

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة ابن خلدون - تيارت  
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



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

## Mémoire

*Présenté par :*

M<sup>elle</sup>. BELALA CHAIMAA

*Pour obtenir le diplôme de*

## Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Sujet :

**Synthèse et caractérisation des nanocomposites  
poly( thiophène/p-chlorobenzaldéhyde)/SnO<sub>2</sub>**

Soutenu le : 01/07/2024

Devant le jury :

M<sup>me</sup>. SOUALMI Saida

M<sup>me</sup>. MABREK Houria

M<sup>r</sup>. DAHO Bouabdellah

Présidente

Examinatrice

Promoteur

MCA UNIV -Tiaret

MAA UNIV -Tiaret

MCB UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2023/2024

# Remerciement :

*Ce travail a été réalisé à l'université **IBN KHALDOUN** de Tiaret, au niveau de laboratoire de département des sciences de la matière.*

*Tout d'abord, je remercie - **Allah** le tout puissant de m'avoir aluminer notre chemin et qui m'a armé de courage, la volonté la santé pour achever mes études et réaliser ce travail.*

*Je remerciement particulièrement à **Mr DAHO. B.** qui accepté la charge de m'encadrer .je le remercie vivement pour son aide précieux, pour ces conseils éclairés au long de ce travail et pour la qualité de son encadrement si sérieux, Son dynamisme, sa grande patience et surtout sa gentillesse.*

*Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres de jury : la Présidente **M<sup>me</sup>.SOUALMI S** et l'examinatrice **M<sup>me</sup>.MEBREK.H.***

*Sans oublier d'adresser me remerciement les plus sincères à **Mr Belarbi** pour sa permission de travailler dans son laboratoire.*

*Mes remerciements s'étendent également à **Mes amis** et **collègues**, membres du laboratoire pour l'atmosphère conviviale qu'elles ont créée.*

*Et bien sûr mes remerciements s'adressent aussi à **mes parents, mes sœurs** et **Frères**, ainsi que tous les membres de **ma famille**, pour toutes les marques d'affections qu'ils ont sa me témoigner.*

*Enfin, j'adresse mes plus sincère remerciement à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

**Mon père**

*À qui Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être.*

**Ma très chère mère**

*En témoignage de son amour, patience, conseil, soutien, disponibilité permanente et Encouragement.*

**Mes frères et mes sœurs.**

**Mes collègues.**

**Et a tous ceux qui me sont chers.**

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique</b>	
I.1. Généralité sur les polymères .....	4
I.1.1. Introduction sur les polymères .....	4
I.1.2. Définitions .....	4
I.2.1. Matériaux nanocomposites .....	5
I.2.2. Nanocomposites à matrice polymères .....	5
I.2.4. Méthode d'élaboration .....	
I.2.3. Les applications .....	5
I.3. Généralité sur les polymères .....	6
I.3.1. Les polymères conducteurs .....	7
I.3.2 Mécanisme de la conductivité électronique .....	9
I.3.3 Applications des polymères conducteurs .....	11
I.4. La photocatalyse .....	11
I.4.1. Photocatalyseur (Dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> ).....	12
I.4.1.1. Structure cristalline.....	12
I.4.1.2. Propriétés physico - chimiques de SnO <sub>2</sub> .....	13
I.4.1.1. Propriétés optiques .....	14
I.4.1.2. Applications du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	14
I.5. Les polluants.....	14
I.5.1. Définition	14
I.5.2. Utilisations.....	15
I.5.3. Classification des colorants .....	15
I.5.3.1. Les colorants acides ou anioniques .....	15
I.5.3.2. Les colorants basiques ou Cationiques.....	15
I.5.3.3. Classification chimique .....	16
I.5.4. Toxicité des colorants de synthèse .....	18
I.5.5. Le Rouge Congo (RC).....	19

I.5.6. Cristal violet .....	19
I.5.7. le cuivre .....	20

## **Chapitre II : technique expérimentales**

II.1. Introduction .....	23
II.2. Synthèses des copolymères Thiophène-benzaldéhydes.....	23
II.2.1. Produits et matériels .....	24
II.2.1.1. Matériels utilisés et verrerie .....	24
II.2.1.2. Produits chimiques.....	24
II.2.2 Mode opératoire .....	26
II.2.3. Purification .....	27
II.3.1. Caractérisation de copolymère PTPCB .....	28
II.3.1. Méthode de caractérisation .....	28
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	28
II.3.1.2. Spectroscopie UV-Visible .....	30
II.3.1.3. Spectroscopie Infrarouge .....	31
II.3.1.4. Caractérisation du PTPCB par spectroscopie IR .....	32
II.3.1.5. Caractérisation du PTPCB par Spectrophotométrie UV-Visible .....	33
II.3.1.5.1. Détermination de l'énergie de gap .....	34
II.3.1.5.2. Caractérisation par la Diffraction des rayons X.....	34
II.4. Préparation de dioxyde d'étain .....	35
II.4.1 Mode opératoire .....	35
II.4.2. Caractérisation de l'oxyde d'étain par la DRX.....	36
II.5. Synthèse des nanocomposites.....	37
II.5.1 Caractérisation de nanocomposite PTPCB / SnO <sub>2</sub> .....	38
II.5.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR .....	38
II.5.1.1. Caractérisation par DRX.....	39
Conclusion .....	39

## **Chapitre III : synthèse est caractérisation**

III.1. Introduction.....	42
III.2. Etude de l'élimination de violet gentiane .....	43
III 2.1. Matériels utilisés .....	43
III.2.2.1. Etalonnage des solutions.....	43
III.2.3. Cinétique d'élimination de VG.....	45
III.2.3.1-Elimination de VG par le PTPCB .....	45

III.3.3.2. Elimination de VG par le PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	47
III.2.4. Cinétique d'élimination du VG .....	47
III.3 Etude de l'élimination de rouge congo.....	49
III.3.1. Etalonnage des solutions .....	49
III.3.2. Cinétique d'élimination de RC.....	50
III.3.2.1. Cinétique d'élimination de RC par le PTPCB.....	50
III.3.2.2. Cinétique d'élimination de RC par le PTPCB /SnO <sub>2</sub> .....	51
III-3.3 Etude de la fixation de Cu <sup>2+</sup> par PTPCB /SnO <sub>2</sub> .....	53
III-3.4 Etalonnage des solutions .....	53
IV.4.1. Cinétique de fixation du cuivre II par le PTPCB /SnO <sub>2</sub> .....	55
III.C. Conclusion .....	56
Conclusion générale .....	58
Références .....	60

## Listes des figures

### Chapitre I

Figure I.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	4
Figure I.2 : Macromolécule linéaire (a), ramifiée (b), et réticulée (c) copolymère (d) .....	7
Figure I.3 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués .....	10
Figure I.4 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur .....	10
Figure I.5 : Principales applications de polymères conducteurs.....	11
Figure I.6 : Mécanisme de photodégradation d'un polluant par le SnO <sub>2</sub> .....	12
Figure I.7 : Oxyde d'étain massif sous forme naturelle et sous forme d'une poudre.....	12
Figure I.8 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain.....	13
Figure I.9 : Un exemple de la structure d'un colorant azoïque.....	16
Figure I.10 : Un exemple de la structure d'un colorant anthraquinoniques.....	16
Figure I.11 : Un exemple de la structure d'un colorant indigoïde.....	17
Figure I.12 : Un exemple de la structure d'un colorant xanthéne.....	17
Figure I.13 : Un exemple de la structure d'un colorant phtalocyanines. ....	17
Figure I.14 : Un exemple de la structure d'un colorant nitrés et nitrosés.....	18
Figure I.15 : Un exemple de la structure d'un colorant triphénylméthanes.....	18
Figure I.16 : Rouge congo .....	19
Figure I.17 : violet de gentiane .....	20

### Chapitre II

Figure II.1 : polymérisation N, N diméthylamino benzaldehyde avec le pyrrole .....	23
Figure II.2 : polymérisation du (p-bromo benzaldehyde) avec le thiophène .....	23
Figure II.3 : Polycondensation du thiophène et benzaldéhydes.....	24
Figure II.4 : Structure du thiophène.....	24
Figure II.5 : Structure du p-chlorobenzaldéhyde .....	25
Figure II.6 : Montage de synthèse du copolymère.....	26
Figure II.7 : copolymère thiophène pchlorobenzaldéhyde .....	27
Figure II.8 : Test de solubilité de PTpCB.....	27
Figure II.9 : Schéma illustrant la loi de bragg .....	28
Figure II.10 : Appareil de DRX.....	29
Figure II.11 Schéma d'une absorption .....	30
Figure II.12 : Spectromètre UV visible .....	30
Figure II.13 : Spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, .....	30

Figure II.14: Le spectre IR du copolymère PTPCB .....	31
Figure II.15 : spectre UV-Visible de PTPCB .....	32
Figure II.16 : Energie de gap du PTPCB .....	33
Figure II.17 : Le diffractogramme de PTPCB .....	33
Figure II. 18 : (a) SnO <sub>2</sub> avant calcination, (b) le four utilisé, (c) SnO <sub>2</sub> après calcination .....	34
Figure II.19 : :Diffractogramme du SnO <sub>2</sub> .....	35
Figure II.20 : Spectre IR de PTPCB, et les nanocomposites PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	36
Figure II.21 : Le diffractogramme des nanocomposites PTPCB/SnO <sub>2</sub> et le PTPCB .....	38

### Chapitre III

Figure III.1 : Mécanisme de photodégradation d'un colorant par SnO <sub>2</sub> .....	41
Figure III.2 : Spectre UV-Visible de VG .....	42
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de VG .....	43
Figure III.4 : Cinétique de l'élimination de VG par le PTPCB .....	45
Figure III.5 : Mécanisme de la photodégradation du violet gentiane par le nanocomposite PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	46
Figure III.6. Cinétique de fixation de VG par le PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	47
Figure III.7 : Spectre UV-Visible de Rouge Congo .....	48
Figure III.8 : courbe de calibration de RC dans l'eau .....	48
Figure III.9 : Cinétique de fixation du RC par PTPCB .....	50
Figure III.10: Cinétique de fixation du RC par PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	51
Figure III.11: Spectre UV-Visible de Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> .....	52
Figure III.12 : Courbe d'étalonnage de Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> .....	53
Figure III.13 : Cinétique de fixation du Cu <sup>+2</sup> par PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	54



## Listes des tableaux

### Chapitre I

Tableau I.1 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés .....	9
Tableau I.2 : Propriétés du dioxyde d'étain .....	13
Tableau I.3 : Les groupements chromophores classés par intensité décroissante .....	15
Tableau I.4 : les principales caractéristiques physico-chimiques de la (RC).....	19
Tableau I.5 : principales caractéristiques physico-chimiques de la CV.....	20
Tableau I.6 : Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre.....	20

### Chapitre II

Tableau II.1 : les propriétés physico-chimiques du thiophène .....	25
Tableau II.2 : Les propriétés physico-chimiques de P-chlorobenzaldéhyde.....	26
Tableau II.3: Conditions expérimentales de la polycondensation des benzaldéhydes avec le thiophène .....	27

### Chapitre III

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractérisant l'élimination du VG par le PTPCB .....	44
Tableau III.2 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTPCB/SnO <sub>2</sub> .....	46
Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par le PTPCB .....	49
Tableau III. 4 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par PTPCB /SnO <sub>2</sub> .....	51
Tableau III. 5 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du Cu(II) par PTPCB /SnO <sub>2</sub> .....	54

## Les Abréviations

**CV** : Cristal violet.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**DMSO** : Dichlorométhane.

**GR** : le graphène.

**IR** : infra-rouge.

**NMC** : les nanomatériaux de carbone.

**NTC** : les nanotubes de carbone.

**NFC** : les nanofibres de carbone

**PA**: Poly acétylène.

**PANI**: Poly Aniline.

**PCE** : Polymères conducteurs extrinsèques.

**PCI** : Polymères conducteurs intrinsèques.

**PPP**: Poly paraphénylène.

**PPy**: Poly pyrrole.

**PT**: Poly thiophène.

**PTB**: Poly thiophène benzaldéhyde.

**PTpCB**: Poly thiophène para chloro benzaldéhyde.

**RC**: Le Rouge Congo.

# Introduction générale

## Introduction générale

Actuellement, les nanosciences et les nanotechnologies ont suscité un grand intérêt au cours de ces dernières années, en raison de leur impact potentiel sur de nombreux domaines scientifiques tels que l'énergie, la médecine, l'industrie pharmaceutique, l'électronique et les industries spatiales...etc. Cette technologie traite que les mico-structures et des matériaux en petite taille de dimensions allant de quelques nanomètres à moins de 100 nanomètres [1]. La recherche scientifique s'oriente vers l'amélioration des préparations des matériaux et sur le développement de nouvelles propriétés, telles que les propriétés chimiques, physiques, biologiques, diélectriques, électriques, thermique, optique, électronique, magnétique, mécanique et catalytique. L'apparition des nanocharges a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus remarquable à mesure que la taille individuelle de la charge diminue, où la naissance des matériaux nanocomposites.

Les nanocomposites proviennent de la combinaison d'une matrice (polymère, céramique, métal,...) et de charge qui possède au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [2]. L'interaction à l'échelle nanométrique de ces deux constituants permet d'obtenir des propriétés supérieures à celle des composites traditionnels. Ainsi dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, l'amélioration simultanée de plusieurs propriétés a déjà été observée [3]. L'enjeu de la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux est d'obtenir la dispersion la plus fine possible des charges.

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements répétés d'un même motif, c'est-à-dire le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Grâce à leurs diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications. les polymères ont été considéré comme isolants et, ne peuvent pas conduire le courant électrique, jusqu'au 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs découvrent que la conductivité des films de *trans*-poly(acétylène) peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur après exposition à des vapeurs d'halogènes [4 ;5] et élucident les mécanismes de dopage par oxydo-réduction. Cette découverte majeure marque le début des 'métaux synthétiques' et est récompensée en 2000 par le prix Nobel de Chimie [6-7].

Depuis lors, de nombreux polymères  $\pi$ -conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés. Ils constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères

(faible densité, mise en oeuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...) donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semi-conducteurs électroniques, notamment dans le domaine émergent de l'électronique plastique [8].

Parmi les polymères conducteurs, le poly thiophène, qui est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse, de son dopage et de sa mise en oeuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique. [9].

Les polymères  $\pi$ -conjugués non substitués sont dans leur grande majorité insolubles et infusibles. Ces caractéristiques ont non seulement, dans un premier temps, beaucoup limité leur étude par les techniques de caractérisations qui nécessitaient une mise en solution, mais aussi retardé leurs applications technologiques. Aussi de nombreuses modifications chimiques comme la fonctionnalisation par des groupements solubilisants ou la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité.

L'objectif de ce travail est synthétisé des nanocomposites à base d'un polymère conducteur soluble et un oxyde métallique le SnO<sub>2</sub>.

Ces matériaux préparés sont ensuite testés dans la décoloration des eaux contaminés par les colorants (Violet Gentiane, le Rouge Congo) et testés dans la fixation le cuivre II.

Ce mémoire comporte trois chapitres distincts : Le premier chapitre ; dédié à l'étude bibliographique, s'articule en 3 points. Ce chapitre commence par une présentation générale sur Les nanomatériaux , les polymères conducteurs , les nanocomposites. Le second point renferme un aperçu sur la photocatalyse et l'oxyde d'étain. Le dernier point est consacré au colorants en particulier le violet gentiane et le rouge congo.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation du copolymère le poly(Thiophène-p-chlorobenzaldéhyde) (PTpCB) et les nano-composites PTpCB/SnO<sub>2</sub>. Le troisième chapitre concerne l'étude de la cinétique d'élimination des colorants et le cuivre II par les matériaux synthétisés. Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale.

## Références bibliographiques

- [1]. En ligne Iravani, S. (2014). Bactéries dans la synthèse de nanoparticules : état des lieux et perspectives d'avenir. Avis de recherche universitaire internationale , 2014
- [2] “E. Erdem, M. Sacak, M. Karakiqla, Polym. Int. 39 (1996) 153.”
- [3] “Boverhof D.R., Bramante C.M., Butala J.H., Clancy S.F., Lafranconi M., West J., Gordon S.C.; 2015. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. Regul. Toxicol.
- [4] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, **Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, CH<sub>x</sub>**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**, 578, (1977).
- [5] C. K. Chiang, C.R. Fincher, Y.M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098, (1977).
- [6] A.J. Heeger, **Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591, (2001).
- [7] A.G. Mac Diarmid, ‘**Synthetic Metals’**: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581, (2001).
- [8] S. R. Forrest, **The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic**, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- [9] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., **Metallic transport in polyaniline**, *Nature*, **441**, 65, (2006).

# Chapitre I

## Etude bibliographique

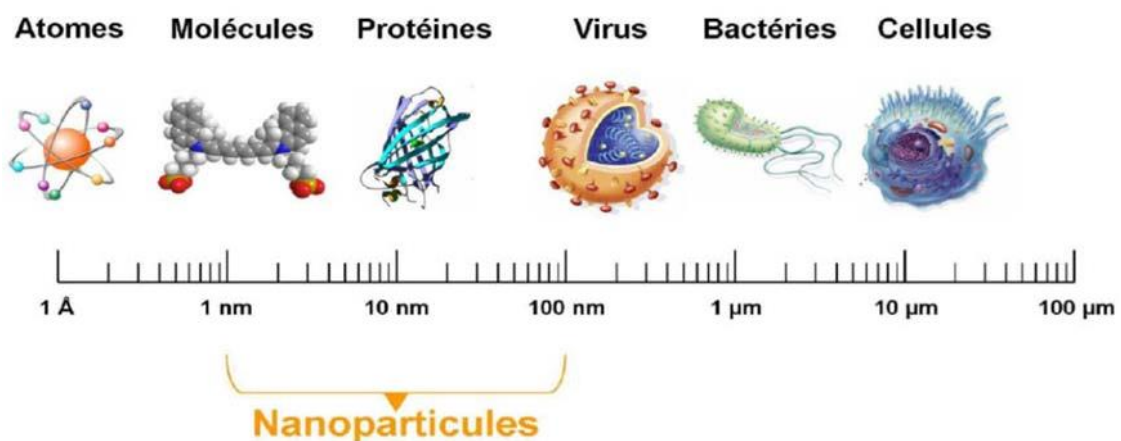
Ce chapitre traite une étude bibliographique sur nanocomposites, les polymères en particulier les polymères conducteurs. Le deuxième axe s'attachant plus à la photocatalyse, le photocatalyseur l'oxyde d'étain, Le troisième point donne un aperçu sur les colorants en particulier le violet gentiane et, le rouge congo.

## I.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les matériaux composites ont été particulièrement étudiés en raison de la possibilité de combiner les propriétés de chacun des constituants, voir générer les propriétés hybrides issues du mélange de ceux-ci. Toutefois, l'apparition des nanocharges ayant une des trois dimensions à l'échelle du nanomètre a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus remarquable à mesure que la taille individuelle de la charge diminue. D'où la naissance des matériaux nanocomposites. [1, 2].

