  ou  $[Co^{2+}]$  adsorbable dans le fluide en contact, à une température  $T$  donnée.

❖ En deuxième lieu, la détermination du type et la nature de l'isotherme d'adsorption du de cobalt ou du cadmium sur le polypyrrole ainsi que la détermination des paramètres thermodynamiques tel que l'énergie libre  $\Delta G^0_{ads}$ , la constante d'équilibre  $K$ , l'entropie d'adsorption  $\Delta S^0_{ads}$  et l'enthalpie  $\Delta H^0_{ads}$ .

Enfin, après chaque expérience terminée, pour les deux études de l'effet du temps de contact et l'effet de la température, une opération de filtration à travers une membrane de type 0,45  $\mu m$  .PVDF ( polyvinylidène difluoride) est effectuée afin de séparer le complexe métallique, qui fera l'objet d'une étude électrochimique par voltammetrie cyclique et sera caractérisé par UV, IR, DRX et AFM et le filtrat destiné à la détermination de la nouvelle concentration en ion métallique Cd(II) et Co (II) par la méthode d'analyse quantitative la spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A) pour déterminer la quantité de cation adsorbée sur le polypyrrole qui est calculée en utilisant l'équation suivante :

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

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

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

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

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

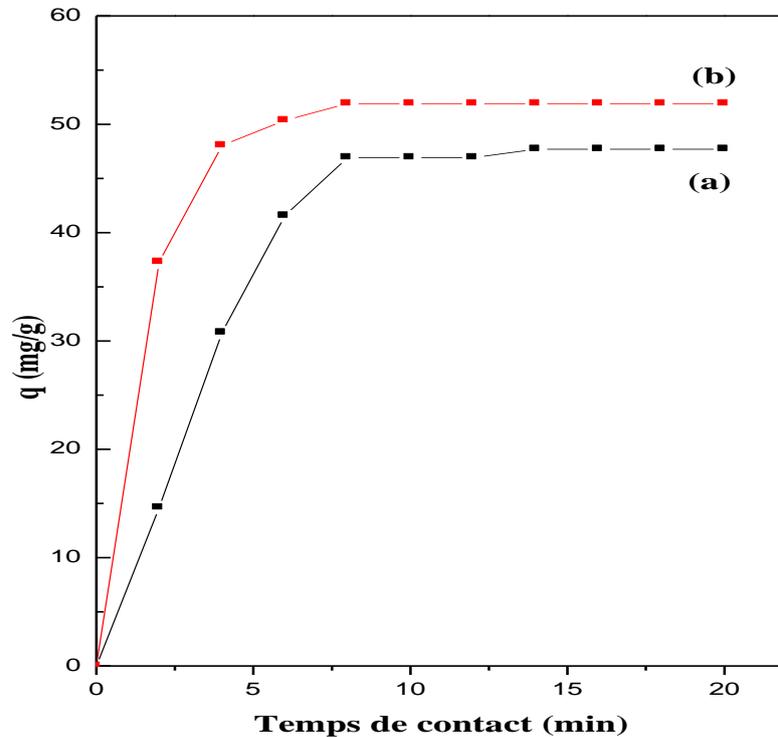
Le but de cette analyse, est l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds cobalt et cadmium en solution aqueuse par le polypyrrole.

### ***IV. 2. 3. Etude de la cinétique***

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions, qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante, dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du cobalt et du cadmium, d'une concentration initiale qui varis de 10 à 350 mg / l, avec des masses de 20 mg de poudre de polypyrrole

D'après, (la figure IV.1) représentée ci-dessus on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 12 minutes de contact quelque soit le type d'adsorbant.

Ce temps de 12 minutes, sera fixé comme temps de contact adsorbant-adsorbât. Les résultats obtenus, montrent l'existence de deux régimes : régime transitoire et régime permanent. Ceci est relatif, à la grande disponibilité des sites actifs libres du polypyrrole au début et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps



**Figure IV.1 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II) (b) par le polypyrrole

Afin d'évaluer, le processus d'extraction du Co(II) et du Cd(II) nous proposons les deux modèles suivants qui permettent de tracer (les figures IV.2 et IV.3) :

**1) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

Le modèle du pseudo premier ordre, peut être représenté par l'équation suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2)$$

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min).

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg /g).

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg /g).

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction du temps (figure IV.2), nous devons obtenir une droite de pente  $-\frac{K_1}{2.303}$

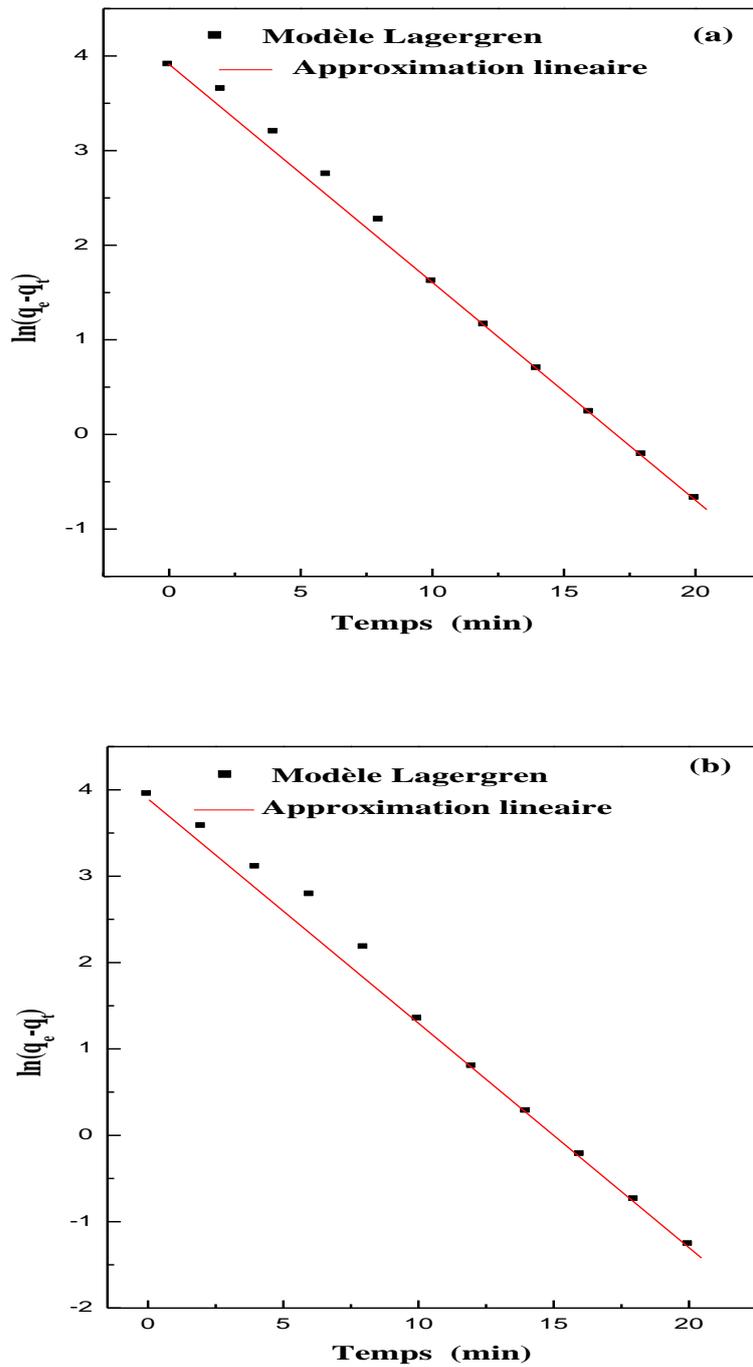


Figure IV.2 : Cinétique du pseudo premier ordre du cobalt (a) et du cadmium (b)

❖ **Modèle de la cinétique du deuxième ordre**

Il peut être décrit par la relation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

Si cette équation est vérifiée, en traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (figure IV.3), nous devons obtenir une droite de pente  $1/q_e$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $(1/K_2q_e^2)$ .

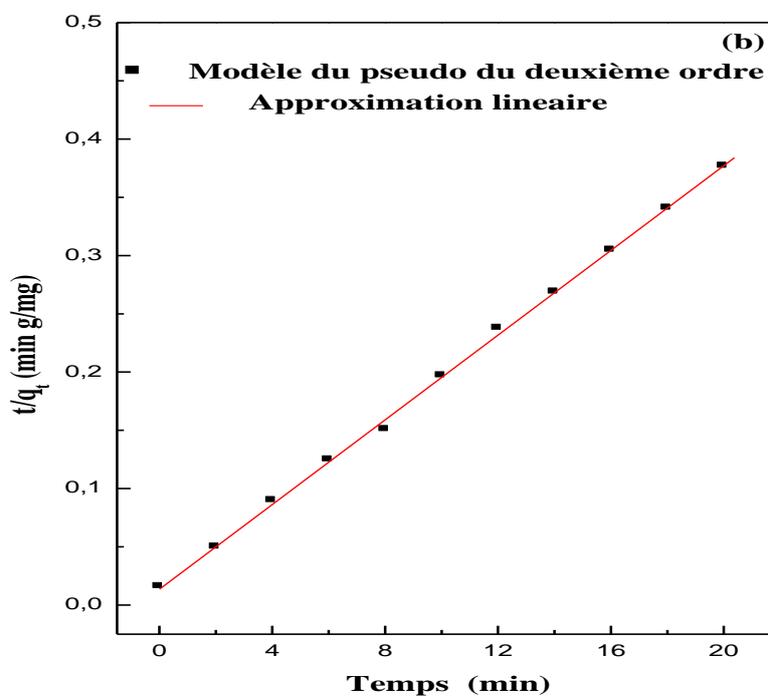
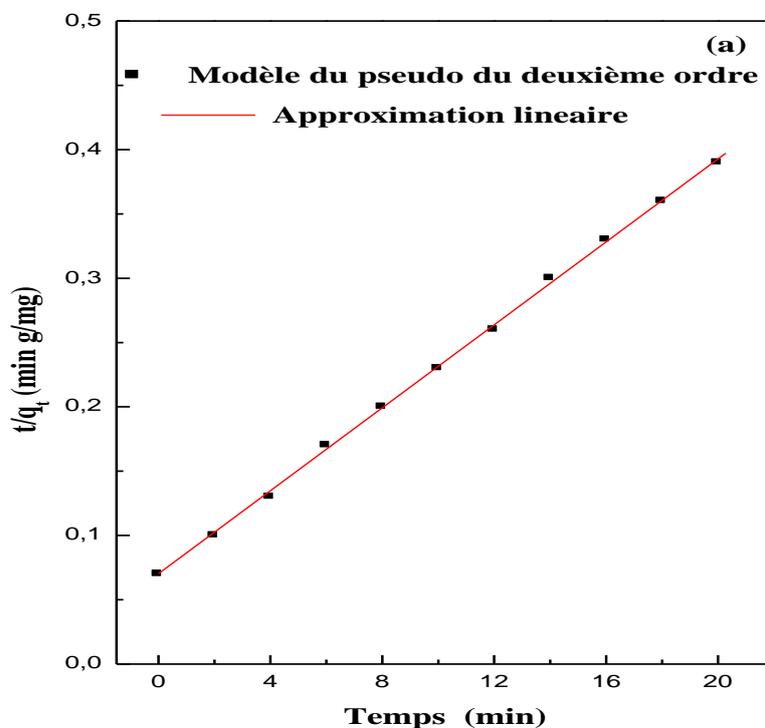


Figure IV.3 : Cinétique du deuxième ordre du cobalt (a) et du cadmium (b)

D'après, (le tableau IV.1), La valeur expérimentale de la capacité de rétention à l'équilibre  $q_{exp}$  ( $q_{exp}$  Cd (II)= 51.9,  $q_{exp}$  Co (II)= 47.7 mg/g) est presque égale à celle calculée du modèle du pseudo premier ordre ( $q_e$  Cd (II)= 51.73,  $q_e$  Co (II)= 49.72 mg/g). Il apparaît clairement que les deux modèles donnent des bonnes valeurs de facteurs de corrélation, cependant, les facteurs de corrélation du modèle du pseudo premier ordre sont un peu plus importants que ceux du modèle du pseudo deuxième ordre.

Donc, on peut conclure que la cinétique d'adsorption du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole peut être représentée par une cinétique du premier ordre.

D'après, (le tableau IV.1) on peut remarquer, aussi que le polypyrrole a une affinité vis-à-vis des deux éléments qui va dans l'ordre suivant : Cadmium > Cobalt

**Tableau IV.1** : Paramètres du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole.

Adsorbats	$q_{exp}$ (mg /g)	Pseudo 1 <sup>ere</sup> ordre			Pseudo2 <sup>eme</sup> ordre		
		$q_e$ (mg /g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	$q_e$ (mg /g)	$K_2$ (g/mg min)	$r^2$
<b>Cd (II)</b>	<b>51.9</b>	51.73	0.599	0.999	55.42	0.020	0.991
<b>Co (II)</b>	<b>47.7</b>	49.72	0.229	0.977	61.87	0.0038	0.956

#### **IV. 1. 4. Isothermes d'adsorption**

Rappelons, qu'une isotherme d'adsorption est la variation  $q = f(P)$  ou  $q = f(C)$ , de la quantité  $q$  de composé adsorbée sur un solide en fonction de la pression partielle  $P$  ou de la concentration adsorbable dans le fluide en contact, à une température  $T$  donnée.

Dans le but, de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du cobalt et du cadmium sur notre polymère synthétisé, nous avons varié la concentration initiale de 10 à 350 mg / l pour les deux polluants le cobalt et le cadmium. Les résultats recueillis, sont présentés sur les deux figures IV.4 et IV.5 suivantes à différentes températures (25, 35 et 45°C).

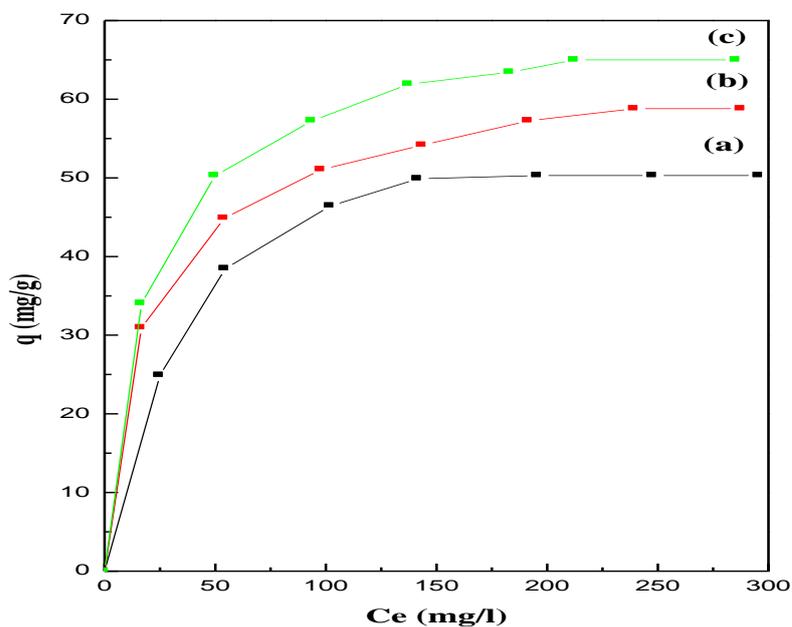


Figure IV.4 : L'isotherme d'adsorption du cobalt à différentes températures :  
(a) 25<sup>0</sup>, (b) 35<sup>0</sup>C et (c) 45<sup>0</sup>C

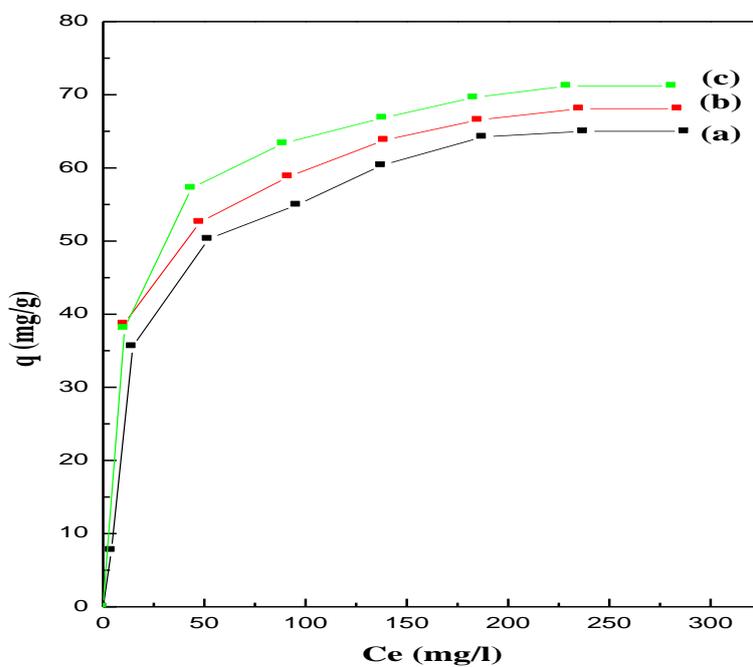


Figure IV.5 : L'isotherme d'adsorption du cadmium à différentes températures :  
(a) 25<sup>0</sup>C, (b) 35<sup>0</sup>C et (c) 45<sup>0</sup>C

Le processus de rétention est réellement influencé, par la concentration initiale.

L'augmentation de cette dernière, engendre une élévation de la quantité adsorbée du polluant.

D'après les figures IV.4 et IV.5, nous remarquons que, le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter, jusqu'à l'apparition d'un palier indiquant la saturation. Ceci, peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de polypyrrole.

Comme le montre les figures IV.4 et IV.5. La forme de l'isothermes est de type L selon la classification de Giles [1], de concavité tournée vers le bas qui traduit la diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, les données expérimentales, montrent une isotherme à monocouche. Ces types d'isothermes sont généralement observés pour l'adsorption de solutés ioniques, par exemple des cations métalliques et des colorants ioniques, avec une faible compétition avec les molécules de solvant pour occuper les sites de l'adsorbat [2].

L'utilisation des modèles de Langmuir et de Freundlich, permet de tracer les linéarisations des figures IV.6, IV. 7.

### ❖ Isotherme de Langmuir

Langmuir propose le modèle suivant :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

$K_L$  ; la constante d'équilibre de Langmuir

$q_m$  : la capacité maximale d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (5)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  (figure IV.6), nous devons obtenir, une droite de pente  $1/q_m$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $(1/K_L q_m)$ .

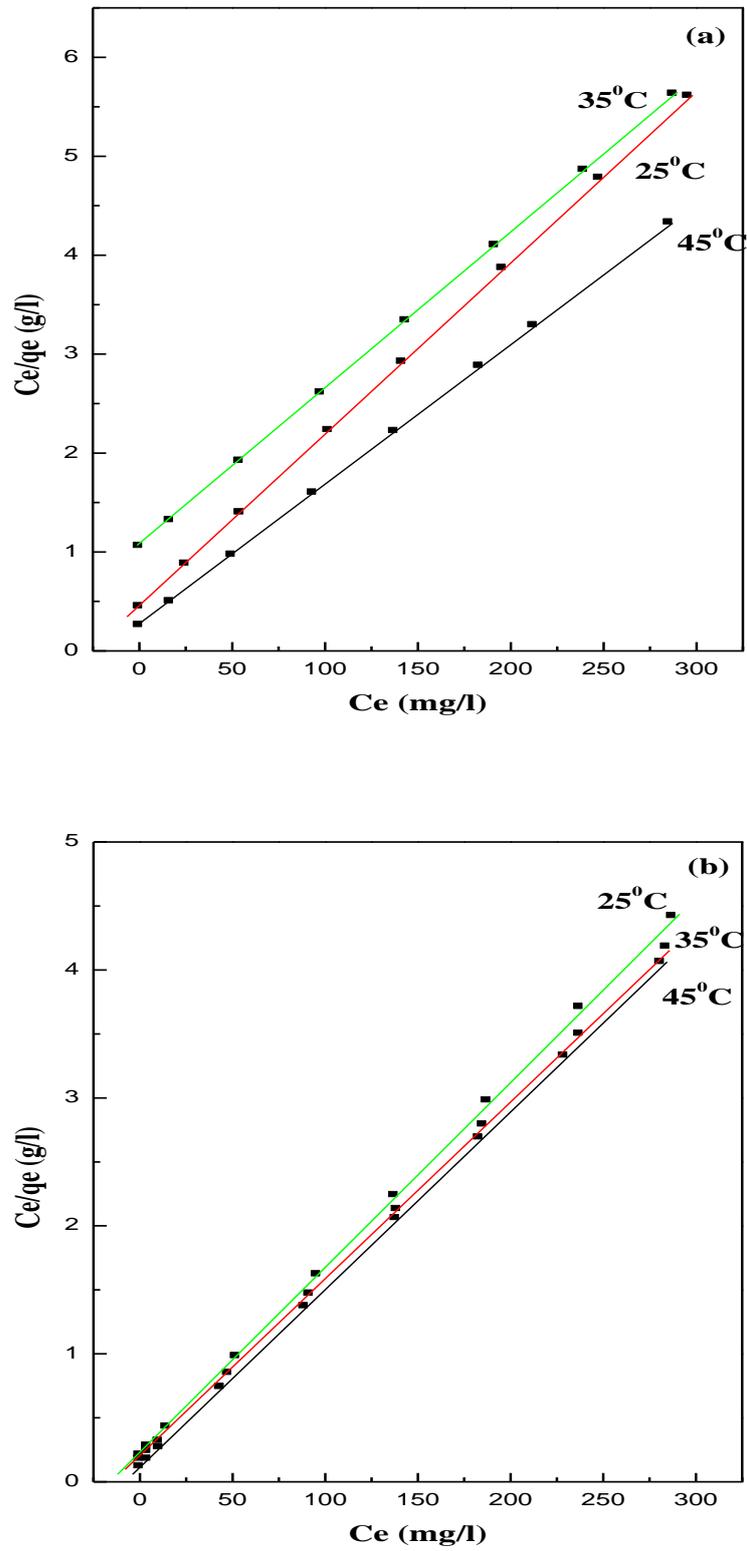


Figure IV.6 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II)(b) à différentes températures

❖ Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (6)$$

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + n \text{log } C_e \quad (7)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, en traçant  $\text{Log } q_e$  en fonction de  $\text{log } C_e$  (figure IV.7), nous devons obtenir une droite de pente  $n$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $\text{log } K_F$ .

