



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



**Faculté des Sciences de la Matière**  
**Département de Chimie**

***Mémoire***

Présenté par :  
\*BELABID ABID  
\*DOULAT ABDELRAHMANE

**Pour obtenir le diplôme de**

***Master***

**Spécialité : Chimie des Polymères**

**Thème :**

**Synthèse et caractérisation des nano-composites  
Polythiophén-SnO<sub>2</sub> : Application à la fixation des colorants**

**Soutenu le :29 Mai 2016**  
**Devant le jury:**

<b>Mr CHADLI .H</b>	<b>M.A. A</b>	<b>Président</b>
<b>Mr BOUAZIZ. A</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Melle BOUMATHEREDE</b>	<b>M.A. A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr DAHO. B</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Encadreur</b>

***Année Universitaire 2015-2016***

## **Remerciements**

*Avant tous, Nous remercions « ALLAH » tous puissant de nous avoir donné la force, le courage, la santé et la volonté pour pouvoir accomplir ce modeste travail.*

*Tous nos remerciements et reconnaissances à notre encadreur **Mr. DZHO** pour tous les conseils qu'il a pu nous fournir pendant toute la durée de ce mémoire. Nous le remercions également pour la grande confiance qu'il nous a toujours témoignée avec son enthousiasme, son dynamisme et son investissement quotidien.*

### **Aux membres du jury**

*Pour avoir accepté de lire et de juger ce mémoire, veuillez trouver ici l'expression de nos vifs Remerciements.*

*Nos plus vifs remerciements vont au **MR A. LARBI, MR A. HADIDI** techniciens du Laboratoire de chimie pour leur aide.*

*A tout le personnel des laboratoires de l'université Université Ibn Khaldoun.*

*Pour leurs aides, leurs patiences et le réconfort qui nous toujours été réservé.*

*Nous présentons vifs remerciements et les assurent de nos profondes gratitude.*



## DEDICACES

✓ Je dédie ce modeste travail :

✓ À mes parents,

*Qui ont su me donner les ailes nécessaires pour réussir mon envol dans la vie, tout en*

*Sachant la peine qu'ils auraient le jour de me voir partir au loin.*

*En remerciement de ce beau geste, ce mémoire leur est dédié.*

➤ *A mes frères et sœurs.*

➤ *A tous mes enseignants.*

➤ *A toute ma famille et ma belle-famille,*

➤ *A tous mes amis,*

*Pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté au cours de la rédaction de ce mémoire, trouvent*

*Ici l'expression de mes sentiments les plus amicaux.*

*A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma formation, la vie nous a parfois*

*Séparés, mais qu'ils voient ici, le témoignage de toute ma reconnaissance et de mon amitié.*

## Table de matières

### Résumé

### Liste des figures.

### Liste des tableaux

### Liste d'abréviation.

### Liste des symboles.

Introduction générale.....1

Références Bibliographiques.....3

### Chapitre I : Etude théorique

I.A.1.Les polymères conducteurs.....4

I.A.1.Introduction.....4

I.A.2. Types de polymères conducteurs.....5

-Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....5

-Polymères conducteurs ioniques.....5

-Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....6

I.A. 3-Les Mécanismes de conductivité électrique.....6

I.A. 3.1-Dopage des polymères  $\pi$ -conjugués.....6

I.A.4. Techniques du dopage.....6

I.A.4.1. Dopage gazeux.....6

I.A.4.2. Dopage en solution.....6

I.A.4.3.Auto-dopage.....7

I.A.4.4. Dopage par échange d'ions.....7

I.A.4.5. Dopage chimique.....7

I.A.4.6. Dopage électrochimique.....	7
I.A. 5. Applications des polymères conducteurs.....	7
<b>Les poly thiophènes</b>	
I.b.1-Introduction.....	8
I.b.2-Synthèse des polythiophènes.....	9
I.b.2.1-Polymérisations chimique .....	9
I.b.2.2-Polymérisations électrochimiques.....	10
I. b.3.Mécanisme d'electropolymerisation.....	12
I.b.4-Propriétés despolythiophènes.....	12
I.b.4.1. Propriétés chimiqueset optiques.....	13
I.b.4.2. Propriétésélectrochimiques.....	14
I. b.5.Applications des polythiophènes.....	14
<b>Le dioxyde d'étain :(SnO<sub>2</sub>)</b>	
I.C .1-Introduction.....	15
I.C.2-a-Préparation de SnO <sub>2</sub> par voie. Hydrothermale.....	15
I.C.2-b-Préparation de SnO <sub>2</sub> par voie "Template ».....	15
I.C.2-C-Préparation de SnO <sub>2</sub> par voie sol-gel.....	15
I. C .3.1. Propriétés structurales (cristallographiques).....	16
I. C.3.2. Propriétés électroniques et optiques.....	16
I.C.4. Domaines d'application de SnO <sub>2</sub> .....	17
<b>I.D. Les colorants</b>	
I.D.1.Généralités sur les colorants.....	18
I.D .2. Origine de la couleur.....	19
I.D .3. Classification des colorants.....	21
I.D.3.A. Classification chimique.....	21
I.D.3.B. Classification tinctoriale.....	20
I.D.4.Toxicité des colorants.....	22
I.D .5. Le violet gentiane.....	22
I.D.6.Le carmin d'indigo.....	24

I.D .7. Actions curatives.....	25
* traitements des colorants.....	25
Références Bibliographiques.....	26

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

II. Généralités sur la spectroscopie .....	32
II. Introduction.....	32
II.1. Rayonnement électromagnétique .....	32
II.2. Spectroscopie UV – Vis .....	33
II.2.a. Aspect théorique.....	33
II.2.b. Aspect pratique .....	34
II.3. Spectroscopie IR .....	35
II.3.a. Aspect théorique.....	35
II.3.b Aspect pratique.....	36
II.4. Techniques d’analyse morphologique .....	36
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	36
Références Bibliographiques.....	37

## **Chapitre III : Synthèse et caractérisation**

III. poly thiophène .....	39
III.1. Mode opératoire .....	39
III .2. Le rendement de la réaction.....	41
III.3. Méthode de caractérisation .....	41
III. 3.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	41
III. 3.2. Spectroscopie IR .....	41
III.3.3. Diffraction des rayons X .....	41
III.4. Caractérisation du poly thiophène .....	42
III.4.1. Par spectroscopie Infrarouge .....	42
III.4.2. Caractérisation morphologique.....	43
III.4.2. DRX .....	43
III.4.3. Caractérisation optique .....	44
III.4.3. Spectrophotométrie UV-Visible .....	44

III.4.3.a. Détermination de l'énergie de gap :	45
III.5. Synthèses des nanocomposites PTH /SnO <sub>2</sub>	46
III.5.1. Préparation de l'oxyde.....	46
III.5.2. Caractérisation de l'oxyde .....	46
III.5.2.a. Caractérisation morphologique.....	47
III.5.2.a. DRX .....	47
III.5.2.b. Caractérisation optique .....	48
III. 5.2.b. Détermination de l'energie de gap de l'oxyde d'étain .....	48
III.6. Synthèses des nanocomposites PTH /SnO <sub>2</sub>	48
III .7.1. Caractérisation des nanocomposites .....	49
III .7. a.PTh/5%SnO <sub>2</sub> .....	49
III.7. a.1. Par spectroscopie Infrarouge.....	49
III.7. a.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	50
III .7. a.2.2. Détermination de l'énergie de gap :	50
III.7. a.3. Caractérisation morphologique .....	51
III.7.a.3.DRX.....	51
III.7.b. PTH/SnO <sub>2</sub> 10% .....	51
III.7. b.1. IR .....	52
III.7. b.2.Caractérisation optique .....	52
III.7. b.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	52
III.7. b.2.2. A Détermination de l'énergie de gap .....	53
III.7. b.3. Caractérisation morphologique .....	54
III.7. b.3. DRX .....	54
III.8. Conclusion.....	54
Références bibliographiques .....	55

## Chapitre IV : Etude de la fixation des colorants

IV.1. Introduction.....	56
IV.2. Détermination de la longueur d'onde maximale des deux colorants .....	56
IV.3.1. Etalonnage des solutions colorées utilisées .....	58
IV.3.2. Etude de la fixation des colorants .....	60
IV.3.2.1. L'adsorption avec la PTh.....	60
IV.3.2.1.1. Fixation de VG .....	60
IV.3.2.1.2. Fixation du carmine indigo CI .....	61
IV.3.2.2. L'adsorption avec le PTh /5% SnO <sub>2</sub> .....	63
IV.3.2.2.1. Fixation du violet de gentiane VG .....	63
IV.3.2.2.2. Fixation de CI .....	64
IV.3.2.3. L'adsorption avec le PTh /10% SnO <sub>2</sub> .....	66
IV.3.2.3.1 Fixation du violet de gentiane VG .....	66
IV.3.2.3.2. Fixation de CI .....	67
IV.3.2.4. Conclusion.....	69
Références Bibliographies .....	70
Conclusion générale.....	71



## *Liste des figures*

---

<b>Figure I.1</b> : Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse de poly thiophènes.....	12
<b>Figure I. 2</b> : Schéma Général de l'électro polymérisation par voie anodique..... (Avec X=NH, S ou O).	13
<b>Figure I.3</b> Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> dans la structure cristalline tetragonale de type rutile.....	17
<b>Figure II.1</b> : Schéma représentatif d'un spectromètre UV.....	34
<b>Figure. II.2.</b> : Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR : Une source derayonnement (ici, une lampe), un échantillon (ici, une pastille KBr), un monochromateur (ici, un réseau), un détecteur (ici, un détecteur hydroélectrique) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur) .....	36
<b>Figure II.3</b> : Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le Montage de Bragg-Brentano.....	37
<b>Figure III .1</b> : Mécanisme de polymérisation du thiophène.....	40
<b>Figure III.2</b> : Poudre noir du poly thiophène lavé avec le méthanol.....	40
<b>Figure III.3</b> : Poudre du poly thiophène.....	41
<b>Figure III.4</b> : Spectre Infrarouge de poly thiophène.....	42
<b>Figure III.5</b> : Diffractogramme RX du poly thiophène.....	44
<b>Figure III.6</b> : variation de la transmutante et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	44
<b>Figure III 07</b> : Energie de gap du poly thiophène.....	45
<b>Figure III.8</b> : Présentation du protocole de la synthèse du dioxyde d'étain.....	46
<b>Figure III.9</b> :Diffractogramme RX de l'oxyde (SnO <sub>2</sub> ) .....	47
<b>Figure III.10</b> : La variation de l'énergie de gap de l'oxyded'étain en fonction de l'énergie..	48
<b>Figure III.11</b> : Spectre IR de la PTh /5%SnO <sub>2</sub> .....	49

<b>Figure III.12</b> : variation de la transmutante et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	50
<b>Figure III 13</b> : Energie de gap du PTH/5%SnO <sub>2</sub> .....	50
<b>Figure III.14</b> :Diffractogramme RX de la PTH/05%SnO <sub>2</sub> .....	51
<b>Figure III.15</b> : Spectre IR de la PTh /10%SnO <sub>2</sub> .....	52
<b>Figure III.16</b> : variation de la transmutante et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	53
<b>Figure III 17</b> : Energie de gap du PTH/10%SnO <sub>2</sub> .....	53
<b>Figure III.18</b> :Diffractogramme RX de la Pth/10%SnO <sub>2</sub> .....	54
<b>Figure IV.1</b> : Spectre UV-visible du VG.....	57
<b>Figure IV.2</b> : Le spectre UV-visible du CI.....	57
<b>Figure IV.3</b> : Courbes de calibration de VG dans l'eau.....	58
<b>Figure IV.4</b> : Courbe de calibration de CI dans l'eau.....	59
<b>Figure IV.5</b> : Cinétique de fixation du VG par le PTh.....	61
<b>Figure IV.6</b> : Cinétique de fixation du CI par le PTh.....	62
<b>Figure IV.7</b> : Cinétique de fixation du VG par le PTh/05%SnO <sub>2</sub> .....	64
<b>Figure IV.8</b> : Cinétique de fixation du CI par le PTh/05%SnO <sub>2</sub> .....	65
<b>Figure IV.9</b> : Cinétique de fixation du VG par le. PTh/10%SnO <sub>2</sub> .....	67
<b>Figure IV.10</b> : Cinétique de fixation du CI par le. PTh/10%SnO <sub>2</sub> .....	68

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau 1.1** Exemples de polymères conducteurs

**Tableau I.2:** Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, Guivarch, 2004.

**Tableau I.3:** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, Juster, 1962.

**Tableau I.4:** caractéristiques physicochimique de VG (61).

**Tableau I.5:** caractéristique physico-chimique de C.I(63).

**Tableau III-1 :** Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PTh.

**Tableau IV.1 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la PTh

**Tableau IV.2 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du CI par la PTh

**Tableau IV.3:** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la PTh/5%SnO<sub>2</sub>

**Tableau IV.4:** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du CI par la PTh /5%SnO<sub>2</sub>.

**Tableau IV.5 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la PTh /10%SnO<sub>2</sub>.

**Tableau IV.6 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du CI par la PTh /10%SnO<sub>2</sub>.

## *Liste des abréviations*

---

**POC** : Polymères organiques conducteurs.

**PANI** : La poly aniline

**PPy** : poly pyrrole

**PPP** : polyparaphénylène

**PTh** : poly thiophènes

**PAC** : poly acétylène

**PPV** : polyparaphénylènesvinylènes

**DRX** : la diffraction des Rayon X.

**SnO<sub>2</sub>** : dioxyde d'étain.

**VG** : Le Violet de Gentiane.

**CI** : L'indigo Carmine.

**UV** : Spectroscopie Ultra-violet.

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**DO** : densité optique

## *Liste des symboles*

---

**V** : volume spécifique.

**S / cm** : Unité de mesure de la conductivité électrique.

**Å** : Unité de mesure de la longueur d'onde.

$\lambda$  : La longueur d'onde.

**E** : l'énergie.

**h** : La constante de Planck.

**v** : La fréquence d'une onde.

**C<sub>eq</sub>** : La concentration à l'équilibre.

**A** : L'absorbance.

**X** : la concentration adsorbée

## **Résumé :**

Les polymères conducteurs intrinsèques sont une nouvelle classe de matériaux avec un large spectre d'applications technologiques vu leurs excellentes propriétés électriques et optiques. Parmi ces polymères, le polythiophène a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité, sa synthèse simple et non coûteuse, sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique. Les nanocomposites sont caractérisés par la dispersion des matériaux de l'ordre du nanomètre dans les matrices polymériques. Ceci engendre une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du polymère, pour de faibles fractions en poids de la charge dispersée. Les nanocomposites polythiophène / SnO<sub>2</sub> sont obtenus par polymérisation in-situ du thiophène en présence de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> à différents taux de charge. Les propriétés structurales des nanocomposites élaborés sont mises en évidence par les méthodes d'analyses : infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR), diffraction rayon X (XRD), et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) d'où la détermination de l'énergie de gap.

L'application de ces matériaux à la rétention des colorants tels que le violet de gentiane (VG) et l'indigo carmine (CI) conduit à déterminer la cinétique où l'équilibre est atteint au bout de 25 minutes. L'exploitation des résultats nous a permis de conclure que les nanocomposites ont une affinité à ces colorants surtout au colorant anionique.

**Mots clés :** polythiophène, oxyde d'étain, nanocomposite

## **Abstract:**

Intrinsically conduction polymers are a new class of materials with a wide range of technological applications given their excellent electrical and optical properties. Among these polymers, polythiophene has found its application in various industrial fields thanks to its stability, simple and inexpensive synthesis, good stability at ambient air and especially to its good electronic conduction properties. Nanocomposites are characterized by the dispersion of materials nanometer in polymeric matrices. This results in increased mechanical and thermal properties of the polymer at low weight fractions of the dispersed filler. Nanocomposites polythiophene / SnO<sub>2</sub> are obtained by in-situ polymerization of the thiophene in the presence of tin oxide SnO<sub>2</sub> to different charging rates. Structural properties of prepared nanocomposites are identified by the methods of analysis: Fourier transform infrared (FT-IR), ray diffraction (XRD), and the ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) to determine the energy gap.

The application of these materials to the retention of coloring agents such as gentian violet (GV) and indigo carmine (CI) leads to determine the kinetics where equilibrium is reached after 25 minutes. The exploitation of the results allowed us to conclude that the nanocomposites have an affinity for these particular anionic dyes

## ملخص

البوليمر هو فئة جديدة كما يعتبر من المواد الواسعة في مجال التطبيقات التكنولوجية ذات الخصائص الكهربائية والبصرية الممتازة و من بين هذه البوليمرات بولي تيوفين ويتم تطبيقه في مختلف المجالات الصناعية و ذلك بفضل استقراره الجيد في المحيط و خاصة في مجال التوصيل الإلكتروني و يتميز المركب بتشتت المواد النانومترية في مصفوفات البوليمر و هذا يؤدي الى زيادة الخواص الميكانيكية و الحرارية و انخفاض كسور الوزن من الحشو ويتم الحصول على المركب بوليتيوفين أكسيد القصدير عن طريق البلمرة بحضور أكسيد القصدير ويتم تحديد الخصائص الهيكلية بعدة طرق من بينها الأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

كما نطبق هذه المواد على الألوان مثل البنسجينطيانو واللونالقرمزي النيلي و يؤدي هذا الى تحديد الحركية و التوصل الى التوازن بعد 25 دقيقة و نستنتج ان هناك تقارب لهذه الاصبغ انيونية للمركب

## Introduction générale

En 1977, MacDiarmid, Heeger et Shirakawa découvraient les polymères conducteurs intrinsèques et ouvraient une perspective nouvelle aux polymères. [1] Leur découverte fut récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000 [2].

Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont une nouvelle classe de matériaux avec un large spectre d'applications technologiques vu leurs excellentes propriétés électriques et optiques. Ils peuvent avoir de fortes conductivités électriques et ces paramètres intrinsèques peuvent être modulés très finement pour les faire passer d'un état isolant à un état conducteur par des processus chimiques.

Les applications basées sur les polymères conducteurs groupent le faible coût, la simple procédure de fabrication, la flexibilité et d'autres propriétés. Cependant la faible viscosité et solubilité de ces polymères rendent difficile la réalisation des couches utilisant des techniques industrielles. Il est connu qu'en mélangeant des matériaux organiques et inorganiques, ils restent toujours séparés de part à la faible solubilité des polymères conducteurs. D'où la nécessité de la formation d'une forte interaction physique ou chimique qui s'établi par la polymérisation in-situ du polymère organique en présence des particules inorganiques. Ceci entraine la formation des composites ayant des propriétés bonnes mauvaises de celles des deux matériaux précurseurs.

Parmi ces polymères, le polythiophène a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse, sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique.

Le développement des matériaux polymères a montré que l'emploi de charges permet de modifier de façon très significative les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux [3]. 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 au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue. D'où, la naissance des matériaux nano composites à matrice polymère.

Dans ce travail nous sommes orientés vers la synthèse et la caractérisation de nanocomposites binaires à base de polymère conducteur, le renforcé par l'oxyde d'étain à



différentes charges. Notre intérêt s'est porté sur l'étude de quelques propriétés optiques de ces matériaux et leurs capacités de fixer des colorants

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous :

Le premier chapitre ; dédié à une revue bibliographique, se n'articule en 3 points. Ce chapitre commence par une présentation générale sur les polymères conducteurs électroniques, en citant le mécanisme principal de la conductivité électrique, le dopage chimique et le domaine d'application ; suivis d'une description détaillée du polythiophène. Nous développerons par la suite, ces propriétés spécifiques de conduction et d'oxydoréduction ; ces différentes méthodes de synthèse et ces applications. Le second point renferme un aperçu théorique sur les oxydes et en particulier l'oxyde d'étain. Le dernier point est consacré l'étude des colorants : Définition ; toxicité et les méthodes de décoloration en particulier les deux colorants violets de gentiane et carmin d'indigo.

Le deuxième chapitre est axé sur les différentes techniques d'analyse utilisées pour la réalisation de ce travail : UV ; IR ; et DRX. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation du polythiophène et les nanocomposites polythiophène-oxyde. Le quatrième chapitre concerne l'étude cinétique de fixation des colorants par les matériaux synthétisés. Nous terminerons ce travail par une conclusion générale. Elle dresse un bilan des différents résultats tirés de cette étude et donne quelques perspectives susceptibles d'améliorer certaines propriétés des polymères chargés.

## Références bibliographiques :

1.H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J.Chem. Soc.

Chem. Commun, (1977), 16, p 578.

2. M. Akhtar. J. Kleppinger, A. G. MacDiarmid, J. Milliken, M. J. Moran, C. K. Chiang, M. J. Cohen. A.

J. Heeger, and D. L. Peebles, J.C.S. Chem. Comm., in the press; G. B. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R.

L. Greene. and J. J. Mayerle, *ibid.*, in the press.

3.Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim : Wiley-VCH., 2003.

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

Dans ce chapitre on va faire une synthèse bibliographique sur toutes les notions qui concerne notre Sujet.