## I.2. Les nanomatériaux et les nanoparticules

Les nanomatériaux constituent une classe très large regroupant des composés de nature organique, inorganique ou composite, dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m)[3]. Les nanoparticules constituent une classe particulière parmi les nanomatériaux. Ce sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes et ayant une taille entre 1 et 100 nm. La forme n'a aucune importance dans cette définition, seul le paramètre de taille doit être respecté [4]. Elles se situent dans la gamme de taille des protéines par comparaison avec les structures chimiques et biologiques (figure 1)



**Figure I.1 :** Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [4].

### I.2.1. Matériaux nanocomposites

Les nanocomposites proviennent de la combinaison d'une matrice (polymère, céramique, métal,...) et de charge qui possède au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [5]. L'interaction à l'échelle nanométrique de ces deux constituants permet



d'obtenir des propriétés supérieures à celle des composites traditionnels. Ainsi dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, l'amélioration simultanée de plusieurs propriétés a déjà été observée [6]. L'enjeu de la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux est d'obtenir la dispersion la plus fine possible des charges.

### **I.2.2. Nanocomposites à matrice polymères**

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

Les propriétés des nanocomposites polymères dépendent non seulement des caractéristiques individuelles de leurs composantes (charge et matrice polymère), mais également des interactions interparticulaires. Lorsque la dispersion de la charge est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes affecte considérablement le comportement du nanocomposite. Ainsi l'incorporation de nanocharges au sein de ces matériaux permet de modifier considérablement leurs propriétés telles que : mécaniques , thermiques , électriques ou encore magnétiques [7]. Ces caractéristiques attrayantes ouvrent de vastes perspectives d'application dans des domaines comme : l'emballage alimentaire, l'automobile, et bien d'autres

### **I.2.3. Les applications des nanocomposites**

Des nano-composites polymères sont utilisés dans les condensateurs et les supercondensateurs, les batteries lithium-ion, les cellules solaires, etc.[8]

Le nanocomposites polymère/métal avec les propriétés de résistance des microorganismes a une valeur très importante pour inhiber les maladies d'origine alimentaire.. Les nanocomposites ont été potentiellement utilisés pour l'activité antibactérienne, l'administration de médicaments, l'imagerie par résonance magnétique, l'ingénierie des tissus osseux, les matériaux dentaires, etc.[ 8]

Les nanocomposites polymères ont diverses applications environnementales : dégradation des polluants organiques, Adsorption de polluants, technologie membranaire et applications de détection.[8]

### **I.2.4. Méthode d'élaboration**

Il existe de nombreuses méthodes pour la préparation de nanocomposites polymères, mais les méthodes courantes sont la polymérisation in situ, l'extrusion par fusion et la dispersion de

solution. La morphologie finale du nanocomposites dépend également de leur méthode de préparation.

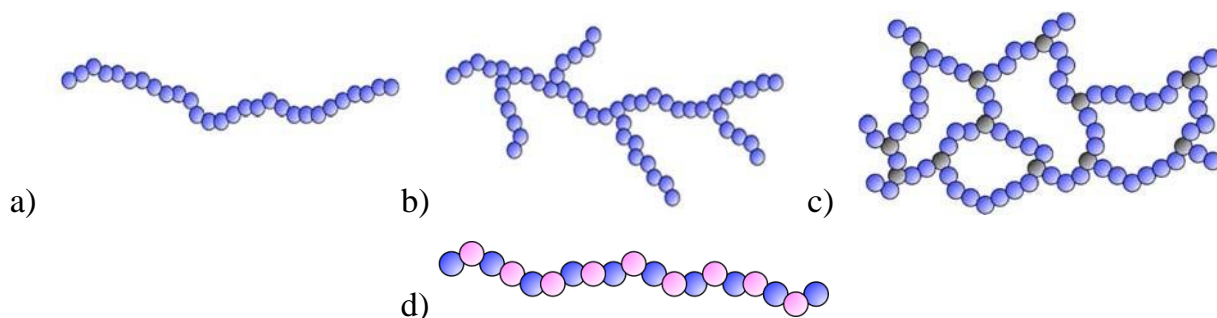
- **Mélange direct** : consiste à mélanger directement la matrice polymère à l'état fondu et le renfort
- **Mélange en solution** : le mélangeage en solution ("solution blending") qui consiste à mélanger la matrice polymère dissoute dans un solvant approprié et le renfort et à extraire le solvant par évaporation [9]
- **Polymérisation in-situ**

Il s'agit d'une technique réalisée principalement par polymérisation du monomère en présence de la charge. Au moment de la polymérisation, la charge sera bien dispersée dans la matrice du polymère **figure I.11**. Par conséquent, l'homogénéité du produit matériaux est assez élevée. [10]

### I.3. Généralité sur les polymères :

Un polymère est une *macromolécule*, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.[11]

Dans la macromolécule suivante  $\dots A-A-A-A-A-A \dots = [-A-]_n$  l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm. Les réaction chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule  $[-A-]_n$  s'appellent polymérisation[12]. La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre  $1\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères [13]: bipolymères, terpolymères sont les plus communs et les chaînes du polymère peuvent être linéaires, ramifiées, ou se forme un réseau tridimensionnel (réticulées) figure I.1.



**Figure I.2** : Macromolécule linéaire (a), ramifiée (b), et réticulée (c) copolymère (d).

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

Les polymères organiques étaient considérés comme des isolants jusqu'en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont démontré que le poly (acétylène) de haute masse molaire et à faible teneur en défauts pouvait être transformé en un « polymère quasi-métallique » grâce à une simple réaction de dopage [14]. Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de  $10^3 \text{S.cm}^{-1}$ , soit seulement deux ou trois décades en dessous de celle des métaux. Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs électroniques (PCEs).

### I.3.1. Les polymères conducteurs :

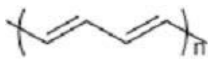

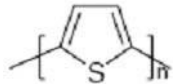
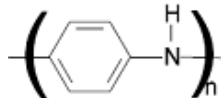
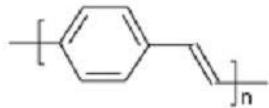
Le terme de polymère conducteur englobe à la fois les conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électrons. [15]. Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymère/sel. Ils trouvent des applications notamment en tant qu'électrolytes solides dans les batteries au lithium ou membranes de pile à combustible [16]. Les polymères conducteurs électroniques sont généralement distingués par deux termes : polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI) [11]. Néanmoins, le premier ne semble pas très approprié, car il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, etc.).

Les polymères conducteurs électroniques désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette

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

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

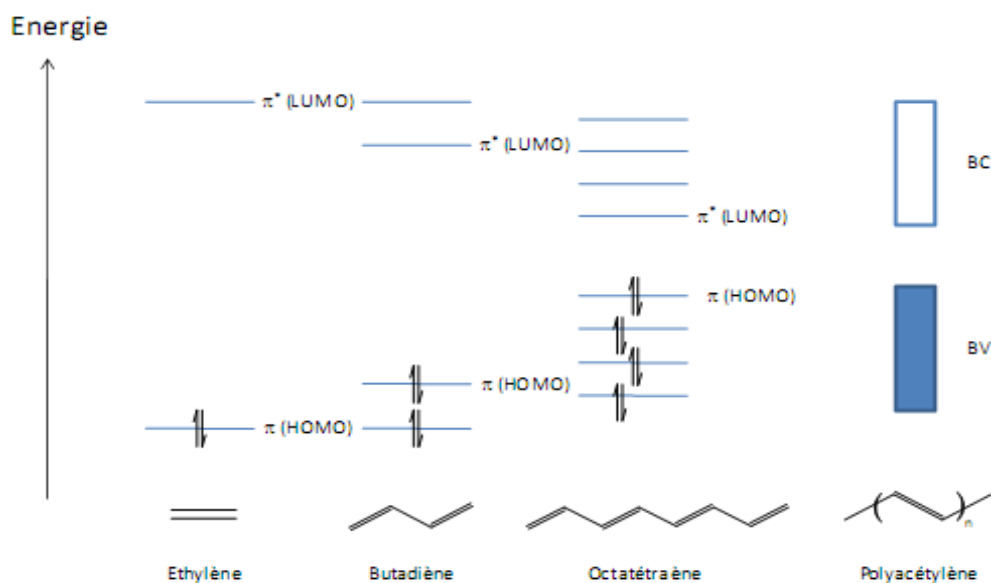
Les polymères conducteurs ont un succès particulier en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et de leurs conductivités [18] leurs propriétés mécaniques extraordinaires, leur résistance à la corrosion, leur faible coût, les polymères ont pu compléter les matériaux métalliques. Ils peuvent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

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

**Tableau I.1 :** Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés

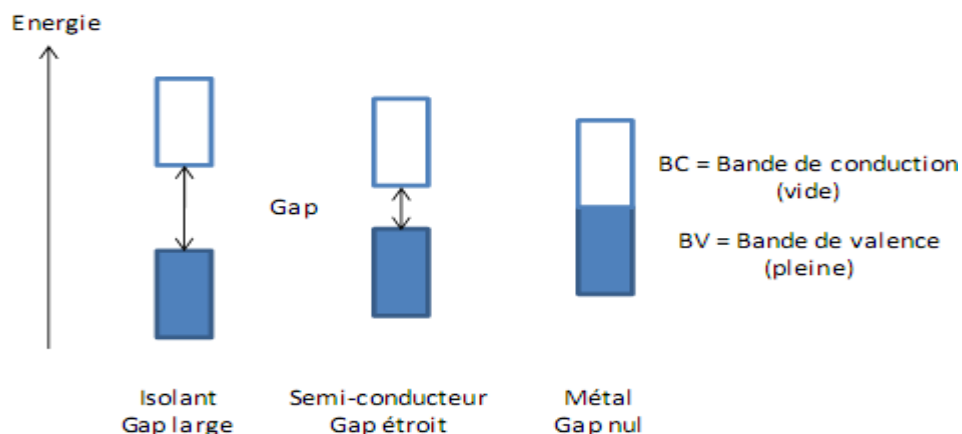
### I.3.2 Mécanisme de la conductivité électronique

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



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

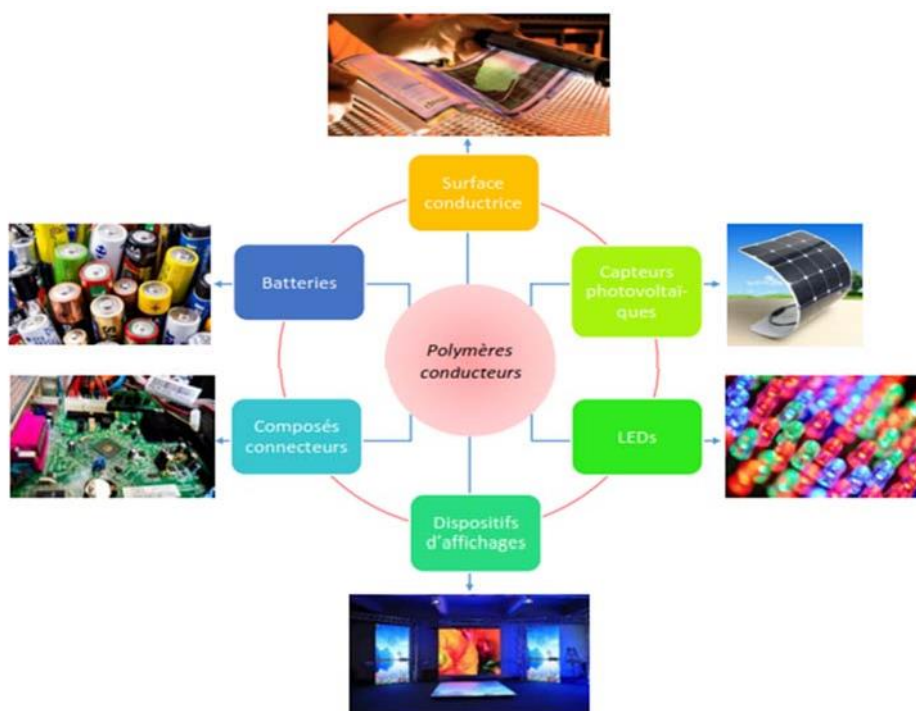
Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I. 2). En effet, les isolants possèdent un gap large ( $> 4$  eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet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



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

### I.3.3 Applications des polymères conducteurs

La délocalisation des électrons  $\pi$  est à l'origine des propriétés de luminescence et du caractère semi-conducteur des polymères conjugués, qui ouvrent la voie à des applications électroniques (transistors), optoélectroniques (diodes électroluminescentes (LED), cellules photovoltaïques), et protection contre la corrosion. Les cellules solaires en polymères conducteurs (PSC) sont mises au point comme une alternative à la fois efficace et rentable aux cellules solaires en silicium. Quelques applications des polymères conducteurs sont présentées dans la figure I.5 [22]

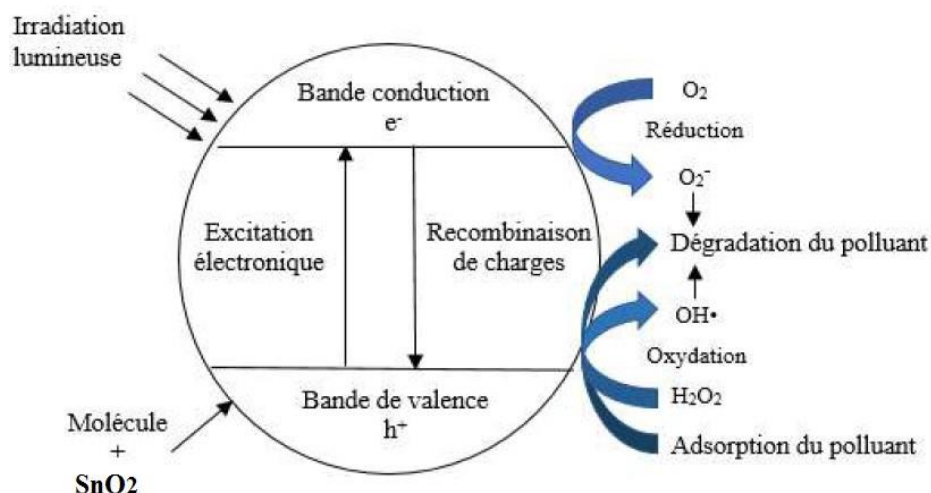


**Figure I.5** : Principales applications de polymères conducteurs

Des recherches récentes ont été effectuées sur l'application des polymères conducteurs tels que la polyaniline, et le polypyrrole, pour l'élimination des colorants en particulier le rouge congo. [23]

#### I.4. La photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_c - E_v$ ), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence ( $E_v$ ) à la bande de conduction ( $E_c$ ). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes »,  $h^+$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon le schéma suivant : [24]



**Figure I.6 :** Mécanisme de photodégradation d'un polluant par le SnO<sub>2</sub>

##### I.4.1. Photocatalyseur (Dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>) :

Dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide de clivage imparfait, elle est dure et lourde réfractaire et fond à 1620 °C. [25]



**Figure I.7 :** Oxyde d'étain massif sous forme naturelle et sous forme d'une poudre

### I.4.1.1. Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [26] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P42/mnm. La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 0,475$  nm et  $c = 0,318$  nm et contient six atomes. Chaque ion étain,  $\text{Sn}^{4+}$ , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène,  $\text{O}^{2-}$ , tandis que chaque  $\text{O}^{2-}$  est entouré par trois  $\text{Sn}^{4+}$  situés aux sommets d'un triangle isocèle (figure I.8). Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm..

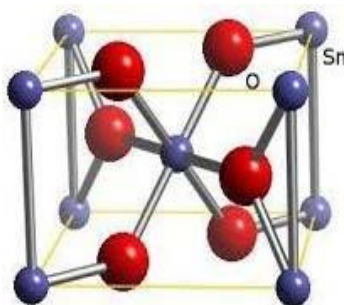


Figure I.8 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain [29].

### I.4.1.2. Propriétés physico - chimiques de $\text{SnO}_2$

L'oxyde d'étain est chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 à 4,0 eV [27]. Selon Jarsebski[33]  $\text{SnO}_2$  est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible.[28]..Le tableau suivant représente quelques propriétés du dioxyde d'étain :

Propriétés :	Valeurs :
Synonymes :	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cassitérite, Oxyde d'étain</li> <li>• Dioxyde d'étain, Oxyde stannique</li> </ul>
Formule :	$\text{SnO}_2$
Structure :	Tétraгонаle
Poids moléculaire :	150.69 g/mol
Aspect :	Solide cristallin
Couleur :	Blanc ou gris
Point de fusion :	1500 – 1630
Densité :	6.90g /cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau :	Insoluble

Tableau I.2 : Propriétés du dioxyde d'étain.



### **I.4.1.3. Propriétés optiques**

Selon la taille des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>, son énergie de gap variée entre 3.5 eV et 4.1eV selon les auteurs [29]. Sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

### **I.4.1.4. Applications du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> : [30].**

Utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince, on peut citer quelques applications ci-dessous :

- 1- Revêtement transparent et conducteur électrique sur les verres.
- 2- Un détecteur de gaz car il réagit à une large gamme de gaz.
- 3- Vitrage à isolation thermique.
- 4- Piles au lithium.
- 5- Électrodes pour différentes structures optoélectroniques.
- 6- Applications photovoltaïques
- 7- utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des polluants organiques comme les colorants.

## **I.5. Les polluants**

### **I.5.1. Les colorants :**

#### **I.5.1. a. Définition :**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements. Lumineux dans le spectre visible (de 3800 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorant étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur du au chromophore ces sont les groupes auxochromes. [31]

Principaux groupes chromophores et auxochromes classé par intensité croissante :

Groupe chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino(-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Methylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Dimethylamino (-N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Iodi (I-)
Methine (-CH=, -CR=)	Bromo (Br-)
Azomethine (-CH=NH)	Chloro (Cl-)

**Tableau I.3 :** Les groupements chromophores classés par intensité décroissante.

### I.5.2. Utilisations des colorants:[32]

De nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement, ce qui rend l'industrie des colorants un marché économique important.

- 🚧 Dans l'industrie textile, fourrure, cuire.et les matières plastiques.
- 🚧 Dans l'industrie des bâtiments, peintures, matériaux de con.
- 🚧 Dans l'imprimerie (encres, papier).
- 🚧 Dans l'industrie pharmaceutiques (colorants).
- 🚧 Dans l'industrie cosmétiques (dans les colorations capillaires).