Pour  $n > 1$ , l'adsorption est favorable plus importante et pour  $n < 1$ , elle est plus faible.

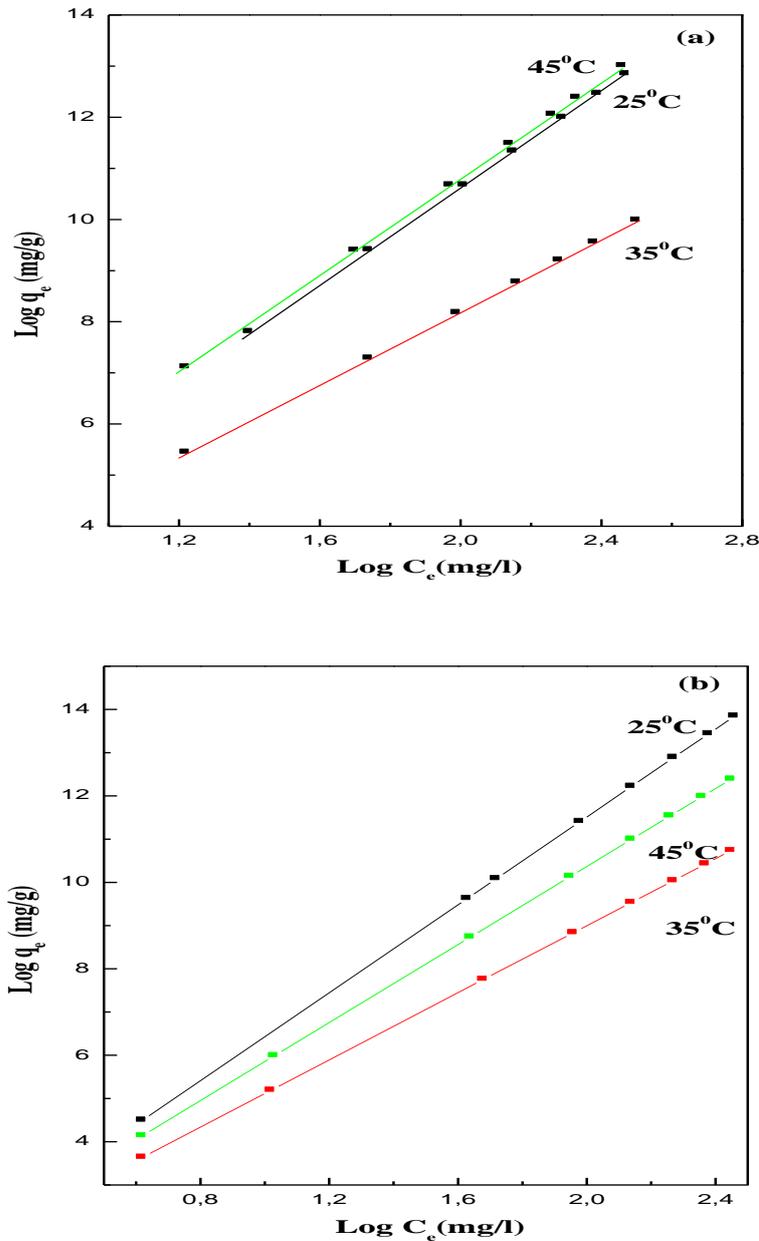


Figure IV. 7 : Forme linéaire du modèle de Frenldlich de l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II) (b) à différentes températures

Les représentations linéaires permettent de déterminer les paramètres des différents modèles pour les deux polluants (tableau IV.2).

**Tableau IV. 2** : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II) (b) sur le polypyrrole.

Adsorbats	T (°C)	Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
		$K_F$ ( $mg^{1-1/n} / gL^{1/n}$ )	n	$r^2$	$q_m$ (mmol /g)	$K_L$ (L/mmol)	$r^2$
<b>Cd (II)</b>	<b>25</b>	22.49	5.08	0.995	67.92	0.068	0.992
	<b>35</b>	17.25	3.88	0.931	70.12	0.080	0.986
	<b>45</b>	22.06	4.51	0.959	71.4	0.133	0.993
<b>Co (II)</b>	<b>25</b>	16.27	4.71	0.950	57.28	0.039	0.987
	<b>35</b>	13.02	3.55	0.950	63.00	0.051	0.998
	<b>45</b>	21.13	4.75	0.988	70.04	0.055	0.998

D'après le tableau IV.2, l'isotherme de rétention des deux éléments minéraux (cobalt et cadmium) est mieux représentée par une isotherme de Langmuir. Les capacités maximales d'adsorption  $q_m$  et la constante de Langmuir  $K_L$  augmentent avec l'augmentation de la température de 298 à 318K.

L'augmentation de la température favorise la rétention du Co(II) et du Cd(II) sur le polypyrrole, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique.

#### **IV. 1. 5. Etude thermodynamique d'adsorption du cobalt et cadmium**

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption :

- ❖ L'augmentation de la température favorise l'augmentation de la vitesse de diffusion des molécules adsorbées à travers les pores internes des particules d'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution. En outre, les changements de température vont changer la capacité de l'adsorbant à l'équilibre pour un adsorbant particulier [3].
- ❖ L'augmentation de la température augmente la mobilité des ions métalliques ainsi elle provoque le gonflement à l'intérieur de la structure interne des particules PPy, permettant ainsi que les ions métalliques à pénétrer plus avant [4,5].

Par conséquent, la capacité d'adsorption dépend de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et de l'adsorbat, cette interaction, augmente au fur et à mesure que la température augmente. L'évolution de la constante de réaction  $K_L$ , avec la température dépend donc du signe de  $\Delta H^\circ$ .

Dans notre étude, l'adsorption du Co(II) et du Cd(II) sur le polypyrrole, est une réaction endothermique, c'est qu'elle consomme de l'énergie pour se produire. Si on augmente la température, c'est-à-dire que l'on apporte de l'énergie, la réaction la consomme et la réaction est facilitée : la constante de réaction augmente avec l'augmentation de la capacité d'adsorption. On peut dire que, les liaisons fortes sont formées à des températures plus élevées.

Le calcul des chaleurs différentielles d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  et du  $\text{Cd}^{2+}$  sur le polypyrrole, a pour but de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Cette grandeur thermodynamique est un paramètre déterminant du type d'adsorption physique ou chimique. La chaleur isostérique d'adsorption  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  (kJ/K.mol) est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'ions métalliques par gramme d'adsorbant.

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T \Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (8)$$

$$K_L = e^{-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \quad (9)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

En portant  $K_L$  en fonction de  $1/T$ , on obtient ainsi deux droites correspondant respectivement au Co(II) et au Cd(II) (figure IV.8a et IV.8b) dont la pente nous permet de déterminer  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  et l'ordonnée à l'origine nous permet de calculer l'entropie d'adsorption  $\Delta S_{\text{ads}}^0$ . L'énergie libre  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  est obtenue d'après l'équation (8).

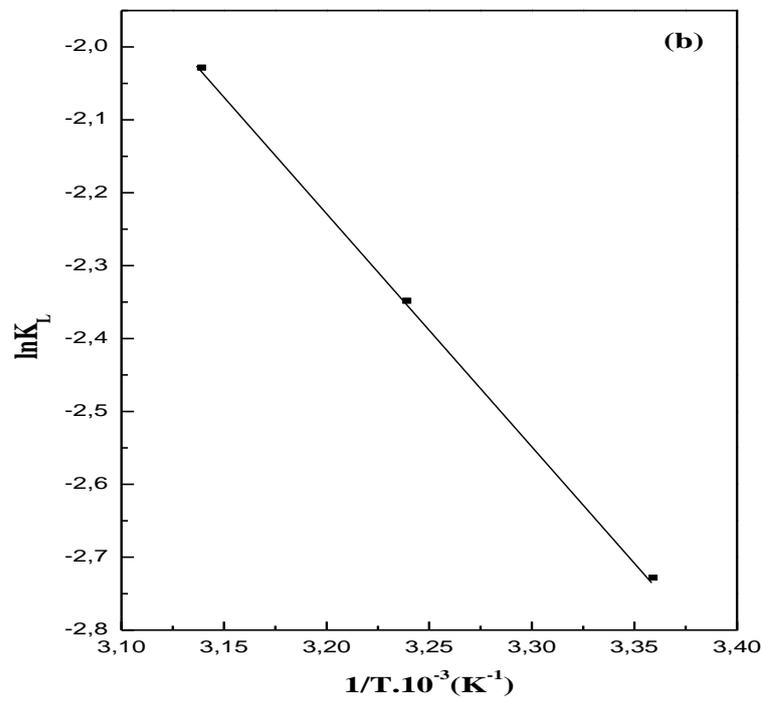
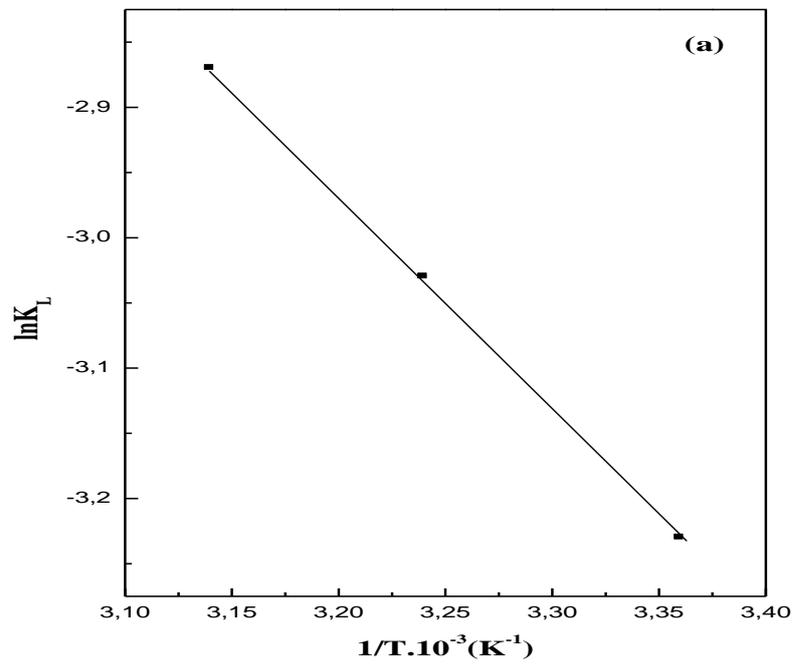


Figure 8 : Détermination des paramètres thermodynamiques

## Chapitre IV

Le tableau IV.3 montre les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Co(II) et du Cd(II) sur le polypyrrole.

Ces paramètres ont été calculés en tenant compte du processus réversible suivant :



Les données du tableau IV.3 permettent de montrer que :

- ❖ Les valeurs positifs de  $\Delta H^\circ$  (26.37 K J/ mol pour Cd (II) et 13.61 K J/ mol pour Co(II)). à différentes températures indiquent la nature endothermique de l'adsorption.
- ❖ La diminution des  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température montre la faisabilité de l'adsorption à des températures plus élevées.
- ❖ Les valeurs positive de  $\Delta S^\circ$  (65.91 J/K mol pour Cd (II) et 18.87 J/ K mol pour Co(II)) indiquent l'augmentation du caractère aléatoire (augmentation du désordre) à l'interface solide /liquide pendant le processus d'adsorption.

**Tableau IV.3 : Valeurs des grandeurs thermodynamiques**

Adsorbats	T (°C)	K <sub>0</sub>	$\Delta G^\circ$ ( J/ mol)	$\Delta H^\circ$ (K J/ mol)	$\Delta S^\circ$ (J/ Kmol)
Cd (II)	25	0.068	6660.47	26.37	65.91
	35	0.089	6194.70		
	45	0.133	5333.67		
Co (II)	25	0.039	8037.90	13.61	18.87
	35	0.050	7671.25		
	45	0.055	7668.21		

### **IV.2. Mise en évidence de la complexation de polypyrrole par les cations métalliques (Co<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>)(propriétés et caractérisation des complexes métalliques)**

Une caractérisation et une étude comparative, entre la poudre du polypyrrole et les poudres des complexes métalliques d'une concentration de 350 mg/l obtenues après adsorption du cobalt et du cadmium en solution aqueuse par le polypyrrole ont été réalisées, par diverses techniques de caractérisation (IR, UV, AFM, VC, ATD – ATD, DRX et la

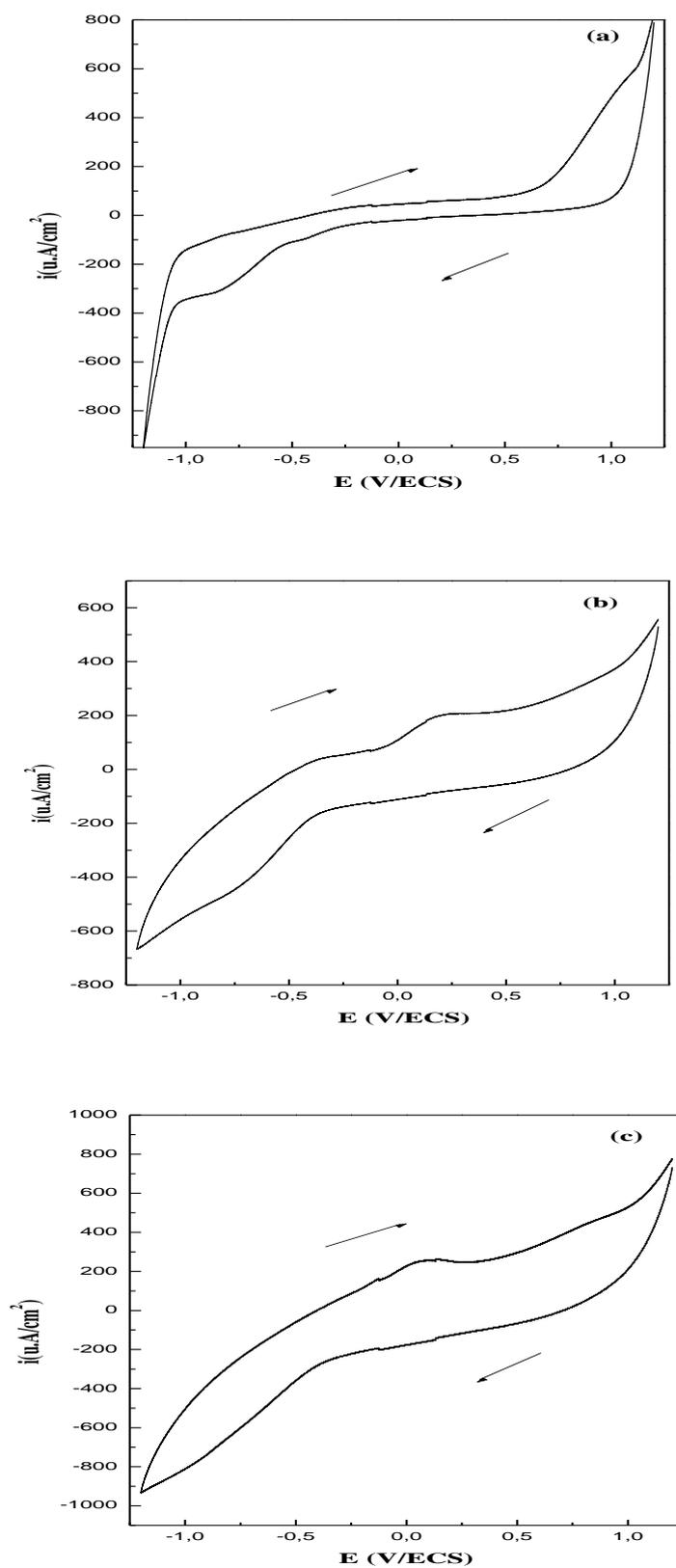
mesure de la conductivité ), pour objectif, la mise en évidence de la complexation de polypyrrole par les cations métalliques (  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ).

### ***IV.2.1. Etude électrochimique par voltammetrie cyclique***

Afin de mettre en évidence, l'influence des microparticules de cadmium et de cobalt sur le transfert de charge dans la poudre de polypyrrole une étude par voltammetrie cyclique est effectuée sur de différentes électrodes à poudre de PPy, de PPy Co et le PPy Cd dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0,1 M).

Les voltampérogrammes cycliques (figure IV. 9) enregistrés avec une vitesse de balayage 20 mV/s sur une gamme de potentiel comprise entre - 1 et 1V/ECS, montrent le même comportement électrochimique, sauf pour les complexes, l'apparition de nouveaux pics, à 0,24 V et 0,14 V, pour le PPy Cd et le PPy Co respectivement, qui ne sont pas observés pour le PPy non modifiée. Ces pics peuvent être attribués, à la présence de métal qui est en interaction avec PPy.

En outre, l'incorporation d'ions métalliques conduit à une importante augmentation en courant anodique et cathodique. Donc, en général, la meilleure stabilité a été trouvée pour PPy métal (PPy-Cd et PPy-Co ). En conséquence, en fonction de ces résultats, on peut dire que l'incorporation de cadmium et de cobalt microparticules dans PPy améliore de manière significative la stabilité électrochimique due à la reproductibilité des résultats.



**Figure IV.9 :** Voltampérogrammes cycliques de PPy (a), PPy Cd (b) et PPy Co (c) dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  0,1M à  $v=20\text{mVs}^{-1}$

### IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie IR

L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec celui du polymère correspondant.

En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités sont apparues entre 778 et 400  $\text{cm}^{-1}$  [6, 10], indiquant que la coordination du ligand s'est effectuée avec le cation central.

Les spectres d'absorption IR de polypyrrole et les complexes sont donnés dans (la figure IV.10). Nous avons rassemble les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations de ligand et de chaque complexe dans (le tableau IV.4).