### I.A.1. Les polymères conducteurs

#### I.A.1.Introduction

Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques [1]. Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère ; soit des ions ou des électrons.

La conductivité des polymères conducteurs ioniques provient de la mobilité des ions dispersés dans la matrice polymère. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides [2] et comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles.

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques. Néanmoins, le premier semble peu approprié puisqu'il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres conductrices, etc.) [3]. La conductivité provient de la percolation de la phase conductrice, la matrice polymère est isolante. Par conséquent, le terme polymère conducteur électronique (ou polymère conducteur) sera utilisé dans le présent mémoire pour décrire les polymères conducteurs intrinsèques uniquement. Ces derniers ont la propriété de transporter des charges ; des électrons ou des trous d'électrons. possèdent, dans presque tous les cas, une structure RC-conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère [4]. **Le tableau 1.1** présente les principales familles de polymère conducteurs.


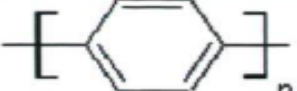
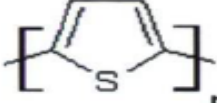
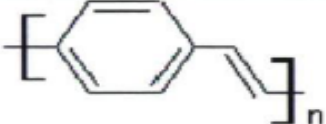
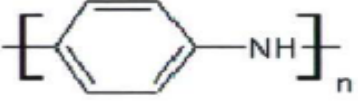
Familles de polymères conducteurs	Exemples
polyéniques	 polyacétylène
aromatiques	 poly( <i>p</i> -phénylène)
aromatiques hétérocycliques	 polythiophène
mixtes	 poly( <i>p</i> -phénylène vinylène)
aromatiques hétéroatomes	 polyaniline

Tableau 1.1 Exemples de polymères conducteurs

## I.A. 2-Types de polymères conducteurs :

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués (5).

### \*Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Appelés également composites conducteurs, ils sont caractérisés par une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion [6].

### \*Polymères conducteurs ioniques :

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel les

années 80[7]. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible [8].

#### **\*Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :**

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé, responsable de la conductivité électrique [9]. Pour allier les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés conductrices des métaux, on peut introduire une charge dans la structure du polymère semi-conducteur par un processus dit : le dopage.

### **I.A. 3-Les Mécanismes de conductivité électrique**

Obtenus par voie chimique ou électrochimique, les polymères sont isolant à l'état neutre et ont la faculté de conduire le courant après oxydation (ou réduction) de leur chaîne carbonée et insertion d'une espèce chimique anionique (ou cationique) dans la matrice polymérique. Des conductivités proches de celles des métaux ont été obtenues et ouvrent ainsi la voie à un grand nombre d'application.

#### **I.A. 3.1-Dopage des polymères $\pi$ -conjugués**

Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solutions. Ces solutions ne sont pas stables et donnent des radicaux cations appelés polarons. Ces polarons créent des états d'énergie localisés dans le gap et c'est leur déplacement sur la chaîne macromoléculaire qui crée la conduction.

#### **I.A.4- Techniques du dopage**

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

##### **I.A.4.1 -Dopage gazeux :**

Les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

##### **I.A.4.2-Dopage en solution :**

Consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Letoluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polairement similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

### **I.A.4.3-Auto-dopage :**

Ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe inusable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère [10.11].

### **I.A.4.4-Dopage par échange d'ions :**

Dans ce cas des radiations de haute énergie telle que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF<sub>6</sub> ou des radiations de neutrons en présence d'I<sub>2</sub>, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF<sub>6</sub> et le I<sub>2</sub>, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [12]

### **I.A.4.5-. Dopage chimique :**

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [4,5]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible

### **I.A.4.6. Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière Homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini Par la tension entre le polymère et la contre-électrode (4.5)

## **I.A. 5-Applications des polymères conducteurs**

### **\*Applications à l'état conducteur (dopé) :**

- Electronique plastique (électrodes et circuits)
- Adhésif conducteur
- Blindage électromagnétique
- Revêtement antistatique
- Peinture conductrice

- Revêtement anticorrosion

**\*Utilisant le processus du dopage/dédopage :**

- Dispositifs électrochromes

- Capteurs chimiques

- Capteurs biochimiques

- Capteurs thermiques

- Batteries rechargeables

**\*Applications à l'état non dopé :**

- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)

- Dispositifs d'affichage (OLED)

- Laser polymère

- Isolation de câbles à haute tension

- Revêtement anticorrosion

## **I.b. Les poly thiophènes**

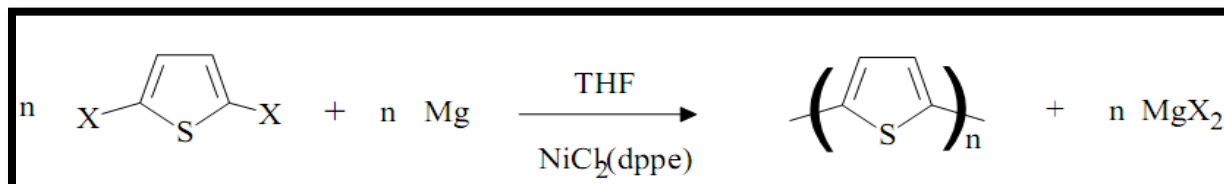
### **I.b.1.Introduction**

La découverte à la fin des années 1970 d'une conductivité presque équivalente à celle des métaux pour du polyacétylène oxydé [12-14] a suscité un fort intérêt dans le monde entier et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes  $\pi$  conjugués. Le poly acétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) ou encore le polythiophène. Le PTh a été particulièrement étudié pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en le substituant par des groupements divers. Ce polymère possède en outre deux états conducteurs : oxydé (dopé positivement) et réduit (dopé négativement). Le premier chapitre de cette étude bibliographique est consacré au PTh et à ses dérivés. La première partie présente la théorie de la conduction dans les polymères conducteurs. La deuxième partie détaille les différentes méthodes de synthèse, leurs avantages et inconvénients. La troisième partie s'intéresse aux propriétés chimiques, optiques et électrochimiques des polythiophènes. La quatrième partie est consacrée aux applications potentielles de ces polymères

## I.b.2-Synthèse des polythiophènes

### I.b.2.1-Polymérisations chimique

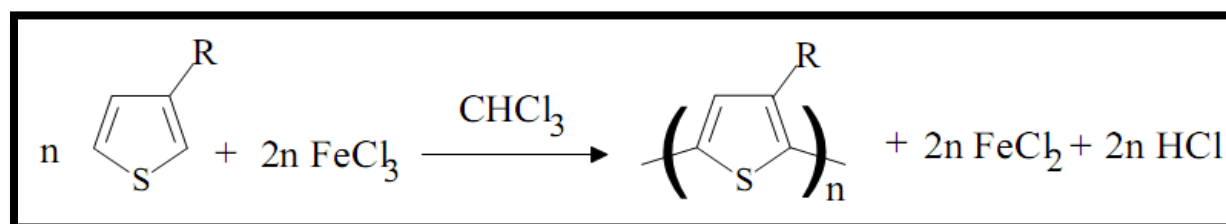
L'une des premières voies utilisées pour la synthèse chimique des polymères conjugués est l'utilisation de l'acide de Lewis  $\text{FeCl}_3$  [15,16].



La réaction se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de  $1 \text{ à } 10 \text{ S.cm}^{-1}$  lorsqu'ils sont dopés. De plus, cette méthode permet d'obtenir des polymères uniquement couplés en 2,5.

Cependant, l'étape d'insertion du magnésium dans la liaison Carbone-Halogène est incontrôlable. Elle conduit ainsi à des Grignards possédant aléatoirement un ou deux groupements organomagnésiens [17-20]. Dans le cas du PTh, il n'y a pas de problème de régularité du fait de la symétrie de la molécule.

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) [23]. Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80% [24,25].



La réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant rigoureusement anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible [26]. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachloréthane, le chloroforme, ou le dichlorométhane.

La réaction a besoin de  $\text{FeCl}_3$  solide. Les solvants dans lequel il est totalement dissous ne permettent pas la polymérisation. Une étude de Niemi et al. Montre que la partie soluble du  $\text{FeCl}_3$  (0,1M dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se trouve sous forme de dimères. Cette conformation inhibe le caractère acide de Lewis du  $\text{FeCl}_3$  et le rend inerte chimiquement. Le mécanisme de réaction de cette synthèse est assez controversé. Cependant, le mécanisme le plus généralement admis



est l'oxydation des monomères par le  $\text{FeCl}_3$  conduisant à la formation de radicaux cations qui se couplent et donnent des dimères après déportation. Le potentiel d'oxydation des dimères étant inférieur à celui des monomères ils sont favorablement ré oxydés en radicaux cations et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux cations. Plus la chaîne formée est longue et plus son potentiel d'oxydation est faible, ce qui favorise la ré oxydation de celle-ci. Cette réaction conduit donc à des polymères de haute masse moléculaire : les masses moyennes en nombre ( $M_n$ ) se situent typiquement entre 10000 et 100000 et les masses moyennes en poids ( $M_p$ ) entre 50000 et 300000. Les indices de polydispersité ( $I_p = M_p/M_n$ ) sont relativement élevés, indiquant une dispersité de longueurs de chaîne.

Thermodynamiquement, les couplages en positions 2 et 5 par rapport au soufre sont largement favorisés par rapport aux couplages en position 4. Cependant, la virulence de cette réaction donne lieu à 15 à 30 % de couplages défectueux de différentes sortes : des couplages 2,4 qui rompent la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère (~ 5%), ainsi que des couplages 2,5 irréguliers qui engendrent des distorsions de la chaîne (10-25%)

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère [27]. Les anions dopants sont principalement sous forme  $\text{FeCl}_4^-$  ou  $\text{Cl}^-$ . Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonurie pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre.

D'autres méthodes chimiques de polymérisation ont été rapportées, telles que l'oxydation par le  $\text{CuClO}_4$ , en milieu organique [28] ou encore par le  $\text{AsF}_5$  en phase gazeuse

### **I.b.2.2-Polymérisations électrochimiques**

Les synthèses électrochimiques des polymères conducteurs offrent plus d'avantages que les synthèses chimiques, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode in situ, et le contrôle de l'épaisseur. Les polymères conducteurs sont synthétisés directement sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique. Toutefois, la polymérisation anodique reste la plus utilisée.

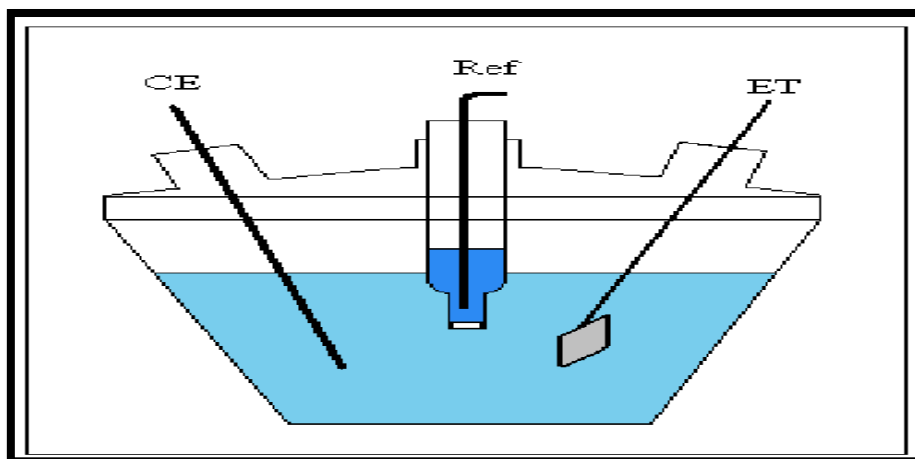
### **a) Polymérisation cathodique**

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Ni ou Pd [29,30]. Ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmutation ou au couplage de polycondensation par halogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électro-synthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perchons et al [31] sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques. D'autres types d'électro-polymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétra-bromo-p-xylène pour former du PPV sans catalyseur [32-34].

Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer le polymère.

### **b) Polymérisation anodique**

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée p ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes d'électro-polymérisation du pyrrole ont été explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance in-situ à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation.



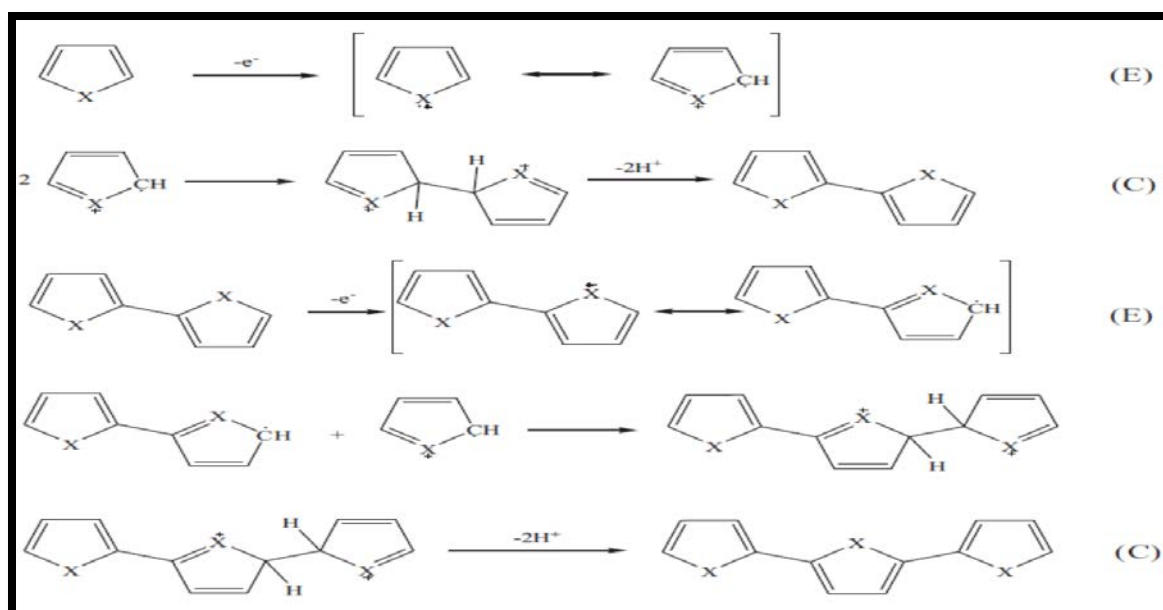
**Figure I.1** : Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse de poly thiophènes

### **I.b.3.Mécanisme d'électropolymerisation**

Le mécanisme d'électropolymerisation anodique implique plusieurs étapes Consécutives électrochimiques (E) telles que des transferts électroniques et chimiques (C) telles que la formation de liaisons ainsi que les déportations. Le schéma général du Mécanisme de l'électropolymerisation d'un hétérocycle à cinq carbones est représenté dans la figure 4. L'étape initiale (E) est une oxydation à un électron du monomère vers un radical cation. Hapiotet al. Sont les premiers à déterminer la durée de vie des radicaux cations du pyrrole l'aide du voltamètre cyclique sur ultra microélectrode à très haute vitesse déblayage [35-38].

Il a prouvé que la durée de vie d'un radical cation était très petite. La deuxième étape est une réaction chimique (C) ; Un couplage entre deux radicaux cationiques produisant une di hydro dimère diatomique. Ce dernier subit plus tard, une double déportation et une aromatisation formant un dimère. L'aromatisation est une force motrice de l'étape chimique. Ce mécanisme, correspondant au schéma initialement propose ParDiaz, a également été confirmé par les calculs théoriques de Waltman et Bargon [39-41].

Le couplage se produit principalement dans la 2ème position du cycle ; Ceci est dû à sa grande Réactivité, résultant de la grande densité de spin.



**Figure I.2:** Schéma Général de l'électro polymérisation par voie anodique  
(Avec X=NH, S ou O).

## I.b.4-Propriétés des polythiophènes

### I.b.4.1) Propriétés chimiques et optiques

Macroscopiquement, les polythiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers. Comme il a été vu auparavant, ils se présentent sous différentes formes selon la méthode de synthèse utilisée.

Les synthèses chimiques conduisent à des polymères sous forme de poudres très fines dont les couleurs varient du rouge au noir. Ils sont infusibles et insolubles dans tous les solvants aqueux ou organiques connus. En revanche, en greffant sur le noyau thiophène de longues chaînes (alkyles  $\geq$  butyle, alkoxy ...), les polythiophènes peuvent être dissous dans certains solvants, ce qui permet d'en faire des films plus ou moins épais, ou encore des gels. Les principales études structurales ont été effectuées sur ce type de polymères solubles.

Les synthèses électrochimiques donnent lieu à des dépôts de polymères sur les électrodes. Selon les conditions de synthèse, les films peuvent être plus ou moins épais, plus ou moins homogènes macroscopiquement, plus ou moins ordonnés macroscopiquement.

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés chimiques et optiques des polythiophènes, ainsi que pour comprendre les mécanismes de conduction et les paramètres qui influencent ces propriétés.

La chromatographie de permutaton de gel (GPC) et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permettent de mesurer les masses moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_p$ ) de ces polymères. Cependant, les valeurs sont déterminées à l'aide de courbes de calibration du polystyrène et sont donc approximatives. Selon les polymères et les conditions de synthèse,  $M_n$  varie entre 1000 et 100000 et  $M_p$  entre 3000 et 500000. L'indice de polydispersité ( $I_p = M_p/M_n$ ) est souvent important, ce qui montre une disparité de longueurs de chaîne [35].

Les spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman) permettent d'effectuer des analyses structurales des polythiophènes [42-46]. Elles permettent d'apprécier la régi régularité du polymère ainsi que sa masse moyenne en mesurant la différence d'aire sous les pics de vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H situées en position  $\alpha$  et  $\beta$  du soufre. En effet, un polymère régulier ayant un fort degré de polymérisation possédera de rares liaisons C-H en  $\alpha$  du soufre tandis qu'un polymère pourvu de défauts structuraux (couplages 2,4) possédera des liaisons C-H en  $\alpha$  du soufre en quantités non négligeables.

Par ailleurs, lorsqu'elles sont utilisées in situ, ces techniques permettent de suivre les changements structuraux qui interviennent lors du dopage des polymères : la délocalisation des porteurs de charges ainsi que leur type (solutions, polarons, bipolarons) peuvent ainsi être observés par le décalage des fréquences de vibration des liaisons C=C et C-C. Ces études ont mis en évidence la prépondérance de la conformation quinoïdale de la chaîne lorsque le polymère est dopé [47-50]. La désactivation de certains polythiophènes lors de dopages successifs a aussi été étudiée par spectroscopie in-situ. Ces auteurs ont mis en évidence l'apparition de bandes de vibration C-O et C=O, et ont proposé des mécanismes de rupture de conjugaison par l'attaque d'eau ou des solvants organiques utilisés comme électrolytes (acétonitrile, carbonate de propylène). [52-53]

#### **I.b.4.2) Propriétés électrochimiques**

La principale caractéristique des polythiophènes est de posséder différents états électroniques selon le potentiel auquel ils sont soumis. A l'état neutre, ils possèdent d'intéressantes propriétés isolantes (conductivité  $\sigma \sim 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ ). En revanche, une fois

dopés, ils changent de structure et deviennent d'excellents conducteurs électroniques (Jusqu'à  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ). [54.55]

Les polythiophènes synthétisés par oxydation ( $\text{FeCl}_3$  ou électro oxydation) sont obtenus dopés p, ce qui prépare leur structure à cet état oxydé [56-58]. Ce dopage est donc facilement réalisable et possède une bonne réversibilité coulombienne.

### **I.b.5-Applications des polythiophènes**

En raison des propriétés distinctes de la polythiophène, ce dernier présente une large gamme d'applications. Parmi lesquelles on peut citer :

- Les batteries organiques rechargeables [59];
- Les transistors à effet de champs, à l'état non dopée ;
- Les cellules photovoltaïques ;
- Les lasers polymères ;
- L'électroluminescence, les diodes émettrices de lumière, capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique ;
- Les membranes de séparation de phase de gaz, les blends avec les polymères isolants [60]  
Les détecteurs biologiques

## **I.C. Le dioxyde d'étain :(SnO2)**

### **I.C .1-Introduction**

Le dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » est également un oxyde semi-conducteur aux Propriétés physiques remarquables pouvant être utilisé comme matériau d'anode dans les DSCs. Il existe à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. Connue et exploitée depuis Les temps les plus anciens (- 3000 av. JC), la cassitérite est un oxyde de couleur variable allant Du jaunâtre au noir. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste Français Beudant en 1832

### **I.C.2-a-Préparation de SnO<sub>2</sub> par voie hydrothermale :**

La voie hydrothermale est la méthode la plus communément employée. L'oxyde d'étain est obtenu sous forme de précipité méso-poreux par hydrolyse acide ( $\text{HNO}_3$ ), ou basique ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Na OH}$ ) du tétrachlorure d'étain'. Il est ensuite traité thermiquement à l'air à une température suffisamment importante pour permettre la cristallisation des particules.