### I.5.3. Classification des colorants :[33]

#### I.5.3.1. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont appelés comme étant solubles dans l'eau en raison de leurs groupes sulfonate ou carboxylate qui permettent de teindre les fibres animales (laine, soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, Polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorants-fibre résulte des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

### I.5.3.2. a. ii. Les colorants basiques ou Cationiques :

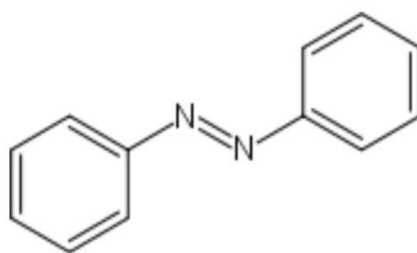
Les colorants porteurs d'ions positifs sont reconnus pour leurs nuances éclatantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau et composés de grosses molécules. Ils conviennent à la laine et à la soie, mais peuvent également être sûr du coton. Ces fibres ne sont pas très résistantes aux colorants basiques. Avec l'émergence des fibres acryliques, ces colorants ont gagné en popularité car ils offrent des teintes extrêmement vives et résistantes.

### I.5.3.3. Classification chimique :

Le classement de colorant repose sur la nature du groupe chromophore.

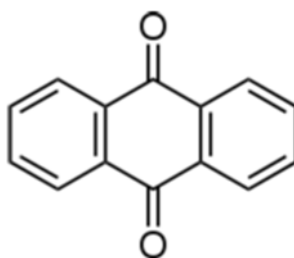
- **Les colorants azoïques :**

Sont des molécules synthétiques avec une ou plusieurs doubles liaisons qui réunissent deux atomes d'azote. Ces atomes sont connectés à une variété de noyaux aromatiques Substitués. Les colorants peuvent être hydro ou hypo -solubles en fonction des groupes substituants utilisés.



**FigureI.9 :** Un exemple de la structure d'un colorant azoïque

- **les colorants anthraquinoniques :** Ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques d'un point de vue commercial. Le chromophore est un noyau, comme l'indique sa formule générale qui est dérivée de l'anthracène. Les groupes hydroxyles ou amines peuvent s'attacher ou quionique.



**FigureI.10 :** Un exemple de la structure d'un colorant anthraquinoniques

- **Les colorants indigoïdes :**

L'indigo ( $C_6 H_{10} N_2 O_2$ ) est l'un des plus anciens colorants connus et il occupe toujours une place importante dans la teinture des textiles. Son importance est notamment due à la popularité des Blue jaune.

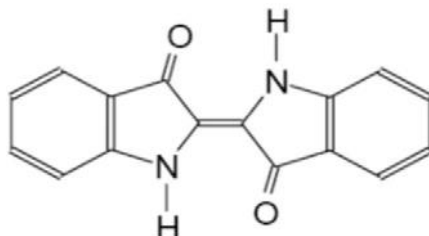


Figure I.11 : Un exemple de la structure d'un colorant indigoïde

- **Les colorants xanthène :**

Ces colorants présentent une fluorescence intense. La fluorescéine est le composé le plus célèbre. En raison de leur rare utilisation en tant que teinture, ils peuvent servir de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs.

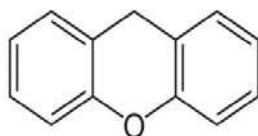


Figure I.12 : Un exemple de la structure d'un colorant xanthène

- **Les phtalocyanines :**

Sont des macrocycles (pigments bleus) solides et colorés intensément, qui possèdent une stabilité chimique, thermique et lumineuse remarquable.

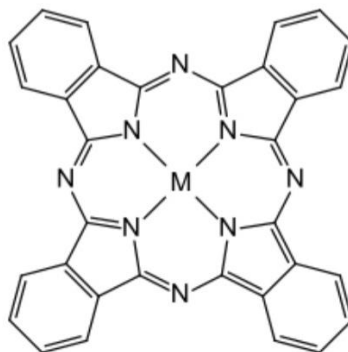
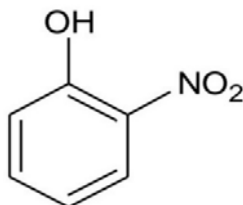


Figure I.13 : Un exemple de la structure d'un colorant phtalocyanines.

- **Les colorants Nitrés et Nitrosés :**

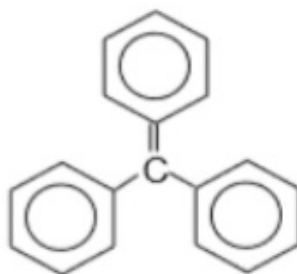
Ces colorants se caractérisent par la présence d'un groupe Nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



**Figure I.14 :** Un exemple de la structure d'un colorant nitré et nitrosé

- **Les colorants triphénylméthanes :**

Les triphénylméthanes sont des composés chimiques dérivés du méthane où les atomes d'hydrogène sont substitués par des groupes phényles substitués, dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en plus du carbone méthanique.



**Figure I.15 :** Un exemple de la structure d'un colorant triphénylméthane.

#### **I.5.4. Toxicité des colorants de synthèse :**

Le problème majeur réside dans le déversement des déchets colorés dans les milieux aquatiques. Leur toxicité est principalement due à leurs structures complexes et à leurs poids moléculaires élevés, qui sont capables de faire face à la dégradation biologique, en plus de s'accumuler. On considère que les colorants diazo sont les plus dangereux. Selon de nombreuses recherches, les colorants azoïques ont des conséquences cancérogènes sur l'organisme humain. La principale cause de cet effet cancérogène est la réaction des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques par voie percutanée, par inhalation de poussières et assimilées. Le risque d'adsorption de ces composés est plus élevé car presque tous sont liposolubles.[35]

<b>Nom</b>	<b>Rouge Congo (RC)</b>
<b>Famille</b>	Coloration direct
<b>Formule brute</b>	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
<b>Appellation chimique</b>	Acide benzidiazobis-1-naphtylamine-4-sulfonique
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	696,66 g/mol
<b>Solubilité dans l'eau (g/l)</b>	25 g/l dans l'eau à 20°C
$\lambda$ max	500 nm
<b>Zone de virage en fonction du PH</b>	3,0-5,2 (du bleu-au rouge)

### I.5.5. a. Le Rouge Congo (RC)

Le rouge congo est une molécule diazoïque, il est à la fois un colorant organique, et un indicateur de pH. Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du Congo par Stanley l'année de sa découverte. [36]. il est préparé en combinant la benzidine tétrazotisée avec deux molécules d'acide naphthionique.[37]. Le colorant (RC) est utilisé dans plusieurs domaines tels que l'histologie, le textile, le papier et le bois. [36]

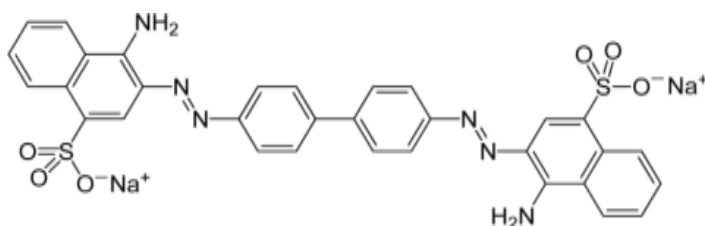


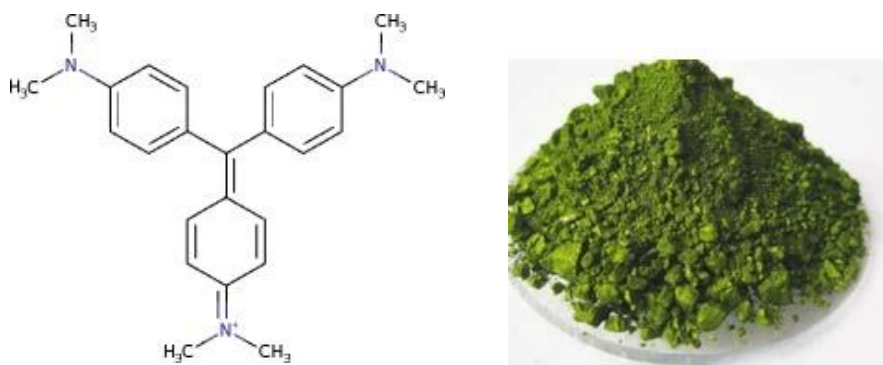
Figure I.16 : Rouge congo

Tableau I.4 : les principales caractéristiques physico-chimiques de la (RC).

### I.5.6. b. Cristal violet

Le colorant cristal violet est un colorant synthétique cationique et transmet la couleur violette en solution aqueuse. Il est également connu sous le nom de Basic violet 3, gentiane violet et méthyl violet 10 B, appartenant au groupe de triarylméthane [38]. Ce colorant est largement utilisé dans les industries textiles pour la teinture du coton, de la laine, de la soie, nylon, dans la fabrication d'encre d'imprimerie ainsi que tache biologique, agent dermatologie en médecine vétérinaire [39]. Il est toxique et peut être absorbé à travers la peau

provoquant une irritation et est nocif par inhalation et ingestion. Dans des cas extrêmes, peut conduire à insuffisance rénale, irritation grave des yeux conduisant à cécité permanente et cancer [39]. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est de grande importance.



**Figure I.17** : violet de gentiane

<b>Nom</b>	<b>Cristal violet, violet de gentiane VG</b>
<b>Famille</b>	Basique
<b>Formule brute</b>	$C_{25}H_{30}ClN_3$
<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de méthylrosaniline Basic violet 3
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	407,979 g/mol
<b>Solubilité</b>	4 g/l (eau, 25°C)
<b>λ max</b>	500 nm
<b>PH</b>	5.9
<b>PKa</b>	0.8
<b>Couleur</b>	Forme acide (jaune) ; zone de virage (PH=0.0 à PH=1.8) ; PH>1.8 Forme basique (bleu- violet) ; PH>9 (Transparent)

**Tableau I.5** : Principales caractéristiques physico-chimiques du violet de gentiane

### I.5.2. le cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif, la croûte terrestre contient 68 ppm, ce qui explique probablement pourquoi il a été le premier métal utilisé par l'homme dès la préhistoire. C'est un des métaux les plus utilisés par l'homme du fait de ses propriétés

physiques. Dans les eaux, le cuivre provient majoritairement de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) et des rejets d'eaux usées. [40]. Le cuivre entre dans la fabrication des tissus, des peintures marines, autres composants électroniques des appareils et tuyaux de plomberie, et des pièces de monnaie.

### Propriétés physicochimiques du cuivre

Le cuivre est un métal de transition, Il possède des conductivités thermique (401 W/(m.K) et électrique ( $59,6 \times 10^6$  S/m) très élevées, juste après celles de l'argent. C'est un métal malléable et ductile. Le cuivre métallique est assez résistant à la corrosion et n'est pas attaqué l'eau, ou les acides non-oxydants. A l'air humide, le cuivre se couvre d'une couche de carbonate basique de cuivre, couche de passivation vert pâle appelée vert de gris, ou d'une couche d'oxyde noir. Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau I.4.

<b>Nom anglais</b>	Copper
<b>Numéro atomique</b>	29
<b>Masse molaire</b>	63,546 (g/mol
<b>Masse volumique</b>	8,92 (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Point de fusion</b>	1084,62°C
<b>Point d'ébullition</b>	2562,0 °C
<b>Densité</b>	8,93
<b>états d'oxydation</b>	(Cu(I), Cu(II), Cu(III))

**Tableau I. 6:** Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre

L'exposition chronique (à long terme) au cuivre peut endommager le foie et les reins. Les mammifères ont des mécanismes efficaces pour réguler les réserves de cuivre de sorte qu'ils sont généralement protégés des niveaux excessifs de cuivre alimentaire [41].



## **Références bibliographiques**

- [1] E. Chabert : Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrices polymères ; Approche expérimentales et modélisation. Thèse de Doctorat. L'institut nationale des sciences appliquées Lyon. (2002) P214.
- [2] F.Blake,(2001) :Les nanocomposites à matrice polymère .agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux
- [3] R.Daviaud, C.Filliatre,(1987) : Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques.Institut des matériaux composites.Ed. CNRS.
- [4] Bauer F., Sauerland V., Glasel H-J. et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 3 Effect of filler particles and grafting agents. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, vol. 287, pp. 546-552.
- [5] Choi J., Kim S.G., Laine R.M. Organic/Inorganic Hybrid Epoxy Nanocomposites from Aminophenylsilsesquioxanes. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, pp. 99-109.
- [6] Liu F-K., Hsieh S-Y., Ko F-H. et al. Synthesis of gold/poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, 2003, vol. 231, pp. 31-38.
- [7] Petrovic Z.S., Javni I., Waddon A. et al. Structure and properties of polyurethane -silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, vol. 76, pp. 133-151
- [8] "Khan I., Saeed K., Khan I.; 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.*, (12) 7: 908-931.
- [9] Saliha Chaoui, "Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale," Thesis, pp. 25–27, 2006.
- [10] Zeng, Changchun; Lee, L. James (June 2001). "Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization". *Macromolecules*. 34 (12): 4098–4103.
- [11] Frank. A. Bovey and Field. H. Winslow, *Macromolecules, an introduction to polymer science*, Academic Press Inc. 1979.
- [12] Feldman, D. *Polymer History. Designed Monomers and Polymers 2008*, II (1), 1- 15. <https://doi.org/10.1163/156855508X29238>
- [13] «Introduction to polymers», R.J. YOUNG, Chapman and Hall Ed., Londres (1981).
- [14] :H.Shirakawa, E.J.Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, (1977):*J. Chem .Soc.Chem.Commun*, 16, p.578-580.
- [15] A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, G.P.Gardini, (1979) : *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, p.635.
- [16] : M.Sato, S.Tanaka, K.j.Heeger, M.Drake, (1994) : *J.Chem.Phys*, 101, p.1673.
- [17]A.G.MacDiarmid, J.E.Chiang, W.S.Mhaipern, W.S.Huang, S.L.Mu, N.L.Somarisi, S.I. Yanireg, (1985) : *Molec.Cryst.Liq.Cryst*, 173 p.121.
- [18] Wise, D.L.Wnek, G.E.Trantolo, D.J.Cooper, T.M.Gresser, J.D.Marcel Dekker, (1997) : NY. 167.
- [19] K.A. Baghdouche, (2011) : Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères conducteurs dérivant de l'aniline. Thèse Magister. Université Mentouri Constantine. P 95.
- [20] P.W. Atkins, (1990): "Physical Chemistry", W.H. Freeman and Company, Oxford, UK. p. 419-422.
- [21] P J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, (1979) : *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 594.
- [22]A. Deronzier, J.-C. Moutet, (1989) : *Acc. Chem. Res.* 22. 249-251.

- [23] J.L. Brédas, G.B. Street, (1985) : Acc. Chem. Res. 18.309.
- [24] A.G.MacDiarmid, J.C, Chiang, A.F.Richter, (1984) : In Conducting Polymers: Special Application. Ed L.Alcacer. Portugal. P105.
- [25] BENCHERAI Hassina BOUMENDJEL Ghani« Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO<sub>2</sub>/Zéolithe » 2012
- [26] S. R. Shief, High« pressure phases in SnO<sub>2</sub> »to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006
- [27] Wael Hamd« Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>» thèse de doctorat, université de Limoges ,2009.
- [28] M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela«ThinSolid Films» 405,228,220.
- [29] Kohnke .E.E« Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids» 23, 1557. 1962.
- [30] Reimann .K, and Steube. M« Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub>» Solid State Commun. 105, 649. 1998.
- [31] P. F. Gordon et al: «Organic Chemistry in Colour Classification and Synthesis of Dyes» Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987).
- [32] : S. Chetioui,(2010) : Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Thèse de Magister. Université Mentouri.constantine. P180.
- [33] Hadi ben mansour . oualid boughzala . dorra dridi daniel barillier . leila chekir-ghedira and ridha morrati . journal . of water science –les colorants textiles sourcees des contamination de l eau (2011) p211.
- [34] Mr lamri naidja. Elimination des colorants orange II en solution aqueuse .par voie photochimique et par adsorption . magister en chimie. université mentouri de constantine (2010)
- [35] berkene nabila – université mouloud mammeri tizi-ouzou – developement et caractirisation des polluants organiques en solution aqueuse 09décembre2019 p6.7
- [36] ARAR SOUMIA, ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 015/2016, page 24.
- [37] Hassen trabelsi-université de monantir.thèse de doctorat.etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants car azonation et photocatalyse-02/06/2014 p11
- [38] Mittal A., Mittal J., Malviya A., D.V.K. (2010). Adsorption of hazardous crystal violet from wastewater by waste materials. Journal of Colloid and Interface Science, 343,463–473.
- [39] Purkait M.K., Maiti A., Das Gupta S., De S. (2007). Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. Journal of Hazardous Materials, 145, 287–295.
- [40] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [41] « Copper: Health Information Summary », Environmental Fact Sheet, New Hampshire Department of Environmental Services, 2005

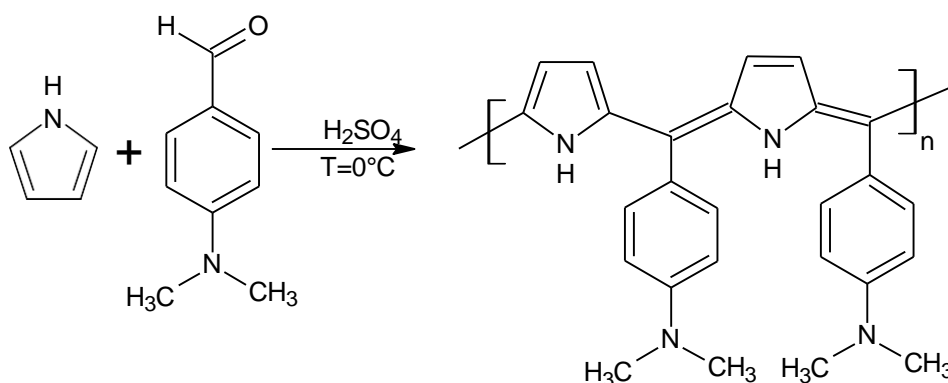
# Chapitre II

## Synthèse et caractérisation

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la synthèse des copolymères à base des benzaldéhydes et du thiophène ainsi que leurs caractérisations par les méthodes d'analyses DRX, UV-Visible, spectroscopie infra-rouge, et la (RMN).

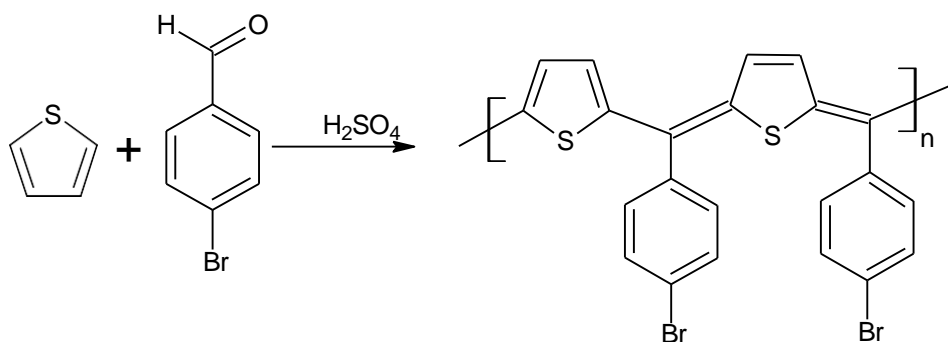
### III.1. Introduction

Les aldéhydes aromatiques peuvent se polymériser par des réactions de polycondensation avec des hétérocycles tel que : pyrrole, thiophène, amine etc. Le poly (2,5-diyl pyrrole N, N diméthylamino benzylidène) a été préparé par polymérisation du N, N diméthyl amino benzaldéhyde avec le pyrrole, catalysé par l'acide sulfurique à 0°C, comme il est présenté dans la **figure II.1**



**Figure II.1** : polymérisation N, N diméthylamino benzaldehyde avec le pyrrole [1]

Chen W.C, Jenekhe [2] ont préparé un polymère conjugué le poly (2,5-diyl thiophène p-bromobenzylidène) à partir de la copolymérisation de para-bromobenzaldehyde avec le thiophène catalysée par l'acide sulfurique (**Figure III-2**).