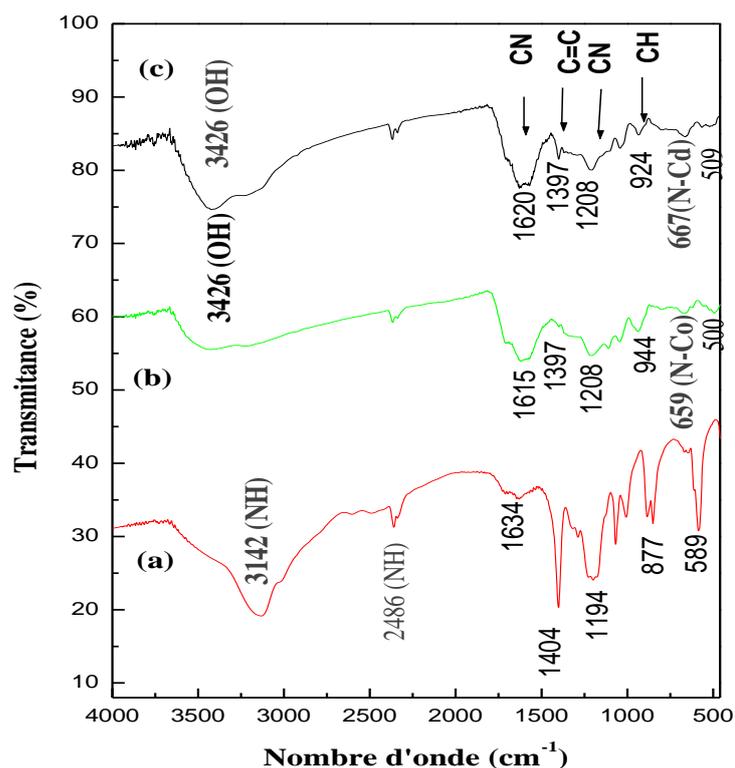


Figure IV.10 : Spectres IR de PPy (a), PPy Cd (b) et PPy Co (c) en pastille de KBr

**Tableau IV.4 :** Les principales bandes d'absorption IR présentées dans la figure 10

bandes d'absorption IR (cm <sup>-1</sup> )	PPy	PPy Co	PPy Cd
$\nu_{OH}$	-	3426	3426
$\nu_{NH}$	3142	-	-
$\nu_{CN}$	1634	1620	1615
$\nu_{C=C}$	1404	1397	1397
$\nu_{CN}$	1194	1208	1208
$\delta_{CH}$	877	924	944
$\nu_{N-M}$	-	667	659
$\nu_{NH}$	2486	-	-

Le spectre infrarouge du PPy présente une absorption à 1634 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la vibration de valence du groupement C-N [6 - 8]. L'abaissement de la fréquence C-N, dans les spectres des PPy-métal nous indique la coordination du PPy par l'atome d'azote. Cette conclusion est aussi confirmée par le déplacement de la bande due à la vibration de valence de la liaison C-H (877 cm<sup>-1</sup> dans le spectre IR du ligand), vers des fréquences plus hautes.

Le spectre IR du PPy présente aussi une bande peu intense à 2486 cm<sup>-1</sup> due à la vibration d'élongation du groupement N-H associé par des liaisons hydrogène. On remarque la disparition de cette bande dans les spectres de deux complexes, qui est due à la déprotonation du groupement N-H, suivie par la coordination de l'azote aux ions métalliques.

La fréquence associée à la vibration d'élongation de la liaison C-N, observée à 1194 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du PPy, se déplace vers les fréquences plus hautes, dans les spectres de deux complexes, indiquant aussi la coordination par l'azote.

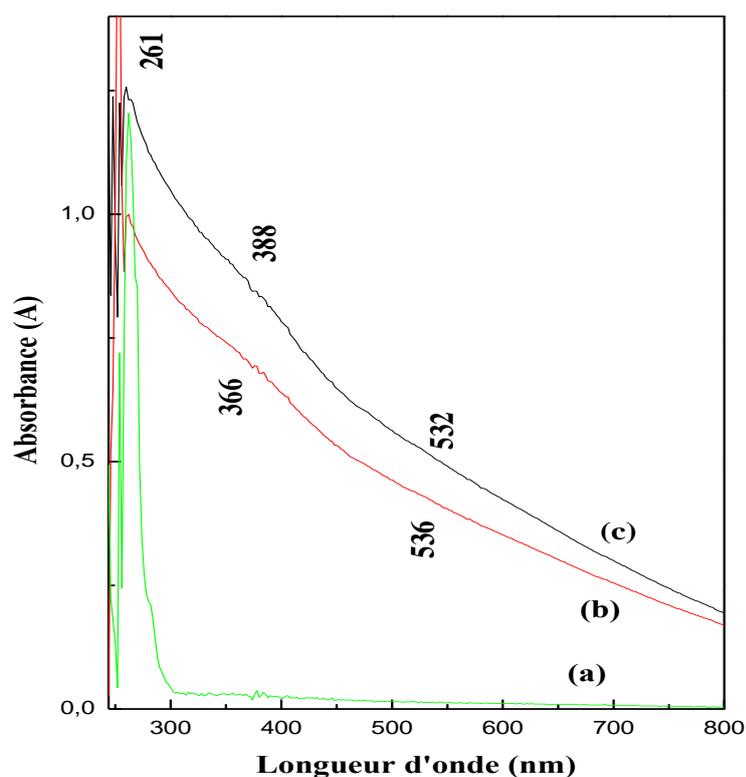
Dans les spectres des complexes, on observe aussi l'apparition d'une nouvelle bande à 3426 cm<sup>-1</sup>, due à la vibration de valence de la liaison de l'eau O-H de coordination [6 ,9].

Les spectres de PPy Co PPy Cd présentent respectivement à 667 et 659 cm<sup>-1</sup> de nouvelles bandes par rapport au PPy qu'on les a attribuées aux vibrations M-N (M : métal) [6, 10].

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et à estimer la nature de la liaison PPy -métal.

### IV.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La caractérisation optique, par la spectrophotométrie de densité optique de PPy, de PPy Co et de PPy Cd est caractérisée par une bande principale d'absorption à une longueur d'onde  $\lambda = 261$  nm pour le polypyrrole et le polypyrrole dopé. Nous remarquons ainsi, la présence d'un épaulement au alentours de  $\lambda = 366$  et  $388$  nm respectivement pour le PPy Co et le PPy Cd attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et une autre bande à  $536$  et  $532$  nm attribué à la transition d-d de l'espèce de Co (II) ou Cd (II) respectivement, qui caractérise le complexe comme le montre la figure IV.11 :



**Figure IV.11 :** Spectres UV-Visible de PPy (a), PPy Co (b) et PPy Cd (c) dans le DMSO

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

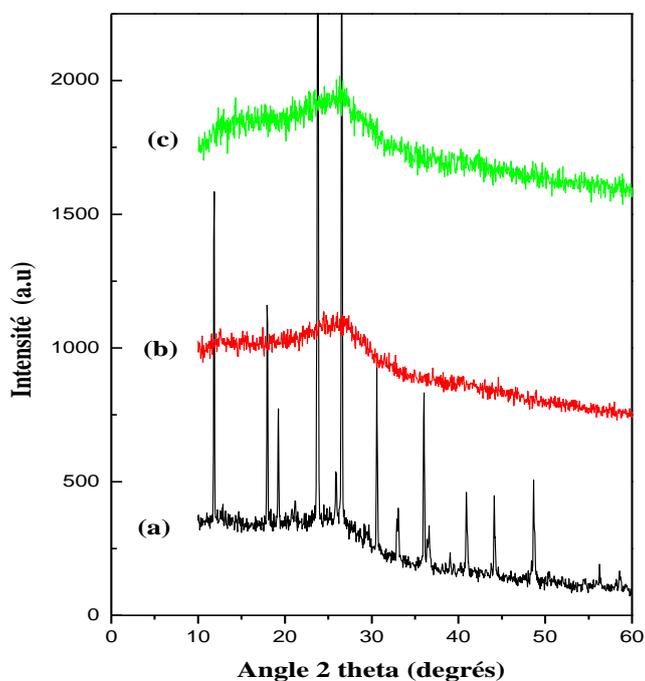
La spectroscopie de l'absorption de UV-visible nous permet de mettre en évidence l'effet du dopage sur les propriétés optiques des matériaux.

### IV.2.4. Analyse par diffraction des rayons X

Dans le but de confirmer l'incorporation par complexation de particules de cobalt et de cadmium dans la poudre de polymère, une caractérisation a été effectuée par diffraction aux rayons X.

Les diffractogrammes DRX de polypyrrole, de polypyrrole cobalt et polypyrrole cadmium présentés sur la même figure IV.12 montrent une amorphisation croissante sous l'effet de dopage. En effet, PPy pure, présente un pic centré à  $26.54^\circ$  dont les chaînes de PPy se répartiraient selon des plans parallèles. dans le cas des deux complexes l'inclusion de cobalt et cadmium fait élargir ce pic qui est conformé au complexes métalliques la structure amorphe dont la phase devient de plus en plus désordonnée

En plus, cette bosse tend à augmenter en intensité en fonction du taux d'atomes métalliques dans le polymère.



**Figure IV.12 :** Diagrammes de diffraction de rayons X de PEO/PPy, (a), PPy Cd (b) et PPy Co (c)

La comparaison de spectre des complexes métalliques, avec ceux du cadmium et de cobalt trouvés dans la base de données de PDF- JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) montre clairement l'absence des pics attribués au cuivre et au nickel cristallin.

Le dopage modifie la structure de polypyrrole qui devient de plus en plus amorphe quant le polypyrrole est dopé par le cadmium et le cobalt respectivement

### ***IV.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG et ATD)***

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

La figure IV.13 représente la superposition des courbes A TG et ATD et montre l'allure générale des courbes de décomposition de polypyrrole, de polypyrrole cobalt et de polypyrrole cadmium dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 800°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 50 mg.

L'examen de ces courbes A TG montre :

Quatre zones de perte en poids pour le polypyrrole dopé par le cadmium, la première zone qui se situe entre 76 et 172 °C accompagné par une faible perte de masse graduelle, d'environ 3%, correspondant au départ de l'eau est due à la perte d'eau absorbée par le polymère, dans le deuxième intervalle de température [212 - 510 °C] la perte de masse est importante soit 33 % .elle correspond à la décomposition du complexe. Enfin, deux pertes de masse de l'ordre de 5 % sont enregistrées dans l'intervalle de température [630 - 704°C] et [704 - 778°C] , elle correspondent à la décomposition du deuxième complexe formé lors de la deuxième zone de l'oxydation de Cd (II) en Cd (III).

Dans le cas du polypyrrole dopé par le cobalt, nous avons enregistré une perte de masse de 14 % dans l'intervalle de température [76 - 184 °C] correspond à l'évaporation d'eau. Une deuxième perte de masse de l'ordre de 30 % est enregistrée dans l'intervalle de température qui s'étent de 227 à 489 °C. Cette dernière, représentant la température de fin de décomposition thermique du complexe métallique.

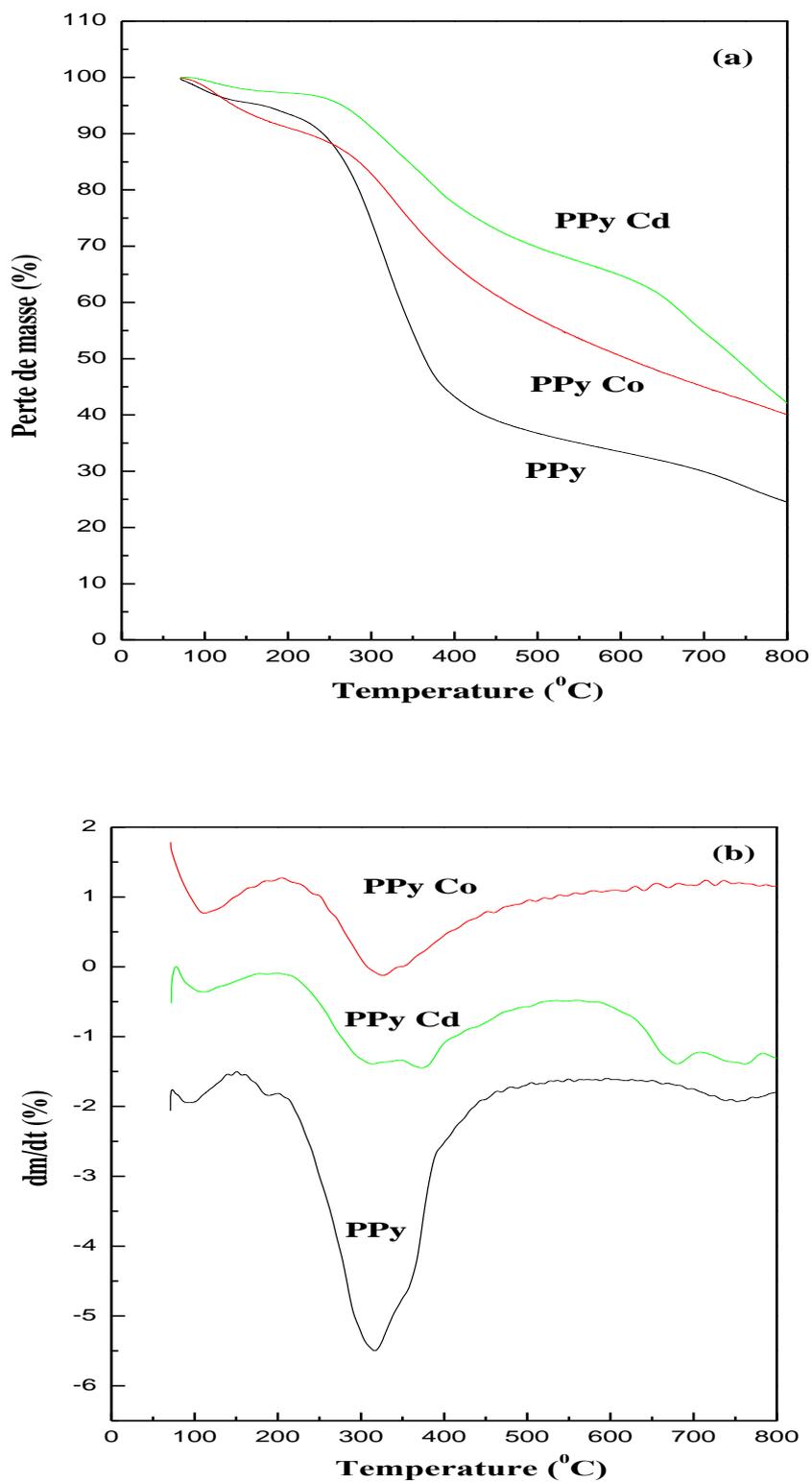


Figure IV.13 : Superposition des thermogrammes ATG ( a ) et DTG ( b ) de PPy, PPy Co et PPy Cd

L'ensemble de ces résultats, montre que la présence du dopant dans le polymère augmente sa stabilité thermique. Ainsi, le polypyrrole perd 44 % et 46 % sa masse en présence des microparticules du cobalt et du cadmium respectivement qui a été de l'ordre de 66% en absence du dopant. La décroissance de cette stabilité, peut être résumée comme suit : PPy Co > PPy Cd > PPy.

La variation de la dérivée en masse, en fonction de la température de ces matériaux, montre clairement un déplacement de la température de dégradation de ces matériaux, vers des valeurs supérieures toujours en comparaison avec le polymère non dopé , la température de début de dégradations du PPy passe de 202°C à 212 et 227 °C pour PPy Cd et PPy Co respectivement.

La complexation du polypyrrole par les cations métalliques a permis d'améliorer la stabilité thermique de polymère, en augmentant les températures de début et de fin de décomposition, ainsi que, la température maximale de décomposition comme il est illustré par (la figure IV.13).

### ***IV.2.6. Caractérisation micrographique par AFM***

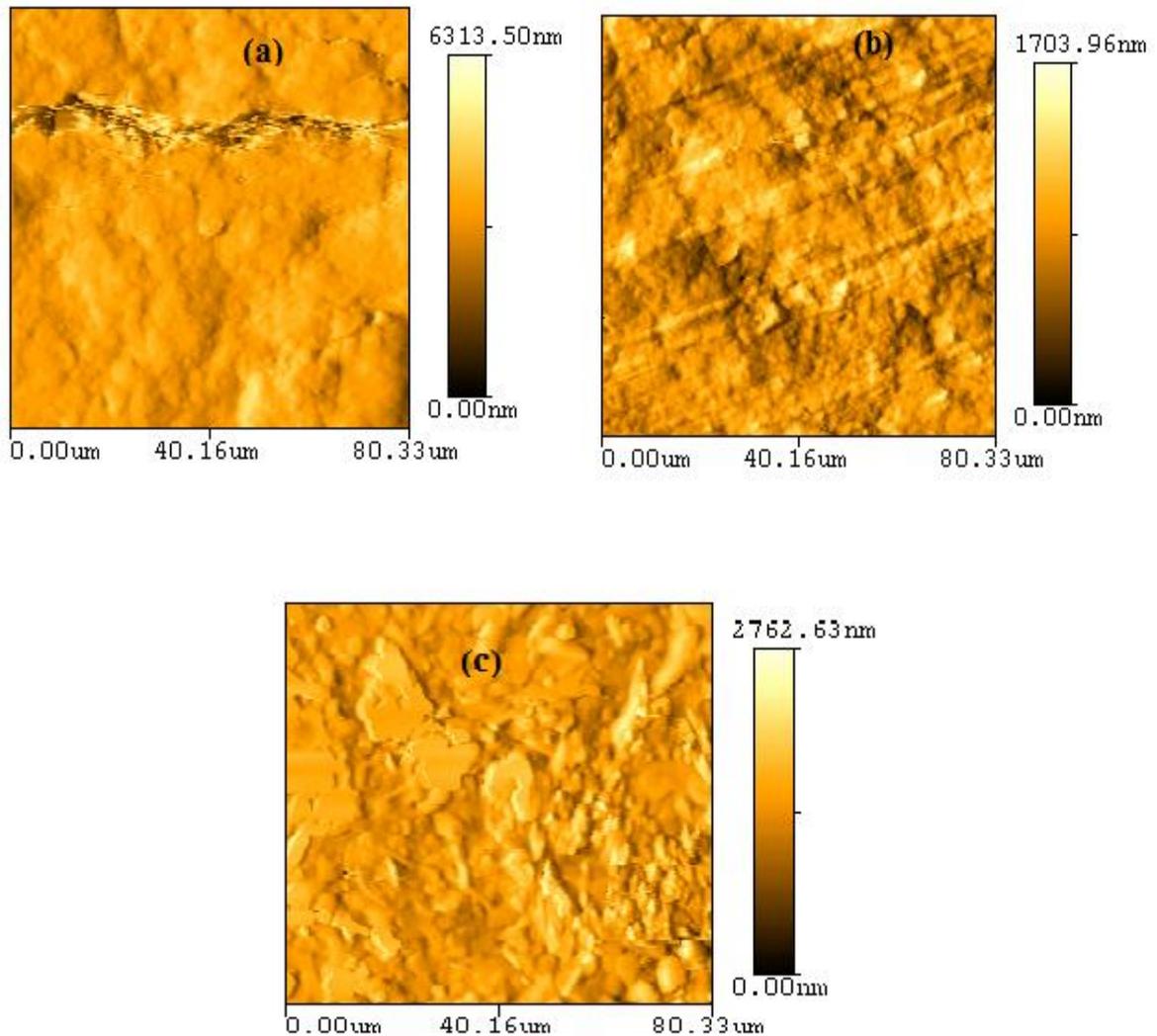
Nous avons réalisé des études microstructurales, des pastilles des poudres de polypyrrole non dopé, de polypyrrole dopé par le cadmium et le polypyrrole dopé par le cobalt, en utilisant, la microscopie à force atomique pour mettre en évidence, l'effet de dopage sur la morphologie et la rugosité.

En général, la rugosité de surface est un paramètre physique important, dont l'influence sur certaines propriétés, notamment optique, peut être non négligeable. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface de nos matériaux.

Les figures IV.14 et IV.15 montrent respectivement, des images AFM en 2D et 3D dimensions des poudres de PPy non dopé, de PPy Co et PPy Cd. Elles indiquent la différence maximale entre un creux (cavité) et un pic, on peut nettement affirmer la rugosité des surfaces de nos échantillons et constater là, également qu'elles sont formées par des agrégats constitués par des grains nanométriques, dont la taille moyenne est variable d'un échantillon à l'autre.

La rugosité Ra de surface des différents échantillons a été calculée à partir des images AFM, en utilisant, le logiciel "NanoRule" et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.5.

Ces valeurs montrent que la rugosité Ra de polypyrrole est plus faible pour le polypyrrole dopé par le cadmium et le cobalt. Autrement dit, la surface du polypyrrole non dopé est plus rugueuse que la surface polypyrrole dopé. Ce résultat est de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque et dans l'adsorption des polluants inorganiques.