Cette voie de synthèse conduit à du dioxyde d'étain de surface spécifique (24-100 m<sup>2</sup>/g) et de taille de particules variables (3-60 nm).

### **I.C.2-b-Préparation de SnO<sub>2</sub> par voie "Template" :**

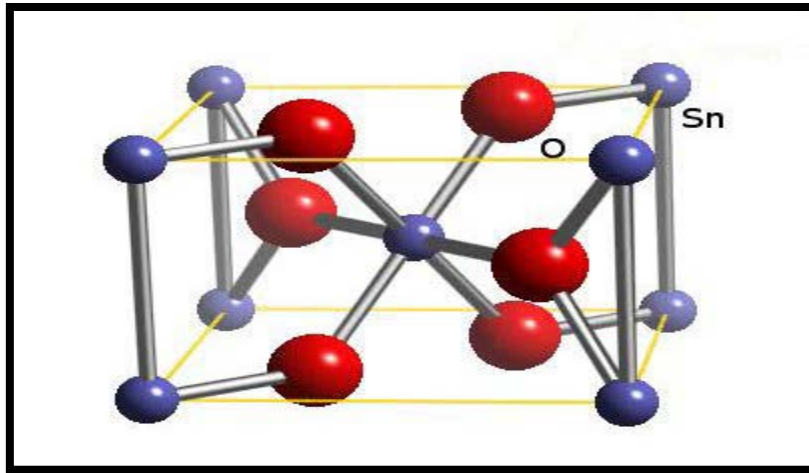
Ces dix dernières années, une nouvelle voie de préparation de matériaux méso-poreux basée sur l'utilisation de "Template" surfactants organiques a été développée. Cela permet d'établir une auto-organisation du milieu en phase colonnaire par interaction hydrophile-hydrophobe. Le diamètre des colonnes dépend de la longueur du surfactant, le choix de ce dernier permet de moduler les caractéristiques morphologiques du matériau. Cette voie de synthèse permis d'obtenir du SnO<sub>2</sub> de surface élevée mais pas toujours cristallisé.

### **I.C.2-c-Préparation de SnO<sub>2</sub> par voie sol-gel :**

La voie impliquant les alcoyles de métaux est la plus fréquemment mise en œuvre pour élaborer des oxydes de haute pureté et des matériaux à haute performance. Le contrôle de l'étape d'hydrolyse est primordial. En effet, si cette étape est trop rapide, elle ne conduit pas à un sol ou à un gel mais à des précipités denses de faible surface. Il est possible de ralentir leur hydrolyse en utilisant des ligands conduisant, ainsi, à des poudres amorphes d'oxyde d'étain lorsque l'hydrolyse est réalisée dans des solvants polaires.

### **I. C .3.1. Propriétés structurales (cristallographiques)**

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée Cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile (similaire à la structure Cristallographique du TiO<sub>2</sub> rutile). Chaque ion étain Sn<sup>4+</sup> est au centre d'un octaèdre presque Régulier formé par six ions oxygène, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, chaque O<sub>2</sub><sup>-</sup> étant entouré par trois Sn<sup>4+</sup> situés aux Sommets d'un triangle isocèle.



**Figure I.3** Maille élémentaire de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dans la structure cristalline tetragonale de type rutile.

### I. C.3.2. Propriétés électroniques et optiques

Dans sa forme stœchiométrique,  $\text{SnO}_2$  est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de  $\text{SnO}_2$  présente des ruptures de la périodicité du réseau. Ces ruptures sont généralement attribuées d'une part à des lacunes d'oxygène considérées comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans  $\text{SnO}_2$ , ce qui le rend sous stœchiométrique en oxygène, et, d'autre part, à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions  $\text{Sn(IV)}$  en ions  $\text{Sn(II)}$  afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique peut alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de  $\text{Sn(II)}$  vers les sites de  $\text{Sn(IV)}$ . Néanmoins, les données expérimentales suggèrent que l'origine de la non-stœchiométrie dans  $\text{SnO}_2$  est plutôt liée aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.<sup>70</sup>

Les ions  $\text{Sn}^{4+}$  possèdent 10 électrons dans leur couche externe 4d<sup>10</sup> et les couches Internes sont toutes remplies. Par conséquent, la bande de conduction de  $\text{SnO}_2$  est constituée des orbitales vacantes 5s des ions  $\text{Sn}^{4+}$  et présente une faible densité d'état, la masse effective des électrons étant de 0,3 me.<sup>71</sup> La densité d'état dans le dioxyde d'étain est donc 190 fois plus faible que dans le dioxyde de titane. En revanche, le dioxyde d'étain possède une conductivité et une mobilité électronique plus élevées que le dioxyde de titane.

### I.C.4. Domaines d'application de $\text{SnO}_2$ :

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n



conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications mais nous attacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques. [62.63.64]

**A/Vitrage à isolation thermique :** leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. [65]

**B/Electrodes :** L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [66]

**C/Piles au lithium :** Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. [67.68]

**D/Les capteurs chimiques :** Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou adsorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. [69]

**5) Les applications photovoltaïques :** Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap( $E_g$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. [70.71]

## **I.D. Les colorants**

### **I.D.1.Généralités sur les colorants**

La coloration est un facteur important, parfois même décisif, dans le choix d'un aliment. La couleur est en effet un indice direct de qualité : on identifie la maturité d'un fruit, la qualité d'une charcuterie, à sa couleur. Bien sûr, il y a conditionnement du consommateur, dans la mesure où il y a association entre une couleur définie et un aliment donné. De manière très réelle, on note une corrélation étroite entre l'adéquation de la couleur et la perception, par le consommateur, des sensations gustatives et olfactives.

Les aliments seyant égout défrai se doivent être roses, ou rouges ; le chocolat est associé au marron ; la menthe au vert, etc. Quel que soit le souci du législateur ou des associations de consommateurs de limiter l'utilisation des colorants alimentaires, on s'aperçoit que le public est toujours, plus ou moins consciemment du reste, demandeur de produits colorés

## **I.D .2-Origine de la couleur**

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromosphérique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome. Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, [Capon, 1999]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le **Tableau I.2**

<b>Groupements chromophores</b>	<b>Groupements auxochromes</b>
<b>AZO(-N=N-)</b>	<b>Amino (-NH<sub>2</sub>)</b>
<b>Nitroso (-NO OU -N-OH)</b>	<b>Méthylamine (-NH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>)</b>
<b>Carbonyl(=C=O)</b>	<b>Diméthylamine (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>
<b>Vinyl (-C=C-)</b>	<b>Hydroxyle (-HO)</b>
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub> OU =NO-OH)</b>	<b>Alkoxy (-OR)</b>
<b>Sulphur (&gt;C=S)</b>	<b>Groupement donneur d'électrons</b>

**Tableau I.2:** Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, Guivarch, 2004.

<b>λ longueur d'onde absorbée (Å)</b>	<b>Couleur observé (transmise)</b>
<b>400 (violet)</b>	<b>Jaune-verdâtre</b>
<b>4250 (bleu nuit)</b>	<b>Jaune</b>
<b>4500 (bleu)</b>	<b>Orange</b>
<b>4900 (bleu-vert)</b>	<b>Rouge</b>
<b>5100 (vert)</b>	<b>Pourpre</b>
<b>5300 (jaune-vert)</b>	<b>Violet</b>
<b>5500 (jaune)</b>	<b>Bleu nuit</b>
<b>5900 (orange)</b>	<b>Bleu</b>
<b>6400 (rouge)</b>	<b>Bleu-vert</b>
<b>7300 (pourpre)</b>	<b>Vert</b>

**Tableau I.3:** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, Juster, 1962.

## **I.D .3. Classification des colorants**

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs Manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants Peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [72.73].

### **I.D.3.A. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement Chromophore. [74]

- Les Colorants azoïques ;
- Les colorants anthraquinoniques ;
- Les colorants de la diphenylamine et du triphénylméthane ;
- Les colorants polyethniques ;
- Les colorants au soufre ;
- Les colorants d'alambic ;
- Les phtalocyanines ;
- Les colorants quinoléiques

### **I.D.3.B. Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de van der waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- Les colorants réactifs ;
- Les colorants direct ;
- Les colorants dispersés ;
- Les colorants acides ou anioniques :**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils Sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et Quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

- Les colorants basiques ou cationiques :**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur Confère une bonne solubilité dans l'eau

#### **I.D.4.Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs Structures chimiques qui différent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de L'utilisation. Beaucoup d'études [75 ,76] ont montré les effets toxiques et/ou carcino géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements Cancérogènes tels que les groupements aromatiques, halogènes, cyanurés, sel de baryum et de Plomb. Ces groupements cancérogènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les Bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code Génétique avec mutation et risque de cancer [77.78]. Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des Colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo(-N=N-).

La Rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène Dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [79.80] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

#### **I.D .5. Le violet gentiane :**

Le violet de gentiane, ou méthylrosaniline, est un mélange de chlorhydrates de violets Penta méthyles (violet de méthyle et violet de Paris) et hexaméthylé (violet cristal). Certains auteurs préconisent de n'utiliser que le cristal violet qui est plus pur et donne des colorations plus Précises ... à vérifier ! On l'utilise en solution aqueuse ou hydro-alcoolique, en y ajoutant de l'aniline ou du phénol Comme accusateur de coloration.

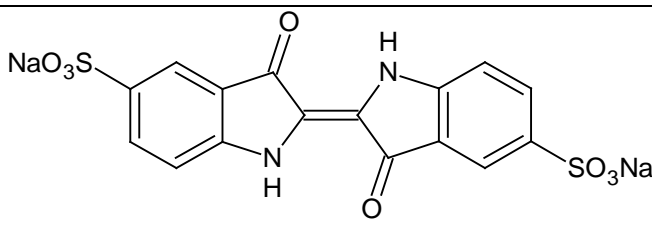
Nom Usuel	Cristal Vider
Structure	
Masse Molaire	407.99 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau	Elevée
-Utilité	-textile -colorant en bactériologie
-tension de vapeur	-faible

**Tableau I.4:** caractéristiques physicochimique de VG (81).

Considérons ces colorants avec prudence ! L'ingestion sous forme pure est très Toxique, et la préparation en solution aqueuse ou alcoolique est toxique per os, vu la présence D'aniline ou de phénol (82).

### I.D.6.Le carmin d'indigo :

L'indigo carmine, ou sulfoindigotate de sodium est un colorant acide ; bleu naturel, Extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des Indigotines.

Caractéristique	Résultats
Formule	
Aspect	Solide violet
PH	~5.3 (10g/l)
Solubilité	10 g/l dans l'eau à 25c° très soluble dans l'éthanol
Odeur	Inodore

**Tableau I.5:** caractéristique physico-chimique deC.I(83).

L'indigo carmine en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, Peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les Patients [84-90]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec nausées, vomissements et diarrhée.

## **I.D .7. Actions curatives :**

### **\* traitements des colorants :**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception dans une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives [90.92.93]. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitement physique ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, se divisent en trois types : [94-98]

#### **1-Physique :**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption.
- l'osmose inverse, filtration,
- l'incinération

#### **2-Chimique :**

- la réduction par ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ),
- Résine échangeuse d'ions.

#### **3-Biologique :**

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.



## Références Bibliographiques

- 1): F. Lakhdari , (2008) : Synthèses de polymères photorésistants. Mémoire de Magister. Université Mohamed Boudiaf, Oran. P 54.
  - 2) : A. A.Diagne,(2007) :Contribution à la caractérisation par spectroscopie d'impedence électrochimiques des polymères organiques conducteurs et application de la polthiophen au stockage d'énergie. Thèse de Doctorat 3ème cycle. Université Cheikh Anta Diop de Dakar. P 124.
  - 3) :E. Chabert, (2002) : Propriétés mécaniques de nanocomposites a matrices polymères ; Approche expérimentales et modélisation. Thèse de Doctorat. L'institut nationale des sciences appliquées Lyon. P214.
  - 4) : Documents de Plastics Europe France, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
  - 5) : [mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catego.htm](http://mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catego.htm)
  - 6) : M. Ibrahim, (2011) : Polthiophen-Oxyde d'étain : un composite pour la récolte et le stockage d'Energie. Thèse de Doctorat. L'université Libanaise et l'université de Claude Bernard Lyon. P214.
  - 7) : V.V. Walatka, M.M. Labes, (1973):Phys. Rev. Lett., 31, 1139.
  - 8) : Walatka, M.M. Labes, (1973) : Phys. Rev. Lett, 31, p.1139 -2124.
  - 9) :H.Shirakawa, E.J.Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, (1977):J. Chem .Soc.Chem.Commun, 16, p.578-580.
  - 10) :M.Baziz, (2010) : Synthèse et caractérisation de nanocomposites Polyaniline-Sépiolite. Mémoire de Magister. Université Mohammed Boudiaf, Oran. P131.
  - 11) :A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, G.P.Gardini, (1979) : J.Chem.Soc.Chem.Commun, p.635.
  - 12) : M.Sato, S.Tanaka, K.j.Heeger, M.Drake, (1994) : J.Chem.Phys, 101, p.1673.
  13. G. Natta, G. Msuanti, arid P. Corradini, Alli. A d . :Vazl. Lincei, Rend. Classe
  14. 31. Hatano, S. Kambara, and S. Okamoto, J. Polym. Sci., 51, S26 (1961).
  15. W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, Jr., and L. G. Lands, J. Polym. Sci., 55,137
  - 16.L. I3. Luttinger, J. Org. Chem., 27, I591 (1962).
  - 17.\$1. Hatano, N. Sera, S. Kambara, and S. Okamoto, Repls. Progr. Polym. Phys.
  18. 11. Hatano and S. Kambara, Rep& Progr. Polym. Phys. Japan, 5, 215 (1962).
  19. 11. Hatano, S. Karnbara, and S. Okamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 65,716 (1962).
  20. S. Kambara, 31. Hatsno, and T. Hosoe, Kogyo Kagaku Zasshi, 65. 720 (196fL).
  21. 11. Hatario, Kogyo Kagaku Zasshi, 65,723 (1962).
- Sci. Fis. Mat. iVat. (8), 25.3 (1958).

(1961).

Japan, 5,211 (1962).

23. W. E. Ilaniels, *J. Org. Chem.*, 29, 2936 (1964).

24. I. V. Nicolescu and E. Angelescu, *J. Polym. Sci. A*, 3, 1227 (1965).

25. I. V. Nicolescu and E. Angelescu, *J. Polym. Sci. A-1*, 4,2963 (1966).

26. K. Higashiura and H. Oiwa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69, 10Y (1966).

27. A. Matsui and K. Nakamura, *Japan J. Appl. Phys.*, 6,1468 (1967).

28. E. Angelescu and I. V. Nicolescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 12, 1261 (1967).

29. K. Shimamura, S. Hatano, S. Kambara, and I. Hakata, *J. Phys. Soc. Japan*, 23,

30. D. J. Berets and D. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 64,823 (1968).

31. S. Hatano, K. Shimamura, S. Ikeda, and S. Kambara, *Repts. Progr. Polym. Phys.*

32. E. Angelescu and I. V. Nicolescu, in *Macromolecular Chemistry*, Louvain-Brussels,

33. F. D. Kleist and N. R. Byrd, *J. Polym. Sci. A-1*, 7,3419 (1969).

34. A. Bradley and J. P. Hammes, *J. Electrochem. Soc.*, 110.15 (1963).

35. H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, 2,231 (1971).

36. H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, *Polym. J.*, 4,460 (1973).

37. S. Ikeda and A. Tamaki, *J. Polym. Sci. B*, 4,605 (1966).

38. S. Ikeda and A. Tamaki, paper presented at International Symposium on Macro-

39. S. Ikeda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70,1880 (1967).

40. P. Ingam and A. Shindler, *Makromol. Chem.*, 111,267 (1968).

41. P. Blais and R. St. J. Manley, *J. Polym. Sci. A-1*, 6,291 (1968).

42. A. G. Wikjord and R. St. J. Manley, *J. Macromol. Sci. B*, 2,501 (1968).

43. T. Georgiadis and R. St. J. Manley, *Polymer*, 13,567 (1972).

44. A. Keller and F. H. Willmouth, *Makromol. Chem.*, 121.42 (1969).

45. D. W. Van Krevelen and J. Schuyer, *Coal Science*, Elsevier, Amsterdam, 1957, p.

46. P. B. Hirsh, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A226.143 (1947).

47. J. M. Robertson and J. G. White, *J. Chem. Soc.*, 947,358,

48. D. H. Donaldson, J. M. Robertson, and J. G. White, *Proc. Roy. Soc. (London)*,

49. D. H. Donaldson and J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Am, 157

50. R. E. Franklin, *Ada Cryst.*, 4,253 (1951).

51. J. B. Nelson and P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, 5, 7,477, 486 (1945).

578 (1967). Japan, 11,123 (1968). 1967 (*J. Polym. Sci. C*, 22), G. Srebnik, Ed., Interscience, New York, 1968, p. 203

34. See, for example, V. V. Walatka, Jr., M. M. Labes, and J. H. Perlstein. *Phys. Rev. Letters*, 1973, 31, 1139; C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *J. Amer. Chem. Soc.* 1975, 97, 6358; R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Letters*, 1975, 34, 577; R. H. Baughman, P. A. Apgar, R. R. Chance, A. G. MacDiarmid, and A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 401; H. P. Geserich and L. Pintschovius, in 'Festkorperprobleme (Adv. Solid State Phys.), vol. XVI, ed. J. Treusch Vieweg, Braunschweig, 1976, p.65.
35. M. Akhtar. J. Kleppinger, A. G. MacDiarmid, J. Milliken, M. J. Moran, C. K. Chiang, M. J. Cohen. A. J. Heeger, and D. L. Peebles, *J.C.S. Chem. Comm.*, in the press; G. B. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R. L. Greene. and J. J. Mayerle, *ibid.*, in the press.
36. H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polymer J.*, 1971, 2, 231.
37. H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, *Polymer. J.*, 1973, 4, 460.
38. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda. *J. Polymer Sci., Part A -1, Polymer Chem.*, 1974, 12,11.
- 39 .T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polymer Sci.. Part A -1, Polymer Chem.*, 1975, 13, 1943.
- 40.H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, unpublished results.
- 41 .H. Shirakawa and S. Ikeda, unpublished results.
- 42 .S. B. Mainthia, P. L. Kronick, H. U. E. F. Chapman, and M. M. Labes, *Polymer prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Polymer Chem.*, vol. 4, no. 1, April 1963; H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1956, 29, 213; H. Akamatu, Y. Matsunaga, and H. Kuroda, *ibid.*, 1957, 30, 618; T. Uchida and H. Akamatu, *ibid.*, 1961, 34, 1015; J. Kommandeur and F. R. Hall, *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 129.
43. R. E. Buckles and N. A. Meinhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 1952, 74, 1171; R. E. Buckles and W. Womer, *ibid.*, 1958, 80, 5058.
44. L. B. Coleman, Ph.D. Thesis, University of Pennsylvania, 1975.
45. M. M. Labes, *Pure Appl. Chem.* 1966, 12, 275.

M. A. Akhtar,(1988) : 2. Kishida J. Epstein. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*,160, 151.

24: Angelopoulos,M.Asturias, G.Ermer,S.P.Ray,A.Scherr,E.M. MacDiarmid,(1988) : A. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*p.151-160.

25) :Haa, L. W. Shackleton, R. L. Elsenbaumei, (1991) :Symposium on Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials.Boston. MA.Dec. 6.

26: A. Andreata, Y. Cao,J. C. Chiang,A. J. Heeger, P. Smith,(1988) : *S'ch. Met.* 26,383.