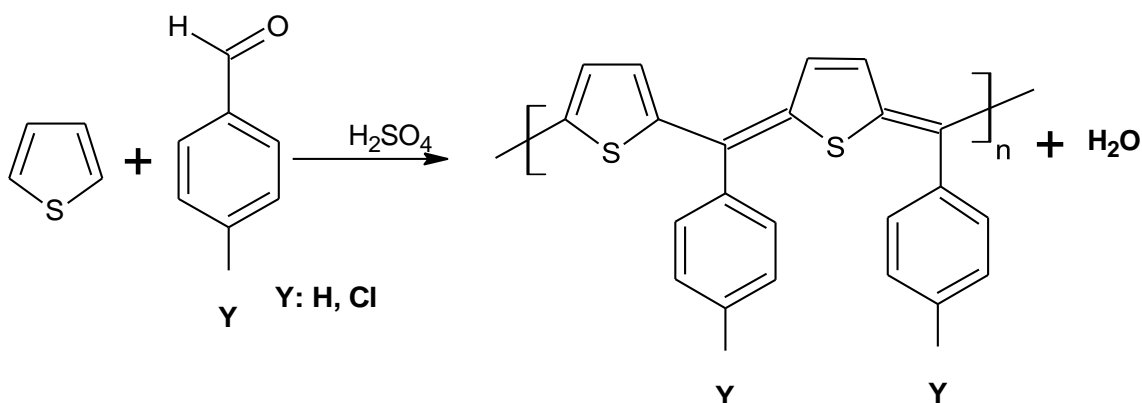
**Figure II.2** : polymérisation du (p-bromo benzaldehyde) avec le thiophène [2].

La copolymérisation de furane a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies et plusieurs voies de synthèse sont décrites dans la littérature [3-5].

## II.2. Synthèses des copolymères Thiophène-benzaldéhydes

Les copolymères thiophène-benzaldéhydes sont préparés en solution par réaction de polycondensation du thiophène avec les benzaldéhydes (le benzaldéhyde, le para-chlorobenzaldéhyde,).

Le schéma de la réaction de copolymérisation est présenté dans la **figure III.3**



**Figure II.3** : Polycondensation du thiophène et benzaldéhydes

### II.2.1. Produits et matériels

#### II.2.1.1. Matériels utilisés et verrerie

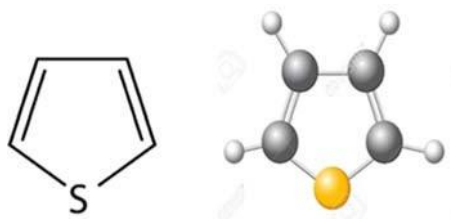
Agitateur magnétique

Ballon – ampoule à décanter – thermomètre – Becher – cristalliseur

#### II.2.1.2. Produits chimiques

- **Le thiophène :**

Le thiophène est un composé organosulfuré hétérocyclique sa nature aromatique se traduit par un grand nombre de réactions de substitution. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur rappelant celle du Benzène.



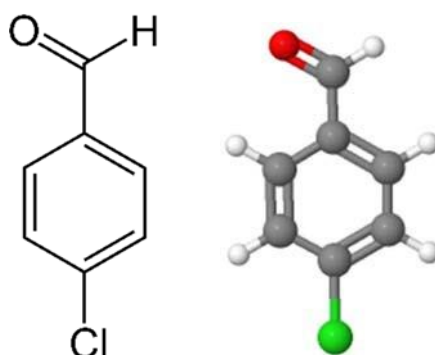
**Figure II.4** : Structure du thiophène

<b>Formule brute</b>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
<b>Masse molaire</b>	84,14 g/mol
<b>Densité</b>	1,06 g /cm <sup>3</sup>
<b>Point d'ébullition</b>	84°C
<b>Température de fusion</b>	38°C
<b>Solubilité</b>	Dans l'eau : nulle

**Tableau II.1** : les propriétés physico-chimiques du thiophène.

- **para-Chlorobenzaldéhyde**

Le p-chloroBenzaldéhyde est également connu sous le non de 4- chloro Benzaldéhyde est un composé aromatique de formule C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClO. Il est constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe aldéhyde (-CHO) et un atome de chlore (Cl) .il s'agit d'une poudre cristalline incolore à jaune pâle.[6]



**Figure II.5** : Structure du p-chlorobenzaldéhyde

<b>Formule brute</b>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO
<b>Masse molaire</b>	140,57 g/mol
<b>Densité</b>	1,196 g /cm <sup>3</sup>
<b>Point d'ébullition</b>	214°C
<b>Température de fusion</b>	48°C
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau (0,94 g/l)

**Tableau II.2** : Les propriétés physico-chimiques de P-chlorobenzaldéhyde.[7]

### II.2.2. Mode opératoire

Dans un ballon de 250ml placé dans un cristalliseur on introduit 0,01 moles de p-chlorobenzaldéhyde (**PROLABO**), et 50 ml de dichlorométhane (**SIGMA ALDRICH**) sous agitation à une température (0-5°C) pendant 30 min, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (98% (**BIOCHEM**)). La deuxième solution introduite dans une ampoule de 100 ml contenant 0,01 moles du thiophène non distillés (**FLUKA**) dans 50ml de dichlorométhane, on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et une température de (0-5°C) durant 4heures. A la fin de la réaction on obtient une solution colloïdale de couleur noir, comme il est montré dans la **figure. II. 4**



**Figure. II. 6.** Montage de synthèse du copolymère

### II.2.3. Purification

Par filtration on sépare le polythiophène de copolymère forme, le filtrat qui contient le copolymère est lavé avec l'eau distillée, et avec le méthanol, après séchage on obtient une poudre de couleur noir comme il est représenté dans la figure.

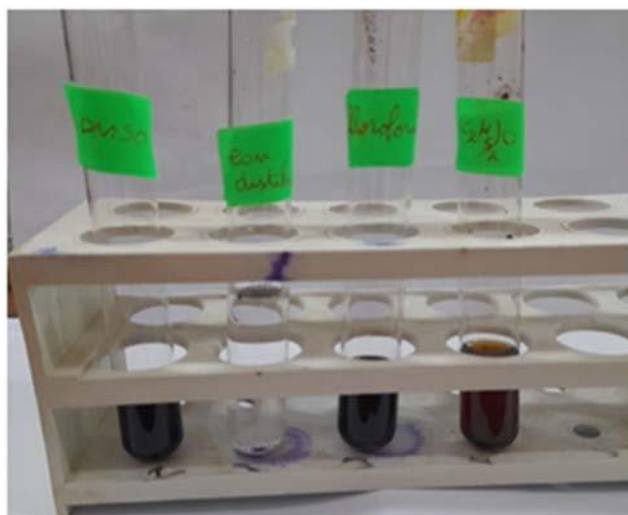


**Figure II.7** : copolymère thiophène pchlorobenzaldéhyde

Les conditions expérimentales sont résumées dans le (Tableau III-1) :

Copolymère	Quantité du thiophène	Quantité de Benzaldéhyde	Rendement
Copolymère PTPCB	0,84 g	1,4 g	34%

**Tableau II.3** : Conditions expérimentales de la polycondensation des benzaldéhydes avec le thiophène

**II.2.4. . Teste de solubilité**

**Figure II.8** : Test de solubilité de PTPCB.

À température ambiante, nous avons testé la solubilité de PTPCB en utilisant le DMSO, le dichlorométhane, le chloroforme et l'eau distillée. Nous avons constaté que notre polymère est soluble dans le DMSO, le dichlorométhane, le chloroforme et insoluble dans l'eau distillée

**II.3.1. Caractérisation de copolymère PTPCB****II.3.1. Méthode de caractérisation****II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour caractériser la structure des matériaux et identifier la nature des produits cristallisés, ainsi pour que puisse d'identifier les matériaux inconnus. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les natures cristallines (monocristallines, polycristallines, amorphes) lorsqu'elle est appliquée à des milieux



cristallins avec des arrangements périodiques ordonnés. La phase cristalline présente peut-être facilement identifiée par comparaison avec une base de données de plus de 69 500 composés répertoriés JCPDS. Il peut également déterminer plusieurs paramètres structuraux, tels que les paramètres de maille, les positions cristallines des atomes, la taille et l'orientation des cristallites qui composent le matériau, les défauts [8]

### a) Le principe de DRX

Le principe de cette méthode de caractérisation est basé sur le rayonnement d'un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) et parallèle bombarde l'échantillon à analyser, par suite un faisceau diffracté va détecter par un détecteur ; lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. Les pics de diffraction ce sont les directions ou en les interactions constructives, peuvent être montrées par la loi de Bragg suivantes :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où:

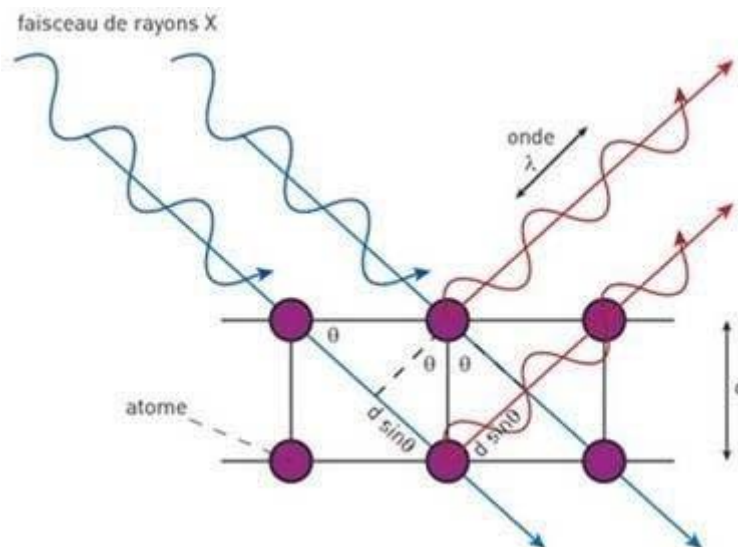
$\lambda$ : est la longueur d'onde utilisée.

$\theta$ : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg).

$n$ : est l'ordre de la diffraction.

$d$ : la distance inter réticulaire.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire  $d(hkl)$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$  [9]



**Figure II. 9** : Schéma illustrant la loi de Bragg

**b) Appareillage**

Les analyses de DRX pour les matériaux synthétisés ont été effectuées sur un diffractomètre de type Rigaku (figure II.6) disponible au laboratoire de synthèse et catalyse université IBN KHALDOUN TIARET. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , avec une longueur d'onde moyenne de 1,5406 Å, une tension de 40 kV et un ampérage de 40 mA, en balayage de  $3^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de mesure de 0,02 ( $2\theta$ ). L'enregistrement du spectre de diffraction nous permet de déterminer la morphologie de nos matériaux synthétisés.



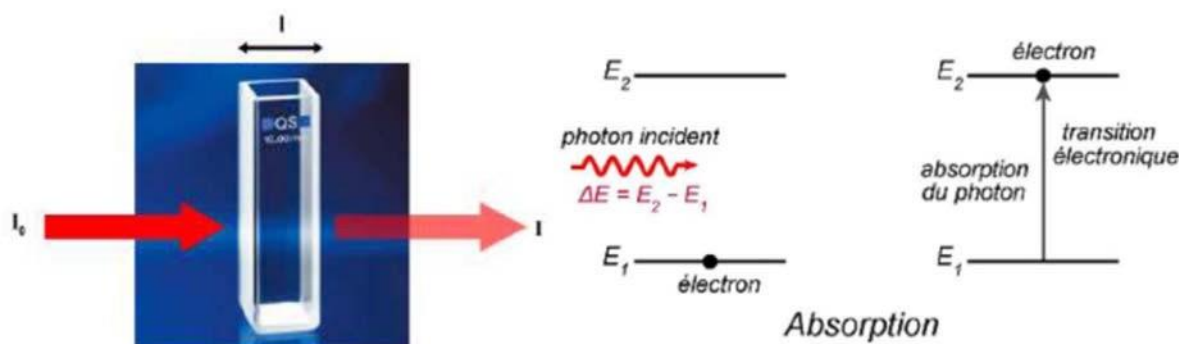
**Figure II.10** : Appareil de DRX

**II.3.1.2. Spectroscopie UV-Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive, qui donne des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé, comme la transmission et l'absorption de la lumière, et l'estimation du gap optique.

**a) Principe**

Le principe de cette méthode est basé sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental vers un l'état excité, tout ça, se fait en raison de l'excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV- visible et proche IR). On parle des transitions électroniques dans une molécule, dans la région de l'ultraviolet et du visible.



**Figure II. 11:** Schéma d'une absorption [10]

### b) Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle, d'une part, à sa concentration, et d'autre part, à la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution.

$$A = \epsilon l C \quad (\text{III})$$

A : L'absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

C : La concentration de la solution (en mol/l).

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire de la solution. C'est la capacité de cette solution à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$  (en mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>).

l : La longueur du trajet optique (en cm).

### c) Appareillage

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



**Figure II.12 :** Spectromètre UV visible

### II.3.1.3. Spectroscopie Infrarouge[11]

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

**a) Principe**

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR [2,5 $\mu$ -50 $\mu$ ], les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

**b) Appareillage**

Les spectres des produits ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, (**figure II.6**) au laboratoire génie physique université de TIARET. Les échantillons sont réduits en poudre, mélangés avec le KBr (0.002 g de l'échantillon pour 0.2 g de KBr), et compressés sous forme de pastille. Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

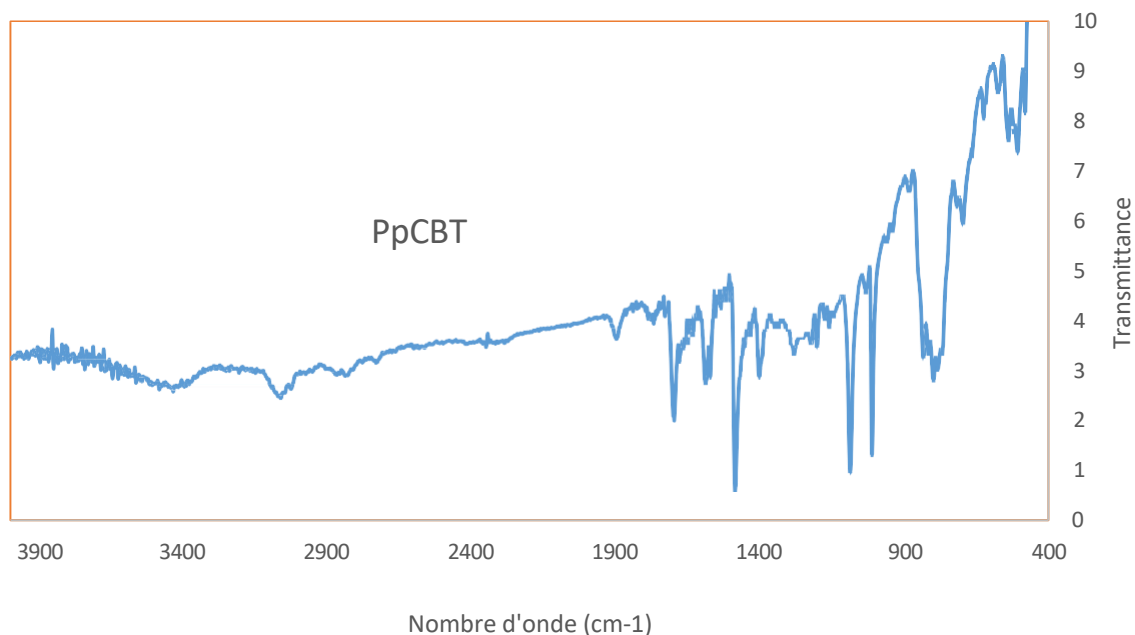


**Figure II.13** : Spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU,

**III.3.1.1. Caractérisation du PTPCB par spectroscopie IR**

Les spectres IR des produits ont été réalisés sur un appareil (SHIMADZU de type FTIR-8400S) au laboratoire de génie physique, université IBN KHALDOUN TIARET Le spectre IR obtenu est enregistré en fonction du nombre d'onde entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

Le spectre IR du copolymère poly (thiophène-benzaldéhyde) PTPCB est représenté dans la (Figure.III.6) :

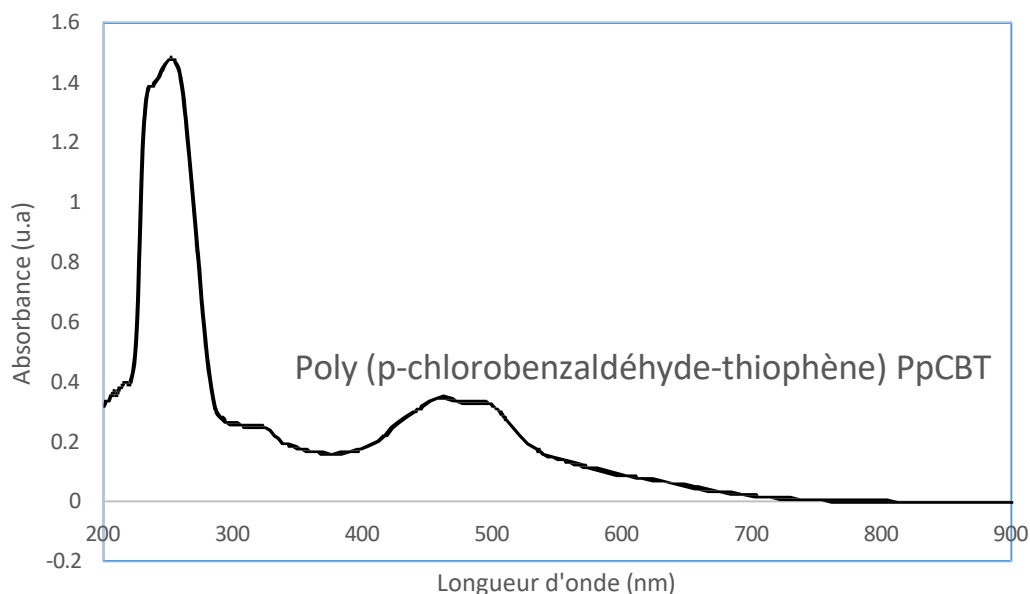


**Figure II.14** : Le spectre IR du copolymère PTPCB

Le spectre Infrarouge du PTB présenté dans la Figure III-6 montre l'apparition d'une bande d'absorption intense à 3062 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de valence de la liaison (C-H) aromatique. Une bande d'absorption apparaît vers 1585 cm<sup>-1</sup> correspond à la double liaison conjuguée (C=C). Une bande à 696 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison C-S-C.