**Figure IV. 14 :** Micrographie AFM en 2D du PPy Cd (a), PPy Co (b) et PPy (c)

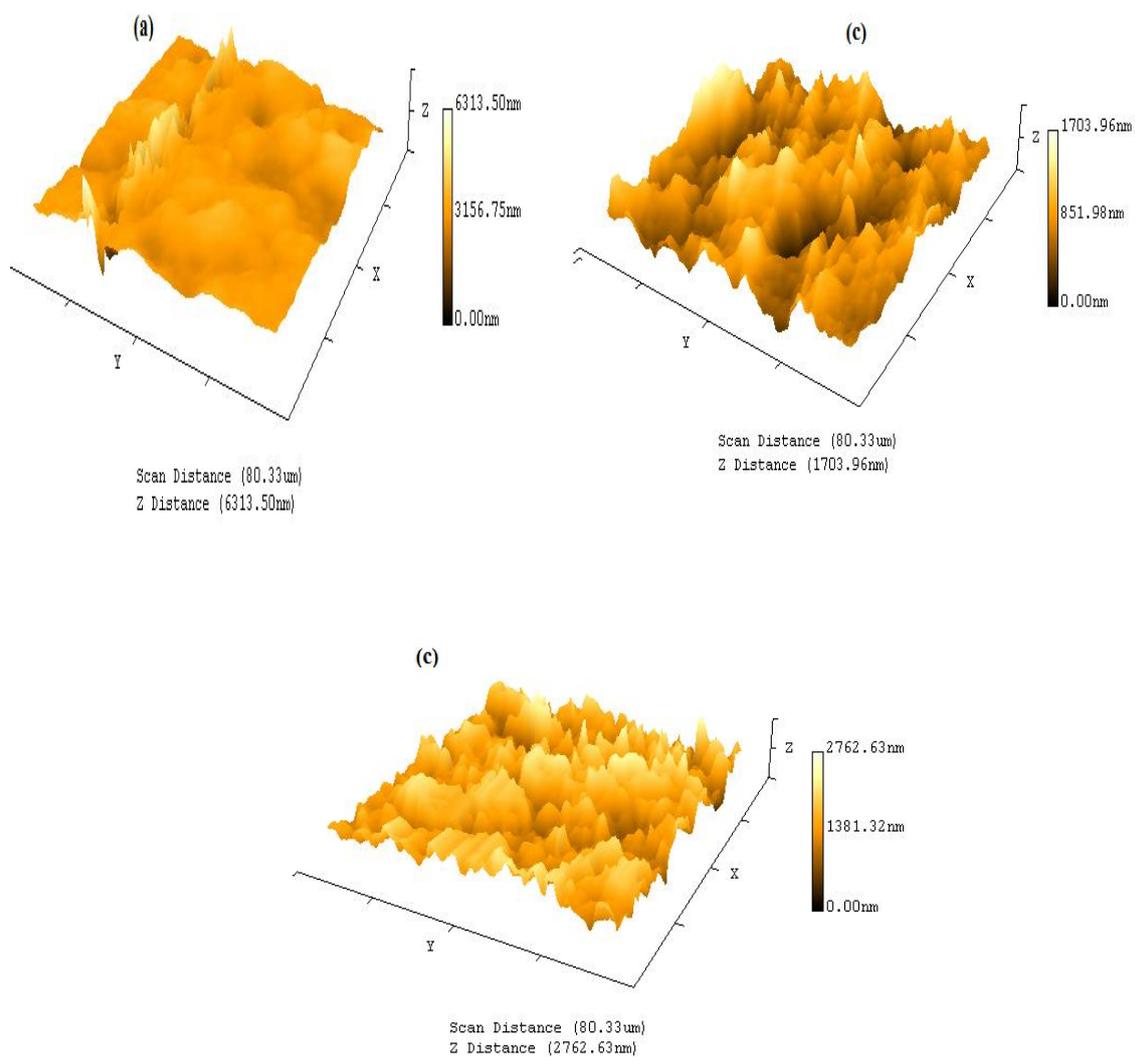


Figure IV.15 : Micrographie AFM en 3D du PPy Cd (a), PPy Co (b) et PPy (c)

Tableau IV.5 : Valeurs de la rugosité du PPy Cd (a), PPy Co (b) et PPy (c)

Matériau	PPy	PPy Cd	PPy (Co)
Rugosité Ra (nm)	265	260	166

### IV.2.7. Caractérisation électrique (conductivité)

Les conductivités électroniques de la poudre polypyrrole, de polypyrrole le cadmium et polypyrrole cobalt ont été mesurées par la méthode des quatre pointes. C'est une technique expérimentale simple et efficace.

Les valeurs de conductivité électrique à température ambiante de polypyrrole dopé sont 20 et 14.28 (S/cm) pour PPy Co et PPy Cd respectivement. Ces valeurs sont situées dans le domaine des semi conducteurs de même pour la valeur de la conductivité du polypyrrole. En effet, le dopage du polymère augmente d'une façon significative la conductivité. L'amélioration de la conductivité est sans doute due à la forte interaction du dopant avec le polymère.

**Tableau IV.6 :** Conductivités électriques correspondants aux PPy ,PPy Co et PPy Cd

Matériau	PPy	PPy Cd	PPy Co
Conductivité (S/cm)	$1. 10^{-2}$	14.28	20

### IV.3 .Conclusion

Les résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption des ions Co(II) et du Cd(II) sur le polypyrrole, a permis de mettre en évidence des temps d'équilibre relativement courts. Les isothermes d'adsorption correspondantes, montrent que le mode d'adsorption de Langmuir, de type L, convient aux deux ions avec une cinétique du premier ordre. La quantité d'ion adsorbée croît lorsque la température du milieu augmente, cette étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du Co(II) et du Cd (II) sur le polypyrrole est endothermique et s'accompagne d'une augmentation du désordre.

Au cours de cette étude, Les résultats de caractérisations de plusieurs méthodes (VC , IR, DRX, ATG - ATD , AFM , UV et la mesure de la conductivité nous ont permis de conclure que les poudres (polypyrrole métal) obtenues ont montré des comportements et des propriétés différentes que celles du polymère seul, causé par la présence des métaux lourds cobalt et cadmium dans le polypyrrole. L'incorporation de cation métallique a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ La caractérisation par voltammétrie cyclique des complexes métalliques améliore de manière significative la stabilité électrochimique du polymère.
- ❖ La spectroscopie IR, nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PPy - métal par déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues vers 659 et 667  $\text{cm}^{-1}$  pour PPy Cd et PPy Co respectivement, indiquant que la coordination de polypyrrole s'est effectuée avec le cation métallique.
- ❖ La caractérisation spectroscopique UV-visible montre que le comportement des complexes a été différent de celui de polypyrrole, concernant la bande à 261  $\text{cm}^{-1}$  il y'a eu changement d'intensité et concernant l'épaule, il y'a eu un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome) pour le polymère dopé avec  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ . Le PPy dopé absorbe plus la lumière dans le visible que PPy, alors que l'allure du spectre dans la région de l'ultraviolet est semblable.
- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X montre que Le dopage modifie la structure de polypyrrole qui devient de plus en plus amorphe quand le polypyrrole est dopé par le cadmium et le cobalt respectivement.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique des complexes montre une amélioration de la stabilité thermique du polypyrrole après complexation.
- ❖ La caractérisation micrographique par AFM montre que la surface du polypyrrole non dopé est plus rugueuse que la surface polypyrrole dopé. Ce résultat, est de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque. En général, la rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés, notamment l'adsorption des cations métalliques.

**Références**

- [1] CH. Giles, TH. MacEvan, SN. Nakhwa, D. Smith. *J Chem Soc* 1960 ; 3973–3993.
- [2] Barka N, Assabbane A, Nounah A, Laanab L, Aî<sup>t</sup>. Ichou Y. *Desalination* 2009; 235: 264–275.
- [3] Z . Al-qodah. *Water Res* 2000; 34: 4295–4303.
- [4] H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka . *Chem Eng Sci* 1993 ; 48: 2267–2272.
- [5] SM. Venkat, DM. Indra, CS. Vi mal. *Dyes Pigm* 2007; 73: 269–278.
- [6] AJ. MacDiarmid, AJ. Epstein. *Synth Met* 1994; 65: 103–116.
- [7] RL. Dutta, MdM. Hossain. *J Sci Ind Res* 1985; 44: 635–674.
- [8] BV. Agarwala, PNS. Reddy. *Acta Chim Hung* 1990 ; 127: 269–275.
- [9] K. Lal, RS. Malhotra.. *Rev Roum Chim* 1985; 30: 395–400.
- [10] KK. Aravindakshan. *Ind J Chem* 1987; 26: 241–244.

# ***Chapitre V***

**Application d'électrode à poudre le polypyrrole ,  
le polypyrrole cuivre  
et le polypyrrole nickel en électrocatalyse  
- Etude de la dégradation du phénol –**

*Chapitre V*

*Application d'électrode à poudre le polypyrrole , le polypyrrole cuivre  
et le polypyrrole nickel en électrocatalyse  
- Etude de la dégradation du phénol –*

L'électrochimie est un outil d'application actuelle, d'épuration des eaux polluées. Dans ce travail, nous avons utilisé différents types d'électrodes à poudre tel que le polypyrrole (PPy ), le polypyrrole cuivre (PPy Cu ) et le polypyrrole nickel (PPy Ni) comme matériaux d'anodes pour l'oxydation électrocatalytique du phénol.

Le phénol est un composé aromatique toxique et bioréfractaire. Il a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [1-3] et ce en vue d'une diminution considérable de son impact sur l'environnement et/ou également d'une augmentation de sa biodégradabilité. L'efficacité de ce procédé de traitement par voie électrochimique des eaux chargées par le phénol dépend fortement de la nature de l'électrode utilisée.

Notre objectif, dans ce travail est l'étude de l'efficacité de l'anode à poudre du (PPy ), ou du (PPy Cu ) et ou du (PPy Ni) à oxyder le phénol et la comparer par la suite à une électrode modèle le platine et faire une étude comparative de la dégradation du phénol sur les trois électrodes à poudre PPy et PPy Cu et PPy Ni .

Il s'agit en premier lieu, de déterminer le potentiel d'oxydation du phénol et d'étudier sa dégradation par voltammétrie cyclique et par électrolyse en imposant une densité du courant dans un milieu basique.

En second lieu, l'utilisation d'une méthode spectroscopique UV-visible qui nous permet de suivre l'évolution du degré de conversion de phénol en se basant sur la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon LC$  ou l'absorbance est proportionnelle à la concentration du phénol non dégradé .

### ***V.1. Traitement électrochimique des eaux chargées de phénol : Étude comparative sur des électrodes à poudre (PPy, PPy Cu et PPy Ni) et sur platine***

Il est à noter que, l'extraction par adsorption du Cd (II) et du Co (II) sur le polypyrrole (étude cinétique, thermodynamique et les isothermes d'adsorption) est le résultat de notre travail publié au niveau du journal intitulé « Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers» [4].

Cette étude, nous a encouragé à poursuivre la recherche dans le domaine de la dépollution des eau, en particulier l'extraction du cuivre et du nickel par le polypyrrole et l'utilisation des complexes métalliques (PPy Ni, PPy Cu) et PPy comme matériaux d'électrodes pour la dégradation d'un polluant organique qui est le phénol.

Notre choix, consiste à se baser sur ces deux matériaux comme électrodes de travail, utilisés en électrochimie et à motiver par le fait que leurs valeurs de conductivités électriques déterminées par la méthode des quatre points sont supérieures à celles du cobalt et du cadmium.

L'étude de l'efficacité des électrodes, à poudre de (PPy, PPy Cu et PPy Ni) pour dégrader la molécule du phénol et sa comparaison à celle d'une électrode de platine a été réalisée par voltammétrie cyclique et par électrolyse (chronopotentiométrie) dans un milieu basique NaOH 0.1 M et dans des conditions normales de température et de pression atmosphérique.

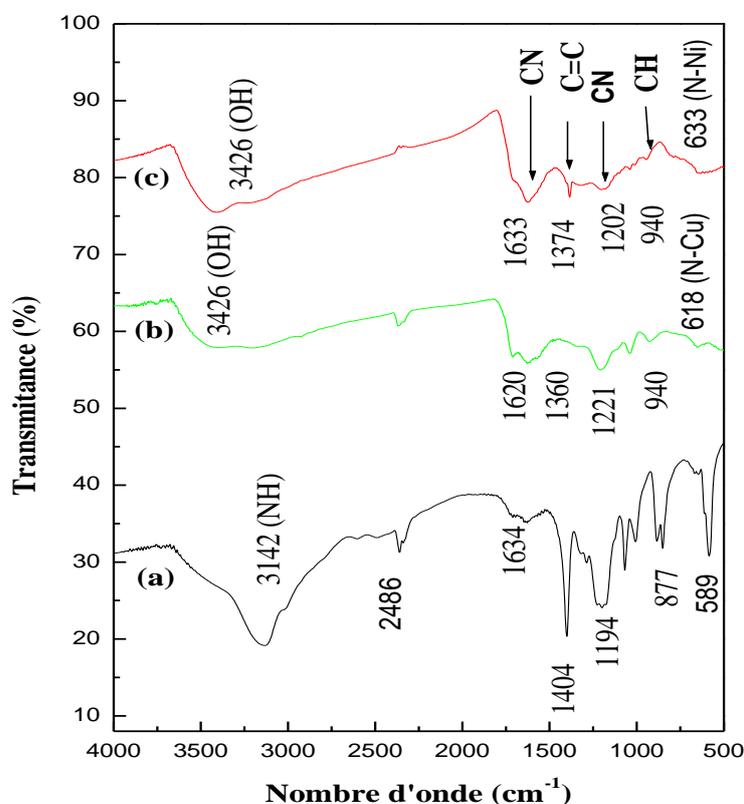
#### ***V.1. 1. Caractérisation des complexes métalliques PPy Cu et PPy Ni***

Avant d'aborder cette partie du travail, (la dégradation du phénol), une étude comparative des caractéristiques physicochimiques entre le polypyrrole et les complexes métalliques obtenus à partir d'une concentration initiale en ion métallique de l'ordre de 350 mg/l est effectuée par différentes techniques d'analyses (VC, IR, UV- visible, DRX, ATG-ATD et la méthode de quatre points) dans le but, est de rassembler le maximum d'informations sur la mise en évidence de la complexation des cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par le polypyrrole et justifie notre choix d'utilisation de ces complexes comme matériaux d'anodes pour la dégradation du phénol.

**V.1. 1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (F-T-IR)**

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

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



**Figure V.1 :** Spectres IR de polypyrrole (a) , de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) en pastille de KBr

## Chapitre V

**Tableau V.1** : Principales bandes d'absorption IR de deux complexes métalliques et de polypyrrole

bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	PPy	PPy-Cu	PPy-Ni
$\nu_{\text{OH}}$	-	3426	3426
$\nu_{\text{NH}}$	3142	-	-
$\nu_{\text{CN}}$	1634	1615	1633
$\nu_{\text{C=C}}$	1404	1360	1374
$\nu_{\text{CN}}$	1194	1221	1282
$\delta_{\text{CH}}$	877	940	940
$\nu_{\text{N-M}}$	-	618	633
$\nu_{\text{NH}}$	2486	-	-

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

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

Le spectre IR du PPy présente aussi, une bande peu intense à 2486  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation du groupement N-H associé par des liaisons hydrogène. On remarque, la disparition de cette bande dans les spectres des deux complexes, qui est due à la déprotonation du groupement N-H, suivie par la coordination de l'azote aux ions métalliques.

De même, pour les complexes de nickel et cuivre, on constate un déplacement positif, (bathochrome) de la bande C-N par rapport à celle du ligand libre (PPy) située à 1194  $\text{cm}^{-1}$ , ceci suggère la coordination par azote. Cette conclusion, est appuyée par

l'apparition, dans les zones  $778$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , des bandes de vibration, mettant en évidence la formation des liaisons métal-N.

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

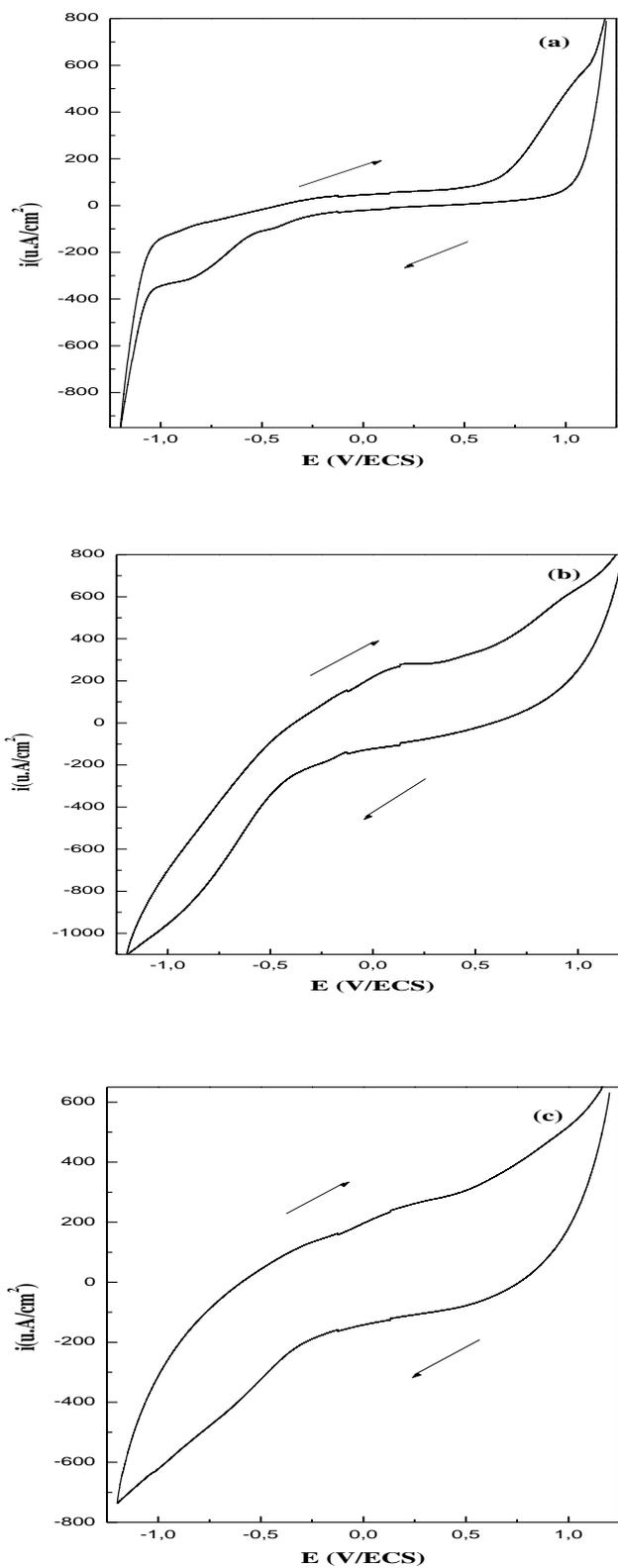
La spectroscopie IR, nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PPy- métal résultant de la participation des atomes d'azote aux liaisons datives avec le cuivre (II) et nickel (II).

### ***V.1. 1.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique***

Afin de voir l'influence des microparticules de cuivre et de nickel sur le transfert de charge dans la poudre de polypyrrole, une étude par voltammétrie cyclique est effectuée dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  (0,1 M) sur différentes électrodes tel que : PPy, le PPy- Cu et le PPy- Ni.

Les voltampérogrammes cycliques (figure V.2) enregistrés avec une vitesse de balayage  $20\text{ mV/s}$  sur une gamme de potentiel comprise entre  $-1$  et  $1\text{ V/ECS}$  montre le même comportement électrochimique, sauf en cas de complexes, l'apparition de nouveaux pics à  $0,17\text{ V}$  et  $0,20\text{V}$ , pour PPy- Cu et le PPy- Ni respectivement, qui ne sont pas observés pour le PPy non dopé. Ces pics peuvent être attribués à la présence de métal qui est en interaction avec PPy.

En outre, l'incorporation d'ions métalliques conduit à une importante augmentation en courants anodique et cathodique. Donc, en général, la meilleure stabilité a été trouvée pour PPy métal (PPy-Cu et PPy-Ni). En conséquence, en fonction de ces résultats, on peut dire que l'incorporation du cuivre et du nickel microparticules dans PPy améliore de manière significative la stabilité électrochimique due à la reproductibilité des résultats.