- 27: A. J. Heeger, (1993) : S'th. Met. 5957.3471.
- 28) : Y. Wei, G. W. Jang, K. F. Hsueh, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, (1989) : Pol'. Mder. Sci. & Eng. 61.9 16.
- 29: S. A. Chen, H. T. Lee, (1993) : Macromolecules. 26. 3254.
- 30: Y. Wei, G. E. Focke, A. R Wnek, A G. MacDiarmid, (1989) : A Phys. Chem. 93.495.
- 31: M. Y. Hua, Y. N. Su, (200) : Chen. S. A. Pol'er. 41.813.
- 32: W. C. Chen, T. C. Wen, C. C. Hu et A. Gopalan, (2002) : Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. Electrochim. Acta. vol. 47. p.1305-1315.
- 33: G. Wang, J. Swensen, D. Moses, A. J. Heeger, (2003) : J. Appl. Phys. 93. p.6137.
- 34: A. G. Manoj , K. S. Narayan, (2002) : Opt. Mater. 21. p.417.
- 35) : F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, (1997) : Acc. Chem. Res. 30. p.430
- 36: S. S. Hardaker et V. R. Gregory, (1999) : Polyaniline, in: Polymer Data Handbook, University Press, Oxford .
- 37: E. Pringsheim, D. Zimin , O. S. Wolfbeis , (2001) : Adv. Mater. 13. p.819.
- 38: P. Alivisatos, (1996) : Perspectives on physical chemistry of semiconductor nanocrystals. J. Phys. Chem. 100.13226–13239.
- 39: Y. Wang, (1991) : Nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor clusters. Acc. Chem. Res. 24.133–139.
- 40: V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, (2003) : Surf Sci. 526. 532-
- 41: T. Y. Ng, T. D. Datta, B. I. Kirimli, (1976) : J. Urol. 116.132–133.
- 42: R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, (1980) : Ann. Agron 31. 385-427.
- 43: Y. J. M. Montgomery , (1985) : Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York.
- 44: W. J. Jr. Weber, P. M. Mc Ginley, L. E. Katz, (1991): Water Res. 25, 499-528.
- 45: M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A. C. Moreno-Castilla,
- 46: Langmuir 14, 1880-1886.
- 47: R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, (1980) : Ann. Agron. 31 33-62.
- 48: C. Kilic, A. Zunger, (2002) : Phys. Rev. Lett. 88. 095501.
- 49: Z. W. Chen, J. K. L. Lai, C. H. Shek, (2004) : Phys. Rev. B 70.165314.
- 50: E. E. Kohnke, (1962) : Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. Phys. Chem. Solids. 23.1557-1562.
- 51: G. Heiland, (1982) : Homogeneous semiconducting gas sensors, Sensors and Actuators

B. 2 .343- 361.

52: S. S. Hardaker et V. R. Gregory,(1999) : Polyaniline, in: Polymer Data Handbook, University Press, Oxford .

53:E. Pringsheim, D. Zimin ,O. S. Wolfbeis ,(2001) : Adv. Mater. 13. p.819.

54:P. Alivisatos,(1996) : Perspectives on physical chemistry of semiconductor nanocrystals. J. Phys. Chem. 100.13226–13239.

55:Y. Wang,(1991) : Nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor clusters.Acc. Chem. Res. 24.133–139.

56: V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, (2003) : Surf Sci. 526. 532-

57:T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli,(1976) : J. Urol. 116.132–133.

58: R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu,(1980) : Ann. Agron 31. 385-427.

43:Y.J.M. Montgomery ,(1985) : Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs,Ed. J. Wiley & Sons, New York.

59: W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, (1991):Water Res. 25, 499-528.

60:M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla,

61) :C. Kilic, A. Zunger,(2002) : Phys. Rev. Lett. 88. 095501.

62) : Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek,(2004) : Phys. Rev. B 70.165314.

63) : E.E. Kohnke,(1962) : Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals.Phys. Chem. Solids. 23.1557-1562.

64) : G. Heiland,(1982) : Homogeneous semiconducting gas sensors, Sensors and Actuators B. 2 .343- 361.

65) : D.F. Cox, T.B. Fryberger,S. Semancik,(1989) : Surface reconstructions of oxygen deficient tin dioxide.(110).Surf. Sci.224 .121-142.

66) :F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro , E. Tresso,(1984) : Determination of optical properties of tin dioxide films.Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D. 4D. 68-78.

67) :E. Shanthi ,V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra,(1980) : Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. J. Appl. Phys. 51. 6243-6251.

68) : V. Casey , M.I.Stephenson,(1990) :A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique. J. Phys. D. Appl. Phys. 23.1212-1215.

69) :K. Reimann ,m. Steube ,(1986) : Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub>. Solid State Commun.105 .649-

70) :F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro , E. Tresso,(1984) : Determination of optical properties of tin dioxide films.Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D. 4D. 68-78.

71) :E. Shanthi ,V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra,(1980) : Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. J. Appl. Phys. 51. 6243-6251.

72) : M.Wautele,D. Beljonne,J. Cornil,P. Dubois,P. Gillis, Y.Gossuin,M. Hecq, R.Lazzaroni,R. Muller,A. Ouakssin,A. Roch, M.Alexandre,R. Gouttevaron ,P. Leclère, f.Monteverde, J.L. Brébas, (2003) : Les Nanotechnologies, Dunod, Paris, 22 p.

73) : A. Fina, H.C.L. Abbenhuis,(2006) : Polymer Degradation and Stability. 91. p.1064-1070.

- 74) : S.Peeterbroeck, M. Alexander,(2004) : Composites Science and Technology. 64. p .2317-2323.
- 75) : Fabio.Bertini, Maurizio Canetti,(2006) : Polymer Degradation and Stability. 91.p. 600-605.
- 76) :F.A. Batzias,D.K. Sidiras, (2007) : Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. Bioresour. Technol., 98, 1208-1217.
- 77) :I.A.W. Tan, B.H. Hameed , A.L. Ahmad (2007) : Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. Chem. Eng. J., 127,111-119.
- :U. Pagga, D. Brown, (1986) :Chemosphere 15(4).479-491.
- 78) :N.Oubagha,(2010) : Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. P151.
- S. Chetioui,(2010) : Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Thèse de Magister. Université Mentouri.constantine. P180.
- 79) : Kebiche Ounissa,(1996) : Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine.
- 80) : J.Lederer,(1986) :Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwelearts. Malone S.A. Edition.
- 81) :PDF created with Fine Print pdf Factory trial version [http:// www.pdfactory.com](http://www.pdfactory.com).
- 82) :S.Aliouche,(2007) :Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Thèse de Magister. Université Mentouri. Constantine. P128.
- 83):Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B)
- 84) : D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf,(1977) : Urology 9 (2) . 180–181.
- 85) : W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica,(1968) : J. Urol.
- 86) :T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli,(1976) : J. Urol. 116.132–133.
- 87) : R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu,(1980) : Ann. Agron 31. 385-427.
- 88) :Y.J.M. Montgomery ,(1985) : Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs,Ed. J. Wiley & Sons, New York.
- 89) : W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, (1991):Water Res. 25, 499-528.
- 90) :M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, (1998) : Langmuir 14, 1880-1886.
- 91) : R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, (1980) : Ann. Agron. 31 33-62
- 92]: J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON, (1975)
- 93]: K. Mehdjoubi, M.Belmimouni , « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen, ( 2010)
- 94]: F. Ramade , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, , 110.( 2000)
- 95]: J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- 96]: Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, , Culture et technique. (1999)
- 97]: Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October, Rome. (2000)
- 98]:. M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris(1989)

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---

Chapitre consiste à représenter les différentes méthodes de caractérisation pour nos produits, ainsi ses principes, leurs appareillages et les diverses informations qu'on peut tirer de ces méthodes

### II. Généralités sur la spectroscopie

#### II. Introduction

Dans ce cours, nous allons étudier les différentes interactions qui peuvent exister entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Plus spécifiquement, nous allons voir comme il est possible d'interpréter les résultats de cette interaction pour en déduire des informations quant à la structure atomique et moléculaire de la matière irradiée et/ou pour doser cette matière. Nous allons également aborder une technique qui repose sur un principe physique différent, mais qui permet également d'identifier la structure de la matière et de la quantifier : la spectrométrie de masse. (1)

#### II.1. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est une forme d'énergie constituée d'ondes, c'est-à-dire de phénomènes vibratoires caractérisés par : une vitesse de propagation (en l'occurrence  $c = 3.108 \text{ ms}^{-1}$ , constante pour toutes les ondes électromagnétiques dans le vide), une fréquence  $\nu$  (nombre de vibrations par seconde) et une longueur d'onde  $\lambda$  (distance parcourue pendant une vibration). Ces 3 longueurs sont liées par la relation  $\lambda = c / \nu$  Bien qu'il y ait une continuité totale dans les valeurs possibles de longueur d'onde (ou de fréquence), on distingue (arbitrairement) sur cette base des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique. Il est bon de rappeler également que l'énergie d'un rayonnement électromagnétique est liée à sa fréquence par la relation  $E = h\nu$ .

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement. Ainsi pour le domaine :

Des  $\gamma$  et des RX, le rayonnement est extrêmement énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques de cœur. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie  $\gamma$  et dans la fluorescence X. (2)

Des UV et du visible, le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UV-vis).

De l'infrarouge (IR) le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie IR et la spectroscopie raman.

Des micro-ondes, finalement, le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie micro-onde.

Dans le cadre de ce cours, nous écarterons les deux domaines extrêmes pour ne nous attarder que sur l'UV-vis. Et l'IR. (3)

## II.2. Spectroscopie UV – Vis

### II.2.a. Aspect théorique

Ce type de spectroscopie repose principalement, pour les molécules organiques, sur des interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement des électrons  $\pi$  et des paires libres. On appelle alors « chromophore » les groupes fonctionnels insaturés porteurs de tels électrons.

C'est une spectroscopie basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique et les spectres UV-vis seront en général représentés en Absorbance en fonction de la longueur d'onde ( $A$  vs  $\lambda$ ).

Dans la majeure partie des cas, les spectres UV-visibles sont continus et constitués de bandes larges (exception faite des spectres de lanthanides et actinides) qui correspondent à la superposition de transitions électroniques (fortement énergétiques), vibrationnelles (faiblement énergétiques) et de transitions rotationnelles (très faiblement énergétiques). Ces spectres présentent un ou plusieurs maximum(s) d'absorbance, auquel correspond une longueur d'onde notée  $\lambda_{\max}$ , qui sera, dans le cas des molécules organiques, plus ou moins caractéristique d'un certain motif de délocalisation des électrons (4)

- En effet, l'absorbance UV-vis, dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon l C$  (où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction à une longueur d'onde donnée, pour une famille de composés donnée ;  $l$  est le trajet optique et



C'est la concentration de la solution étudiée). Notons que  $\epsilon$  est de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  l cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> pour les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et de  $10^3$  à  $10^4$  l cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En pratique, donc, le spectre UV-vis est surtout représentatif des transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

## II.2.b. Aspect pratique

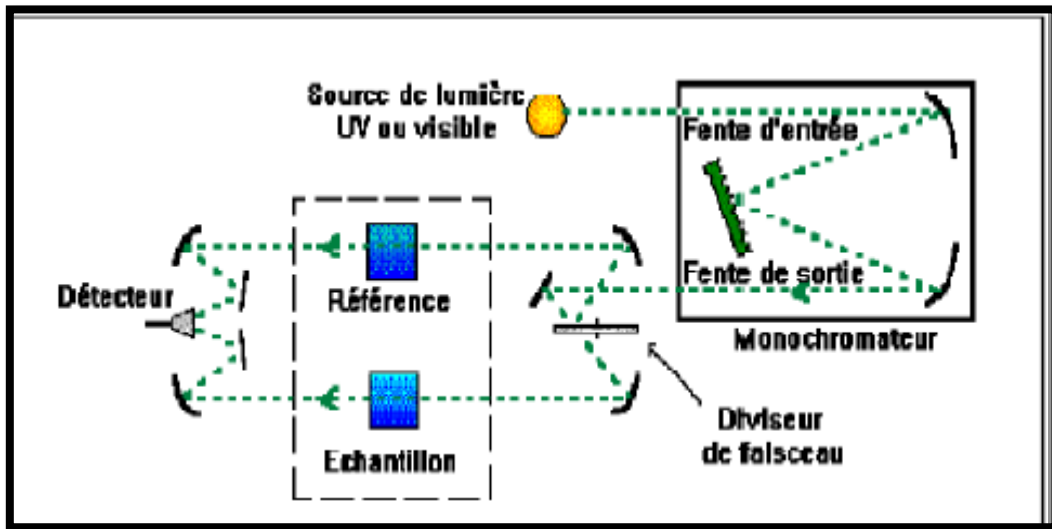


Figure II.1 : Schéma représentatif d'un spectromètre UV.

(Figure II.1) représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau. Il est constitué des éléments suivants :

### 1-Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

### 2-Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie. L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

### 3-Diviseur de faisceau ou photomètre

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

#### 4-Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) Plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre D'absorption de l'échantillon analysé (5).

### II.3. Spectroscopie IR

Tout d'abord, note qu'en spectroscopie IR on fera plus souvent référence au nombre d'onde d'un rayonnement qu'à sa fréquence ou sa longueur d'onde. Il faut dès lors savoir que le nombre d'onde ( $\nu$ ) représente le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur et est ainsi défini comme :  $\nu = 1 / \lambda$  avec la longueur d'onde dans le vide exprimé en cm. L'unité du nombre d'onde est donc le  $\text{cm}^{-1}$ .

Rappelons à présent que la région IR du spectre comprend la région de longueur d'onde comprise entre environ 0,78 et 1000  $\mu\text{m}$  (ou de nombre d'onde de 12 800 à 10  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est utile, tant sur le plan des applications que sur le plan de l'instrumentation, de diviser cette zone du spectre en trois régions :

-L'infrarouge proche : 12 800 à 4000  $\text{cm}^{-1}$

-L'infrarouge moyen : 4000 à 200  $\text{cm}^{-1}$

-L'infrarouge lointain : 200 à 10  $\text{cm}^{-1}$

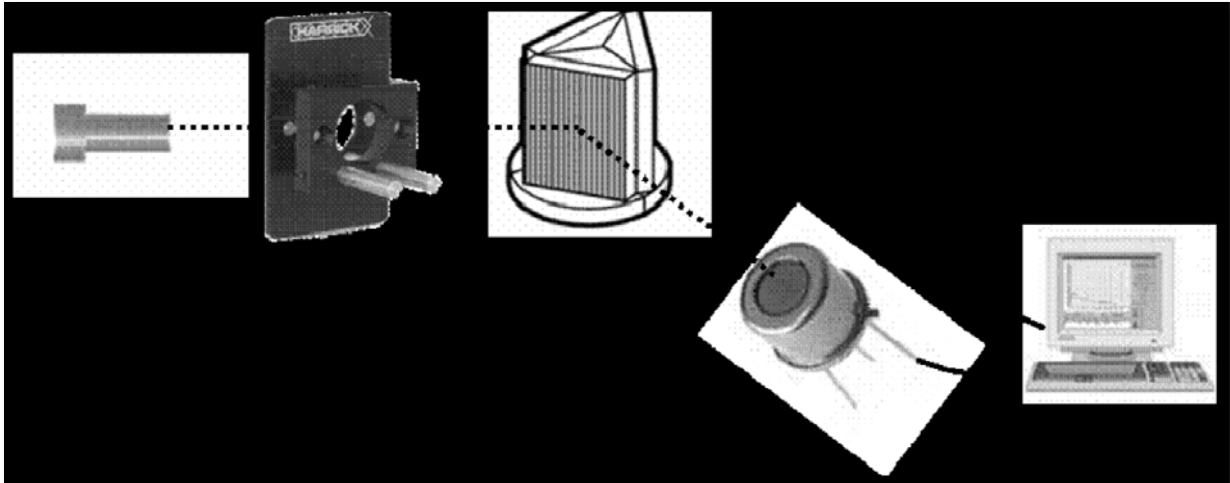
Notons également dès à présent que la zone la plus intéressante sur le plan analytique se situe entre 4000 et 670  $\text{cm}^{-1}$ .

#### II.3.a. Aspect théorique

Nous avons vu que pour obtenir des transitions électroniques, il est nécessaire de recourir à des énergies dans le visible et l'UV. L'absorption IR est pour sa part confinée principalement à des transitions moléculaires de type vibrationnel et rotationnel. Pour qu'une molécule puisse absorber une radiation IR, elle doit subir une modification de son moment dipolaire, lors de son mouvement vibrationnel ou rotationnel. Ce n'est que sous cette condition que le champ alternatif du rayonnement interagira avec la molécule et provoquera un changement d'amplitude du mouvement considéré. Par exemple, la distribution de charge d'une molécule telle que HCl n'est pas symétrique, le moment dipolaire étant déterminé par l'importance de la différence de charge et la distance entre les deux centres de charge. Si la molécule HCl vibre longitudinalement, on observe une fluctuation régulière de son moment dipolaire. Si la fréquence du rayonnement correspond à celle de la fréquence naturelle de

vibration de la molécule, un transfert d'énergie se produit : le résultat en est une augmentation de l'amplitude de vibration. De la même manière, la rotation asymétrique autour de leur centre de masse a pour résultat une variation dipolaire asymétrique : de nouveau, une interaction avec le rayonnement incident de fréquence ad hoc est possible. (6)

### II.3.b Aspect pratique



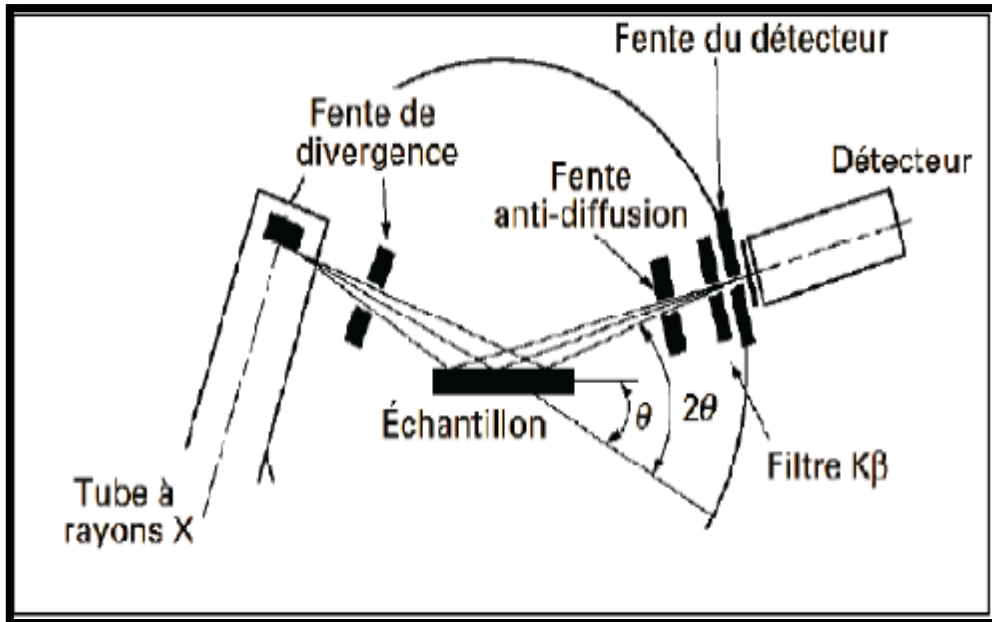
**Figure.II.2.** : Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR : Une source de rayonnement (ici, une lampe), un échantillon (ici, une pastille KBr), un monochromateur (ici, un réseau), un détecteur (ici, un détecteur hydroélectrique) et un système de traitement du signal (ici, un ordinateur).

## II.4. Techniques d'analyse morphologique :

### II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en Évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant Ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de  $0,1\text{\AA}$  (limite des rayons g) à  $100\text{\AA}$  (Limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme  $0,1 - 100\text{ KeV}$ . En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise Entre  $0,5$  et  $2,5\text{\AA}$  (2-4). La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive (5) pour L'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la Maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements Subis par les solides. La DRX consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0,1 < \lambda <$

10nm) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations Dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases Vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les Radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (6) :  $2 \cdot dhkl \cdot \sin \theta = \lambda$ .



**Figure II.3 :** Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le Montage de Bragg-Brentano.

## Références bibliographiques :

- (1) Boubekka,( 2011) : Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organiqueinorganique» .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. P129.
- (2) : J-J. Rousseau, A. Gibaud: Cristallographie géométrique et radiocristallographie (3ème édition).D(1) : K.A. Baghdouche ,(2011) : Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères conducteursderivant de l'aniline. Thèse Magister. Université Mentouri Constantine. P 95.
- (3) : S.Mosbah,( 2007) : Synthèse et étude électrochimiques des nouveaux polymères conducteurs. Thèse de Magister. Université Mentouri-Constantine. P 131.
- (4) : O unod, Paris, 2000, 2007. P362.
- (5) : A. Bahloul ,(2011) : Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC-MnO<sub>2</sub> comme matériaux 'électrodes dans les piles Zn-MnO<sub>2</sub>.Thèse de Doctorat en sciences. Université Ferhat Abbas. Sétif. P 126.
- (6) : M. Aziz, (2010) : Synthèse et caractérisation de nano compositesPoly aniline-Sépiolite. Mémoire de Magister. Université Mohammed Boudiaf, Oran. P131.