### II.3.1.2. Caractérisation du PTPCB par Spectrophotométrie UV-Visible :

Le spectre UV-Visible de PTPCB analysé dans le dichlorométhane est présenté dans la figure III.7

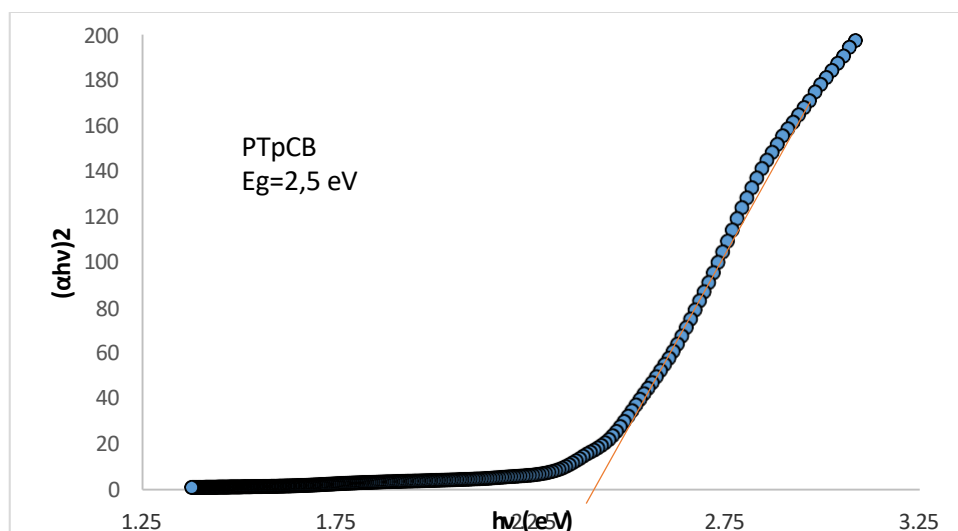


**Figure II.15:** spectre UV-Visible de PTPCB

Le spectre d'absorption UV-visible du PTPCB dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  représenté dans la (Figure III-7) montre l'apparition de trois bandes d'absorptions : une bande d'absorption située à  $\lambda_{\text{max}} = 254\text{nm}$  qui correspond au chromophore  $\text{C}=\text{C}$  du phénylène. Un épaulement aux alentours de  $316\text{ nm}$  qui correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  de aromatique hétérocyclique. Une troisième bande située à  $458\text{ nm}$ , représentant la transition  $\pi-\pi^*$  de la nouvelle liaison formée.

#### II.3.1.2.1. Détermination de l'énergie de gap :

A partir de ces spectres de transmission et d'absorption, et en se basant sur la relation de TAUC(11), la valeur du gap optique est déterminée en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  de la partie linéaire,  $\alpha$  le coefficient d'absorption déterminé par la relation suivante :  $\alpha = 2,303A/d$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.8**.

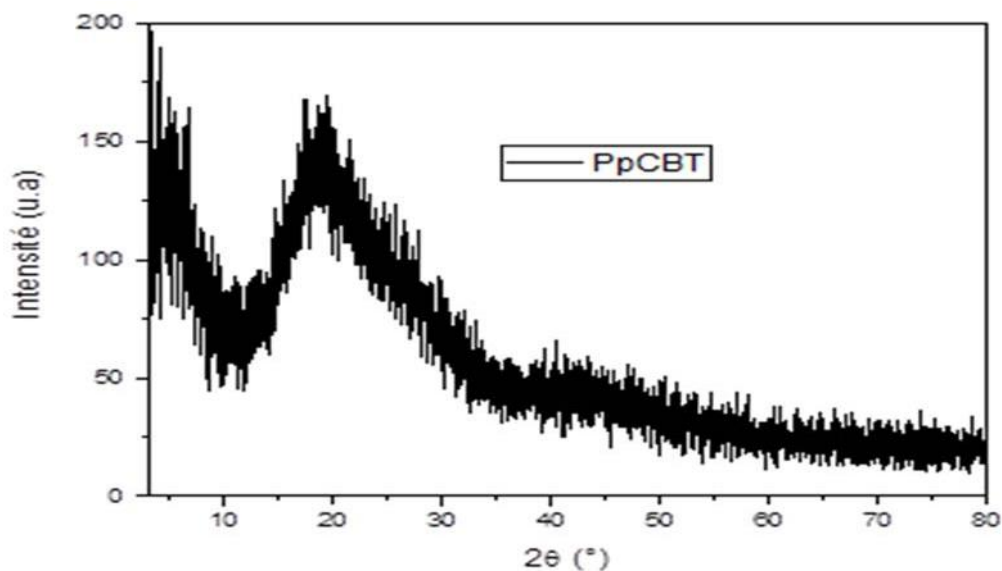


**Figure II. 16** : Energie de gap du PTPCB

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PTPCB à température ambiante présentée dans la **figure II.17** est de l'ordre de 2.5 eV. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

### II.3.1.3 Caractérisation par la Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme de PTPCB est présenté dans la figure II.18



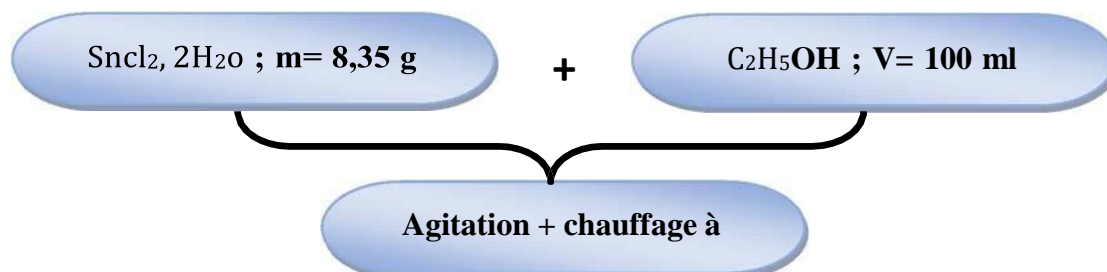
**Figure II.17** : Le diffractogramme de PTPCB

Le diffractogramme du PTPCB présenté dans la figure **II.18** est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence des zones désordonnées,. Ce qui montre que le PTPCB synthétisé a une structure amorphe.

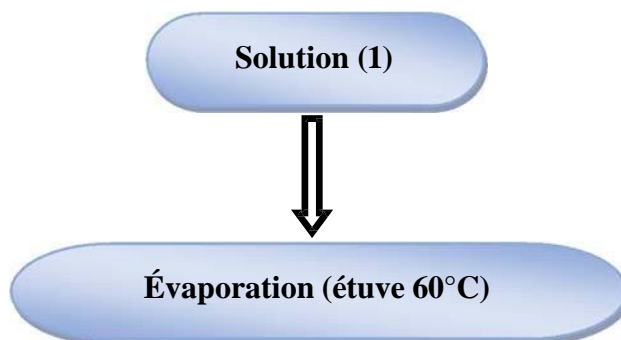
## II.4. Préparation de dioxyde d'étain :

### II.4.1. Mode opératoire :

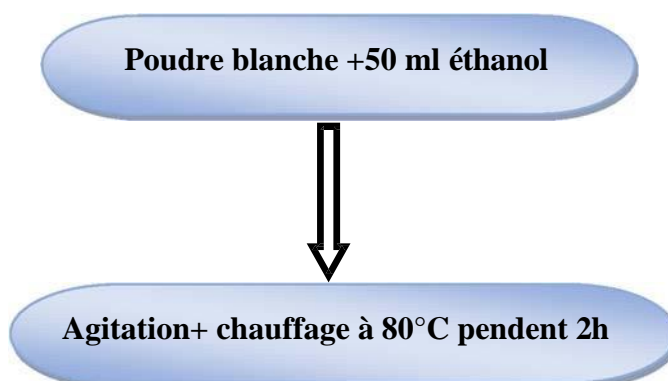
- Dans un ballon de 100 ml on introduit une solution de **8,35 g** de dichlorure d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) avec 100 ml de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).



- On obtient une solution (1) transparente vers le jaune.

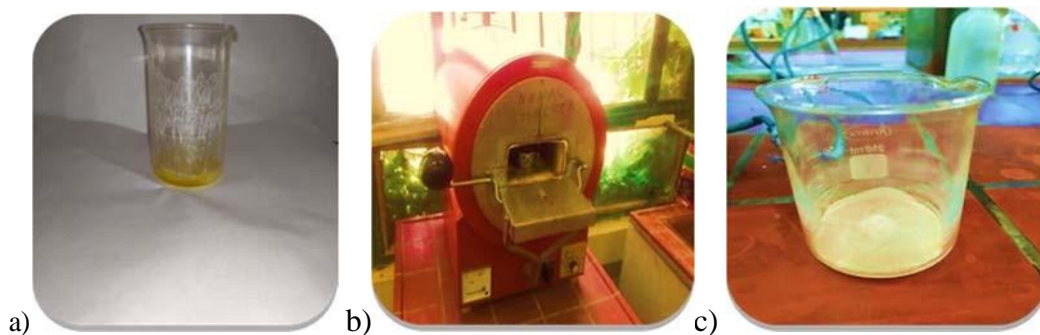
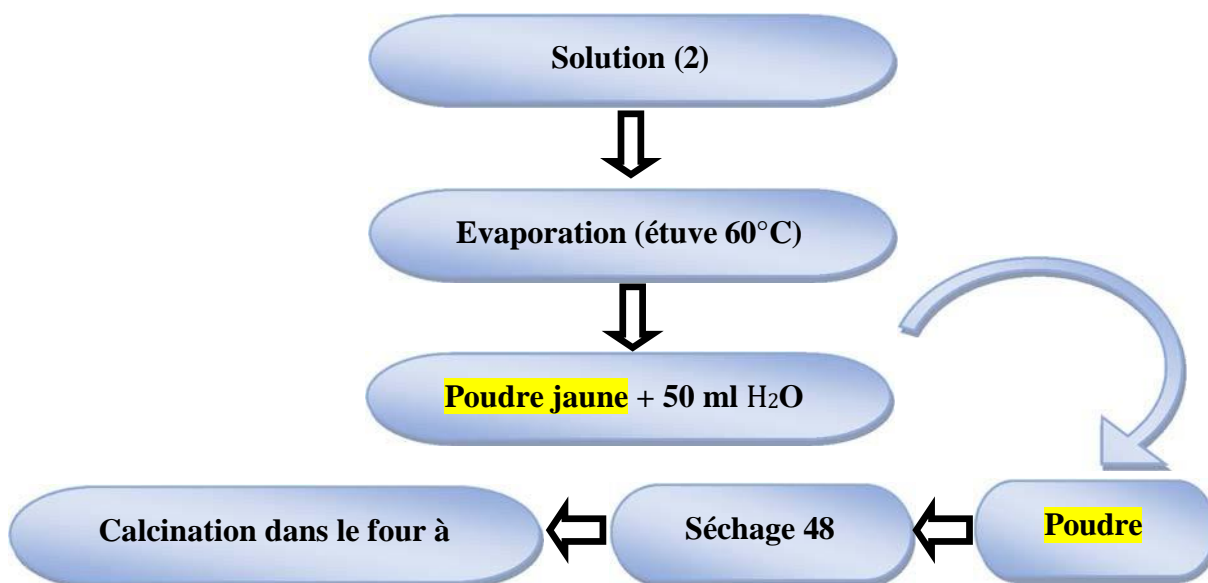


- Puis on aura une poudre blanche avec des traces jaune.



- Et après 2h on obtient une solution jaune claire.

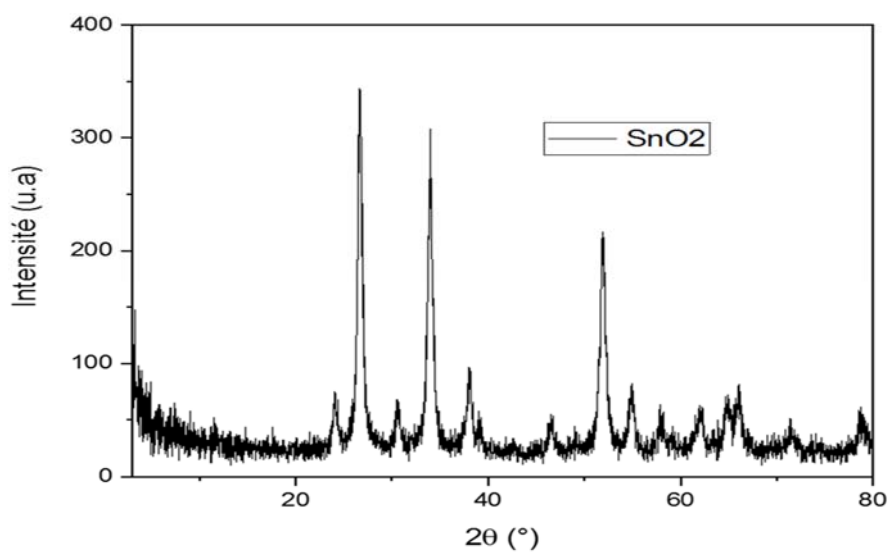




**Figure II.18 :** (a) SnO<sub>2</sub> avant calcination, (b) le four utilisé, (c) SnO<sub>2</sub> après calcination

#### II.4.3. Caractérisation de l'oxyde d'étain par la DRX :

Le diffractogramme DRX des nanoparticules SnO<sub>2</sub> préparé par le procédé sol-gel est présenté dans la figure II.20



**Figure II.19 :** Diffractogramme du SnO<sub>2</sub>

Toutes les raies observées sur le diffractogramme présentés dans la (**Figure II.10**) qui correspondent aux plans (110) (101) (200) (211) (220) (310) (301) peuvent être attribuées au dioxyde d'étain tétragonal [JCPDS Powder Diffraction File Card 5-0467] avec une orientation préférentielle selon le plan [111], et la taille cristalline ont été calculés en utilisant la formule de Scherrer.

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

$D$  : est la taille des particules

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayon X

$\beta$ : est la moitié de la largeur maximale du pic

La taille cristalline moyenne des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> s'est avérée être de 31,9 nm.

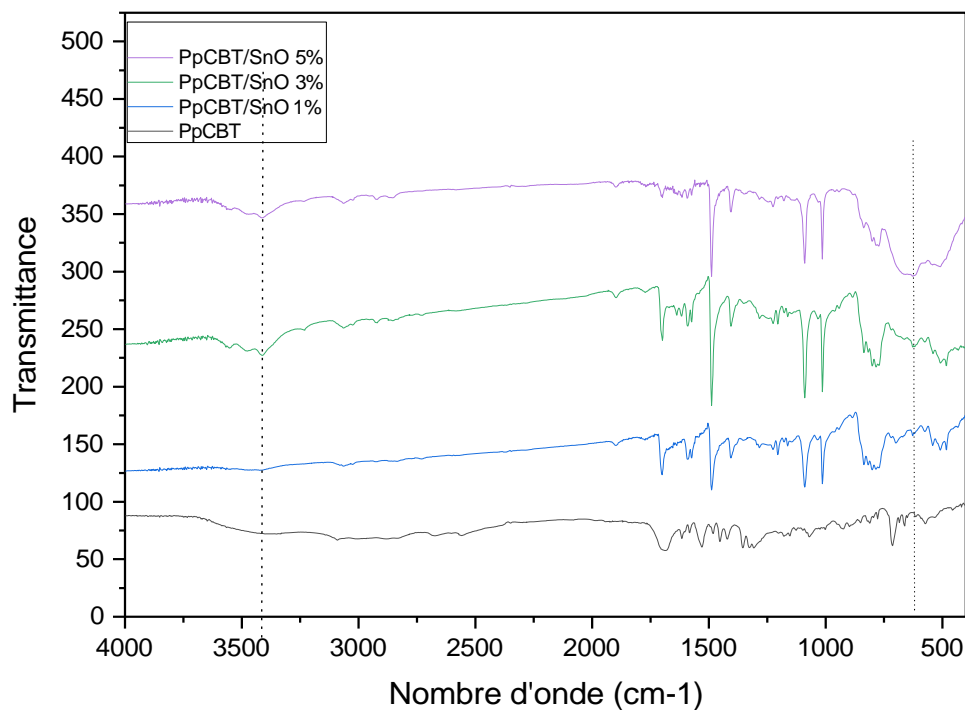
## II.5. Synthèse des nanocomposites

Le nanocomposite PTPCB/SnO<sub>2</sub> est préparé par polymérisation in-situ du 4-chlorobenzalaldéhyde, et le thiophène en présence des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>. Il a été constaté que les composites ainsi formés présentent une forte interaction entre les deux constituants. Dans ce type de polymérisation, les nanoparticules de SnO<sub>2</sub> présentent un effet de nucléation ce qui en résulte la formation d'une couche de la PTPCB autour de l'oxyde d'étain. Les nanoparticules de SnO<sub>2</sub> peuvent être protonés par un échange d'ions avec l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [12] La modification de la surface de l'oxyde d'étain est réalisée afin d'assurer la formation des liaisons chimiques entre l'oxyde métallique et le copolymère. Les nanocomposites PTPCB / SnO<sub>2</sub>, ont été préparés par le même protocole que celui de la synthèse du copolymère en utilisant différentes charges de l'oxyde de SnO<sub>2</sub> (1%, 3%, 5%,)

### II.5.1 Caractérisation de nanocomposite PTPCB / SnO<sub>2</sub>

#### II.5.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres IR des nanocomposites PTPCB /SnO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure II.21 :

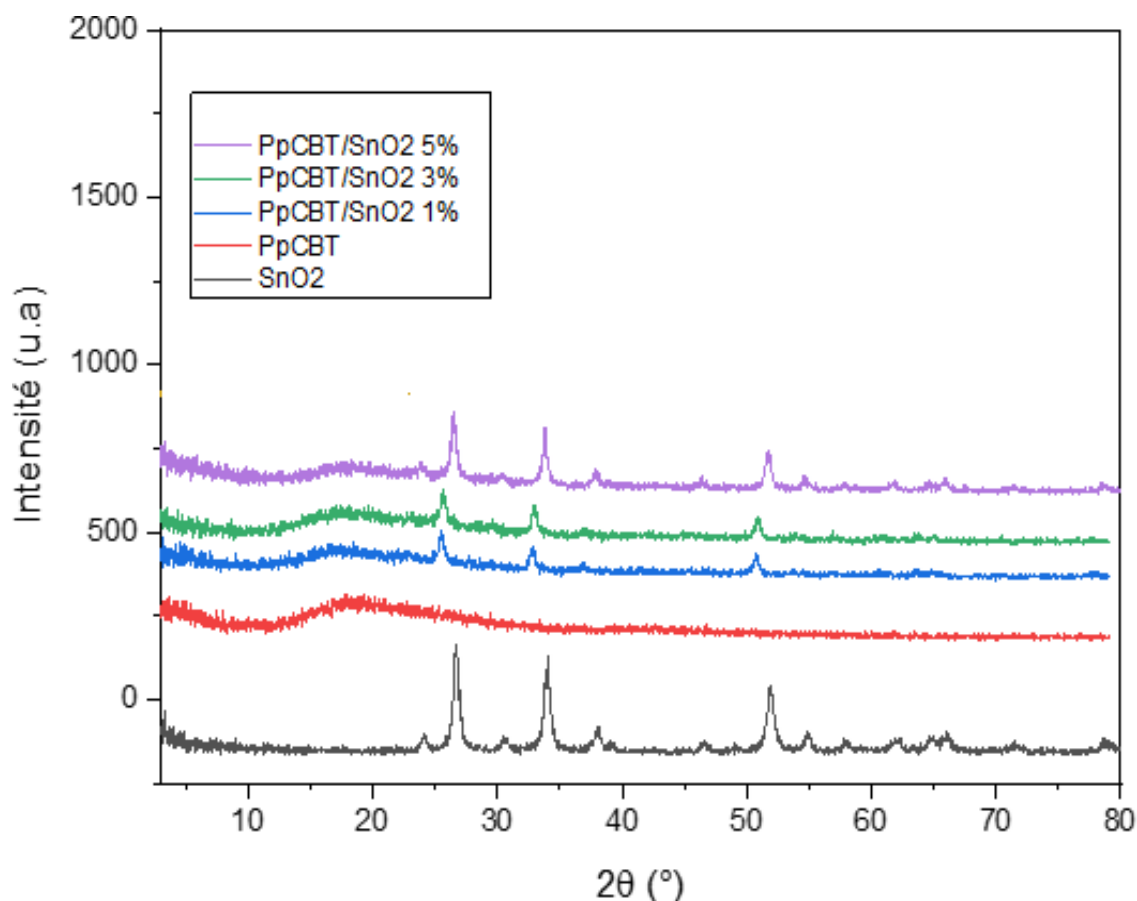


**Figure.II.20.** Spectre IR de PpCBT, et les nanocomposites PpCBT/SnO<sub>2</sub>

En comparant les spectres IR des nanocomposites PpCBT/SnO<sub>2</sub> et de copolymère PpCBT présentés dans la figure II.12, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption autour de 528 cm<sup>-1</sup> qui indique la présence du groupe fonctionnel pont d'oxyde de mode d'étirement symétrique O-Sn-O.[13] le pic à 1 091 cm<sup>-1</sup> étant dû au δ-(Sn-OH) vibrations d'étirement [14].