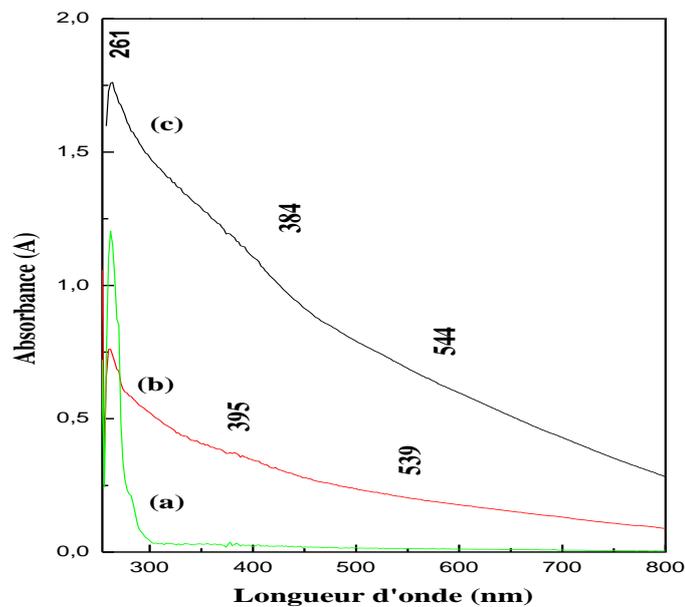


**Figure V.2 :** Voltammogrammes cycliques de polypyrrole (a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$  0,1M à  $v=20\text{mVs}$

### V.1. 1.3. Caractérisations par spectroscopie UV- visible

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

De même, Le spectre UV-vis des complexes enregistré dans le domaine 200-800 nm dans le DMSO présente une bande d'absorption à 261nm attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Nous remarquons ainsi la présence d'un épaulement au alentours de  $\lambda = 395$  et 384 nm respectivement pour le PPy Cu et le PPy Ni attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et une autre bande à 539 et 544 nm attribué à la transition d-d de l'espèce de Cu (II) ou Ni (II) respectivement , qui caractérise le complexe comme la montre la figure V.3 suivante :



**Figure V.3 :** Spectres UV-Visible polypyrrole (a) , de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel (c) dans le DMSO

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

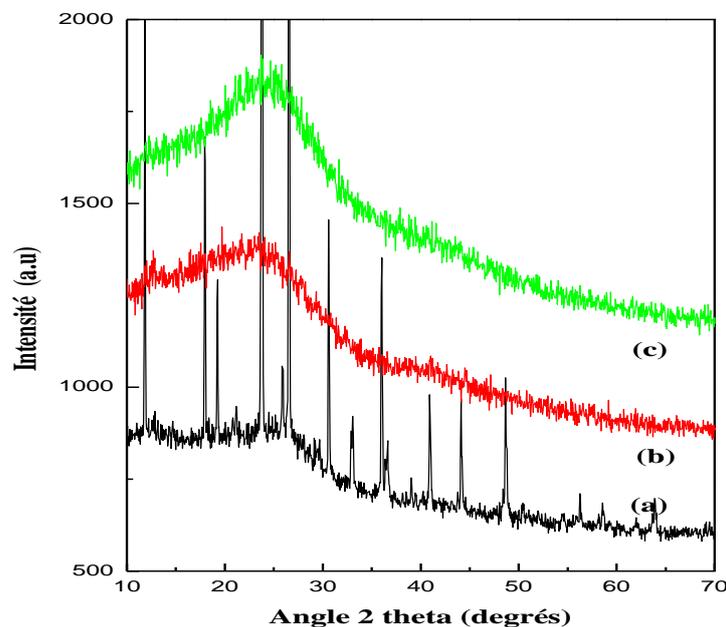
La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible nous permet de mettre en évidence l'effet du dopage sur les propriétés optiques des matériaux.

#### V.1. 1.4. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX de polypyrrole , de polypyrrole cuivre et polypyrrole nickel présentés sur la même figure V.4 montrent une amorphisation croissante sous l'effet de dopage . En effet, PPy pure, présente un pic centré à  $26.54^\circ$  dont les chaînes de PPy se répartissent selon des plans parallèles. Dans le cas, des deux complexes l'inclusion du cuivre et du nickel fait élargir ce pic qui confère aux complexes métalliques la structure amorphe, dont la phase devient de plus en plus désordonnée .

En plus, cette bosse tend à augmenter en intensité en fonction du taux d'atomes métalliques dans le polymère .

La comparaison des spectres des complexes métalliques, avec ceux du cuivre et de nickel trouvés dans la base de données de PDF- JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) montre clairement l'absence des pics attribués au cuivre et au nickel cristallin.



**Figure V.4 :** Diagrammes de diffraction de rayons X de de polypyrrole(a) , de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c)

Le dopage modifie la structure de polypyrrole, qui devient de plus en plus amorphe quand le polypyrrole est dopé par le cuivre et le nickel.

### ***V.1. 1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG et ATD)***

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

La figure V.5 représente la superposition des courbes A TG et ATD et montre l'allure générale des courbes de décomposition de polypyrrole, de polypyrrole cuivre et de polypyrrole nickel dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 800°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 50 mg.

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

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

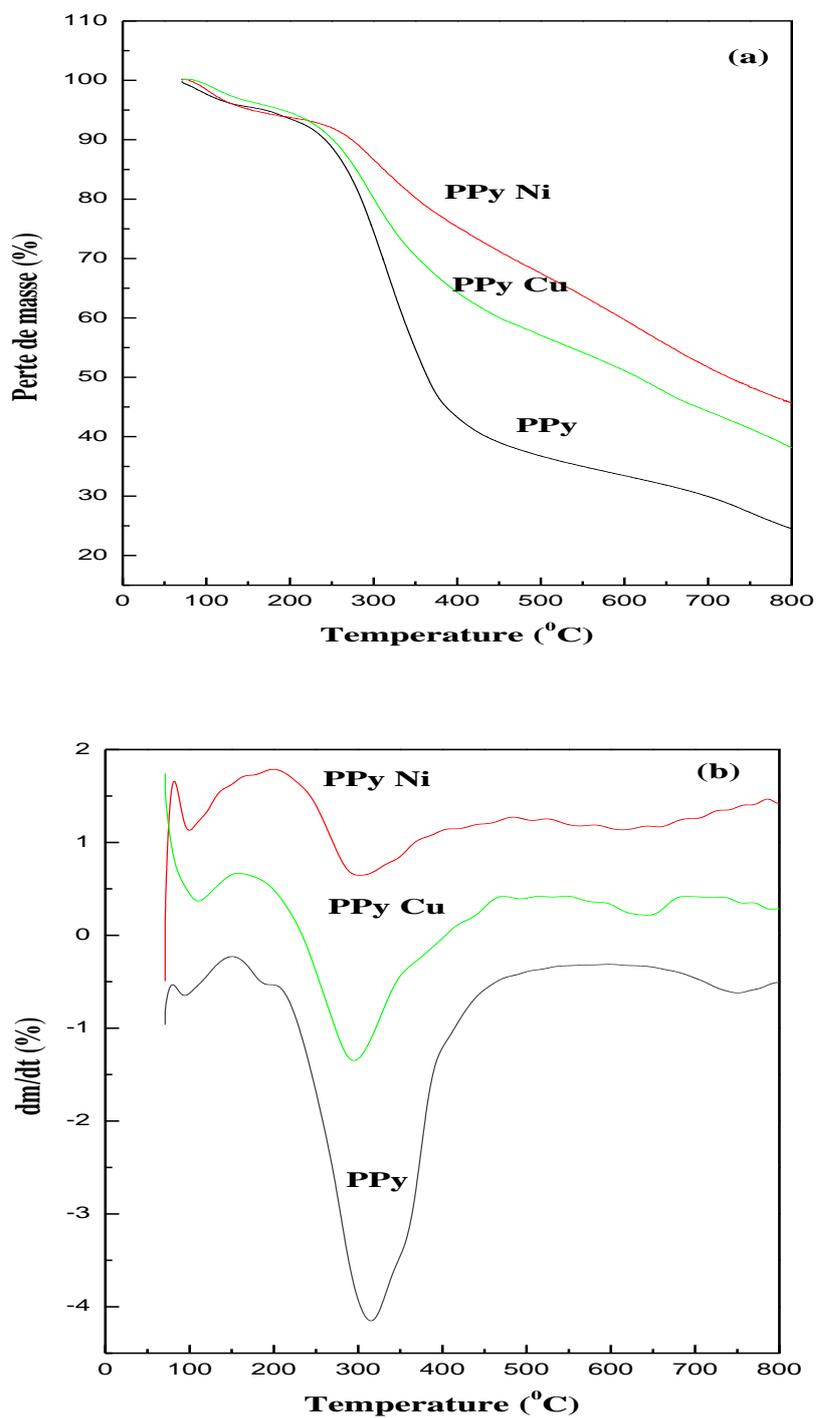


Figure V.5 : Superposition des thermogrammes ATG (a) et ATD (b) de PPy ,  
PPy Cu et PPy Ni

L'ensemble de ces résultats, montre que la présence du dopant dans le polymère augmente sa stabilité thermique. Ainsi, le polypyrrole perd 36 % et 57 % de sa masse en présence des microparticules du nickel et du cuivre respectivement qui a été de l'ordre de 66% en absence du dopant. La décroissance de cette stabilité peut être résumée comme suit :  $PPy\ Ni > PPy\ Cu > PPy$ . La variation de la dérivée en masse en fonction de la température de ces matériaux, montre clairement un déplacement de la température de début de dégradation de ces matériaux vers des valeurs supérieures toujours en comparaison avec le polymère pur, la température de début de dégradations du PPy passe de 202°C à 204 et 212°C pour PPy Cu et PPy Ni respectivement.

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

### V.1. 1.6. Caractérisation électrique (conductivité)

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

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

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

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

### V.2. Application d'électrode à poudre le polypyrrole , le polypyrrole cuivre et le polypyrrole nickel en électrocatalyse

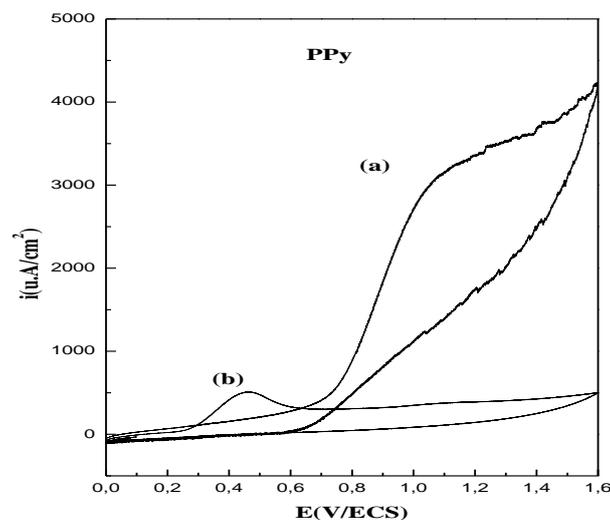
La dégradation du phénol a été étudiée par la voltammétrie cyclique sur les électrodes préparées dans une cellule contenant 0.1 M de sel de support (NaOH) et 0.150 M de phénol dans l'eau en utilisant, les électrodes suivant:

- ❖ électrode de référence : ECS
- ❖ électrode auxiliaire : fil de platine ayant une surface de 1 cm<sup>2</sup>.
- ❖ électrode de travail : électrode en poudre PPy , PPy-Ni, PPy-Cu et électrode de platine

Les courbes potentiel-courant ont été enregistrés, dans un domaine de potentiel de 0V à 1,6V à une vitesse de balayage de 20 m Vs<sup>-1</sup>.

Cette partie présente une étude comparative de la dégradation électrochimique du phénol, sur les différentes électrodes en poudre PPy, PPy Ni et PPy Cu et le platine, matériau utilisé traditionnellement en électrochimie, est un métal noble, très bon conducteur d'électricité et stable dans la plupart des électrolytes en plus, c'est un matériau très chère commercialement, l'objectif, est de le remplacé avec un matériau moins cher.

Dans cette première partie d'expériences, nous avons voulu mettre en évidence la réponse sur les voltammogrammes lorsque l'électrode se trouve une fois en absence de phénol et une autre fois en présence de phénol (0.150 M).



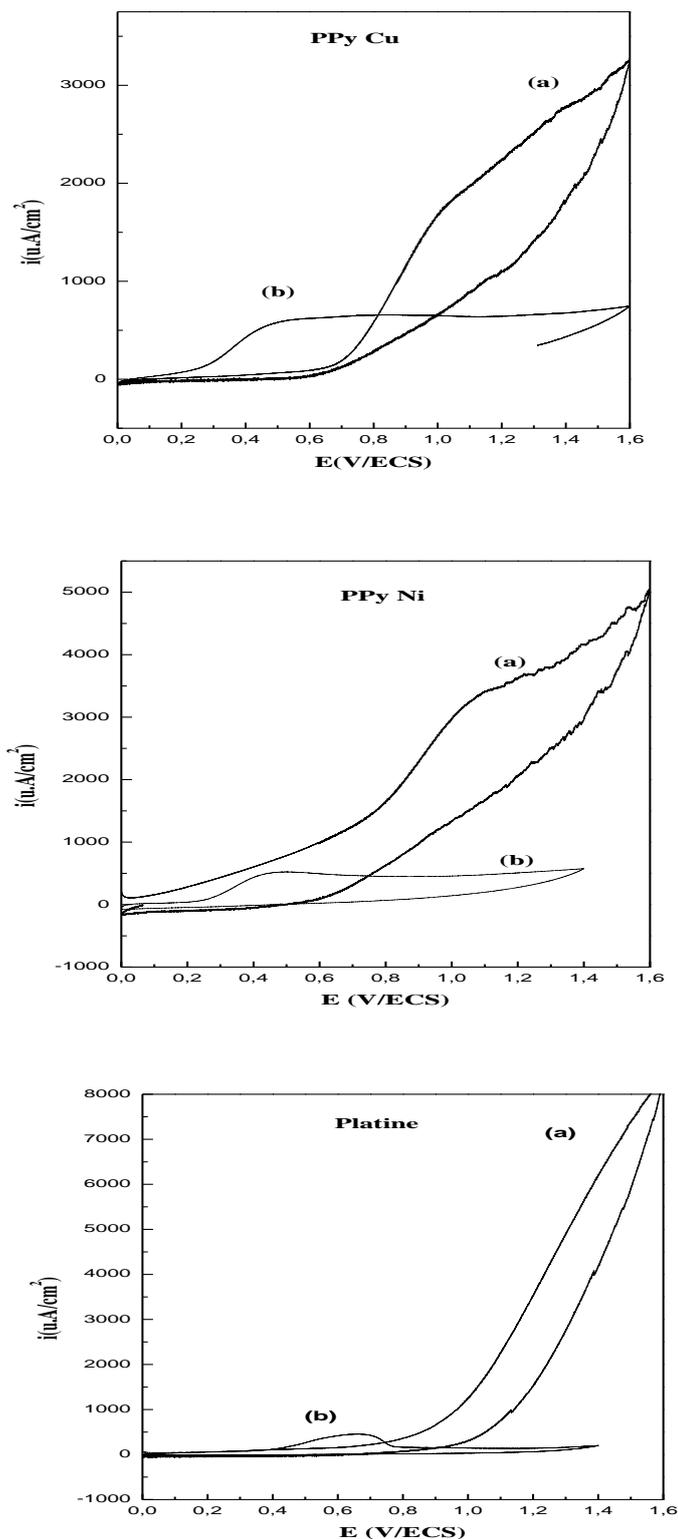


Figure V.6 : Réponse électrochimique de phénol sur PPy, PPy Cu et PPy Ni dans 0,1 M de NaOH à 20mV/s pour (a) : 0,0 M phénol et (b) : 0,15 M phénol

Comme, nous pouvons le constater sur la figure V.6, en milieu alcalin sans phénol, seule l'amorce du courant pour la réaction du dégagement d'oxygène est visible. Par contre en présence de phénol, nous distinguons un pic ou une vague relatif à une réaction d'oxydation. C'est l'oxydation électrochimique du phénol.

Les voltampérogrammes cycliques réalisés, avec les électrodes de poudre et le platine montrent pour chaque cas, un signal d'oxydation du phénol qui apparaît avant la décharge de l'eau.

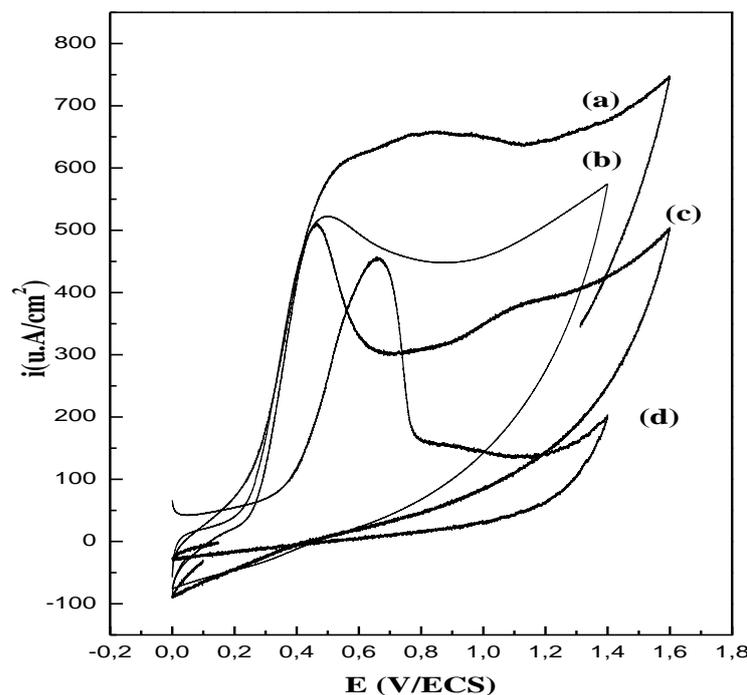
- ❖ Pour le PPy, l'oxydation du phénol apparaît dès 0,26 V / ECS et atteint un maximum à 0,44 V, pour lequel la densité de courant vaut alors 0,48 mA cm<sup>-2</sup>
- ❖ Pour le PPy- Ni , une densité de courant de 0,53 mA cm<sup>-2</sup> apparaît vers 0,46 V / ECS et l'oxydation du phénol commence à 0,24 V / ECS.
- ❖ Pour le PPy- Cu, l'oxydation du phénol apparaît dès 0,25 V / ECS et atteint un maximum à 0,48 V, pour lequel la densité de courant vaut 0,58 mA cm<sup>-2</sup>.
- ❖ Pour le platine l'oxydation du phénol apparaît dès 0,43 V / ECS et atteint un maximum à 0,61 V, pour lequel la densité de courant vaut 0,42 mA cm<sup>-2</sup>.

Cette différence, entre les densités de courant et les potentiels de ces pics d'oxydation suggère que la nature des matériaux d'anodes, a une influence sur la vitesse de la réaction électrochimique du phénol.

Par la figure V.7, nous montrons l'influence de la nature des matériaux d'anodes sur l'intensité du pic et le potentiel d'oxydation du phénol sur les électrodes à poudre PPy, PPy Ni , PPy Cu et le platine.

Cette différence, peut être attribuée à une variation de la surface réelle active et à la nature des dopants, qui ont une influence sur le comportement électrochimique du phénol.

Ce résultat dépend aussi, des caractéristiques structurales et texturales des matériaux d'anodes sachant que les particules PPy Cu les plus actives devraient être très petites et très dispersées.