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation

---

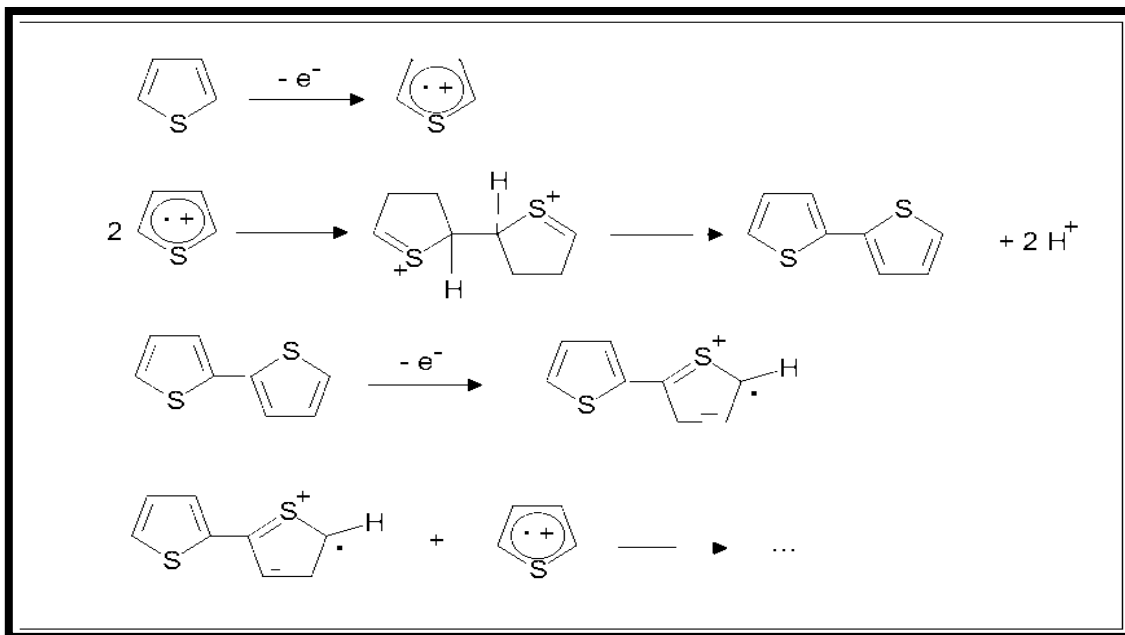
Dans le troisième chapitre, on s'intéresse à la préparation et la caractérisation du polymère polythiophène ; et la préparation et la caractérisation des nano composites PTh /SnO<sub>2</sub> avec différents taux de charge.

### III-poly thiophène :

Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique. C'est un liquide limpide incolore ayant une odeur qui rappelle celle du benzène. La réaction de polymérisation du thiophène conduit au poly thiophène PTh.[1]

#### III-1. Mode opératoire

Avant son utilisation le thiophène est distillé et met dans le réfrigérateur. Dans un récipient double paroi de 100ml on dissout 6,5 g de FeCl<sub>3</sub>anhydre dans 50ml de dichlorométhane afin d'obtenir une solution saturée. La suspension de FeCl<sub>3</sub> est agitée afin d'obtenir un milieu oxydant homogène. Ensuite 2,5 g de monomère le thiophène sont dissous dans 50 ml de dichlorométhane, Le monomère est ensuite ajouté lentement au milieu oxydant. Ainsi, durant tout le temps de l'ajout, l'oxydant est en excès par rapport au monomère. On laisse la réaction se poursuivre pendant 6 heures dans la glace (0°C) sous agitation la coloration de la solution devient noir. Après cela, on a laissé le mélange actionnel à la température ambiante agité pendant 18 heures. La réaction est stoppée par l'ajout de 200 ml de méthanol Celui-ci neutralise l'oxydant en excès et dédope partiellement le polymère. La poudre est ensuite filtrée et lavé plusieurs fois au méthanol. Le lavage est estimé suffisant lorsque le filtrat est limpide. Le polymère est séché 24 heures à 100°C. Il se présente sous la forme d'une fine poudre de couleur rouge brique [2-5]



**Figure III.1:** Mécanisme de polymérisation du thiophène.



**Figure III.2 :** Poudre noire du poly thiophène lavé avec le méthanol



**Figure III.3 :** Poudre du poly thiophène

### **III .2. Le rendement de la réaction :**

$R = (\text{Masse expérimentale} / \text{Masse théorique}) * 100\%$  :

$$R = (1.2 \div 2.5) = 0.48 * 100\% = 48\%$$

### **III.3. Méthode de caractérisation :**

#### **III.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible :**

Les spectres UV-Visible effectués au laboratoire de physique Sciences et technologies de L'université IBN KHALDOUN (Tiaret) sur la poly thiophène et les nano composites dissoutes dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) dans un spectromètre de modèle Opteviv. Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes est situé entre 200nm et 1000nm.

#### **III.3.2. Spectroscopie IR :**

Les spectres IR des produits ont été réalisés sur un appareil Jasco FTIR4200 type A au Laboratoire de chimie des polymères à l'université Es-senia (Oran). Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$

#### **III.3.3. Diffraction des rayons X :**

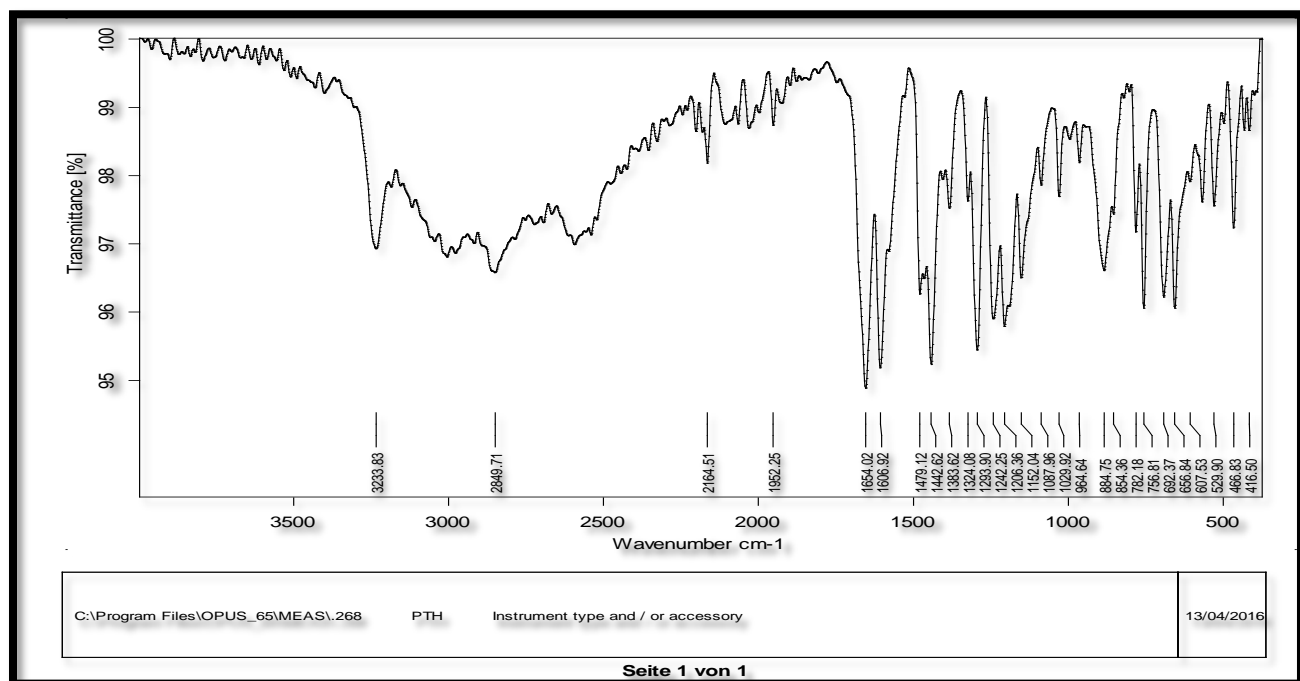
Les analyses DRX des produits ont été réalisées au laboratoire de synthèse et catalyse à l'université ibn khaldoun de tiaret, en utilisant un diffractomètre à rayons X, MiniFlex 600, dont la gamme des angles de diffraction allant de  $30^\circ$  à  $146^\circ$ .



### III.4. Caractérisation du polythiophène :

#### III.4.1 Par spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge enregistré pour le polythiophène pur (PTh), Est présenté sur la **figure (III.4)**.



**Figure III.4 :** Spectre Infrarouge de poly thiophène.

Le spectre de la **figure III.4** montre les bandes caractéristiques de polythiophène conformément à la littérature [14]. Nous retrouvons Les vibrations de  $C=C$  vers  $1664\text{ cm}^{-1}$ , les élongations des  $=C-H$  au-delà de  $2849\text{ cm}^{-1}$ .

Le **Tableau III-1** présente l'attribution des principaux pics du spectre.

Fréquence (cm-1)	Attribution
2849 f	vC-H
1664 m	vC=C (asym)
1479.12 f	vC=C (sym)
1324 f	vC-C
1206 f	$\delta$ C-H $\beta$
1029 f	$\delta$ C-H $\beta$
692 f	déformation C-S-C

**Tableau III-1 :** Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PTh.

Intensités : TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, ep : épaulement. Notations des vibrations :

v : vibrations de valence,

$\delta$  : vibrations de déformation dans le plan,

$\gamma$  : vibrations de déformation hors du plan.

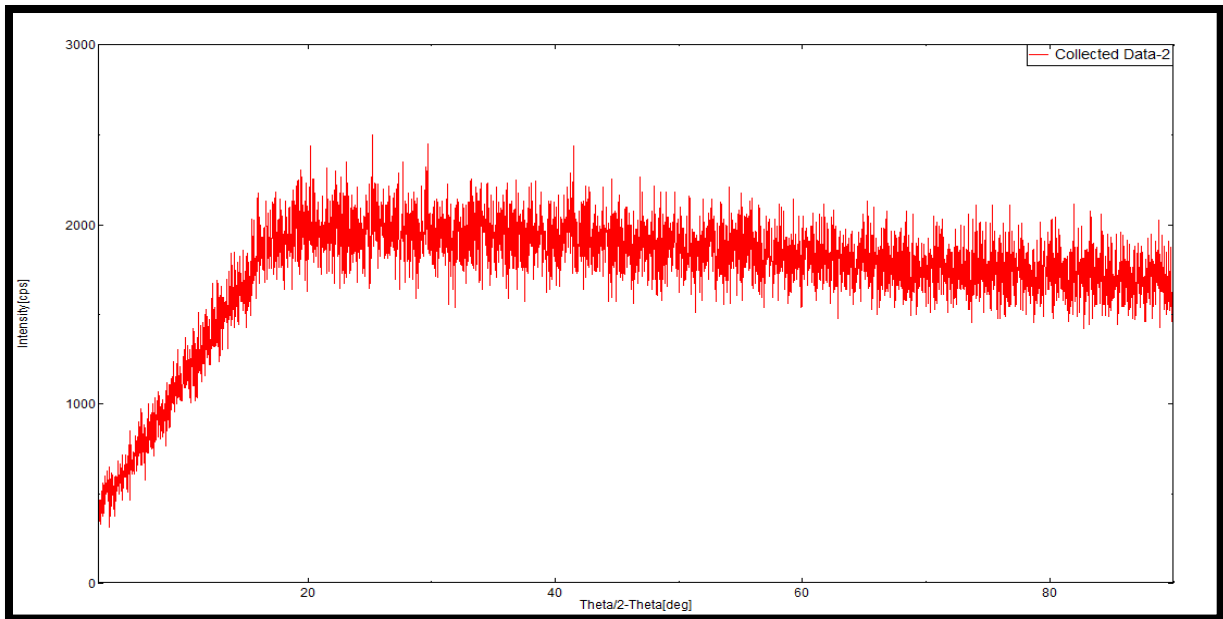
La faible intensité de ces pics montre que le polymère possède de fortes masses moléculaires.

Le spectre montre une bande large vers 3233 cm-1 attribuable à la vibration de la liaison=CH probablement due à des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'échantillon.

### III. 4.2. Caractérisation morphologique :

#### III. 4.2. DRX

Les poly thiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers [19]. Comme il a été vu auparavant, ils se présentent sous différentes formes selon la méthode de synthèse utilisée.



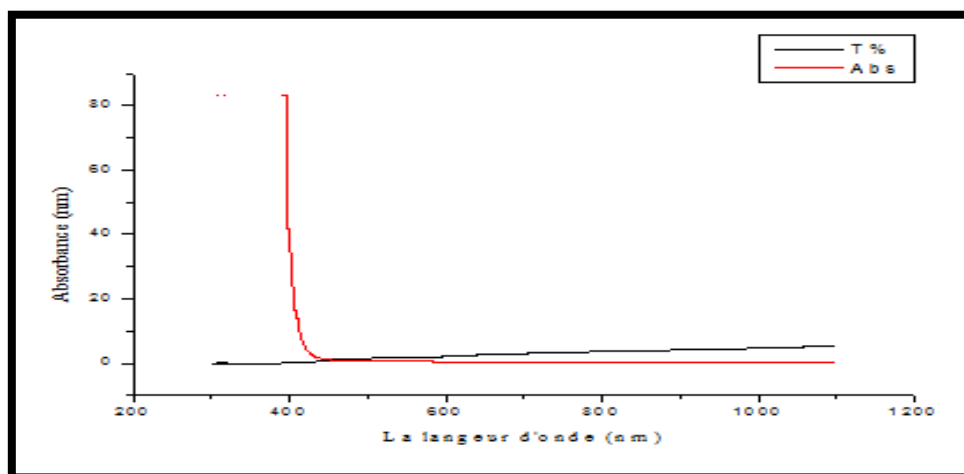
**Figure III.5 :** Le diffractogramme de RX du poly thiophène

Le diffractogramme de la **Figure III.5** est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence de zones désordonnées ce qui montre que le poly thiophène est amorphe

### III-4.3. Caractérisation optique :

#### III-4.3. Spectrophotométrie UV-Visible :

Le poly thiophène est réduit en poudre bien dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24 heures. Le spectre UV-Visible de polymère est présenté dans la **figure III. 6**



**Figure III.6 :** Variation de la transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

L'échantillon du PTh présente une absorption vers 420nm

### III.4.3.a. A Détermination de l'énergie de gap optique :

La méthode consistée à émerger une plaque en verre dans une solution concentrée du polymère polythiophène pendant 30minutes ; puis cette plaque est introduite dans l'étuve, après évaporation on obtient une couche mince du polymère déposée sur le verre .À l'aide d'un spectrophotomètre on mesure la transmission. Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire de génie physique université d'IBN KHALDOUN TIARET. Les résultats obtenus sont présentés dans la (Figure III.7).

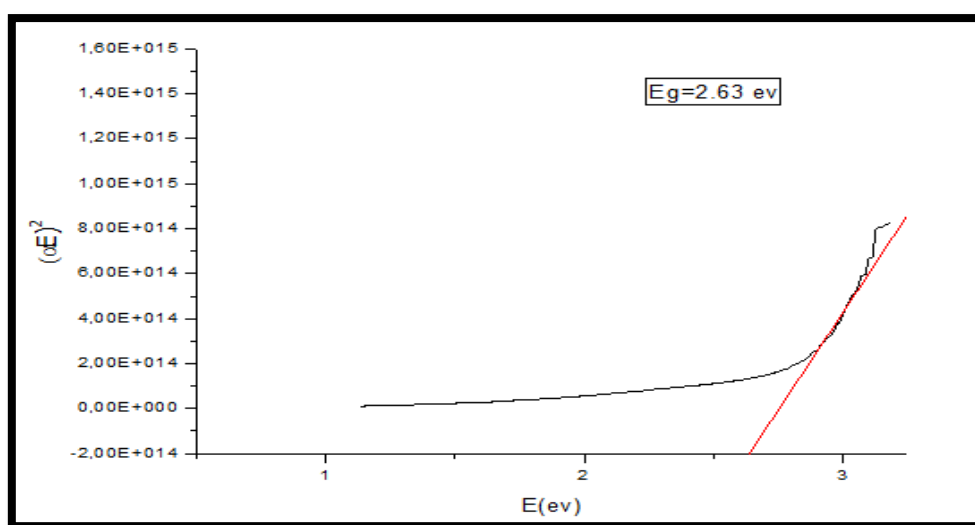
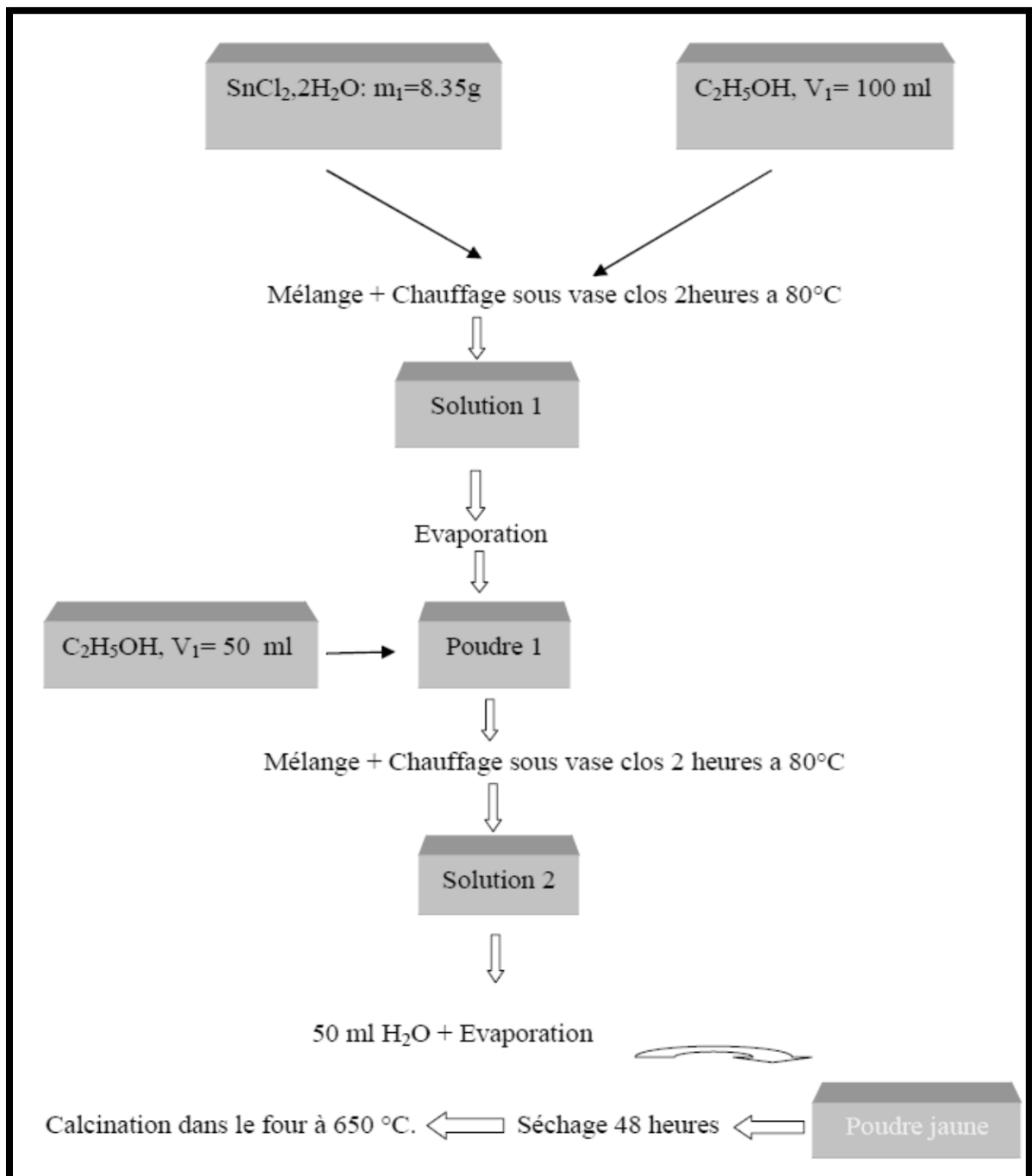


Figure III 07 : Energie de gap du poly thiophène

L'énergie de gap de polythiophène, d'après la (Figure III.10) est calculée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Cette valeur est de 2. 63 eV.