#### II.5.1.2. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes des nanocomposites PpCBT/SnO<sub>2</sub> et le copolymère PpCBT sont présentés dans la **figure II.21**



**Figure II.21 :** Le diffractogramme des nanocomposites PpCB/SnO<sub>2</sub> et le PpCB

En comparant les diffractogrammes DRX des nanocomposites PpCB/SnO<sub>2</sub> avec le diffractogramme du copolymère, on remarque l'apparition des pics caractéristiques de l'oxyde d'étain à 26,86°, 34,07° et 51,61°. Ce qui confirme l'incorporation de SnO<sub>2</sub> dans la matrice du polymère.

## II. 6. Conclusion

Le copolymère PpCB, est synthétisé par polycondensation du thiophène et le 4-chlorobenzaldéhyde) en présence d'acide sulfurique. Les tests de solubilité montrent que le copolymère synthétisé est soluble dans des solvants organiques comme le dichlorométhane, et le chloroforme, et insoluble dans l'eau. Les méthodes d'analyses (IR ; UV-Visible) utilisées dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats en accord avec les structures proposées. La DRX nous a montré que le polymère synthétisé a une structure amorphe.

L'énergie du gap optique du PpCB, est de 2,5eV ce qui nous indique que notre polymère a un caractère de semi-conducteur.

Les résultats des analyses (DRX, IR) des nanocomposites PpCB/SnO<sub>2</sub> montrent l'incorporation des particules de SnO<sub>2</sub> dans la matrice du copolymère.

## Références bibliographiques

- [1] M. Laridjani, JP. Pouget, E.M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, *Macromolecules*, 25, 4106 (1992).
- [2] J. Liu, M.X. Wan, *J. Mater. Chem.* 11, 404 (2001).
- [3] P.W. Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial, and Solution Methods*, Wiley, New York, (1995).
- [4] C. Banels, K. Krenz, A. Wachtel, *J. Membrane Sci.* 32 : 291 (1987). [91] WC Chen, Jenekhe SA. *Macromolecules*, 28:454 (1995).
- [5] J. Ohshita, Kanaya D, Ishikawa M, Koike T, Yamanaka T. *Macromolecules* 24: 2106 (1991).
- [6] Carl L. Yaws, *Handbook of Thermodynamic Diagrams : Organic compounds C5 to C7*, vol. 2, Huston, Texas, Gulf Pub. Co., 1996, 400 p. ([ISBN 0-88415-858-6](https://doi.org/10.1021/bk-1996-0002))
- [7] Benzaldéhyde dans la base de données de produits chimiques *Reptox* de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009.
- [8] J. Jacques Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, (2000).
- [9] Martijn Fransen, *Faster X-ray powder diffraction measurements*, (2002) P : 42-49.
- [10] Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173.
- [11] Bacsik, Z., Mink, J., & Keresztury, G. (2004). Spectroscopie FTIR de l'atmosphère. I. Principes et méthodes. *Revue de spectroscopie appliquée*, 39 (3), 295-363.
- [12] : O. Boubekka, (2011) : Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique ». Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. P129.
- [13] S. Ansari, H. Fouad, H.-S. Shin, Z. Ansari, Electrochemical enzyme-less urea sensor based on nano-tin oxide synthesized by hydrothermal technique, *Chem.-Biol. Interact.* 242 (2015) 45.
- [14] Pusawale, S.N.; Deshmukh, P.R.; Lokhande, C.D. Chemical synthesis and characterization of hydrous tin oxide (SnO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O) thin films. *Bull. Mater. Sci.* 2011, 34, 1179–1183.

# Partie expérimentale

Chapitre III:  
Etude de l'élimination des  
polluants

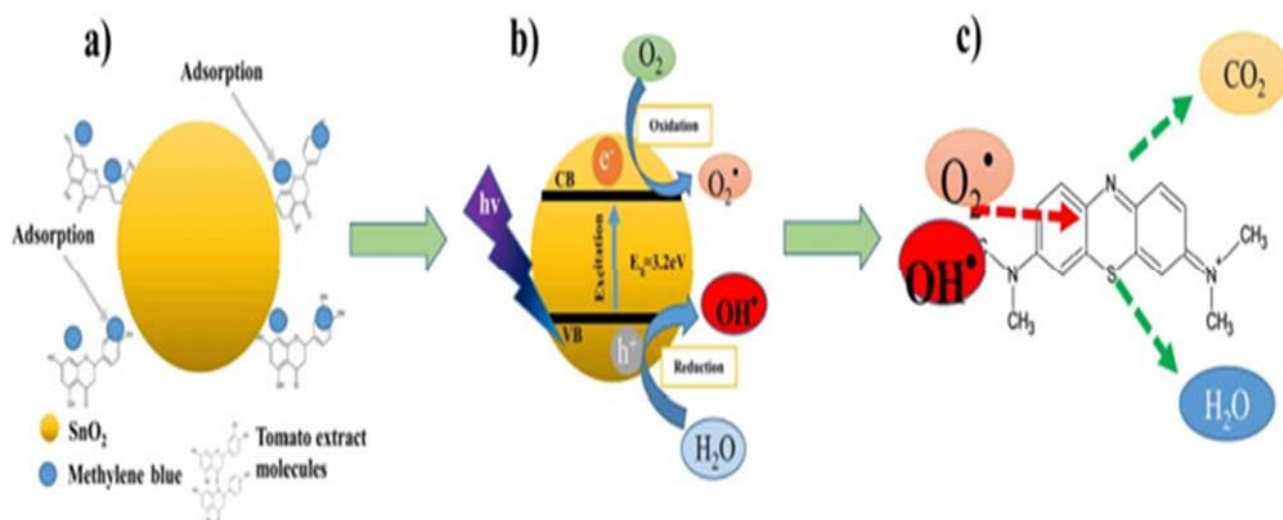
### III.1. Introduction

Ces polymères sont trouvés leur application dans le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques et inorganiques.

Parmi les groupements les plus réactifs (sites d'adsorption) figurent les groupements carboxylates, sulfonates [2] amines, phénoliques et polyphosphates qui forment les complexes les plus stables avec les cations. Des recherches récentes ont été effectuées sur l'application des polymères conducteurs tels que la polyaniline, et le polypyrrole, pour l'élimination des colorants en particulier le rouge congo [1]. Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles comme photocatalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes.

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), et l'élimination des odeurs. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur [3].

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction et de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence du semi-conducteur après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Elle repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, Les charges  $e^-/h^+$  migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de site redox pour la destruction de polluants adsorbés (**figure III.1**).



**Figure III.1 :** Mécanisme de photodégradation d'un colorant par  $\text{SnO}_2$



### III.B. Etude de l'élimination de violet gentiane

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution du colorant avec le matériau test, le matériau est finement divisée, afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide [4]. Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités 250tr/min. L'étude des cinétiques d'élimination est réalisée avec une concentration de violet gentiane de 0,04g/l, à pH 5,5 et température ambiante

#### III B.2. Matériels utilisés

- Spectrophotomètre UV/Vis

Les concentrations de (VG) à l'équilibre sont calculées à partir des mesures des absorbances par spectrophotomètre UV/Vis du type (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux

- Agitateur magnétique
- Centrifugeuse

##### III.B.2.1. Etalonnage des solutions :

Le spectre d'absorption UV-Visible du VG présente un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 580\text{nm}$  (**Figure III.1**). La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde. Puis la mesure de l'absorbance, à  $\lambda_{\max}$ , d'un échantillon à l'équilibre, permet de déterminer les concentrations de VG dans la solution.

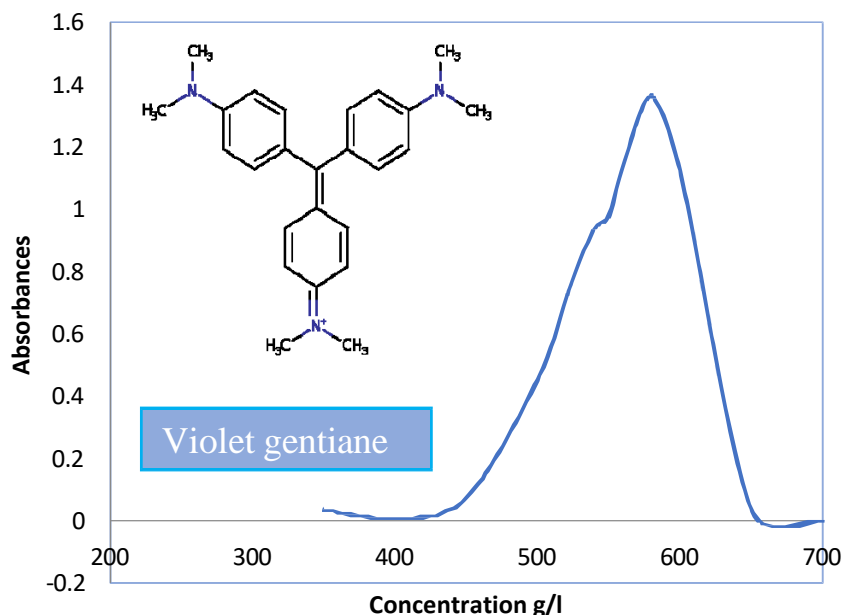


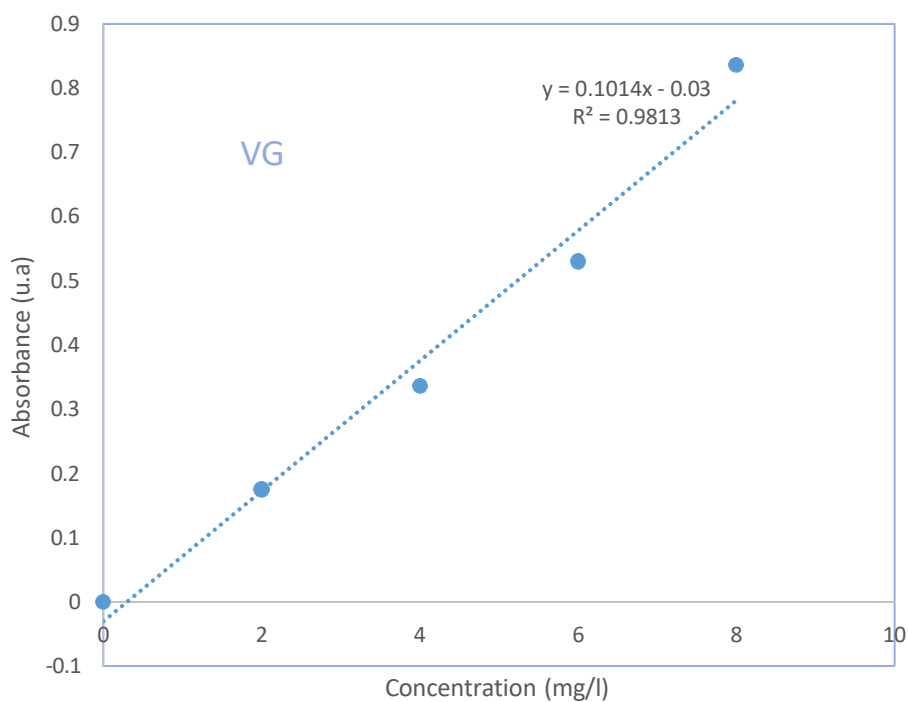
Figure III.2 : Spectre UV-Visible de VG

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

$$A = \epsilon l C$$

Pour tracer la courbe d'étalonnage de VG, on a préparé une solution mère de concentration 1g/L, puis on a fait les dilutions suivantes : 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 mg/L. la courbe d'étalonnage de VG est représenté dans la (**Figure III.2**).

Concentration(mg/l)	1	2	4	6	8
Absorbance	0.154	0.175	0.336	0.530	0.836



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

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

$$A = 0.1014C$$

$$C \text{ (mg/l)}$$

### III.2.3. Cinétique d'élimination de VG

#### III.2.3.1-Elimination de VG par le PTPCB

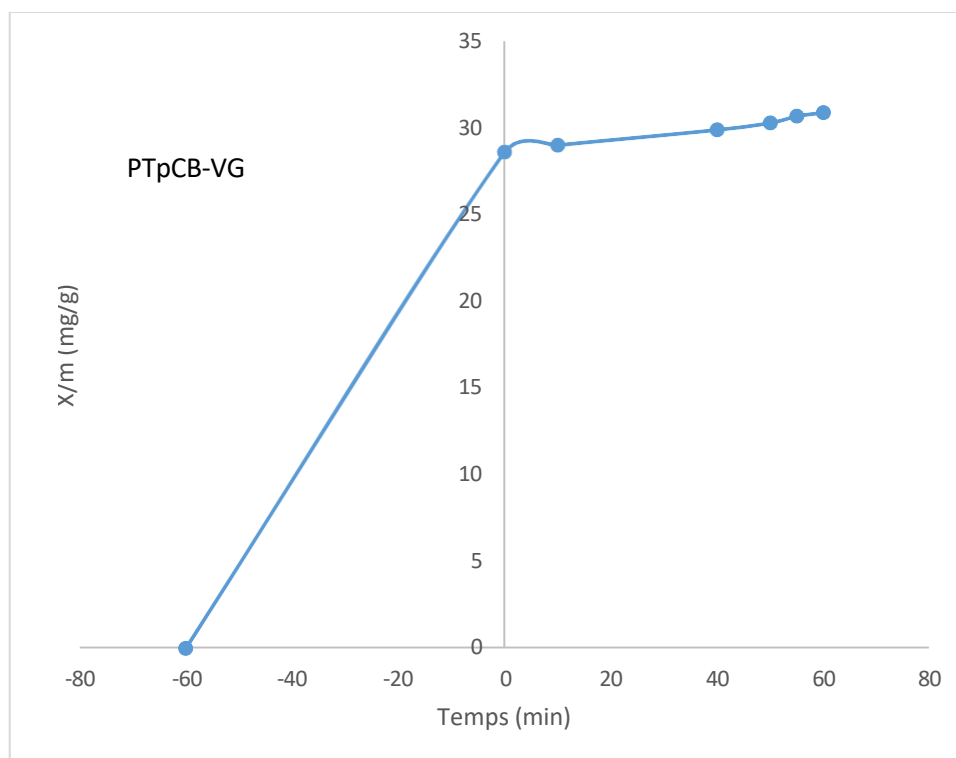
Les expériences de dégradation photocatalytique ont été réalisées à l'aide d'un photoréacteur de 100 ml, en l'absence et en présence de sources d'irradiation LED 12W de lumière visible pour évaluer l'effet de ces catalyseurs sur la dégradation du colorant sur une période d'irradiation de 120 min.