**Figure V.7 :** Voltamperogrammes d'oxydation du phénol 0.15 M sur différents électrodes : PPy Cu (a), PPy Ni (b), PPy (c) et platine (d) dans 0,1 M NaOH à 20mV/s

**Tableau V.3 :** Densités et potentiels d'oxydation du phénol sur différentes électrodes

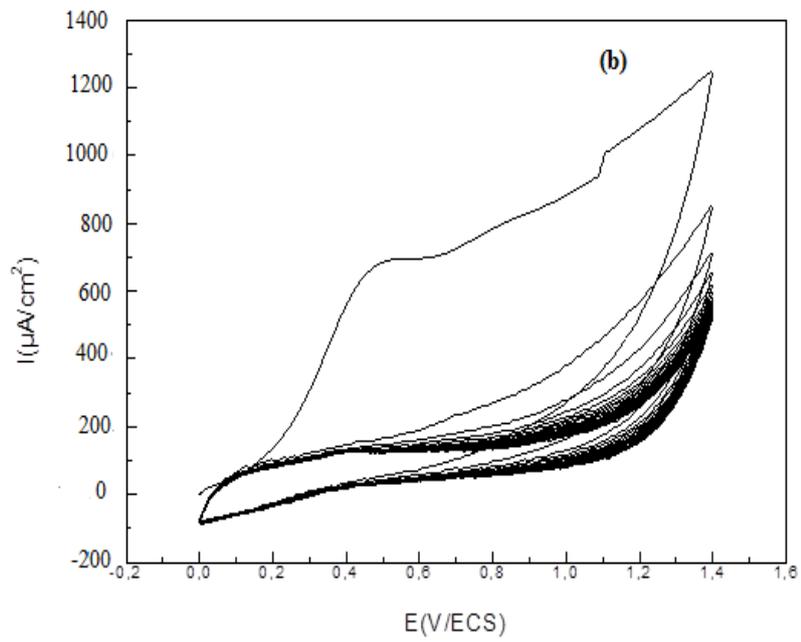
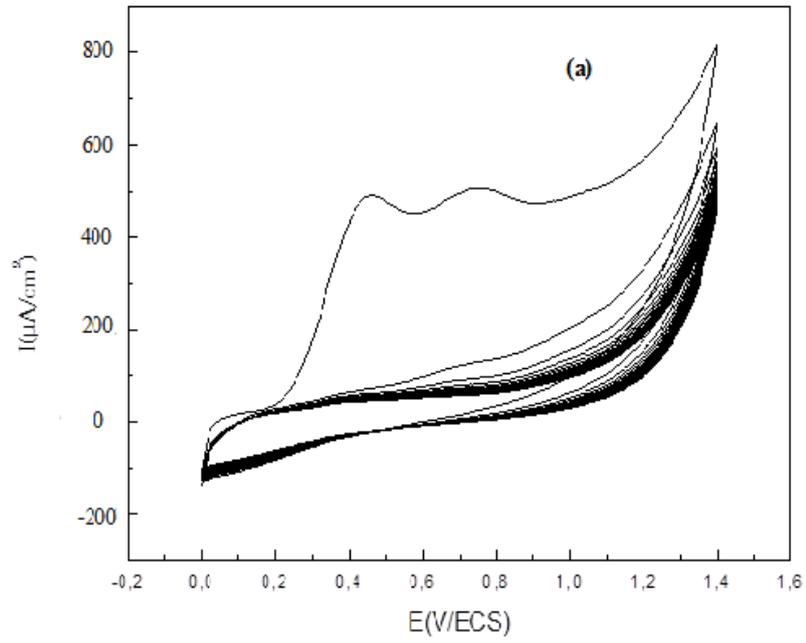
Les électrodes	Pt	PPy	PPy-Ni	PPy-Cu
Potential (V/ECS)	0,61	0,44	0,46	0,48
Densité (mA/cm <sup>2</sup> )	0,42	0,48	0,53	0,58

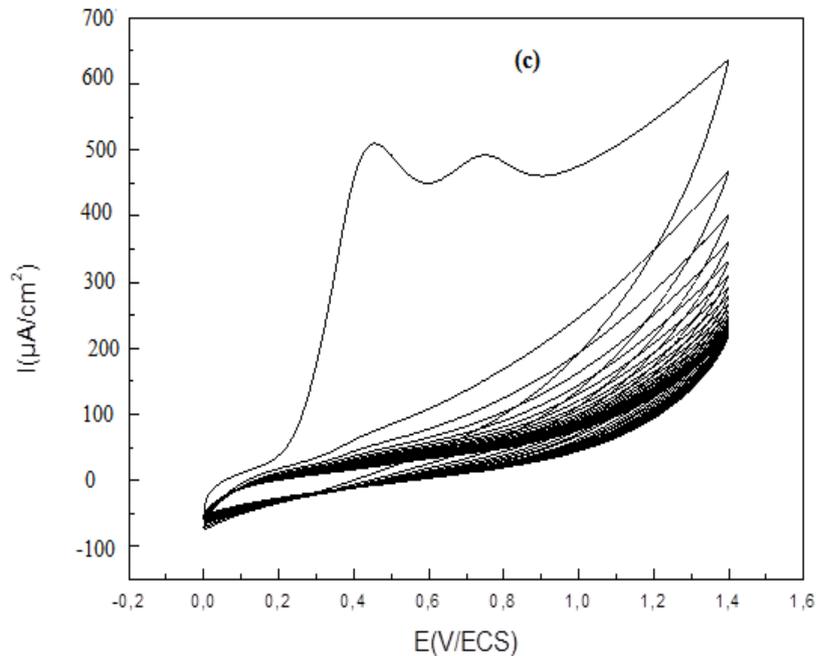
Les électrodes de poudre PPy, PPy-Cu PPy-Ni présentent une activité électrocatalytique vis-à-vis, de la réaction d'oxydation du phénol comme nous l'avons déjà montré .

L'objectif de ce travail, est la mise en évidence de ce type de réaction sur nos électrodes à poudre et l'application de ces dernières à la dépollution d'effluents aqueux.

### V.2.1. Oxydations de phénol par voltammétrie cyclique

Dans cette partie, nous avons suivie l'oxydation de phénol par voltammétrie cyclique successive sur les différentes électrodes (PPy , PPy Cu, PPy Ni) dans le même domaine de potentiel de 0.1 à 1.6 V / ECS.





**Figure V.8 :** Voltamperogrammes relatifs à la dégradation du phénol 0.15M sur électrode à poudre, (a) PPy, (b) PPy Cu et (c) PPy Ni . Vitesse de balayage =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , NaOH 0.1 M , cyclages : 10

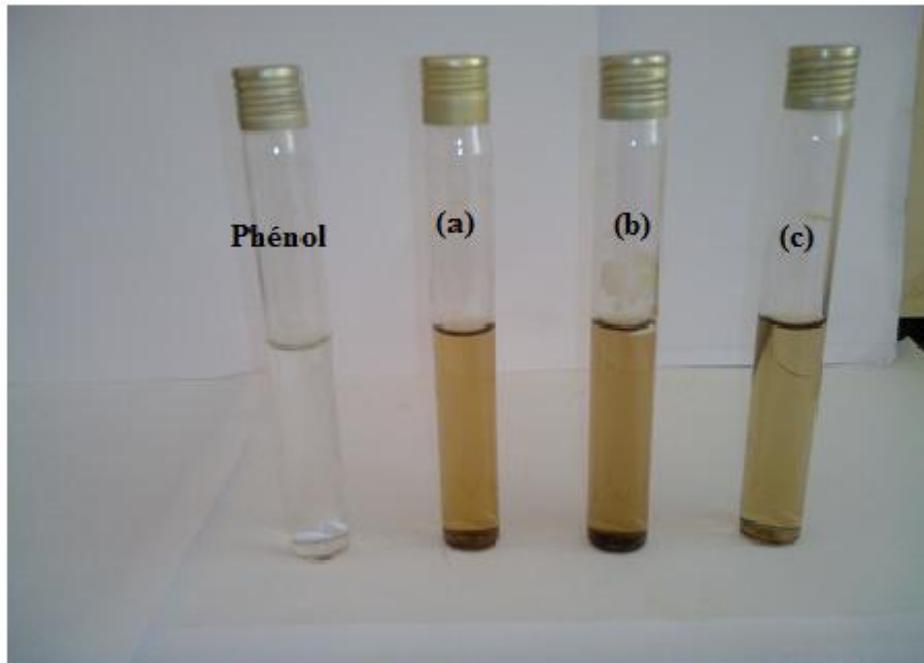
On remarque d'après la figure V.8, une même allure des voltamperogrammes cycliques successifs, correspondant au phénol sur les matériaux d'électrode (PPy , PPy Cu et PPy Ni). On constate aussi que, le pic d'oxydation du phénol est observé uniquement sur le premier cycle suivie par une diminution de l'intensité du pic en fonction du cyclage jusqu'à la stabilité complète des voltamperogrammes. On peut expliquer ça, par la passivation des électrodes par la formation d'un film de polymère à la surface. En effet, le phénol possède un cycle aromatique qui peut aisément initialiser un phénomène de polymérisation par échange d'un électron lors de l'oxydation du phénol diffusé aisément à l'intérieur des pores de la couche de polymère, cependant, cette couche de polymère diminue fortement la vitesse d'oxydation.

### V.2.2. Dégradation du phénol à courant constant (électrolyse)

Le processus de la dégradation du phénol a été également suivi, par l'analyse UV-visible en effectuant une électrolyse à densité du courant constant ( $0,58 \text{ mA/cm}^2$ ) choisie et déterminée à partir du pic d'oxydation du phénol sur l'électrode à poudre, PPy-Cu, le plus intense tracé par la voltammétrie cyclique.

L'électrolyse est réalisée, pendant trois heures, dans la même cellule d'électrolyse effectuée pour la dégradation du phénol par la voltammetrie cyclique, en respectant les mêmes constituants du mélange réactionnel (0.150 M de phénol et une solution aqueuse de NaOH 0.1 M).

L'examen visuel de la couleur de la solution, après trois heures d'électrolyse met en évidence la dégradation du phénol et la production des intermédiaires possédant une couleur jaune pâle. Le changement de couleur de la solution phénolique du transparent avant l'électrolyse vers une solution colorée après électrolyse confirme la dégradation du phénol.



**Figure V. 9** : Variation de la couleur de la solution du phénol après trois heures d'électrolyse

Anode : : (a) PPy, (b) PPy-Ni (c) PPy Cu

### **V.2.3. Interprétation des spectres d'absorption UV de la dégradation de phénol par électrolyse**

Le processus de dégradation du phénol par électrolyse a été aussi suivi par la spectrophotométrie UV-visible.

Les spectres d'absorption UV- visible de la dégradation de phénol par électrolyse, après et avant la dilution de la solution du phénol, enregistrés dans une solution aqueuse pour

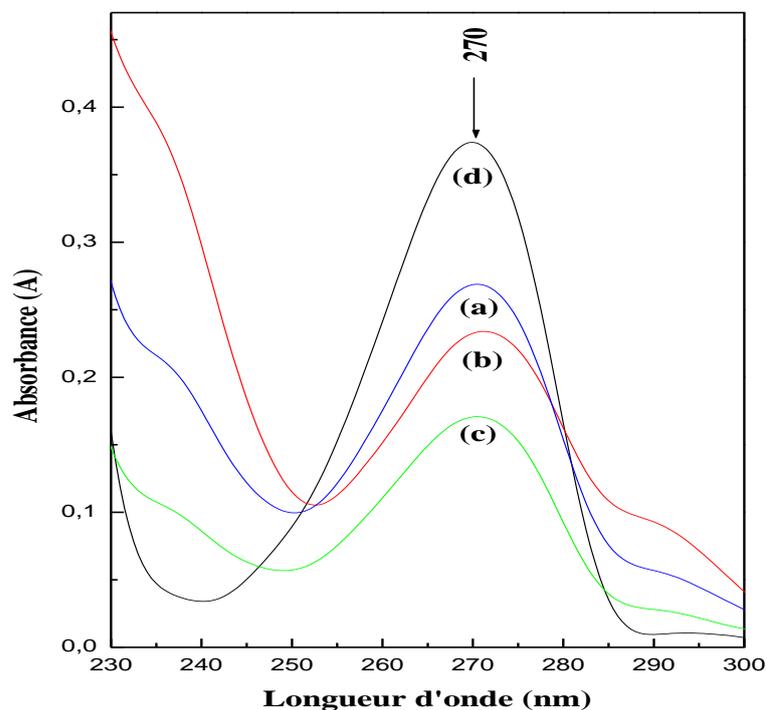
nos échantillons sont illustrés par la figure V.10, dans le domaine de l'ultraviolet entre 220- 300 nm et dans le domaine de l'UV-visible entre 200 - 800 nm figure V.11 respectivement.

### ❖ **Processus de dilution**

Les dilutions des solutions phénoliques étudiées, sont préparées à partir de la solution mère (phénol 0.15M) et les solutions obtenues après électrolyse, on a pris 1ml de chaque solution et on a dilué avec 25ml d'eau.

Les solutions phénoliques avant la dilution, à savoir la solution mère transparente du phénol avant l'électrolyse et les solutions phénoliques colorées obtenues après dégradation de phénol par électrolyse sur nos matériaux élaborés PPy, PPy Cu et PPy Ni, de même les solutions phénoliques après la dilution sont analysées par la technique UV-visible en traçant des spectres relatives à l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $A = f(\lambda)$ . En se basant, sur la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon LC$  et la valeur de l'absorbance  $A$ , on peut déduire le taux du phénol non dégradé sur les trois électrodes.

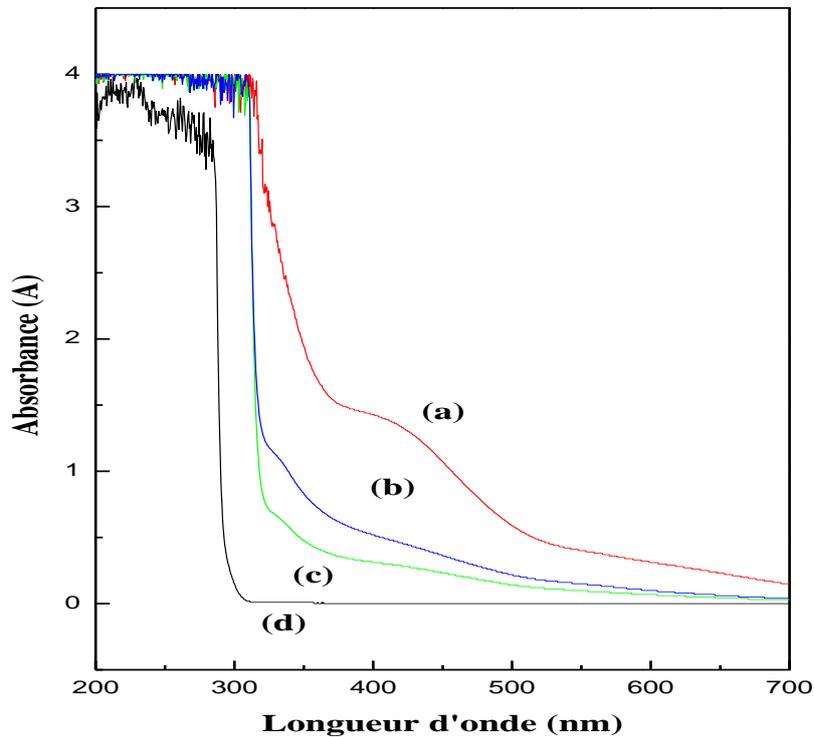
L'examen du spectre d'absorption montre que la dégradation du phénol a eu lieu, sur les trois électrodes à poudre (PPy, PPy Cu et PPy -Ni), ceci est confirmé par la disparition partielle du pic situé à 270 nm caractéristique du phénol figure V.10. Sur la figure V.12, on représente le taux du phénol non dégradé sur les trois électrodes.



**Figure V.10 :** Spectres d'absorption UV de la dégradation de phénol après dilution dans la gamme 220-300 nm, après électrolyse sur une électrode à poudre : (a) PPy, (b) PPy Ni (c) PPy Cu et (d) avant électrolyse.

Pour la mise en évidence, de l'apparition de nouveaux produits lors de la dégradation du phénol. Une analyse par UV - visible des solutions phénoliques non diluées, avant et après électrolyse a été réalisée dans le domaine de l'ultraviolet entre 200- 400 nm et dans le domaine du visible entre 400-800 nm (figure V.11). Nous remarquons, dans le domaine visible la présence d'un épaulement , celui-ci n'est uniquement observé que dans le cas de la dégradation du phénol sur les trois électrodes à poudre (PPy , PPy Cu et PPy Ni) qui est attribué à l'obtention de nouveaux produits et qui n'existe pas dans le spectre UV-visible de la solution phénolique avant électrolyse et qui a permis de constater que cette dernière est transparente dans le visible.

L'élimination de nouveaux produits, obtenus lors de la dégradation du phénol par le procédés électrochimique nécessite un traitement biologique.



**Figure V.11** : Spectres d'absorption UV-visible de la dégradation de phénol avant dilution, dans la gamme 200-800 nm, après électrolyse sur une électrode à poudre :(a) PPy, (b) PPy Cu (c) PPy Ni et (d) avant électrolyse

Sur la figure V.12, on représente le taux du phénol non dégradé sur les trois électrodes à poudre (PPy , PPy Cu et PPy Ni). L'utilisation de ces matériaux, comme anode lors de l'électrolyse du phénol permet la disparition après trois heures d'électrolyse de 56 % de la concentration initiale de phénol pour l'électrode PPy Cu, 38 % pour PPy Ni et 28 % pour PPy

Il est bien clair, que le complexe PPy-Cu est très efficace pour la dégradation du phénol et peut donc être utilisé dans le traitement des eaux usées contenant une concentration relativement élevée de phénol.

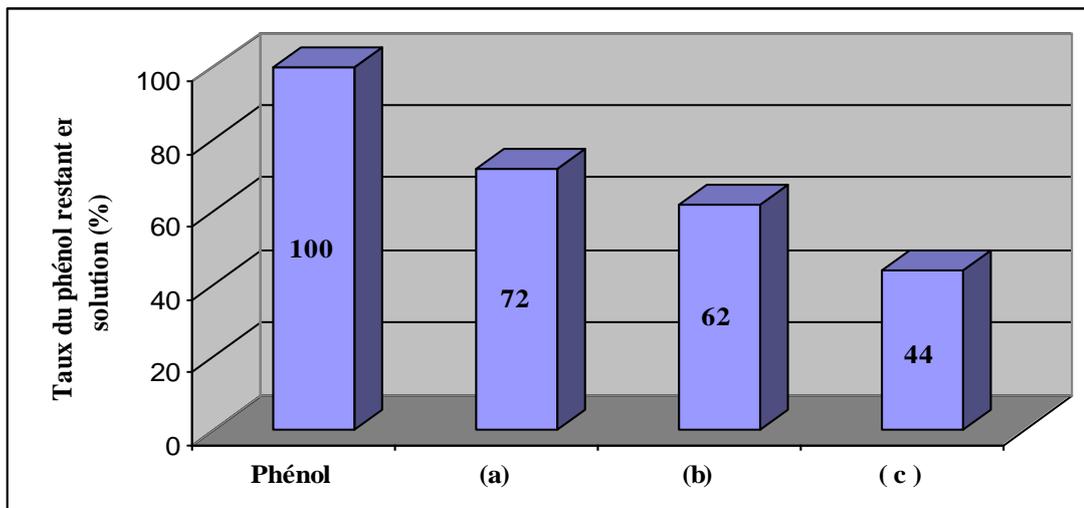


Figure 12 : Taux du phénol non dégradé sur les trois électrodes.

(a) PPy, (b) PPy Ni et (c) PPy Cu

La spectroscopie de l'absorption UV-visible, nous permet de mettre en évidence, l'effet de l'électrolyse sur la dégradation du phénol et qui permet de suivre l'évolution du degré de conversion de phénol et d'analyser les produits d'électrolyse.

### V. 3. Conclusion

Des études sur la dégradation du phénol par la voltammétrie cyclique et chronopotentiométrie ont été réalisées sur différents matériaux d'électrode (PPy, PPy Cu et PPy Ni) en vue d'une évaluation de la performance de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation du phénol et l'élimination de la toxicité de la solution.

L'électrode de platine a été utilisée, comme anode de référence pour vérifier le domaine d'oxydation du phénol et en vue d'une comparaison énergétique avec nos électrodes à poudre.

En effet, par la technique spectroscopie UV-visible plus de 50 % de la concentration initiale de phénol a disparu sur l'électrode à poudre PPy-Cu. Cette électrode est de toute évidence, plus performante que l'électrode PPy Ni et le PPy non dopé vis-à-vis de la dégradation électrochimique du phénol.

L'utilisation de nos matériaux, pour l'oxydation du phénol en milieu aqueux présente un intérêt en catalyse de dépollution.

***Références***

- [1] H. Sharifian, D. W. Kirk. J. Electrochem. Soc 1986 ; 133 : 921.
- [2] C. Comninellis, C. Pulgarin. J. Appl. Electrochem 1991 ; 21 : 703.
- [3] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer. J. Appl. Electrochem 1991 ; 21 : 14.
- [4] L. Seid , D.Chouder, N.Maouche, I.Bakas, N. Barka . J Taiwan Inst Chem Eng 2014;  
45: 2968 – 2974

# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

---

### *Conclusion générale*

Au cours de cette étude, nous avons réussi à synthétiser le polypyrrole cristallin, par polymérisation chimique dans un solvant organique, en utilisant, un mélange oxydant ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré +  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) comme initiateur et de poly (oxyde d'éthylène) ou PEO comme stabilisant avec un rendement de 80 %.

Par diverses techniques de caractérisation, (IR, UV, DRX, VC et A TG - ATD) nous avons pu rassembler, le maximum d'informations sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques du polypyrrole chimique.