### III.5. Synthèses des nano composites PTH /SnO<sub>2</sub> :

#### III.5.1. Préparation de l'oxyde

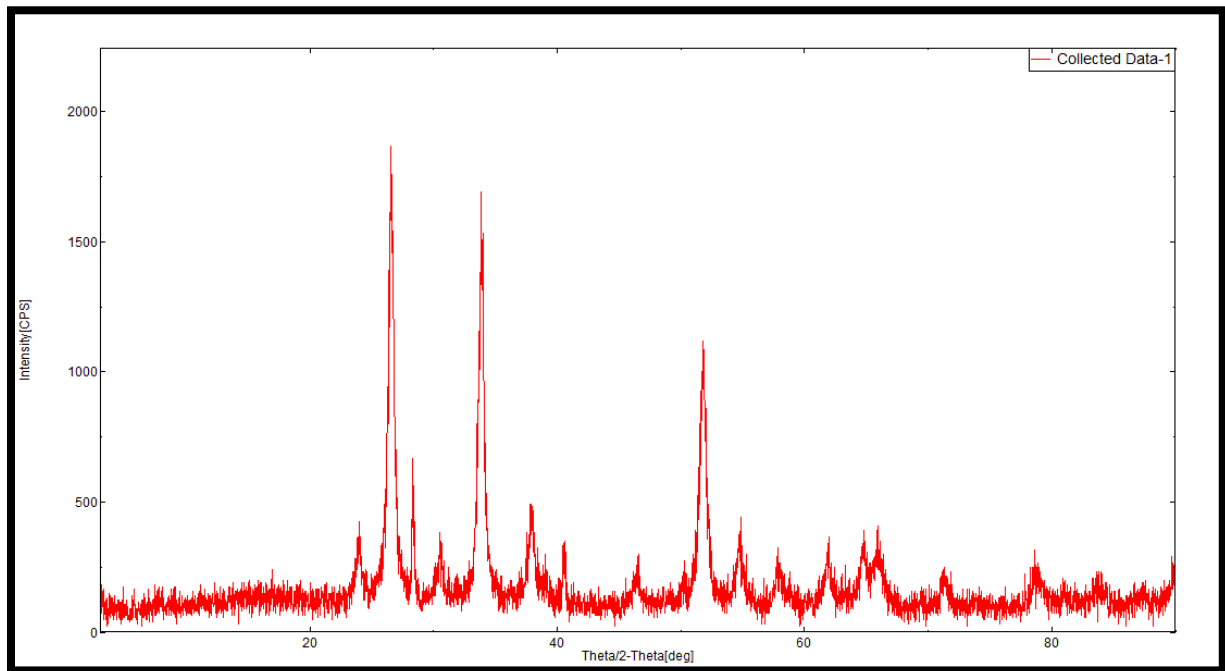


**Figure III.8:** Présentation du protocole de la synthèse du dioxyde d'étain. [6]

## III.5.2. Caractérisation de l'oxyde :

### III.5.2.a. Caractérisation morphologique

#### III.5.2.a. DRX :

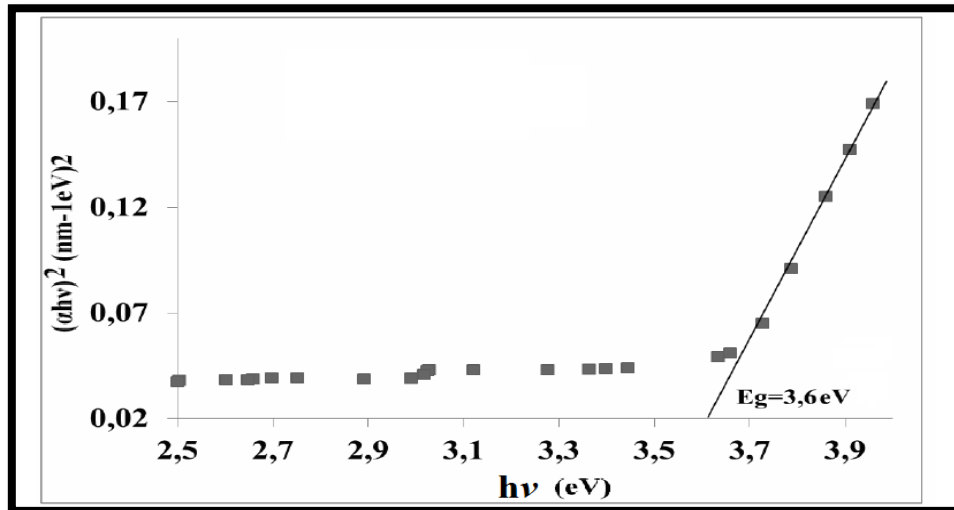


**Figure III.9 :** Diffractogramme RX de l'oxyde ( $\text{SnO}_2$ ).

L'identification des phases cristallines de la poudre de dioxyde d'étain calcinée à  $650^\circ\text{C}$  pendant 4 heures par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre philipsw 1830 avec une radiation  $\text{Cu.K}_\alpha$  ( $\lambda=1.5458 \text{ \AA}$ ). Toutes les raies observées sur lediffractogramme présentés dans la (**Figure III.9**) qui correspondent aux plans : (110) (101) (200) (211) (220) (310) (301) qui peuvent être attribuées au dioxyde d'étain tétragonal [JCPDS Powder Diffraction File Carte 5-0467] avec une orientation préférentielle selon le plan (110). Il est aussi possible de voir qu'il n'y'a aucune trace de la phase secondaire de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}$ ) ce qui confirme la présence d'une seule phase ( $\text{SnO}_2$ ).

### III.5.2.b. Caractérisation optique :

#### II.5.2.b.Détermination de l'énergie de gap de l'oxyde d'étain :



**Figure III.10 :** La variation de l'énergie de gap de l'oxyde d'étain en fonction de l'énergie. L'énergie de gap de l'oxyde d'étain, d'après la (Figure III.10) est calculée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Cette valeur est de 3.6 eV.

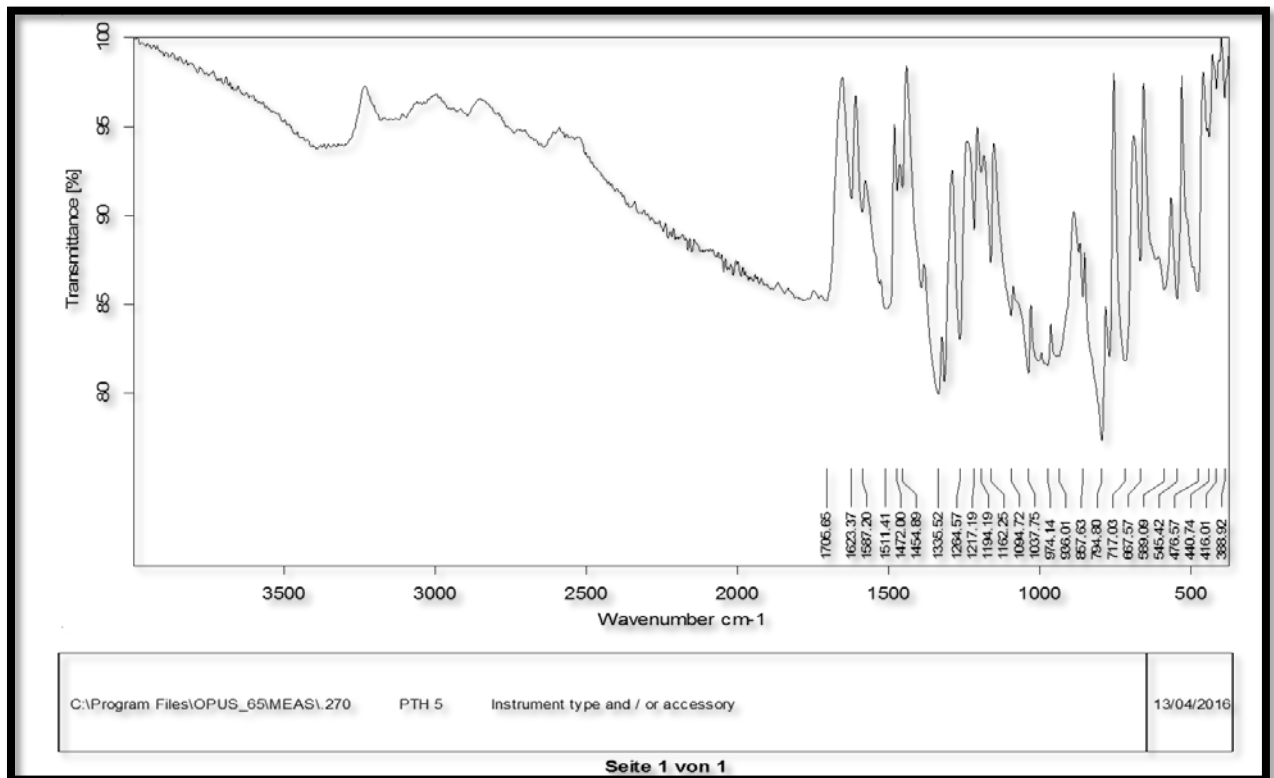
### III.6. Synthèses des nanocomposites PTH /SnO<sub>2</sub> :

Le nanocomposite PTH/SnO<sub>2</sub> est préparé par polymérisation in-situ par oxydation du thiophène en présence de SnO<sub>2</sub>. Avant son utilisation dans la réaction le SnO<sub>2</sub> est placé dans l'étuve pendant 2 heures. Dans un ballon de 100ml ont introduit 0.2g de SnO<sub>2</sub> dispersé dans 50ml de dichlorométhane sous les vibrations ultrasoniques pendant 10mn à température ambiante. Ensuite 2.5 g de thiophène distillé est additionné à la solution de l'oxyde sous agitation pendant 30 mn pour que le thiophène soit absorbé sur l'oxyde. Ensuite 50 ml d'une solution de dichlorométhane saturée de FeCl<sub>3</sub> est ajouté à la solution précédente sous agitation constante à la température de 0°C pendant 6 heures. Pendant ce temps la couleur du mélange change du gris vers le noir. La poudre du composite est obtenu par précipitation du produit dans le méthanol ensuite filtré sur bucher et séché. Le composite est extrait par le méthanol à reflux pendant 24 heures pour éliminer le FeCl<sub>3</sub> résiduel la couleur du composite change du noir vers le rouge brique.[7-9]

### III.7.1. Caractérisation des nanocomposites :

#### III.7.a. PTh/5%SnO<sub>2</sub> :

##### III.7. a.1. Infrarouge (IR):



**Figure III.11:** Spectre IR de la PTh /5%SnO<sub>2</sub>

Sur le spectre représenté dans la (**Figure III.11**), on remarque l'apparition de bandes à 667.57 et 416.01 cm<sup>-1</sup> correspondent aux fonctions et (O-Sn-O) du dioxyde d'étain.

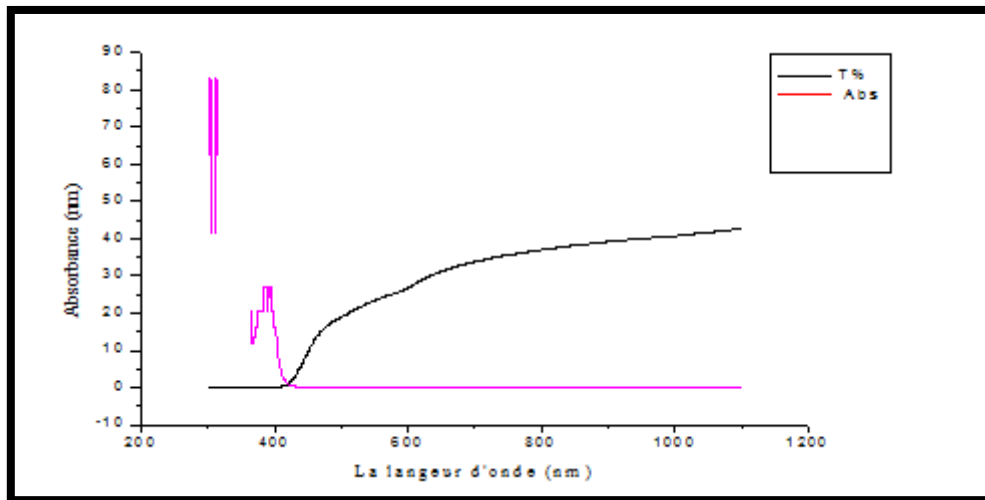
On remarque aussi la diminution considérable de la bande d'absorption de la liaison S-H ce qui n'indique l'existence d'une interaction entre le doublet électronique de l'atome (S) et le SnO<sub>2</sub>



### III.7. a.2. Caractérisation optique :

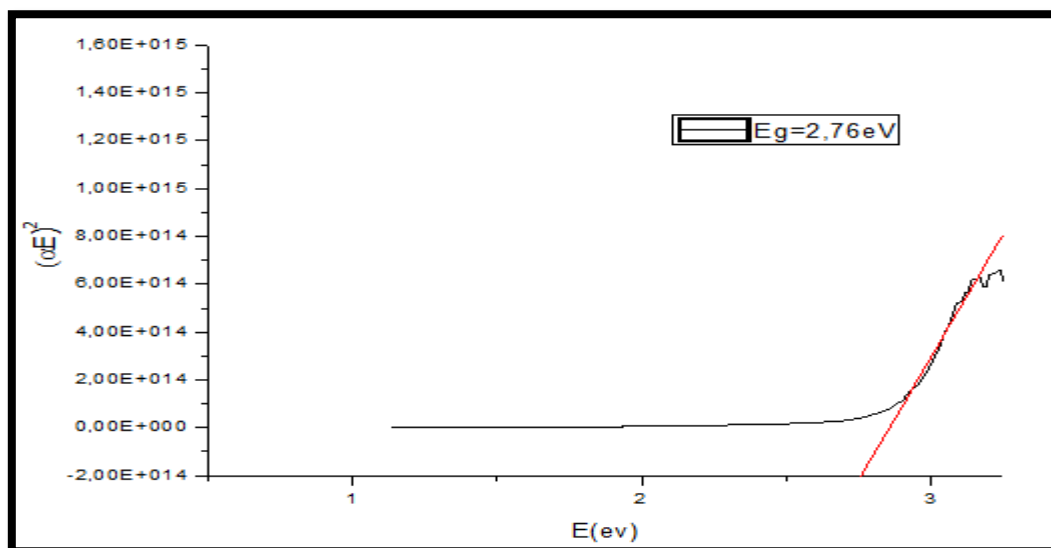
#### III.7. a.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Le PTh / 5%SnO<sub>2</sub> est réduit en poudre bien dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24 heures. Le spectre UV-Visible de polymère est présenté dans la **figure III. 12**



**Figure III.12** : variation de la transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

#### III.7. a.2.2. Détermination de l'énergie de gap :

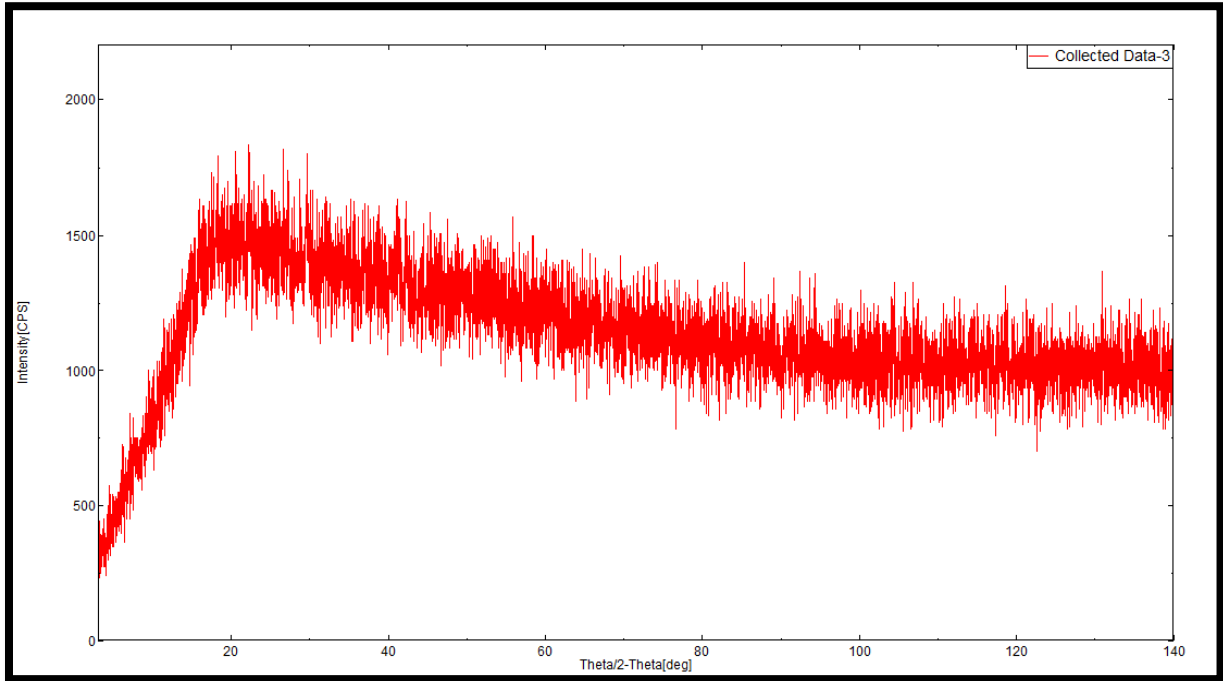


**Figure III 13** : Energie de gap du PTH/5%SnO<sub>2</sub>

Energie de gap du PTH/5%SnO<sub>2</sub> est de 2.76 eV

### III.7. a.3. Caractérisation morphologique :

#### III.7.a.3 DRX :

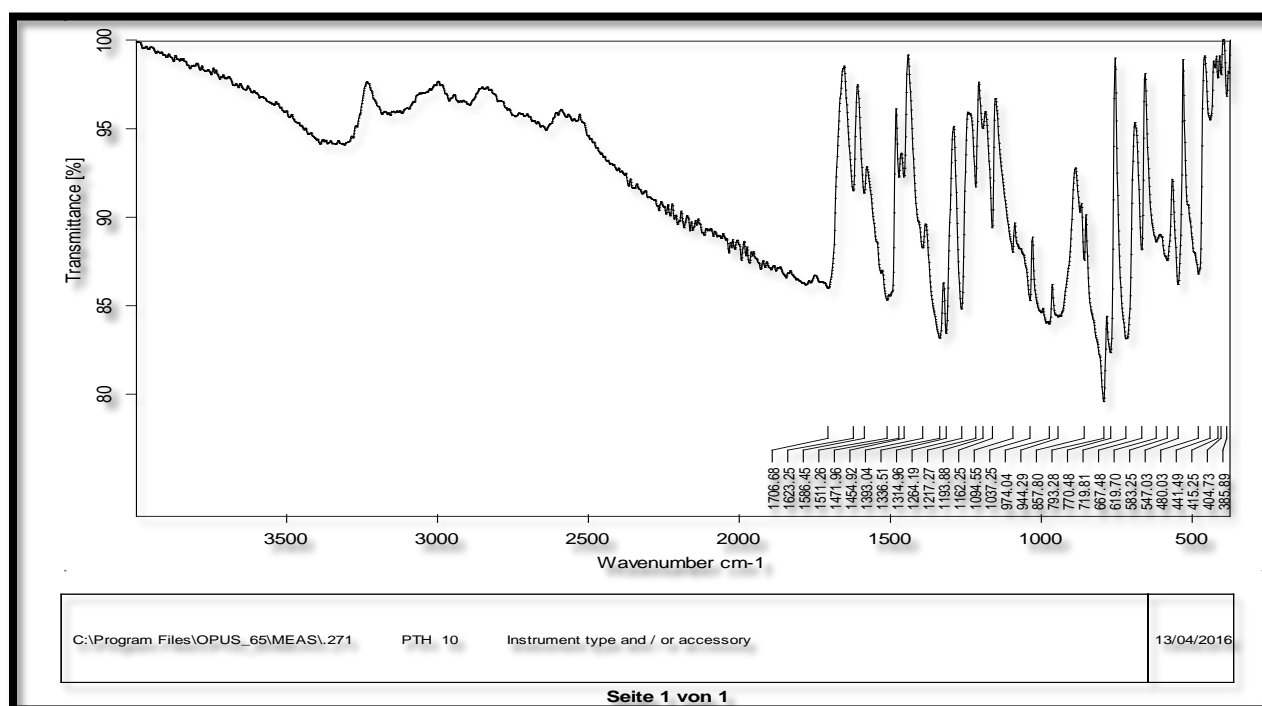


**Figure III 13** : diffractogramme de PTH/5%SnO<sub>2</sub>

Le diffractogramme RX du nanocomposite PTH /SnO<sub>2</sub>5% présente dans la figure **Figure III 13** est similaire à celui du polythiophène ce qui montre la faible existence de l'oxyde au sein de la matrice du polymère.

### III.7.b. PTH/SnO<sub>2</sub> 10%:

#### III.7.b.1. Infrarouge IR:



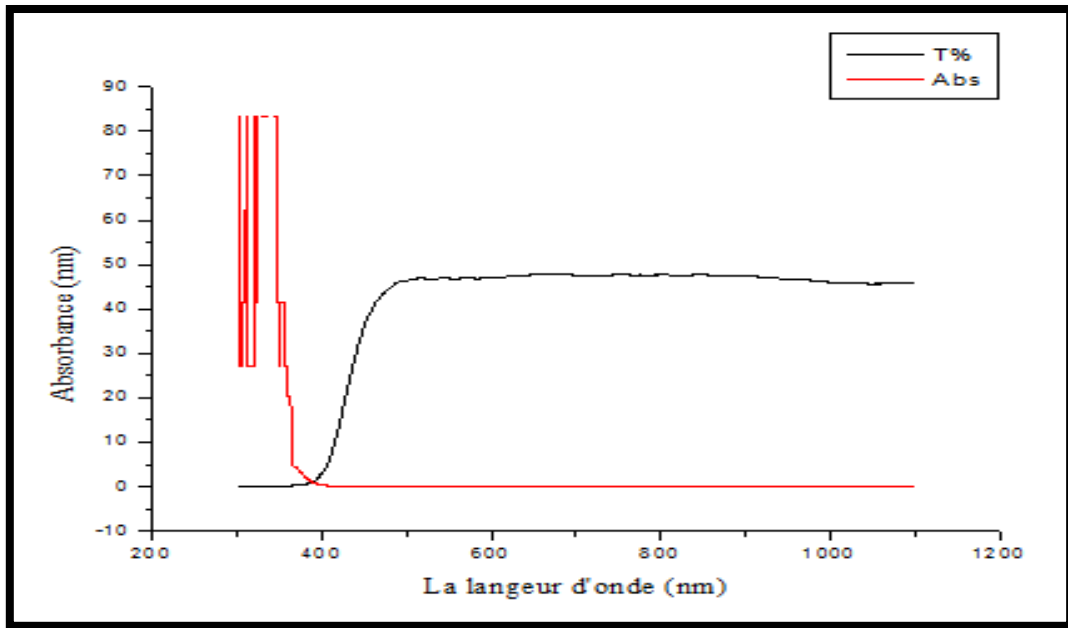
**Figure III.15** : Spectre IR de la PTh /10%SnO<sub>2</sub>

On observe dans le spectre de la **figure III-15** en plus des bandes caractéristiques du poly thiophène une bande d'absorption d'intensité moyenne vers 415.25 cm<sup>-1</sup> attribué à la vibration d'élongation de la liaison Sn-O dans le réseau de SnO<sub>2</sub>.