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

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration  $C_{eq}$  représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre. Les temps de contact varient de 5 à 120 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.1 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport  $X/m$  en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure III.4

<b>C :VG (mg/l)</b>	<b>4</b>						
<b>Masse (PTpCB) (mg)</b>	100						
<b>Volume de la solution (ml)</b>	100						
<b>Temps de contact (min)</b>	-60	0	10	40	50	55	60
<b>A</b>		0,116	0,112	0,103	0,099	0,095	0,093
<b>C<sub>eq</sub></b>	4	1,144	1,104	1,016	0,976	0,937	0,917
<b>X/m (mg/mg)</b>	0	28,56	28,96	29,84	30,24	30,63	30,83
<b>Elimination %</b>	0	71,15	72,4	74,6	75,6	76,57	77,07

**Tableau III.1 :** Valeurs des paramètres caractérisant l'élimination du VG par le PTPCB

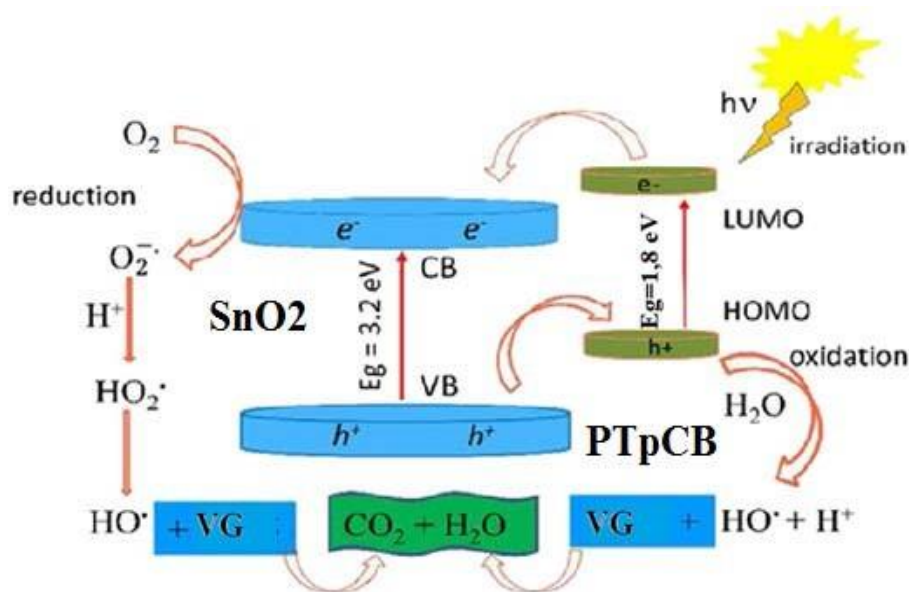


**Figure III.4.** Cinétique de l'élimination de VG par le PTpCB

A partir de la courbe cinétique de l'élimination du VG par la PTpCB, Nous constatons que la plus grande quantité de colorant (71,15%) a été éliminé dans l'obscurité par l'absorption, et une élimination de 6% a été observé à 120 min dans la lumière. Nous remarquons aussi, que dans cette expérience, le copolymère semi-conducteur joue un rôle beaucoup plus adsorbant que d'un catalyseur dans cette réaction d'élimination de VG. Dans l'ensemble, le rendement d'élimination de VG par l'adsorption est plus important que le processus photocatalytique

### III.B.3.2. Elimination de VG par le PTpCB/SnO<sub>2</sub>

Dans le nanocomposite **PTpCB/SnO<sub>2</sub>**, les polymères conducteurs absorbent une large gamme de lumière visible et agissent comme un photosensibilisateur en raison de la bande interdite inférieure des polymères conducteurs par rapport au SnO<sub>2</sub>. Les électrons qui sont passés de HOMO à LUMO des polymères conducteurs par excitation sont finalement transférés à la bande de conduction de SnO<sub>2</sub> et réagissent avec l'oxygène moléculaire pour produire O<sub>2</sub> <sup>-•</sup>, tandis que les trous dans HOMO réagissent avec l'eau pour produire •OH pour augmenter l'efficacité de photocatalyse. [5] (figure III.5)



**Figure III.5 :** Mécanisme de la photodégradation du violet gentiane par le nanocomposite PTPCB/SnO<sub>2</sub>

### III.2.4. Cinétique d'élimination du VG

L'élimination de VG par le PTPCB/SnO<sub>2</sub> a été effectuée à une température ambiante et un pH de 5.5, avec une masse de 100mg du nanocomposite. Le tableau III.2 résume les différents résultats obtenus, et la courbe cinétique représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur la figure III.6

<b>C :VG (mg/l)</b>	<b>4</b>						
<b>Masse (PTPCB/1%SnO<sub>2</sub>) (mg)</b>	100						
<b>Volume de la solution (ml)</b>	100						
<b>Temps de contact (min)</b>	-60	0	5	15	25	30	60
<b>A</b>		0,113	0,087	0,039	0,015	0,013	0,010
<b>Céq</b>	4	1,114	0,858	0,385	0,148	0,128	0,099
<b>X/m (mg/mg)</b>	0	28,86	31,42	36,15	38,52	38,72	39,01
<b>Elimination %</b>	0	72,15	78,55	90,37	96,30	96,80	97,52

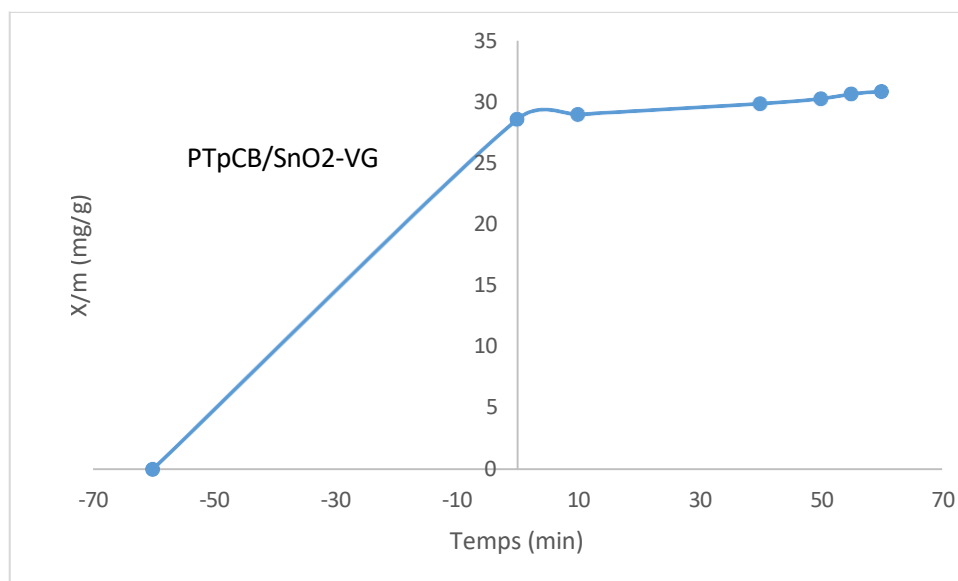
**Tableau III.2** : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTPCB/SnO2

Figure III.6. Cinétique de fixation de VG par le le PTPCB/SnO2

Les résultats expérimentaux de l'étude de la photodégradation de VG en présence de PTPCB/SnO2 qui sont présentés dans les figures III.4 montrent l'efficacité du processus photocatalytique dans l'élimination du violet gentiane par rapport au copolymère le PTPCB, avec un taux d'élimination de 97,52%.

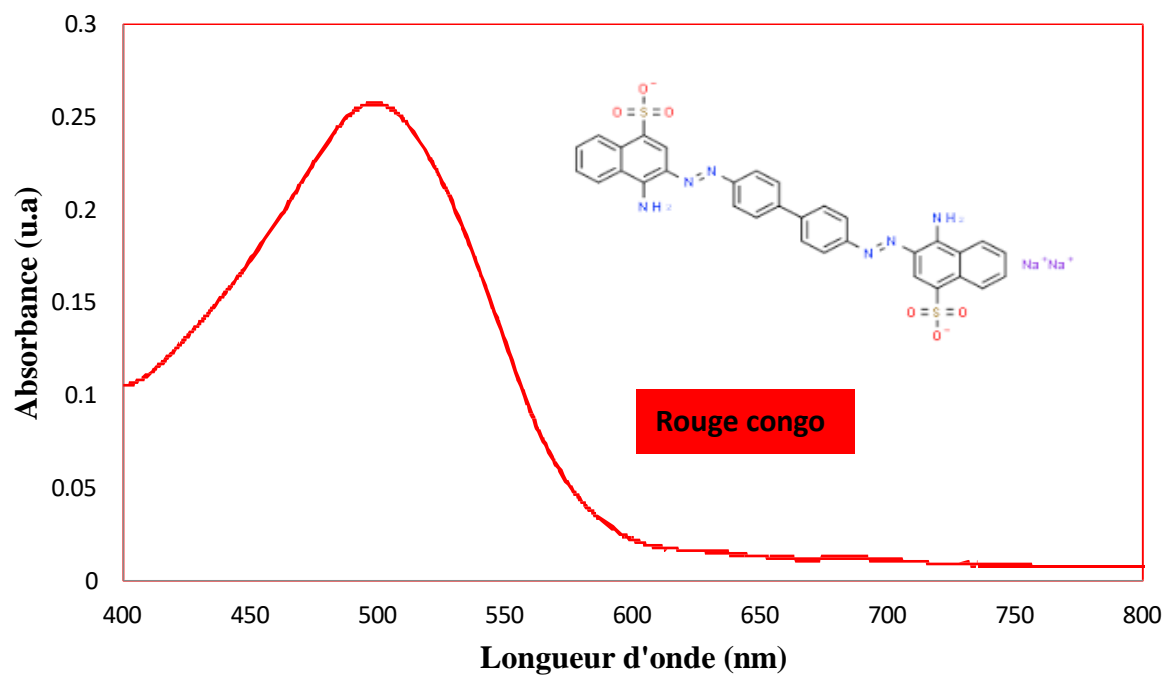
### III.3 Etude de l'élimination de rouge congo

#### III.3.1. Etalonnage des solutions :

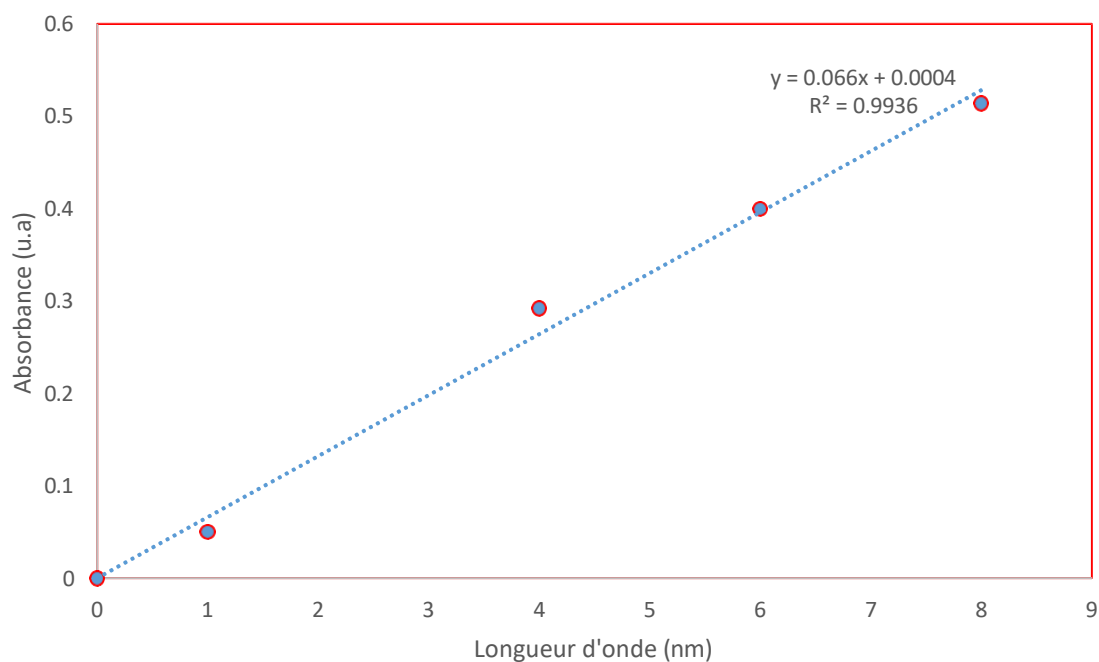
Le spectre d'absorption UV-Visible du (RC) présente un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 497\text{nm}$  (Figure III.6). Pour tracer la courbe d'étalonnage de RC, nous avons préparé une solution mère de concentration 8mg/L, puis on a fait des dilutions suivantes :

Concentration (mg/l)	1	2	4	6	8
Absorbance	0.05	0.200	0.292	0.400	0.514

La courbe d'étalonnage de RC est représentée dans la (Figure III.7).



**Figure III.7:** Spectre UV-Visible de Rouge Congo



**Figure III.8 :** Courbe de calibration de RC dans l'eau

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

$$A=0,066C$$

### III.3.2. Cinétique d'élimination de RC

#### III.3.2.1. Cinétique d'élimination de RC par le PTPCB

L'élimination de RC par le PTPCB a été effectuée à partir d'une solution de concentration 10 mg/l, à pH 6,5 et, température ambiante sous agitation (250tr/min). La masse du polymère est fixée à 100mg.

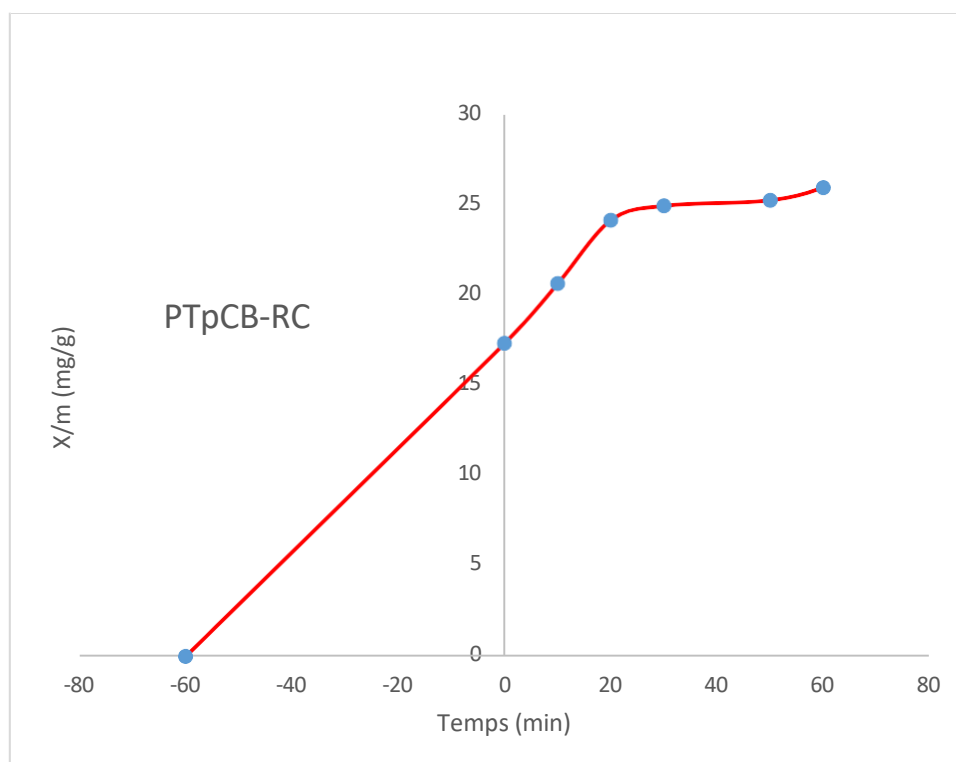
A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu et analysés afin d'obtenir les concentrations à l'équilibre.

Les temps de contact varient de 5 à 90 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.3 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure III.8

<b>C: RC (mg/l)</b>	10										
<b>Masse d'adsorbant (g)</b>	0,1										
<b>Volume de la solution (ml)</b>	100										
<b>Temps de contact (mn)</b>	-60	0	5	10	15	20	30	40	60	80	90
<b>A</b>		0.281	0.170	0.154	0.149	0.143	0.132	0.126	0.126	0.119	0.115
<b>Ceq</b>	10.	3.64	2.20	2	1.93	1.85	1.714	1.63	1.63	1.54	1.49
<b>X/m(mg/g)</b>	0	63.6	78	80	80.7	81.5	82.86	83.7	83.7	84.6	85.1
<b>% d'éliminations</b>	0	63.6	78	80	80.7	81.5	82.8	83.7	83.7	84.6	85.1

**Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par le PTPCB**





**Figure III.9** : Cinétique de fixation du RC par le **PTpCB**

La courbe cinétique présentée sur la figure III.8 montre un taux d'adsorption du colorant RC de 63,6% et le taux d'élimination du RC dans la lumière est de 22,5% avec une capacité maximale d'élimination de 85,1%.

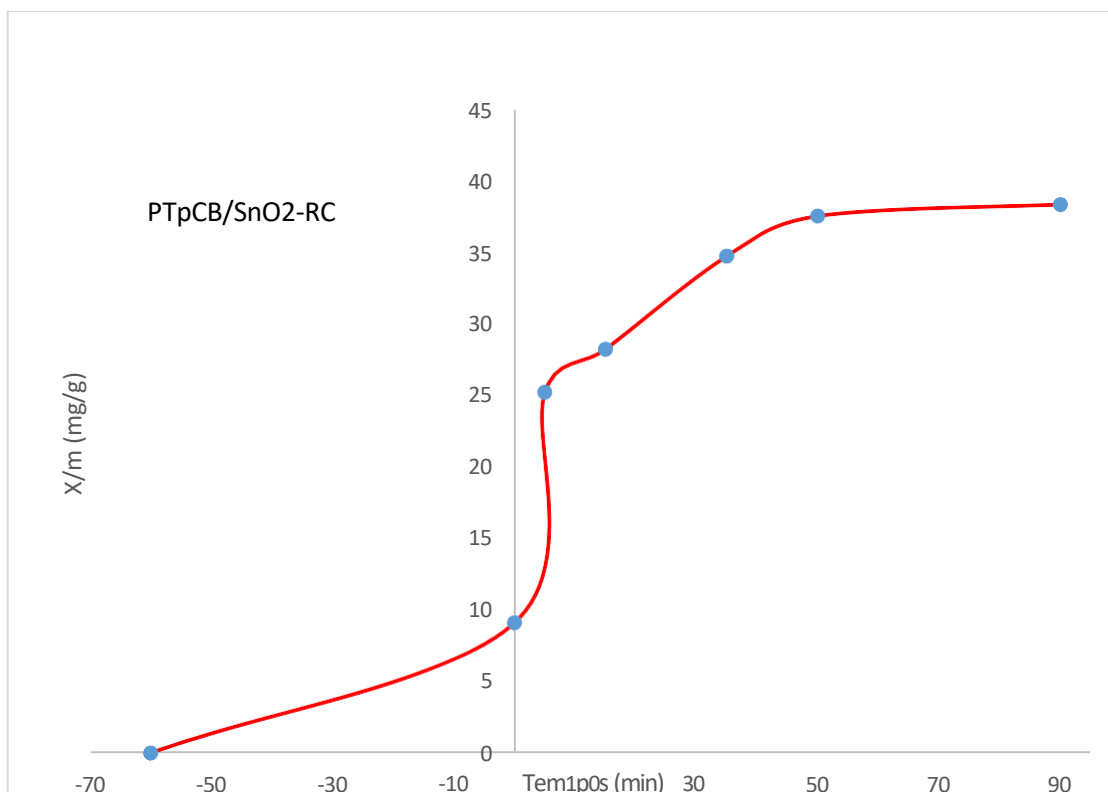
### III.3.2.2. Cinétique d'élimination de RC par le **PTpCB /SnO2**

Le taux d'élimination de RC par UF/SnO2 est déterminé comme précédemment : 10mg de UF/SnO2 est dispersé dans 50ml d'une solution de RC 10mg/l sous agitation (250tr/min) à pH 6,5 à la température du laboratoire. La solution (colorant + **PTpCB /SnO2**) est agitée dans l'obscurité pendant une heure puis exposé à une lumière visible (lampe LED 12W).