L'étude par voltammétrie cyclique montre une bonne stabilité électrochimique du polypyrrole dans le milieu de la synthèse.

Une remarquable absorbance dans la région ultraviolette et une bonne transparence de polypyrrole dans le domaine visible ont été confirmées par la caractérisation par spectrophotométrie UV-visible.

La technique de diffraction des rayons X confirme la structure cristalline de la poudre et l'étude thermique établie une bonne stabilité du polypyrrole

Les résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption des ions  $\text{Co(II)}$  et du  $\text{Cd(II)}$  sur le polypyrrole, a permis de mettre en évidence des temps d'équilibre relativement courts. Les isothermes d'adsorption correspondantes, montrent que le mode d'adsorption de Langmuir, de type L, convient aux deux ions avec une cinétique du premier ordre. La quantité d'ion adsorbée croît lorsque la température du milieu augmente, cette étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du  $\text{Co(II)}$  et du  $\text{Cd(II)}$  sur le polypyrrole est endothermique et s'accompagne d'une augmentation du désordre.

Au cours de cette étude, Les résultats de caractérisations de plusieurs méthodes (VC, IR, DRX, ATG - ATD, AFM, UV et la mesure de la conductivité nous ont permis de conclure que les poudres (polypyrrole métal) obtenues ont montré des comportements et des propriétés différentes que celles du polymère seul, causé par la présence des métaux lourds cobalt et cadmium dans le polypyrrole. L'incorporation de cation métallique a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ La caractérisation par voltammétrie cyclique des complexes métalliques améliore de manière significative la stabilité électrochimique du polymère.

## Conclusion générale

---

- ❖ La spectroscopie IR, nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison PPy -métal par déplacement de certaines bandes du polypyrrole et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues vers  $659$  et  $667\text{ cm}^{-1}$  pour PPy Cd et PPy Co respectivement, indiquant que la coordination de polypyrrole s'est effectuée avec le cation métallique.
- ❖ La caractérisation spectroscopique UV-visible montre que le comportement des complexes a été différent de celui de polypyrrole, concernant la bande à  $261\text{ cm}^{-1}$  il y'a eu changement d'intensité et concernant l'épaule, il y'a eu un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome) pour le polymère dopé avec  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ . Le PPy dopé absorbe plus la lumière dans le visible que PPy, alors que l'allure du spectre dans la région de l'ultraviolet est semblable.
- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X montre que Le dopage modifie la structure de polypyrrole qui devient de plus en plus amorphe quand le polypyrrole est dopé par le cadmium et le cobalt respectivement.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique des complexes montre une amélioration de la stabilité thermique du polypyrrole après complexation.
- ❖ La caractérisation micrographique par AFM montre que la surface du polypyrrole non dopé est plus rugueuse que la surface polypyrrole dopé. Ce résultat, est de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque. En général, la rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés, notamment optique, peut être non négligeable.

Des études sur la dégradation du phénol par la voltammétrie cyclique et chronopotentiométrie ont été réalisées sur différents matériaux d'électrode (PPy, PPy Cu et PPy Ni) en vue d'une évaluation de la performance de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation du phénol et l'élimination de la toxicité de la solution.

En effet, par la technique spectroscopie UV-visible plus de 50 % de la concentration initiale de phénol a disparu sur l'électrode à poudre PPy-Cu. Cette électrode est de toute évidence, plus performante que l'électrode PPy Ni et le PPy non dopé vis-à-vis de la dégradation électrochimique du phénol.

## *Conclusion générale*

---

Pour ce qui est des perspectives, on suggère une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du plomb par le polypyrrole, l'utilisation d'autres types de polymères organiques conducteurs pour l'extraction des métaux lourds à partir de solutions aqueuses et pour la dégradation des polluants organiques jusqu'au terme ultime en dioxyde de carbone et eau. On projette aussi, d'étudier le processus de l'oxydation électrocatalytique du méthanol et d'autres alcools à chaîne courte dans un milieu alcalin sur les électrodes à base de polypyrrole dans le but de produire l'eau.

Enfin de point de vue économique, les nouveaux composites offre plusieurs possibilités d'application dans divers domaines tel que la catalyse, les batteries, les piles à combustible ou la microélectronique

*Table de figures et tableaux*

**Introduction générale**

**Figure 1** : Structure du polypyrrole 2

**Chapitre I : Etude bibliographique**

**Figure I.1** : Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevinylène et (e) polyaniline 6

**Figure I. 2** : Diagramme des orbitales moléculaires (niveaux  $\pi$ ) en fonction du nombre d'unités monomères 8

**Figure I.3** : Représentation de la structure des bandes. 9

**Figure I.4** : Les deux conformations possibles du polyacétylène 11

**Figure I.5** : Dopage p de polythiophène. 12

**Figure I.6** : Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage 13

**Figure I.7** : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone 14

**Figure I.8** : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier 15

**Figure I.9** : Schéma d'une cellule typique de l'OLED) 15

**Figure I.10** : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible 16

**Figure I.11** : Structure du polypyrrole 18

**Figure I.12** : Structure chimique de polypyrrole sous les formes aromatique et de quinoid 19

**Figure I.13** : Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique 20

**Figure I.14** : Formation et polymérisation du cation de radical de pyrrole 21

**Figure I.15** : Aspect du cuivre 26

**Figure I.16** : Aspect du nickel 26

**Figure I.17** : Aspect du Cadmium 27

**Figure I.18** : Aspect du Cobalt 28

**Figure I.19** : Tableau périodique 28

**Figure I.20** : Spectre UV du phénol 31

**Figure I.21** : Mécanisme de minéralisation du phénol 33

## *Table de figures et tableaux*

---

<b>Figure I.22</b> : Typologie des isothermes	<b>38</b>
<b>Tableau I.1</b> : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués	<b>10</b>
<b>Tableau I.2</b> : Les propriétés physiques et chimiques de Cobalt, cadmium, cuivre et nickel	<b>29</b>
<b>Tableau I.3</b> : Les constantes physiques du phénol	<b>30</b>
 <b>Chapitre II : Matériels, Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation</b>	
<b>Figure II.1</b> : Schéma du montage de la synthèse de polypyrrole	<b>52</b>
<b>Figure II.2</b> : Centrifugeuse de type BECKMAN TJ-6	<b>53</b>
<b>Figure II.3</b> : Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole pour différentes températures (25, 35 et 50°C) à des concentrations initiales (de 10 à 350 mg / l) à pH 6,6	<b>54</b>
<b>Figure II.4</b> : Schéma d'une électrode à poudre de polymère	<b>56</b>
<b>Figure I.5</b> : Schéma du dispositif électrochimique	<b>56</b>
<b>Figure II.6</b> : Principe de la loi d'absorptiomètre	<b>58</b>
<b>Figure II.7</b> : Spectrometre UV- visible Unicam UV 300	<b>59</b>
<b>Figure II.8</b> : Les types de vibration	<b>59</b>
<b>Figure II.9</b> : Principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau	<b>60</b>
<b>Figure II.10</b> : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Perkin-Elmer1000	<b>61</b>
<b>Figure II.11</b> : Schéma d'une transition électronique	<b>61</b>
<b>Figure II.12</b> : Spectrophotomètre d'absorption atomique de type Hitachi Z-2000	<b>62</b>
<b>Figure II.13</b> : Famille de plans cristallins en condition de Bragg	<b>63</b>
<b>Figure II.14</b> : Diffractomètre X Pert PRO	<b>64</b>
<b>Figure II.15</b> : Schéma de principe d'un AFM	<b>65</b>
<b>Figure II.16</b> : Image d'une pointe AFM fabriquée en Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<b>66</b>
<b>Figure II.17</b> : Principe de fonctionnement du système ATD	<b>67</b>
<b>Figure II.19</b> : Schéma d'une mesure 4 pointes	<b>68</b>
<b>Figure II.20</b> : Appareillage de mesures de la résistivité/conductivité Keithley 2400	<b>69</b>

## *Table de figures et tableaux*

---

<b>Figure II.21</b> : La courbe du potentiel en fonction du temps	<b>70</b>
<b>Figure II. 22</b> : L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques	<b>70</b>
 <b>Chapitre III : Etude des propriétés spectroscopiques, électrochimiques thermiques, et structurales du matériau composite à base de polypyrrole-PEO</b>	
<b>Figure III.1</b> : Réactions de polymérisation du pyrrole par voie chimique (a) image de la poudre de polypyrrole (b)	<b>75</b>
<b>Figure III.2</b> : Voltampérogramme cyclique relatif à une électrode à poudre de polypyrrole dans CH <sub>3</sub> CN/LiCLO <sub>4</sub> 0,1M enregistré avec une vitesse de balayage de 20 mV/s sur un domaine de potentiel compris entre -1 et 1 V/ECS	<b>77</b>
<b>Figure III.3</b> : Successif de voltampérogrammes cycliques (20 cycles) relatif à l'électrode de polypyrrole dans CH <sub>3</sub> CN/LiCLO <sub>4</sub> 0,1M, vitesse de balayage de 20 mV/s, ΔE -1 et 1 V/ECS	<b>78</b>
<b>Figure III. 4</b> : Voltampérogramme cyclique de PPy dans CH <sub>3</sub> CN/LiCLO <sub>4</sub> 0,1M , à différentes vitesses de balayage (5,15, 25, 50 mV/s) sur un domaine de potentiel compris entre -1 et 1 V/ECS	<b>79</b>
<b>Figure III.5</b> : Spectre IR du polypyrrole- en pastille de KBr	<b>80</b>
<b>Figure III. 6</b> : Spectres UV- visibles de polypyrrole dans une solution de DMSO utilisable dans la gamme :(a) : 250-300 nm, (b) : utilisable dans la gamme 250-800 nm	<b>81</b>
<b>Figure III.7</b> : Diagramme de diffraction de rayons X de PEO/PPy	<b>82</b>
<b>Figure III.8</b> : Thermogramme ATG ( a) et ATD ( b ) de polypyrrole	<b>84</b>
<b>Tableau III.1</b> : Les caractéristiques électrochimiques de polypyrrole à une vitesse de balayage de 20 mV	<b>76</b>
 <b>Chapitre IV : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds cobalt et cadmium en solution aqueuse par le polypyrrole</b>	
<b>Figure IV.1</b> : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II) (b) par le polypyrrole	<b>90</b>
<b>Figure IV.2</b> : Cinétique du pseudo premier ordre du cobalt (a)et du cadmium (a)	<b>91</b>
<b>Figure IV.3</b> : Cinétique du deuxième ordre du cobalt (a)et du cadmium (a)	<b>92</b>

## *Table de figures et tableaux*

<b>Figure IV.4</b> : L'isotherme d'adsorption du cobalt à différentes températures : (a) 25 <sup>0</sup> , (b) 35 <sup>0</sup> C et (c) 45 <sup>0</sup> C	<b>94</b>
<b>Figure IV.5</b> : L'isotherme d'adsorption du cadmium à différentes températures : (a) 25 <sup>0</sup> C, (b) 35 <sup>0</sup> C et (c) 45 <sup>0</sup> C	<b>94</b>
<b>Figure IV. 6</b> : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II)(b) à différentes températures	<b>96</b>
<b>Figure IV. 7</b> : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du Co(II) (a) et du Cd(II) (b) à différentes températures	<b>97</b>
<b>Figure IV.8</b> : Détermination des paramètres thermodynamiques	<b>100</b>
<b>Figure IV.9</b> : Voltampérogrammes cycliques de PPy (a), PPy Cd (b) et PPy Co (c) dans CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> 0,1M à v=20mVs <sup>-1</sup>	<b>103</b>
<b>Figure IV.10</b> : Spectres IR de PPy (a), PPy Cd (b) et PPy Co (c) en pastille de KBr	<b>104</b>
<b>Figure IV.11</b> : Spectres UV-Visible de PPy (a), PPy Co (b) et PPy Cd (c) dans le DMSO	<b>106</b>
<b>Figure IV.12</b> : Diagrammes de diffraction de rayons X de PEO/PPy, (a), PPy Cd (b) et PPy Co (c)	<b>107</b>
<b>Figure IV.13</b> : Superposition des thermogrammes ATG ( a) et ATD (b ) de PPy, PPy Co et PPy Cd	<b>109</b>
<b>Figure IV.14</b> : Micrographie AFM en 2D du PPy Cd (a), PPy Co (b) et PPy (c)	<b>111</b>
<b>Figure IV.15</b> : Micrographie AFM en 3D du PPy Cd (a), PPy Co (b) et PPy (c)	<b>112</b>
<b>Tableau IV.1</b> : Paramètres du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre du cobalt et du cadmium sur le polypyrrole	<b>93</b>
<b>Tableau IV.3</b> : Valeurs des grandeurs thermodynamiques	<b>101</b>
<b>Tableau IV.5</b> : Valeurs de la rugosité du PPy Cd (a), PPy Co (b) et PPy (c)	<b>112</b>
<b>Tableau IV.6</b> : Conductivités électriques correspondants aux PPy ,PPy Co et PPy Cd	<b>113</b>
 <b>Chapitre V : Application d'électrode à poudre le polypyrrole , le polypyrrole cuivre et le polypyrrole nickel en électrocatalyse</b>	
<b>- Etude de la dégradation du phénol –</b>	
<b>Figure V.1</b> : Spectres IR de polypyrrole (a) , de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) en pastille de KBr	<b>118</b>

## *Table de figures et tableaux*

<b>Figure V.2 :</b> Voltampérogrammes c cycliques de polypyrrole (a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c) dans CH <sub>3</sub> CN/LiClO <sub>4</sub> 0,1M à v=20mVs	<b>121</b>
<b>Figure V.4 :</b> Diagrammes de diffraction de rayons X de de polypyrrole(a), de polypyrrole cuivre (b) et polypyrrole nickel(c)	<b>123</b>
<b>FigureV. 5 :</b> Superposition des thermogrammes ATG (a) et ATD (b ) de PPy , PPy Cu et PPy Ni	<b>125</b>
<b>Figure V.6 :</b> Réponse électrochimique de phénol sur PPy, PPy Cu et PPy Ni dans 0,1 M de NaOH à 20mV /s pour (a) : 0,0 M phénol et (b) : 0,15 M phénol	<b>128</b>
<b>Figure V.7 :</b> Voltampérogrammes d'oxydation du phénol 0.15 M sur différents électrodes : PPy Cu (a) , PPy Ni (b), PPy (c) et platine (d) dans 0,1 M NaOH à 20mV / s	<b>130</b>
<b>Figure V.8 :</b> Voltampérogrammes relatifs à la dégradation du phénol0.15M sur électrode à poudre, (a) PPy, (b) PPy Cu et (c) PPy . Vitesse de balayage = 20 mV s <sup>-1</sup> , NaOH 0. 1 M , cyclages : 10	<b>132</b>
<b>Figure V.10 :</b> Spectres d'absorption UV de la dégradation de phénol après dilution dans la gamme 250-300 nm, après électrolyse sur une électrode à poudre : (a) PPy, (b) PPy Ni (c) PPy Cu et (d) avant électrolyse	<b>135</b>
<b>Figure V.11 :</b> Spectres d'absorption UV-visible de la dégradation de phénol avant dilution dans la gamme 200-800 nm, après électrolyse sur une électrode à poudre :(a) PPy, (b) PPy Cu (c) PPy Ni et (d) avant électrolyse	<b>136</b>
<b>Tableau V.1 :</b> Principales bandes d'absorption IR de deux complexes métalliques et de polypyrrole	<b>119</b>
<b>Tableau V.2 :</b> Conductivités électriques correspondantes aux PPy ,PPy-Cu et PPy-Ni	<b>126</b>
<b>Tableau V.3 :</b> Densités et potentiels d'oxydation du phénol sur différentes électrodes	<b>130</b>

---

# **Annexes**

### *Normes de l'OMS sur l'eau potable*

Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, mises à jour en 2006 sont la référence en ce qui concerne la sécurité en matière d'eau potable.

<b>Elément/ substance</b>	<b>Symbole/ formule</b>	<b>Concentration normalement trouvée dans l'eau de surface</b>	<b>Lignes directrices fixées par l'OMS</b>
Aluminium	Al		0,2 mg/l
Ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< 0,2 mg/l (peut aller jusqu'à 0,3mg/l dans une eau anaérobique)	Pas de contraintes
Antimoine	Sb	< 4 µg/l	0.02 mg/l
Arsenic	As		0,01 mg/l
Amiante			Pas de valeur guide
Baryum	Ba		0,7 mg/l
Béryllium	Be	< 1 µg/l	Pas de valeur guide
Bore	B	< 1 mg/l	0.5mg/l
Cadmium	Cd	< 1 µg/l	0,003 mg/l
Chlore	Cl		Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l
Chrome	Cr <sup>+3</sup> , Cr <sup>+6</sup>	< 2 µg/l	chrome total : 0,05 mg/l
Couleur			Pas de valeur guide
Cuivre	Cu <sup>2+</sup>		2 mg/l
Cyanure	CN <sup>-</sup>		0,07 mg/l
Fluorure	F <sup>-</sup>	< 1,5 mg/l (up to 10)	1,5 mg/l
Dureté	mg/l CaCO <sub>3</sub>		200 ppm

Sulfure d'hydrogène	H <sub>2</sub> S		0.05 à 1 mg/L
Fer	Fe	0,5 - 50 mg/l	Pas de valeur guide
Plomb	Pb		0,01 mg/l
Manganèse	Mn		0,4 mg/l
Mercure	Hg	< 0,5 µg/l	inorganique : 0,006 mg/l
Molybdène	Mb	< 0,01 mg/l	0,07 mg/l
Nickel	Ni	< 0,02 mg/l	0,07 mg/l
Nitrate et nitrite	NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>		50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0.2 mg/l (exposition à long terme)
Turbidité			Non mentionnée
pH			Pas de valeur guide mais un optimum entre 6.5 et 9.5
Sélénium	Se	<< 0,01 mg/l	0,01 mg/l
Argent	Ag	5 – 50 µg/l	Pas de valeur guide
Sodium	Na	< 20 mg/l	Pas de valeur guide
Sulfate	SO <sub>4</sub>		500 mg/l
Etain inorganique	Sn		Pas de valeur guide : peu toxique
TDS			Pas de valeur guide mais optimum en dessous de 1000 mg/l
Uranium	U		0.015 mg/l
Zinc	Zn		3 mg/l

### *Composés organiques*

Groupe	Substance		Formule	Lignes directrices fixées par l'OMS
Alcanes chlorés	Tétrachlorométhane		C Cl <sub>4</sub>	4 µg/l
	Dichlorométhane		C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20 µg/l
	1,1-Dichloroéthane		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Pas de valeur guide
	1,2-Dichloroéthane		Cl CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	30 µg/l
	1,1,1-Trichloroéthane		CH <sub>3</sub> C Cl <sub>3</sub>	Pas de valeur guide
Alcènes chlorés	1,1-Dichloroéthène		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pas de valeur guide
	1,2-Dichloroéthène		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50 µg/l
	Trichloroéthène		C <sub>2</sub> H Cl <sub>3</sub>	20 µg/l
	Tétrachloroéthène		C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	40 µg/l
Hydrocarbures aromatiques	Benzène		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10 µg/l
	Toluène		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	700 µg/l
	Xylènes		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	500 µg/l
	Ethylbenzène		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	300 µg/l
	Styrène		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	20 µg/l
	Hydrocarbures aromatiques polynucléaires		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1-3</sub>	Non mentionné
Benzènes chlorés	Monochlorobenzène (MCB)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Pas de valeur guide
	Dichlorobenzènes	1,2-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1000 µg/l

	(DCBs)	Dichlorobenzène (1,2-DCB)		
		1,3- Dichlorobenzène (1,3-DCB)	$C_6 H_4 Cl_2$	Pas de valeur guide
		1,4- Dichlorobenzène (1,4-DCB)	$C_6 H_4 Cl_2$	300 µg/l
	Trichlorobenzènes		$C_6 H_3 Cl_3$	Pas de valeur guide
Constituants organiques micellaires	Adipate de dioctyle		$C_{22} H_{42} O_4$	Pas de valeur guide
	phthalate de Di(2-ethylhexyle)		$C_{24} H_{38} O_4$	8 µg/l
	Acrylamide		$C_3 H_5 N O$	0.5 µg/l
	Epichlorhydrine		$C_3 H_5 Cl O$	0.4 µg/l
	Hexachlorobutadiène		$C_4 Cl_6$	0.6 µg/l
	Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)		$C_{10} H_{12} N_2 O_8$	600 µg/l
	Nitriloacétate (NTA)		$N(CH_2COOH)_3$	200 µg/l
	Organoétains	Dialkylétains	$R_2 Sn X_2$	Pas de valeur guide
	Oxyde de tributhylétains (TBTO)	$C_{24} H_{54} O Sn_2$	Pas de valeur guide	