#### III.7. b.2. Caractérisation optique :

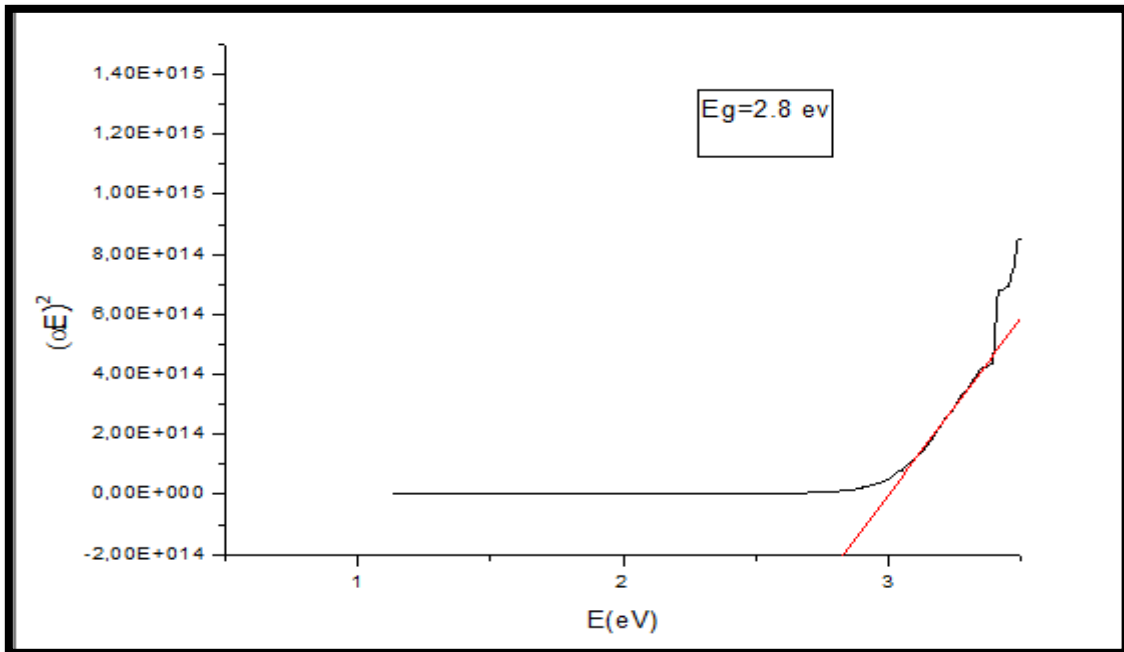
##### III.7. b.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Le PTh / 10%SnO<sub>2</sub> est réduit en poudre bien dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24 heures. Le spectre UV-Visible de polymère est présenté dans la **figure III. 16**



**Figure III.16** : variation de la transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

### III.7. b.2.2. A Détermination de l'énergie de gap :



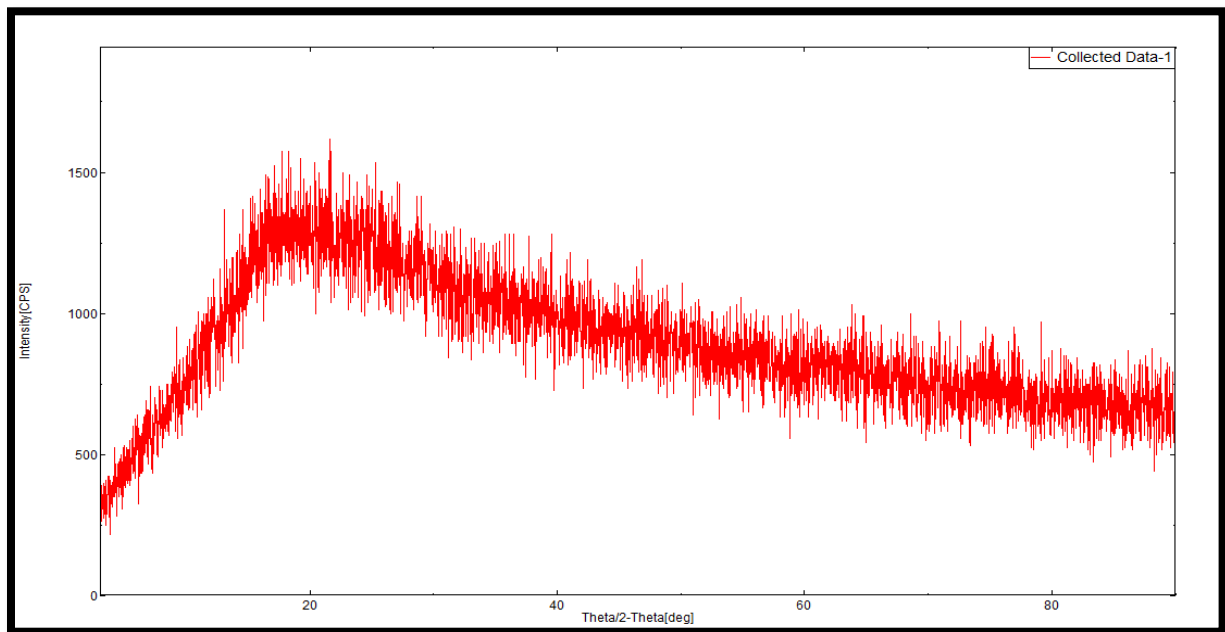
**Figure III 17** : Energie de gap du PTH/10%SnO<sub>2</sub>

L'énergie de gap optique du PTH/10%SnO<sub>2</sub> tiré du graphe de la figure III.17 est de 2.8eV

### III.7.b.3 Caractérisation morphologique :

#### III.7.b.3.DRX :

Le diffractogramme RX du nanocomposite PTH /10%SnO<sub>2</sub> est représenté dans la figure **Figure III 18**.



**Figure III 18** : diffractogramme de PTH/10%SnO<sub>2</sub>

Le diffractogramme RX du nanocomposite PTH /SnO<sub>2</sub> 10% présente dans la figure **Figure : III 18** est aussi similaire à celui du polythiophène ce qui montre la faible existence de l'oxyde au sein de la matrice du polymère même à ce taux de charge.

### III.8. Conclusion :

Les méthodes d'analyses utilisées (DRX ; IR ; UV-Visible) dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature.

La caractérisation par DRX nous a permet d'identifier la structure amorphe du polythiophène

La spectroscopie d'absorption UV-visible nous a également permis d'étudier les transitions électroniques dans les matériaux synthétisés ainsi que la détermination du gap optique.

On remarque que les énergies de gap optique des nonocomposites sont supérieures à celles du polythiophène.

## Références bibliographiques :

- [1] R.Sugimoto, S.Takeda, H.B.Gu, K.Yoshino, Chemistry Express 1 (1986) 635.
- [2] T.Yamamoto, K.Saneshika, A.Yamamoto, J. Polym. Sci., Letters Ed. 18 (1980) 9-12.
- [3] V.M.Niemi, P.Knuuttila, J.E.Österholm, J.Korvola, Polymer 33 (1992) 1559-1562.
- [4] T.Yamamoto, K.Saneshika, A.Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 1497-1502.
- [5] X.Hu, L.Xu, Polymer 41 (2000) 9147-9154.
- [6] M.Shimomura, M.Kaga, N.Nakayama, S.Miyauchi, Synthetic Metals 69 (1995) 313.
- [7] K.E.Aasmundtveit, E.J.Samuelsen, O.Inganäs, L.A.A.Pettersson, T.Johansson, S.Ferrer, Synthetic Metals 113 (2000) 93-97.
- [8] R.D. Mc Cullough, P.C. Ewbank, Handbook of Conducting Polymers 2<sup>nd</sup> Ed. édité par T.A.Skotheim, R.L.Elsenbauer and J.R.Reynolds (1998) 225-258.
- [9] F.Garnier, G.Tourillon, J.Y.Barraud, H.Dexpert, J. Mat. Science **20 (1985) 2687-2694.**

## *Chapitre IV : Etude de la fixation des colorants*

---

Ce chapitre est consacré à l'étude de la fixation des colorants le violet de gentiane (V.G) et l'indigo carmine (C.I) par les matériaux qu'on a déjà synthétisés.

### **IV.1. Introduction**

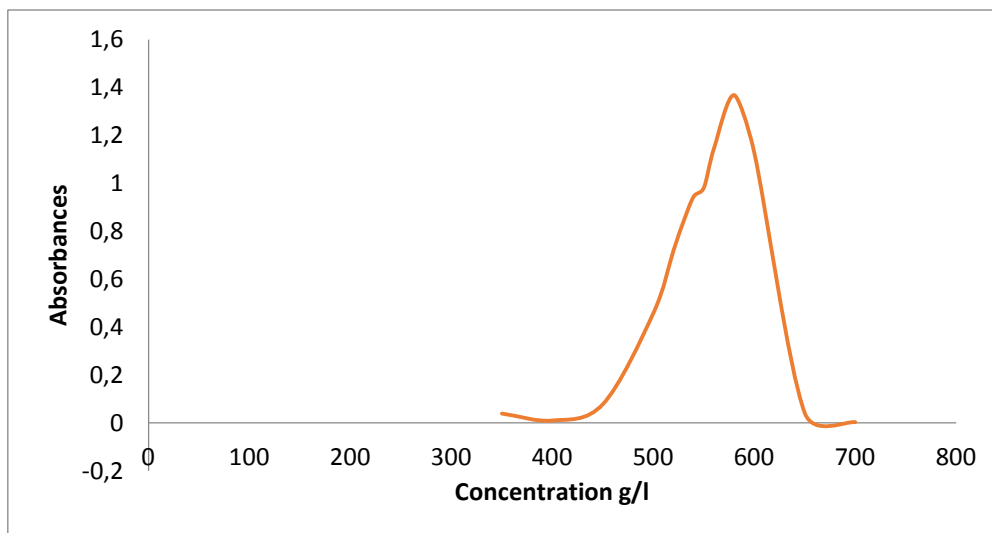
Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) (1-3). La transformation de la lumière blanche en Lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense. (4-5) D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les expériences de l'adsorption ont été réalisées avec les deux colorants, l'un est un colorant cationique (VG) et l'autre est un colorant anionique (CI), utilisant le PTh vierge et des nano composites de PTh/SnO<sub>2</sub> avec une masse de 0.05g. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est du type Jenway 7305 spectrophotomètre permet de mesurer directement les densités optiques. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. (6-9)

### **IV.2. Détermination de la longueur d'onde maximale des deux colorants :**

Les solutions mères violet ; ont été préparées par dissolution Respectivement de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale, a été établie pour déterminer les concentrations Résiduelles pour les deux techniques expérimentales (10)

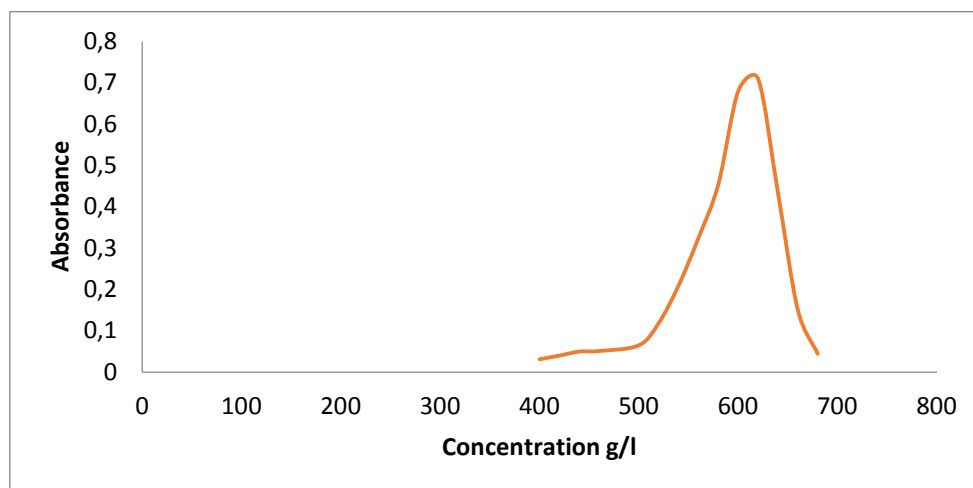
Pour déterminer la longueur d'onde maximale de VG, les absorbances de la solution de VG 0.01g/l sont obtenus en variant les longueurs d'onde dans le domaine du visible. Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration est Représenté dans **la figure IV.1**.



**Figure IV.1:** Spectre UV-visible du VG

Comme l'indique **la figure IV.1** la longueur d'onde maximale correspond au maximum d'absorption est égale à 580nm.

Le même protocole est utilisé pour déterminer la longueur d'onde maximale de CI. Les absorbances de la solution de CI 0.1g/l sont obtenus en variant les longueurs d'onde dans le domaine du visible. Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration est représenté dans **la figure IV.2**.



**Figure IV.2:** Le spectre UV-visible du CI. (11)

Comme l'indique la figure IV.2 la longueur d'onde maximale correspond au maximum d'absorption est égale à 620nm.



### IV.3.1. Etalonnage des solutions colorées utilisées :

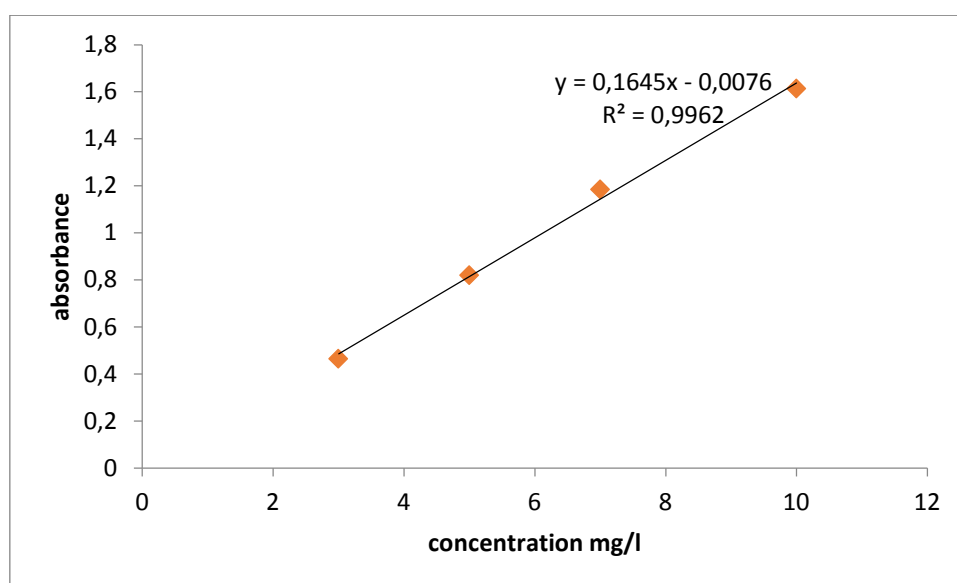
Pour le VG comme pour le CI, nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Celles-ci sont, par la suite, analysées par un spectrophotomètre UV-visible. (12) 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 Bér-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Pour tracer la courbe d'étalonnage de VG, on a préparé une solution mère de concentration 0.1g/L, puis on a fait des dilutions à partir de cette solution, les dilutions sont correspondues aux concentrations suivantes : 3,5,7,10 mg/L. la courbe d'étalonnage de VG est représenté dans la (**Figure IV.3**).

Concentration (mg/l)	3	5	7	10
Absorbance	0.465	0.820	1.185	1.613



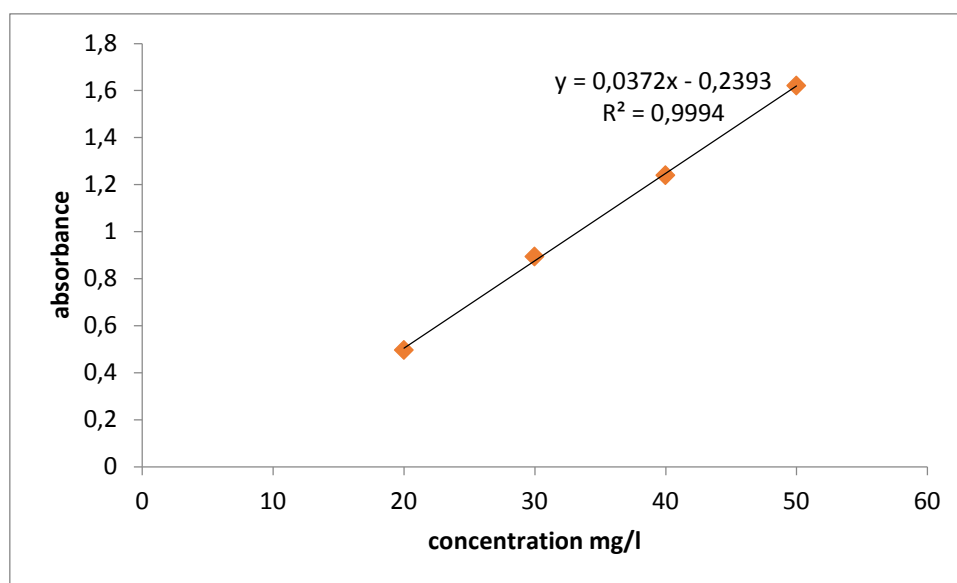
**Figure IV.3:** Courbes de calibration de VG dans l'eau.

La relation qui relie l'absorbance A à la concentration C est tirée de la courbe d'étalonnage de VG.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A partir de cette relation on peut calculer les concentrations inconnues du VG en déterminant les absorbances correspondantes. Pour tracer la courbe d'étalonnage de CI, on a préparé une solution mère de concentration 0.1g/L, puis on a fait des dilutions à partir de cette solution, les dilutions sont correspondantes aux concentrations suivantes : 20.30.40.50 mg/L. la courbe d'étalonnage de VG est représentée dans la (Figure IV.4).

Concentration (mg/l)	20	30	40	50
Absorbance	0.496	0.893	1.239	1.620



**Figure IV.4:** Courbe de calibration de CI dans l'eau

La relation entre l'absorbance A et la concentration C est tirée de la courbe d'étalonnage de CI.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

## IV.3.2. Etude de la fixation des colorants :

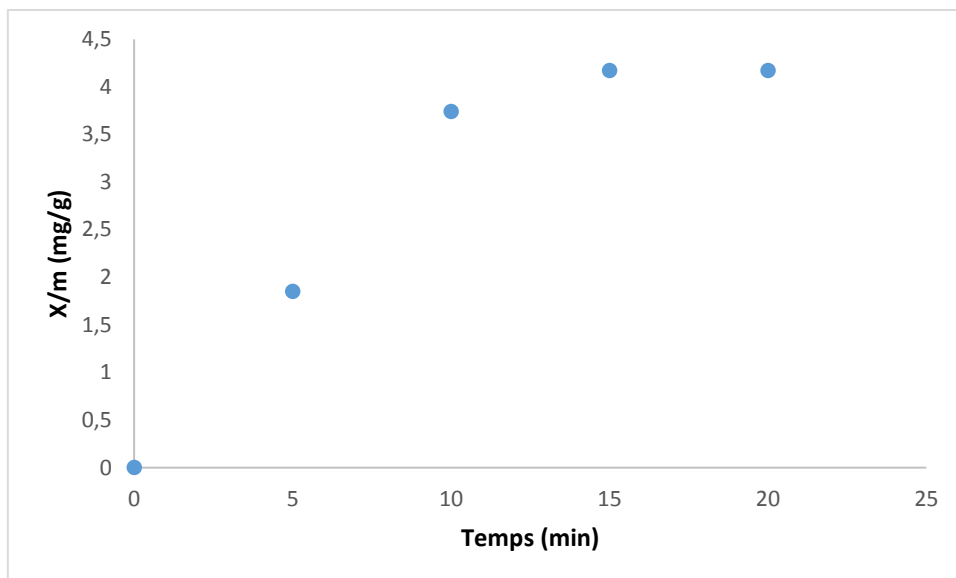
### IV.3.2.1. L'adsorption avec la PTh.