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration à l'équilibre est mesurée à partir de leurs absorbances. Les temps de contact varient de 5 à 90 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III.4 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure III.9

**Tableau III. 4** : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par **PTpCB /SnO2**

C :RC (mg/l)	4						
Masse (PTPCB/1%SnO <sub>2</sub> ) (mg)	100						
Volume de la solution (ml)	100						
Temps de contact (min)	-60	0	5	15	35	50	90
A		0,204	0,098	0,078	0,035	0,017	0,011
Céq	4	3,09	1,48	1,18	0,53	0,25	0,17
X/m (mg/mg)	0	9,1	25,2	28,2	34,7	37,5	38,3
Elimination %		22,5	63	70,5	86,75	93,75	95,75



**Figure III.10** : Cinétique de fixation du RC par PTPCB /SnO<sub>2</sub>

A partir de la courbe cinétique de d'élimination du RC par **PTpCB /SnO2**, on peut dire que seulement 22,5% du colorant a été éliminé par adsorption et, 73,25% est éliminé dans la lumière, le nanocomposite **PTpCB /SnO2** joue un rôle plus d'un catalyseur, que d'un adsorbant.

### III-3. Etude de la fixation de $\text{Cu}^{2+}$ par PTpCB /SnO2

Les polymères qui sont caractérisés par des groupements fonctionnels contenant des atomes (O, N, S et P) donneurs ont la possibilité de former des liaisons datives avec les différents ions métalliques [1].

#### Produits chimiques utilisés

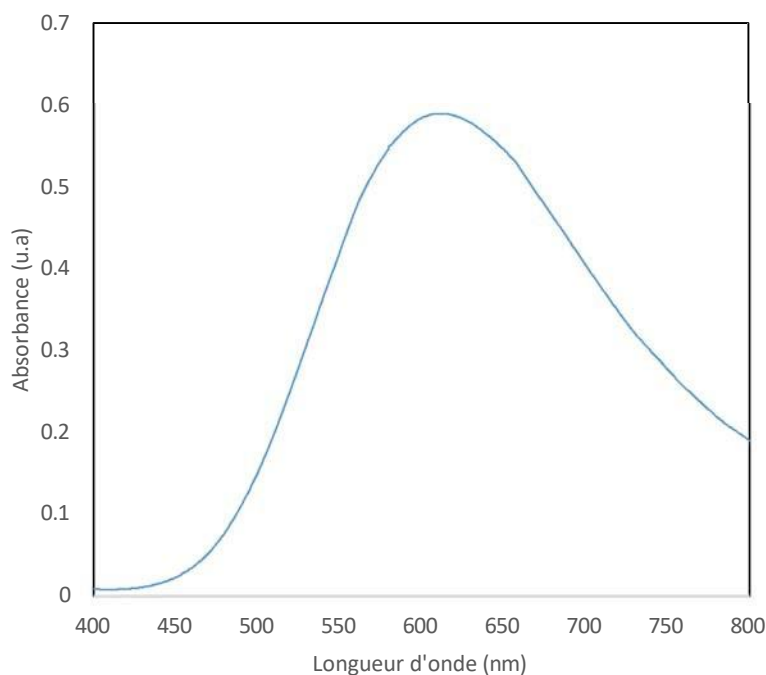
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_4(\text{NO}_3)$

$\text{NH}_4\text{OH}$

#### III-3.4 Etalonnage des solutions :

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme avec l'ammoniac, l'ion complexe tétrammine cuivre (II) bleu foncé en solution  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Son spectre d'absorption, dans le domaine du visible, présente un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  (630) Figure III.4. La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde. Puis la mesure de l'absorbance, à  $\lambda_{\text{max}}$ , d'un échantillon de solution complexé par l'ammoniac, permet de déterminer la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution



**Figure III.11:** Spectre UV-Visible de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

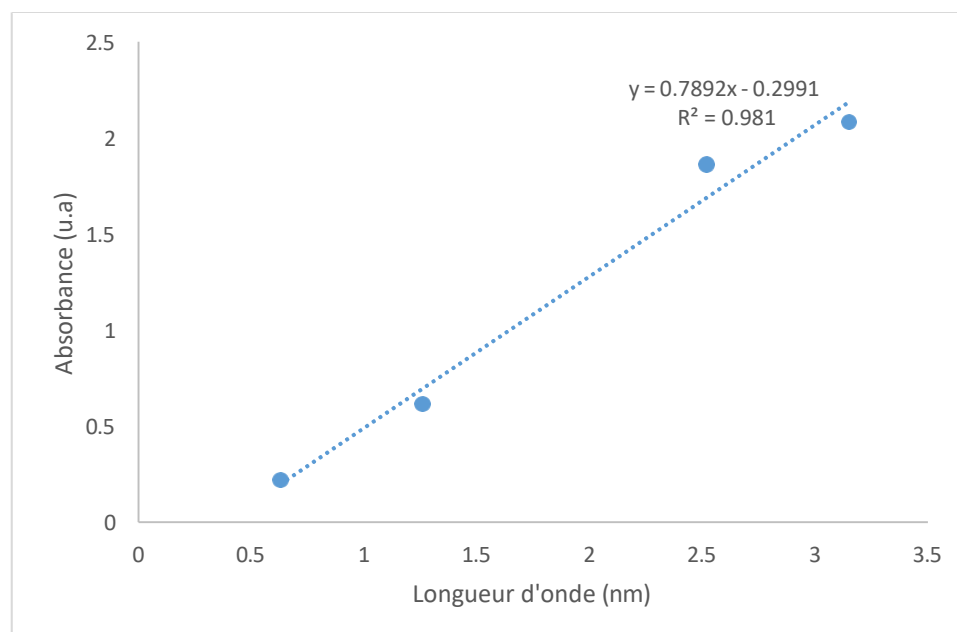
**Mode opératoire**

On prépare une solution de  $\text{CuCl}_2$  de concentration 1,7g/l, on obtient la solution mère. Dans une fiole jaugée de 50 mL on introduit le volume  $V_0$  de solution étalon  $S_0$ , on ajoute le volume  $V_1$  de solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  37%, et 0,1g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  puis on ajuste à 50 mL avec de l'eau distillée.

Solution n°	1	2	3	4	5
$V_0$ ml	5	10	15	20	25
$V_1$ ml	5	5	5	5	5
C (g/l)	0,63	1,26	1,89	2,52	3,15
ABS	0,218	0,612	1,544	1,860	2,081

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

$$A = \epsilon l C$$



**Figure III.12:** Courbe d'étalonnage de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Les concentrations inconnues des solutions de cuivre II après fixation sont déterminées à partir de la relation suivante tirée du graphe de la **figure III.11**

$$A = 0,789C$$

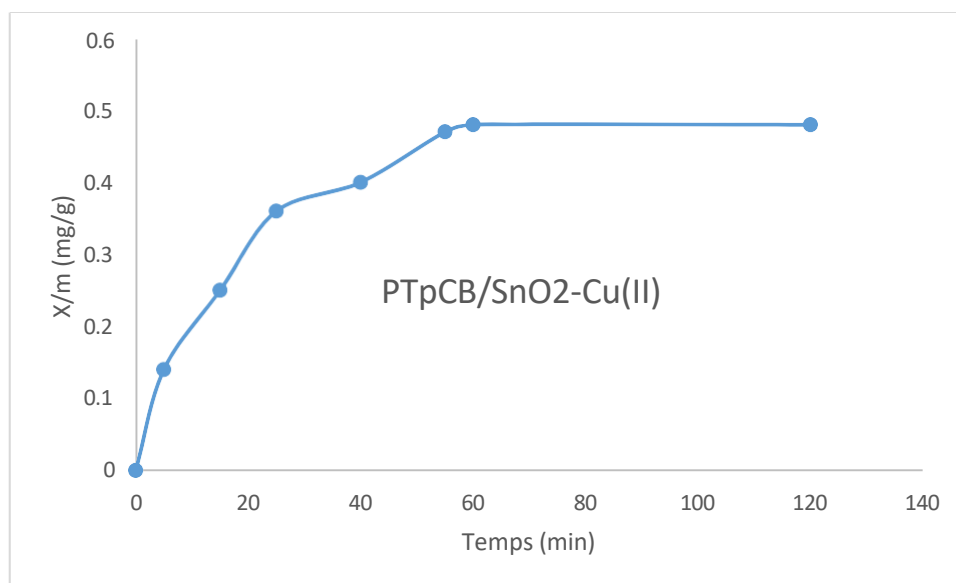
**IV.4.1. Cinétique de fixation du cuivre II par le PTpCB /SnO2**

Le taux d'adsorption du cuivre est déterminé par addition d'une quantité de 0,1g de PTpCB /SnO2 à 50ml d'une solution du cuivre (II) 0,126g /l sous agitation (250tr/min). Le pH de la solution est de 6.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration  $C_{eq}$  représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre. Les temps de contact varient de 5 à 120 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le **tableau III.1** et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport  $X/m$  en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la **figure III.12**

<b>C : Cu (g/l)</b>	<b>0,126</b>							
<b>Masse d'absorbant (g)</b>	<b>0,1</b>							
<b>Volume de la solution (ml)</b>	<b>100</b>							
<b>Temps de contact (min)</b>	0	5	15	25	40	55	60	120
<b>A</b>		0,088	0,079	0,070	0,067	0,062	0,061	0,061
<b>Ceq (g/l)</b>	0,126	0,112	0,101	0,09	0,086	0,079	0,078	0,078
<b>X/m (mg/g) = <math>C_0 - C_{eq} / 0,1</math></b>	0	0,14	0,25	0,36	0,4	0,47	0,48	0,48
<b>Adsorption %</b>	0	11,1	19,8	28,5	31,7	37,3	38,1	38,1

**Tableau III.5** : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du Cu(II) par **PTpCB /SnO2**



**Figure III.13** : Cinétique de fixation du  $Cu^{2+}$  par **PTpCB /SnO2**

La courbe cinétique présentée sur la **figure IV.6** montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant les premières 25 minutes, puis s'atténue avant d'atteindre un plateau.. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 60 minutes. Le taux maximal d'adsorption est de 38,1%.

### **III.C. Conclusion**

L'étude de la cinétique de l'élimination des polluants organiques (violet gentiane, rouge congo), et d'un polluant inorganique (cuivre II) montre que les matériaux synthétisés présentent une faible affinité au cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  avec un taux de fixation de 38,1%, par contre ils ont une grande capacité dans l'élimination des colorants.

L'expérience a montré le nanocomposite **PTpCB /SnO2** a les meilleurs taux d'élimination pour les deux colorants par rapport au copolymère.(97,52% pour le VG, et 95,75% pour le RC). Nous constatons qu'une grande quantité du colorant VG a été éliminé par l'absorption (72,15%) alors que le colorant RC la grande quantité a été éliminé par la photocatalyse (73,25%)

## Références bibliographiques

- [1]. Meghan Davis Lord, Graham Neve, Mike Keating, and Januka Budhathoki-Uprety Polycarbodiimide for Textile Dye Removal from Contaminated Water *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 6192–6201.
- [2]. H. Chafai, M. Laabd, S. Elbariji, M. Bazzaoui & A. Albourine Study of Congo Red Adsorption on the Polyaniline and Polypyrrole *Journal of Dispersion Science and Technology*
- [3].: Saravanan R, Gracia F, Stephen A (2017) Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis bt - nanocomposites for visible light-induced photocatalysis. In: Pradhan D, Sohn Y (eds) Khan MM. Springer International Publishing
- [4]. R. ANSARI \* and F. RAOFIE Removal of Lead Ion from Aqueous Solutions UsingSawdust Coated by Polyaniline *E-Journal of Chemistry* Vol. 3, No.10, pp 49-59, January 2006.
- [5] Gilja V, Vrban I, Mandić V et al (2018) Preparation of a PANI/ZnO composite for efficient photocatalytic degradation of acid blue. *Polymers (basel)*. [https:// doi. org/ 10. 3390/ polym 10090 940](https://doi.org/10.3390/polym10090940)
- [6] Sivry, Y., Gelabert, A., Cordier, L., Ferrari, R., Lazar, H., Juillot, F., Menguy, N. & Benedetti, M.F.(2014) Behavior and fate of industrial zinc oxide nanoparticles in a carbonate-rich river water. *Chemosphere*, 95, 519-526.

# Conclusion générale



## **Conclusion générale**

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de synthétiser des matériaux hybrides à base d'un polymère soluble, le poly (thiophène-p-chlorobenzaldéhyde) PTPCB et, l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>. Ces matériaux synthétisés (nanocomposites PTPCB/SnO<sub>2</sub>) sont utilisés dans des nouvelles applications, on testant leurs propriétés absorbantes pour l'élimination des polluants organiques (le violet gentiane et le rouge congo) et inorganiques (cuivre II) à partir des solutions aqueuse.

La synthèse du copolymère PTPCB, a été effectuée par voie chimique par réaction de polycondensation de thiophène, et de p-chlorobenzaldéhyde en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme catalyseur.

Les tests de solubilité montre que le copolymère PTPCB est soluble dans le dichlorométhane, le chloroforme. et le DMSO, et insoluble dans l'eau.

L'étude des propriétés optiques, et la détermination du gap optique du polymère PTPCB nous a donné une idée sur le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Les résultats obtenus montrent que le gap optique est de l'ordre de 2.5 eV

Les nanocomposites PTPCB/SnO<sub>2</sub> sont préparés par polymérisation in situ par polycondensation du thiophène et le p-chlorobenzaldéhyde en présence du SnO<sub>2</sub> avec différents taux de charge.

Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible) dans la caractérisation du copolymère PTPCB nous à donner des résultats en accord avec les structures proposées dans la littérature. La DRX nous montre que tous les polymères présentent une structure amorphe et, les nanocomposites PTPCB/SnO<sub>2</sub> présentent des structures semi-cristalline, auquel apparu clairement les pics caractéristiques du SnO<sub>2</sub>..

L'étude de la cinétique de l'élimination des polluant organique ( violet gentiane, rouge congo), et d'un polluant inorganique (cuivre II) montre que les matériaux synthétisés présentent une faible affinité au cation métallique Cu<sup>2+</sup> avec un taux de fixation de 38,1%, par contre il ont une grande capacité dans l'élimination des colorant.

L'expérience a montré le nanocomposite PTPCB /SnO<sub>2</sub> a les meilleurs taux d'élimination pour les deux colorants par rapport au copolymère. (97,52% pour le VG, et 95,75% pour le RC). Nous constatons qu'une grande quantité du colorant VG a été éliminé par l'absorption (72,15%) alors que pour le colorant RC la grande quantité a été éliminé par la

photocatalyse (73,25%). Comme perspective nous visons de tester les propriétés antibactériennes de ces matériaux synthétisés.

### Résumé

L'objectif de ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation des nanocomposites à base de copolymères solubles le poly (thiophène-co-p-chlorobenzaldéhyde) PTpCB et le SnO<sub>2</sub>, et de tester leurs propriétés adsorbantes et photocatalytique sur les colorants (le violet gentiane, rouge congo) et le cuivre II. Les nano composites PTpCB/SnO<sub>2</sub> sont préparés par polymérisation in situ par polycondensation du thiophène et le p-chlorobenzaldéhyde en présence du SnO<sub>2</sub> avec différent taux de charge (1%, 3%, 5%). Ces matériaux synthétisés sont caractérisés par les méthodes d'analyse (UV, IR, et DRX). L'étude des propriétés optiques, et la détermination des gaps optiques du polymère nous a donné une idée sur le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Le gap optique du PTpCB est de l'ordre de 2.5 eV. La DRX nous montre que le copolymère PTpCB présente une structure amorphe et les nanocomposites ont une structure semi-cristalline, avec l'apparition des pics caractéristiques du SnO<sub>2</sub>. L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que le nanocomposite présente une grande affinité aux colorants avec un taux d'élimination de 97,52% pour le VG, et 95,75% pour le RC, alors que le taux de fixation du cation métallique est de 38,1%

**Mots clés :** poly (thiophène-co-p-chlorobenzaldéhyde) PTpCB), oxyde d'étain, nanocomposite, violet gentiane, rouge congo, cuivre II

### Abstract

The objective of this work concerns the synthesis and characterization of nanocomposites based on soluble copolymers poly (thiophene-co-p-chlorobenzaldehyde) PTpCB and SnO<sub>2</sub>, and to test their adsorbent and photocatalytic properties on the dyes (purple gentian, Congo red) and copper II. The PTpCB/SnO<sub>2</sub> nano composites are prepared by in situ polymerization by polycondensation of thiophene and p-chlorobenzaldehyde in the presence of SnO<sub>2</sub> with different loading rate (1%, 3%, 5%). These synthesized materials are characterized by analysis methods (UV, IR, and XRD). The study of the optical properties and the determination of the optical gaps of the polymer gave us an idea of the semiconductor nature of these materials. The optical gap of the PTpCB is of the order of 2.5 eV. XRD shows us that the PTpCB copolymer has an amorphous structure and the nanocomposites have a semi-crystalline structure, with the appearance of peaks characteristic of SnO<sub>2</sub>. The study of the kinetics of the elimination of dyes shows that the nanocomposite has a high affinity for dyes with an elimination rate of 97.52% for VG, and 95.75% for RC, while the rate fixation of the metal cation is 38.1%.

**Key words:** poly (thiophene-co-p-chlorobenzaldehyde) PTpCB), tin oxide, nanocomposite, gentian violet, congo red, copper II

### ملخص

لهدف من هذا العمل يتعلق بتخليق وتوصيف المركبات النانوية القائمة على البوليمرات المشتركة القابلة للذوبان بولي (ثيوفين-كو-ب-كلوروبنزالدهيد PTpCB و SnO<sub>2</sub>)، واختبار خواصها الممتازة والتحفيزية الضوئية على الأصباغ (الجنطيانا الأرجواني، أحمر الكونغو) والنحاس. ثانياً. تم تحضير المركبات النانوية 2 SnO/PTpCB عن طريق البلمرة في الموقع عن طريق التكتيف المتعدد للثيوفين و p-كلوروبنزالدهيد في وجود SnO<sub>2</sub> بمعدلات تحميل مختلفة (1%، 3%، 5%). وتتميز هذه المواد المحضرة بطرق التحليل (الأشعة فوق البنفسجية). والأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية). إن دراسة الخواص البصرية وتحديد الفجوات الضوئية للبوليمر أعطتنا فكرة عن الطبيعة شبه الموصلية لهذه المواد. تبلغ الفجوة الضوئية لـ PTpCB حوالي 5.5 فولت. يوضح لنا XRD أن البوليمر المشترك PTpCB له بنية غير متبلورة وأن المركبات النانوية لها بنية شبه بلورية، مع ظهور قمم مميزة لـ SnO<sub>2</sub>. أظهرت دراسة حركية إزالة الأصباغ أن للمركب النانوي قابلية عالية لأصباغ حيث بلغ معدل الإزالة 25.55% لـ VG، و 25.55% لـ RC، بينما معدل تثبيت الكاتيون المعدني 38.1%. الكلمات المفتاحية: بولي (ثيوفين-كو-بي-كلوروبنزالدهيد PTpCB)، أكسيد القصدير، مركب نانوي، بنفسجي الجنطيانا، أحمر، نحاس I