### *Pesticides*

<b>Substance</b>	<b>Formule</b>	<b>Lignes directrices fixées par l'OMS</b>
Alachlore	$C_{14} H_{20} Cl N O_2$	20 µg/l
Aldicarbe	$C_7 H_{14} N_2 O_4 S$	10 µg/l
Aldrine and dièldrine	$C_{12} H_8 Cl_6 /$ $C_{12} H_8 Cl_6 O$	0.03 µg/l
Atrazine	$C_8 H_{14} Cl N_5$	2 µg/l
Bentazone	$C_{10} H_{12} N_2 O_3 S$	Pas de valeur guide
Carbofuran	$C_{12} H_{15} N O_3$	7 µg/l
Chlordane	$C_{10} H_6 Cl_8$	0.2 µg/l
Chlorotoluron	$C_{10} H_{13} Cl N_2 O$	30 µg/l
DDT	$C_{14} H_9 Cl_5$	1 µg/l
1,2-Dibromo-3-chloropropane	$C_3 H_5 Br_2 Cl$	1 µg/l
acide 2,4-Dichlorophenoxyacétique (2,4-D)	$C_8 H_6 Cl_2 O_3$	30 µg/l
1,2-Dichloropropane	$C_3 H_6 Cl_2$	40 µg/l
1,3-Dichloropropane	$C_3 H_6 Cl_2$	Pas de valeur guide
1,3-Dichloropropène	$CH_3 CHClCH_2 Cl$	20 µg/l
dibromure d'éthylène (EDB)	$Br CH_2 CH_2 Br$	Non mentionné
Heptachlore and epoxide d'heptachlore	$C_{10} H_5 Cl_7$	
Hexachlorobenzène (HCB)	$C_{10} H_5 Cl_7 O$	
Isoproturon	$C_{12} H_{18} N_2 O$	9 µg/l
Lindane	$C_6 H_6 Cl_6$	2 µg/l

MCPA		$C_9 H_9 Cl O_3$	2 µg/l
Methoxychlore		$(C_6 H_4 OCH_3)_2 CHCl_3$	20 µg/l
Metolachlor		$C_{15} H_{22} Cl N O_2$	10 µg/l
Molinate		$C_9 H_{17} N O S$	6 µg/l
Pendimethalin		$C_{13} H_{19} O_4 N_3$	20 µg/l
Pentachlorophenol (PCP)		$C_6 H Cl_5 O$	9 µg/l
Perméthrine		$C_{21} H_{20} Cl_2 O_3$	300 µg/l
Propanil		$C_9 H_9 Cl_2 N O$	Pas de valeur guide
Pyridate		$C_{19} H_{23} Cl N_2 O_2 S$	Pas de valeur guide
Simazine		$C_7 H_{12} Cl N_5$	2 µg/l
Trifluraline		$C_{13} H_{16} F_3 N_3 O_4$	20 µg/l
Chlorophenoxy herbicides (excluding 2,4-D and MCPA)	2,4-DB	$C_{10} H_{10} Cl_2 O_3$	90 µg/l
	Dichlorprop	$C_9 H_8 Cl_2 O_3$	100 µg/l
	Fenoprop	$C_9 H_7 Cl_3 O_3$	9 µg/l
	MCPB	$C_{11} H_{13} Cl O_3$	Pas de valeur guide
	Mecoprop	$C_{10} H_{11} Cl O_3$	10 µg/l
	2,4,5-T	$C_8 H_5 Cl_3 O_3$	9 µg/l

***Désinfectants et désinfectant par produits***

<b>Groupe</b>	<b>Substance</b>	<b>Formule</b>	<b>Lignes directrices fixées par l'OMS</b>
Désinfectants	Chloramines	$NH_n Cl^{(3-n)}$ , where n = 0,	Non mentionné

		1 or 2		
	Dichlore	Cl <sub>2</sub>	5 mg/l	
	Dioxyde de chlore	ClO <sub>2</sub>	Pas de valeur guide	
	Diode	I <sub>2</sub>	Pas de valeur guide	
Désinfectant par produits	Bromate	Br O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 µg/l	
	Chlorate	Cl O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	70 µg/l	
	Chlorite	Cl O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	70 µg/l	
	Chlorophenols	2-Chlorophenol (2-CP)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl O	Pas de valeur guide
		2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	Pas de valeur guide
		2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6-TCP)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	200 µg/l
	Formaldéhyde	HCHO	Pas de valeur guide	
	MX (3-Chloro-4-dichlorométhyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone)	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Pas de valeur guide	
	Trihalométhanes	Bromoforme	C H Br <sub>3</sub>	100 µg/l
		Dibromochlorométhane	CH Br <sub>2</sub> Cl	100 µg/l
		Bromodichlorométhane	CH Br Cl <sub>2</sub>	60 µg/l
		Chloroforme	CH Cl <sub>3</sub>	300 µg/l
	Acides acétiques chlorés	Acide Monochloroacétique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl O <sub>2</sub>	Pas de valeur guide
Acide Dichloroacétique		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 µg/l	
Acide Trichloroacétique		C <sub>2</sub> H Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	20 µg/l	

	Hydrate de chloral (trichloroacétaldéhyde)	C Cl <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub>	Pas de valeur guide
	Chloroacétones	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O Cl	Pas de valeur guide
Halogénés acétonitriles	Dichloroacétonitrile	C <sub>2</sub> H Cl <sub>2</sub> N	20 µg/l
	Dibromoacétonitrile	C <sub>2</sub> H Br <sub>2</sub> N	70 µg/l
	Bromochloroacétonitrile	CH Cl <sub>2</sub> CN	Pas de contraintes
	Trichloroacétonitrile	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N	Pas de valeur guide
	Chlorure de cyanogène	Cl CN	70 µg/l

Pattern : 03-065-2865		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
Ni		2th	i	h	k	l
Nickel		44.494	999	1	1	1
		51.847	432	2	0	0
		76.378	180	2	2	0
		92.932	170	3	1	1
		98.437	47	2	2	2
		121.935	22	4	0	0
		144.651	74	3	3	1
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic <b>S.G.</b> : Fm-3m (225)		<b>Mol. weight</b> = 58.70 <b>Volume [CD]</b> = 43.76 <b>Dx</b> = 8.909 <b>Z</b> = 4 <b>I/Cor</b> = 7.90				
Additional Patterns: See PDF 01-087-0712. NIST M&A collection code: N AL3274 6157. Temperature Factor: IB=Ni. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from NIST using POWD-12++ A.Taylor, J. Inst. Met., volume 77, page 585 (1950)						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda</b> : 1.54060 <b>SS/FOM</b> : F7=1000(0.0000,7)		<b>Filter</b> : <b>d-sp</b> : Calculated spacings				

Pattern : 01-071-3769		Radiation = 1.540598		Quality : Alternate		
Cd		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Cadmium		31.830	396	0	0	2
Cadmium, syn		34.743	226	1	0	0
		38.361	999	1	0	1
		47.830	157	1	0	2
		61.096	188	1	0	3
		62.280	118	1	1	0
		66.518	30	0	0	4
		71.653	135	1	1	2
		73.329	16	2	0	0
		75.566	83	2	0	1
		77.280	26	1	0	4
		82.156	20	2	0	2
		92.951	40	2	0	3
		96.787	36	1	0	5
		97.838	47	1	1	4
		104.358	10	2	1	0
		106.594	57	2	1	1
		108.341	9	2	0	4
		110.699	6	0	0	6
		113.476	17	2	1	2
		122.124	8	1	0	6
		125.898	46	2	1	3
		127.197	15	3	0	0
		130.771	22	2	0	5
		139.020	29	3	0	2
		148.160	14	2	1	4
<b>Lattice</b> : Hexagonal <b>S.G.</b> : P63/mmc (194) <b>a</b> = 2.97912 <b>c</b> = 5.61827 <b>Z</b> = 2		<b>Mol. weight</b> = 112.41 <b>Volume [CD]</b> = 43.18 <b>Dx</b> = 8.645 <b>l/lor</b> = 15.01				
ANX: N. ICSD Collection Code: 52264. Calculated Pattern Original Remarks: Cell from 2nd reference: 2.9791, 5.6173 at 299 K; 2.9825, 5.6375 at 373 K; 2.9898, 5.6613 at 462 K. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: No R value given in the paper. Wyckoff Sequence: c (P63/MMC). Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Jette, E.R., Foote, F., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 91, page 410 (1935) Jette, E.R., Foote, F., J. Chem. Phys., volume 3, page 605 (1935)						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda</b> : 1.54060 <b>SS/FOM</b> : F26=1000(0.0000,27)		<b>Filter</b> : <b>d-sp</b> : Calculated spacings				

Pattern : 03-065-9722		Radiation = 1.540598					Quality : Indexed				
		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Co		12.322	5	1	0	0	92.979	6	4	0	8
		14.520	62	1	0	0	93.969	47	5	0	4
		16.806	25	0	0	2	*93.969	47	0	0	10
		20.892	12	1	0	2	94.969	1	6	1	3
		21.425	1	1	1	0	95.213	1	1	0	10
Cobalt		24.789	4	2	0	0	95.522	1	6	0	5
		26.210	4	2	0	1	95.688	2	5	0	7
		27.354	16	1	1	2	*95.688	2	5	1	6
		28.254	26	1	0	3	96.066	18	4	4	0
		30.100	2	2	0	2	96.954	20	3	2	8
		32.991	12	2	1	0	*96.954	20	4	3	5
		33.989	235	0	0	4	97.871	1	1	1	10
		34.098	151	2	1	1	98.012	1	7	0	1
		35.732	41	2	0	3	98.534	6	4	4	2
		36.282	9	2	1	4	99.206	3	6	1	4
		37.246	9	2	1	2	*99.206	3	2	0	10
		37.563	14	3	0	0	99.516	17	5	2	5
		38.555	261	3	0	1	*99.516	17	4	1	8
		40.532	435	1	1	4	99.870	9	5	3	2
Lattice : Hexagonal		41.412	10	3	0	2	101.409	1	6	2	0
S.G. : P63mc (186)		42.042	114	2	1	3	102.034	1	6	0	1
a = 8.28800		42.523	351	2	0	4	102.338	1	6	0	6
		43.649	999	2	2	0	102.922	3	7	0	3
		44.764	4	1	0	5	103.243	2	2	1	10
		45.847	105	3	0	3	103.503	3	4	0	9
		46.980	7	3	1	1	103.693	1	5	1	7
		47.089	24	2	2	2	*103.693	1	4	3	6
		48.095	1	2	1	4	103.918	2	6	2	2
		48.865	1	3	1	2	*105.028	8	5	0	5
		50.141	17	2	0	5	105.028	8	5	0	4
		50.844	2	4	0	0	106.053	1	4	4	4
		51.550	242	4	0	1	*106.053	1	3	0	10
		52.811	6	3	1	3	106.426	1	5	2	6
		53.662	3	1	0	6	107.093	1	6	2	3
		53.933	1	4	0	2	107.432	6	5	3	4
		55.124	30	2	1	5	107.614	4	3	2	9
		56.446	131	3	2	1	107.780	3	3	3	8
		56.874	4	1	1	3	108.855	9	7	1	1
		57.533	7	4	0	3	109.171	5	4	2	8
		58.015	5	3	1	4	110.136	1	2	2	10
		58.283	31	3	0	5	110.406	1	4	1	9
		58.437	20	2	0	6	110.837	4	7	1	2
		58.918	3	4	1	0	111.634	6	6	2	4
		59.630	68	4	1	1	*111.634	6	3	1	10
		61.735	3	4	1	2	112.020	5	4	3	7
		62.210	6	3	2	4	112.020	5	6	1	6
		62.575	56	4	0	4	112.595	7	2	0	11
		63.017	28	1	0	7	113.308	2	7	0	5
		*63.017	28	2	1	6	113.422	2	5	1	8
		64.305	2	3	1	5	113.900	1	5	4	0
		64.905	2	5	0	0	114.148	1	7	1	3
		65.155	34	4	1	3	114.570	1	5	4	1
		65.578	2	5	0	1	114.936	6	5	2	7
		65.904	1	3	0	6	115.674	1	4	0	10
		66.953	6	3	2	4	116.156	6	5	0	9
		67.390	3	2	0	7	116.606	4	5	4	2
		67.579	4	5	0	2	116.957	3	2	1	11
		67.787	15	3	3	0	*116.957	3	6	3	0
		68.624	4	4	0	5	117.509	8	6	3	1
		69.205	1	4	2	0	118.937	1	8	0	1
		69.793	78	4	2	1	*118.937	1	7	1	4
		*69.793	78	4	1	4	119.347	1	4	4	3
		70.407	8	3	3	2	119.960	2	5	4	3
		70.851	15	5	0	3	*119.960	2	3	0	11
		71.543	11	0	0	8	120.364	2	3	2	10
		71.802	7	4	2	2	120.659	6	4	2	9
		72.929	23	1	0	8	120.913	12	6	1	7
		74.024	2	5	1	1	*120.913	12	5	3	6
		74.368	6	3	0	7	121.128	4	8	0	2
		74.994	1	4	2	3	122.392	7	4	3	8
		75.328	1	5	0	4	*122.392	7	0	0	12
		75.564	14	4	1	5	122.911	4	7	2	0
		75.699	7	4	0	6	123.182	6	6	3	3
		77.029	24	2	0	8	123.475	1	4	1	10
		78.042	6	3	3	4	123.643	3	7	2	1
		79.058	9	5	1	3	124.105	1	1	0	12
		79.388	32	4	2	4	124.774	1	8	0	3
		79.787	16	3	1	7	125.169	1	5	4	4
		*79.787	16	3	2	6	125.382	3	7	1	5
		80.169	48	6	0	0	*125.382	3	5	1	9
		80.790	4	6	0	1	125.608	4	5	2	8
		81.063	29	2	1	8	*125.608	4	6	2	6
		82.124	1	4	3	1					
		82.423	2	4	1	6					
		82.645	10	6	0	2					
		83.392	4	5	1	4					
		83.726	2	1	0	9					
		*83.726	2	3	0	7					
		83.759	2	4	0	7					
		83.973	2	4	3	2					
		84.167	3	5	2	0					
		84.781	51	5	2	1					
		84.948	27	4	2	5					
		85.719	1	6	0	3					
		86.622	1	5	2	3					
		87.042	16	4	2	3					
		87.541	6	2	0	9					
		87.759	42	3	2	7					
		*87.759	42	5	0	6					
		89.018	11	3	1	8					
		89.683	31	5	2	3					
		90.006	19	6	1	1					
		*90.006	19	6	0	4					
		90.399	6	4	1	7					
		91.500	8	2	3	9					
		91.685	3	4	2	6					
Radiation : CuKα1		Filter :									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30=1000(0.0002,31)											

Pattern : 01-070-3038		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
Cu		2th	i	h	k	l
Copper		43.191	999	1	1	1
Copper		50.300	427	2	0	0
		73.888	172	2	2	0
		89.622	157	3	1	1
<b>Lattice :</b> Face-centered cubic <b>S.G. :</b> Fm-3m (225)		<b>Mol. weight =</b> 63.55 <b>Volume [CD] =</b> 47.63				
<b>a =</b> 3.62500		<b>Dx =</b> 8.861 <b>Dm =</b> 8.930				
<b>Z =</b> 4		<b>l/lcor =</b> 8.87				
<p>Additional Patterns: See PDF 01-085-1326. ANX: N. ICSD Collection Code: 53246. Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell from Acta Crystallogr., Sec. A., 25 676-682 (1969) 3.61491 at room temperature, 3.61536 at 308 K. REM 3.61638 at 328 K. REM M PDF 00-004-0836. Test from ICSD: REF Current Science. REF Acta Crystallographica A (24,1968-38,1982). ACACB 25 (1969) 676-682. CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies). PRS cF4. No R value given in the paper. (Code 51). At least one temperature factor missing in the paper. (C. Minor Warning: No R value given in the paper. No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: a (FM3-M). Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Calculated from ICSD using POWD-12++  Srinavasa-Rao, S., Anantharaman, T.R., Curr. Sci., volume 32, page 262 (1963)</p>						
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda :</b> 1.54060 <b>SS/FOM :</b> F4=1000(0.0000,4)		<b>Filter :</b> <b>d-sp :</b> Calculated spacings				

## Abstract

In this work, electroactive polypyrrole (PPy) particles obtained by oxidative polymerization of pyrrole in acetonitrile were used to remove cadmium and cobalt ions from aqueous solutions. FTIR, cyclic voltammetry (CV), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and conductivity measurements were applied to analyze cadmium and cobalt interaction with the synthesized polymer. Kinetic data were properly fitted with the pseudo-first-order kinetic model. The equilibrium data fitted very well to the Langmuir model with a maximum monolayer capacity of 71.4 and 70.04 mg/g, respectively for cadmium (II) and cobalt (II) ions. The metals uptake increases with an increase in solution temperature. Indeed we noted that, the polypyrrole particles plays two beneficial roles: (1) to remove heavy metals from aqueous solutions and (2) this latter served as doping agent for the polypyrrole particles.

Also in this study, phenol degradation in alkaline solution on polypyrrole, polypyrrole copper and polypyrrole nickel electrodes was studied by voltammetry, chronoamperometry and UV-Visible spectra techniques. The results obtained affirm that the polypyrrole copper has higher electrocatalytic activity than the polypyrrole and polypyrrole nickel.

**Keywords:** cadmium, cobalt, phenol, polypyrrole, complexes, heavy metals.

## Résumé

Dans ce travail, des particules du polypyrrole (PPy) obtenues par polymérisation chimique du pyrrole dans de l'acétonitrile ont été utilisées pour l'extraction des ions de cadmium et de cobalt à partir des solutions aqueuses. Diverses techniques de caractérisation UV, FTIR, voltamétrie cyclique (CV), diffraction des rayons X (XRD), microscopie à force atomique (AFM) et les mesures de conductivité ont indiqué la coordination de polypyrrole par le cadmium et le cobalt. Les isothermes d'adsorption correspondantes, montrent que le mode d'adsorption de Langmuir, convient aux deux ions avec une cinétique du premier ordre, les capacités maximales d'adsorption sont de l'ordre de 71,4 et 70,04 mg / g pour les ions du cadmium (II) et du cobalt( II) respectivement. La quantité d'ion adsorbée augmente avec l'augmentation de la température de la solution. En effet, les particules de polypyrrole joue deux rôles bénéfiques : (1) extraction des métaux lourds à partir de solutions aqueuses (2) ces derniers ont servi comme agent de dopage pour les particules de polypyrrole.

Egalement dans cette étude, la dégradation du phénol en milieu alcalin sur le polypyrrole, le polypyrrole cuivre et le polypyrrole nickel a été étudié par voltamétrie cyclique, par chronopotentiométrie et par la technique spectroscopie UV- visible. Les résultats obtenus montrent que l'électrode PPy Cu est plus performante que l'électrode PPy Ni et PPy vis-à-vis de la dégradation électrochimique du phénol.

**Mots-clés:** cadmium, cobalt, phénol, polypyrrole, complexes, les métaux lourds.

## ملخص

جزيئات من متعدد البيروول PPy تم تحضيرها بطريقة كيميائية في وسط عضوي (الاسيتونتريل)، استعملت لمعالجة المياه الملوثة بالكاديوم و الكوبالت. تقنيات مختلفة للمعايرة (UV، IR، AFM، RX، الفولتامترية الحلقية و قياس الناقلية) أكدت وجود رابطة بين الشوارد Co(II) و Cd(II) مع متعدد البيروول و كان توصيف الايسوترم تشكيلا حاسما. الحد الأقصى للادمصاص الكاديوم و الكوبالت على التوالي 71,4 و 70,04 مغ/غ، حيث يزداد هذا الاخير بزيادة درجة الحرارة، رد فعل للادمصاص يتبع قانون الحركة بوضوح من النظام 1 و نموذج لا تجمبور أفضل الايسوترم للادمصاص. اذن جزيئات متعدد البيروول لها فائدتين (1) معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة (2) واستعمال هذه الأخيرة لرفع ناقلية متعدد البيروول.

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

**كلمات البحث:** كاديوم، كوبالت، فينول، متعدد البيروول، مركب، معادن ثقيلة.