#### IV.3.2.1.1. Fixation de VG :

Le taux d'adsorption de VG est déterminé par addition de 0.05g de la PTh à la solution colorée sous agitation (400tr/min) ; le pH de la solution est de 6.1 la température est fixée à 11°C. A des intervalles de temps réguliers on prélève le filtrat et la concentration  $C_{eq}$  représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre type Jenway 7305. Les temps de contact varient de 5 à 25mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau IV.1 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur **la figure IV.5**

<b>C: VG (mg/l)</b>	<b>10</b>					
<b>Masse d'adsorbant(g)</b>	<b>0.05</b>					
<b>Volume de la solution (ml)</b>	<b>50</b>					
<b>Temps de contact (mn)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b>A</b>	<b>1.278</b>	<b>1.136</b>	<b>1.098</b>	<b>1.069</b>	<b>1.067</b>	<b>1.069</b>
<b><math>C_{eq}</math>(mg/l)</b>	<b>10</b>	<b>7.4</b>	<b>6.60</b>	<b>6.40</b>	<b>6.39</b>	<b>6.40</b>
<b>X/m(mg/g)</b>	<b>0</b>	<b>2.60</b>	<b>3.40</b>	<b>3.60</b>	<b>3.6</b>	<b>3.6</b>
<b>Adsorption %</b>	<b>0</b>	<b>26%</b>	<b>34%</b>	<b>36%</b>	<b>36%</b>	<b>36%</b>

**Tableau IV.1 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la PTh



**Figure IV.5 :** Cinétique de fixation du VG par le.PTh

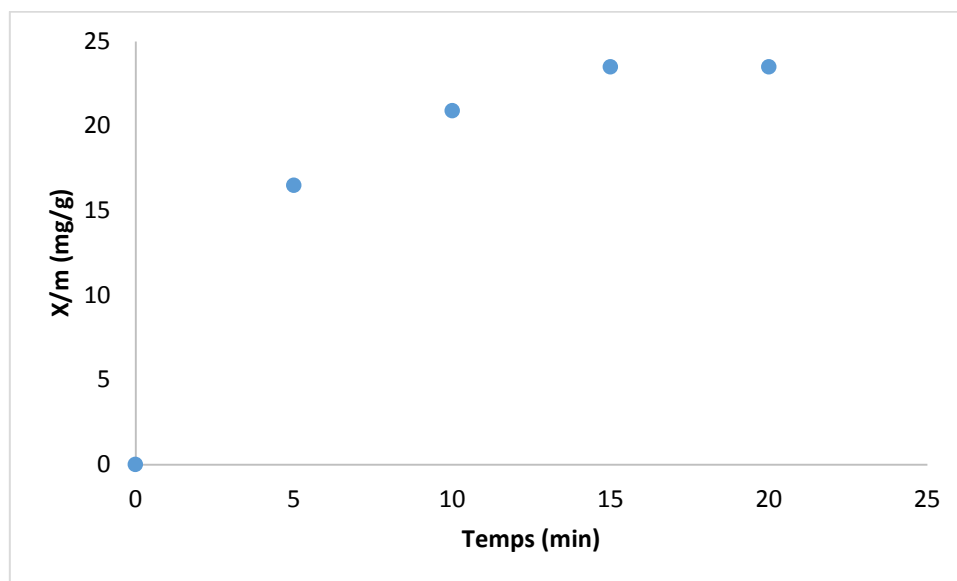
Dans les 10 premières minutes du contact de la poudre PTh avec la solution de VG, L'adsorption atteint une valeur de 34%, avant d'arriver un plateau avec une adsorption Maximale de 36%

#### **IV.3.2.1.2. Fixation du carmine indigo CI :**

L'adsorption de CI avec la PTh a été effectuée à une température de 13 °C et un pH de 6 avec une masse de 0.05g d'adsorbant, on a utilisé toujours la centrifugeuse pour Séparer la solution de l'adsorbant, Les résultats de cette expérience sont donnés dans le (**Tableau IV.2**) et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en Fonction du temps est tracée sur **la figure IV.6.**

<b>C : CI (mg/l)</b>	<b>50</b>				
<b>Masse d'adsorbant(g)</b>	<b>0.05</b>				
<b>Volume de solution (ml)</b>	<b>50</b>				
<b>Temps de contact</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>A</b>	<b>1.082</b>	<b>0.866</b>	<b>0.774</b>	<b>0.773</b>	<b>0.773</b>
<b>C<sub>eq</sub> (mg/l)</b>	<b>49.9</b>	<b>32.8</b>	<b>27.01</b>	<b>27.005</b>	<b>27.005</b>
<b>X/m(mg/g)</b>	<b>0</b>	<b>17.2</b>	<b>23</b>	<b>23.1</b>	<b>23.1</b>
<b>Adsorption %</b>	<b>0</b>	<b>34.4%</b>	<b>46%</b>	<b>46.2%</b>	<b>46.2%</b>

**Tableau IV.2 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du CI par la PTh



**Figure IV.6:** Cinétique de fixation du CI par le PTh

D'après les résultats obtenus, on peut diviser l'adsorption de CI avec la PTh en deux Étapes :

1-De 0-5 min : l'adsorption est de 34.4% ;

2-De 5-25 min : la fixation de CI atteint un maximal de 46.2%

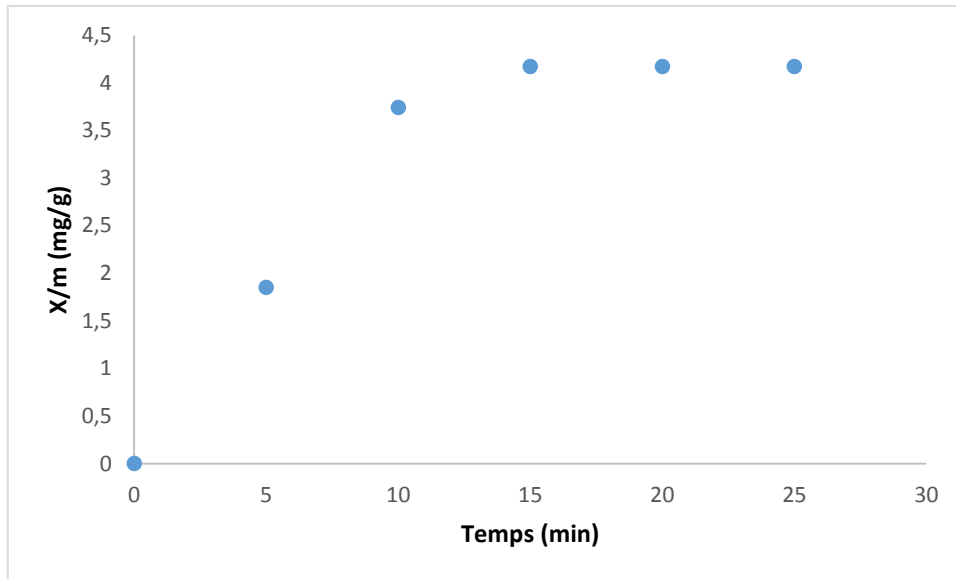
#### **IV.3.2.2. L'adsorption avec le PTh /5% SnO<sub>2</sub> :**

##### **IV.3.2.2.1. Fixation du violet de gentiane VG :**

L'adsorption de VG avec la PTh/5% SnO<sub>2</sub>a été effectuée à une température de 11 °C et un PH de 6.1 avec une masse de 0.05g d'adsorbant, Le (**Tableau IV.3**) résume les différents Résultats obtenus et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport **X/m** en fonction du temps est tracé sur la **figure IV.7**

<b>C: VG (mg/l)</b>	<b>10</b>					
<b>Masse d'adsorbant (g)</b>	<b>0.05</b>					
<b>Volume de la solution (ml)</b>	<b>50</b>					
<b>Temps de contact (mn)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b>ABS</b>	<b>1.380</b>	<b>1.219</b>	<b>1.070</b>	<b>0.960</b>	<b>0.959</b>	<b>0.960</b>
<b>C<sub>eq</sub>(mg/l)</b>	<b>10</b>	<b>7.250</b>	<b>5.860</b>	<b>5.550</b>	<b>5.550</b>	<b>5.550</b>
<b>X/m(mg/g)</b>	<b>0</b>	<b>2.75</b>	<b>4.15</b>	<b>4.45</b>	<b>4.45</b>	<b>4.45</b>
<b>Adsorption %</b>	<b>0</b>	<b>27.5%</b>	<b>41.5%</b>	<b>44.5%</b>	<b>44.5%</b>	<b>44.5%</b>

**Tableau IV.3:** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la PTh/5%SnO<sub>2</sub>



**Figure IV.7 :** Cinétique de fixation du VG par le PTh 5%SnO<sub>2</sub>

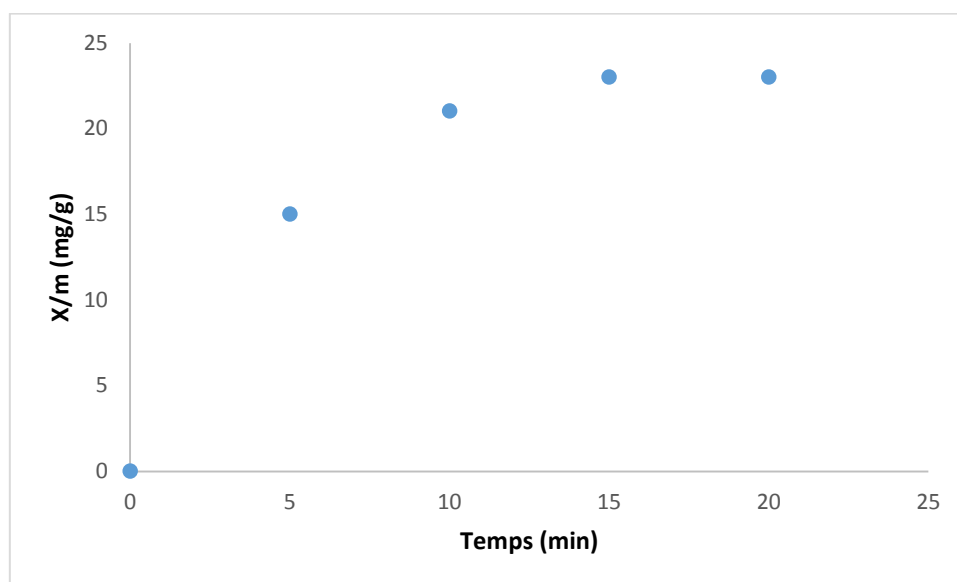
La courbe cinétique de la fixation du VG par la PTh, montre une augmentation rapide dans Les 15 premières minutes, puis s'atténue avant d'atteindre un plateau celui-ci permet de Déterminer les capacités maximales d'adsorption. Le temps nécessaire pour atteindre cet Équilibre est d'environ 25 minutes

#### **IV.3.2.2.2. Fixation de CI :**

L'étude de la fixation de CI par la PTH / 5%SnO<sub>2</sub> a été réalisée à une température de 11 °C et à pH 06 avec une agitation constante (400tr/min). Les résultats obtenus sont établis dans le (Tableau IV.4) et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur la **figure IV.08**

<b>C : CI (mg/l)</b>	<b>50</b>				
<b>Masse d'adsorbant(g)</b>	<b>0.05</b>				
<b>Volume de solution (ml)</b>	<b>50</b>				
<b>Temps de contact</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>A</b>	<b>1.563</b>	<b>1.377</b>	<b>1.308</b>	<b>1.307</b>	<b>1.307</b>
<b>C<sub>eq</sub> (mg/l)</b>	<b>50</b>	<b>35</b>	<b>27.01</b>	<b>27</b>	<b>26.99</b>
<b>X/m(mg/g)</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>21.02</b>	<b>23</b>	<b>23.01</b>
<b>Adsorption %</b>	<b>0</b>	<b>30%</b>	<b>45.98%</b>	<b>46%</b>	<b>46%</b>

**Tableau IV.4:** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du CI par la PTh /5%SnO<sub>2</sub>.



**Figure IV.8 :** Cinétique de fixation du CI par le PTh 5%SnO<sub>2</sub>

La courbe cinétique montre une rapidité de fixation de CI par le nanocomposite PTh/5%SnO<sub>2</sub> avec une valeur de 30% jusqu' à 46% pendant 20 min



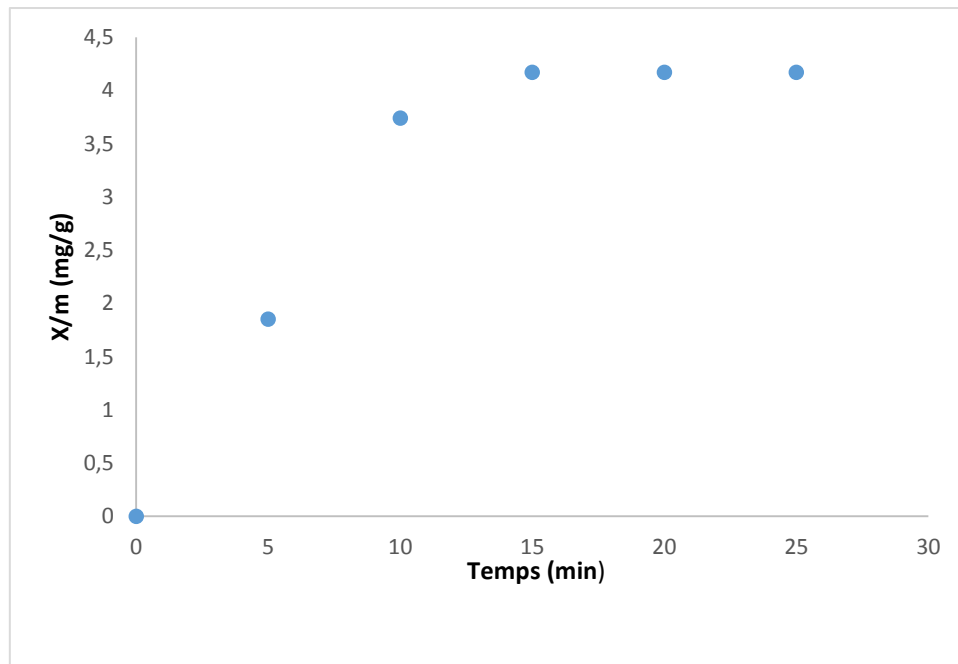
### IV.3.2.3. L'adsorption avec le PTh /10% SnO<sub>2</sub> :

#### VI.3.2.3.1 Fixation du violet de gentiane VG :

L'étude de la fixation de VG par la PTh / 10% SnO<sub>2</sub> a été réalisée à une température de (13°C) et un pH 6.1 avec une agitation constante (400tr/min). Les résultats obtenus sont établis dans le (Tableau IV.5) et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur la figure IV.9

<b>C : VG (mg/l)</b>	<b>10</b>					
<b>Masse d'adsorbant(g)</b>	<b>0.05</b>					
<b>Volume de la solution (ml)</b>	<b>50</b>					
<b>Temps de contact (mn)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b>A</b>	<b>1.553</b>	<b>1.360</b>	<b>1.007</b>	<b>0.975</b>	<b>0.974</b>	<b>0.973</b>
<b>C<sub>eq</sub>(mg/l)</b>	<b>9.800</b>	<b>8.150</b>	<b>6.21</b>	<b>5.830</b>	<b>5.830</b>	<b>5.829</b>
<b>X/m (mg/g)</b>	<b>0</b>	<b>1.85</b>	<b>3.79</b>	<b>4.17</b>	<b>4.17</b>	<b>4.17</b>
<b>Adsorption%</b>	<b>0</b>	<b>18.5%</b>	<b>37.9%</b>	<b>41.7%</b>	<b>41.7%</b>	<b>41.7%</b>

**Tableau IV.5** : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par la PTh /10%SnO<sub>2</sub>.



**Figure IV.9 :** Cinétique de fixation du VG par le. PTh 10%SnO<sub>2</sub>

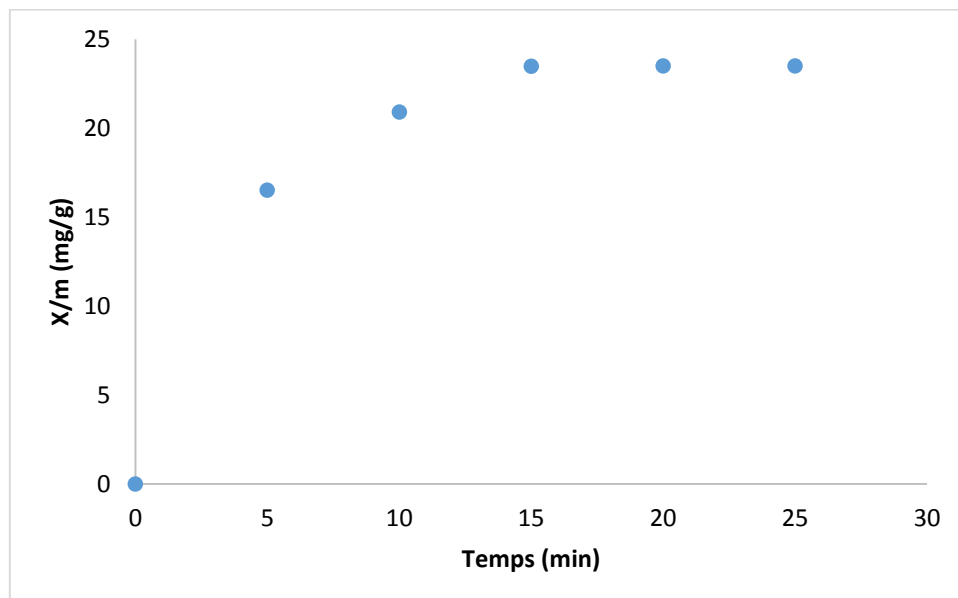
La courbe présentée dans la (**Figure IV.9**), montre une augmentation rapide de la Concentration fixée par le nanocomposite PTh/10% SnO<sub>2</sub> dans les 15 premières minutes, puis s'atténue et fluctue avant d'atteindre un plateau. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 25 minutes avec un taux d'adsorption égale à 41.7%.

#### **IV.3.2.3.2. Fixation de CI :**

L'étude de la fixation de VG par la PTh / 10%SnO<sub>2</sub> a été réalisée dans une température 11 °C de à pH de 6. Les résultats obtenus sont établis dans le (**Tableau IV.6**).

<b>C : CI (mg/l)</b>	<b>50</b>					
<b>Masse d'adsorbant (g)</b>	<b>0.05</b>					
<b>Volume de la solution (ml)</b>	<b>50</b>					
<b>Temps de contact (mn)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b>A</b>	<b>1.310</b>	<b>0.970</b>	<b>0.847</b>	<b>0.745</b>	<b>0.744</b>	<b>0.743</b>
<b>C<sub>eq</sub>(mg/l)</b>	<b>49.9</b>	<b>33.5</b>	<b>29.1</b>	<b>26.52</b>	<b>26.50</b>	<b>26.50</b>
<b>X/m(mg/g)</b>	<b>0</b>	<b>16.5</b>	<b>20.9</b>	<b>23.48</b>	<b>23.49</b>	<b>23.49</b>
<b>Adsorption %</b>	<b>0</b>	<b>33%</b>	<b>41.8%</b>	<b>46.96%</b>	<b>46.98%</b>	<b>46.98%</b>

**Tableau IV.6 :** Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du CI par le PTh /10%SnO<sub>2</sub>.



**Figure IV.10 :** Cinétique de fixation du CI par le PTh 10%SnO<sub>2</sub>

La courbe cinétique de la fixation de CI par le nanocomposite PTh/10%SnO<sub>2</sub>, Montre un accroissement rapide de l'adsorption durant les 15 premières minutes (46.96%) Puis s'atténué jusqu'à avoir un taux maximal de 46.98% à 25 minutes.

#### **IV.3.2.4. Conclusion :**

L'exploitation des résultats obtenus durant la réalisation de l'étude cinétique, montre que les matériaux utilisés ont une affinité moyenne aux deux colorants étudiés, spécialement le colorant anionique et les nano composites **PTh/SnO<sub>2</sub>**, donne des résultats très intéressant que le Poylthiophène

## References Bibliographies

- (1):K.Bienkowski,(2006) :Polythiophenand its derivatives doped with Lewis acids- Synthesis and spectroscopic properties.Thesis of doctorat.CEA.Grenoble.
- (2) :Z.M. Zhang, Z.X. Wei, M.X. Wan, (2002) :35. p. 5937–5942.
- (3) :Z. Zhang, (2006) : AdvFunct Mater .16.p. 1100–1104.
- (4) :D.Li et R. Kaner,(2007) : How nucleation affects the aggregation of nanoparticles.Journal of MaterialsChemistry 17.2279.
- (5) :B. Kuila et M. Stamm,(2010) : Fabrication of oriented polyaniline nanostructures using block copolymer nanotemplates and their optical, electrochemical and electric properties.Journal of Materials Chemistry 20.6086.
- (6): S.Komarneni, A. Fyfe, G.J. Kennedy,(1986) : Clays and Clay Miner. 34. p .99-102.
- (7): V.C.Famer. Layered silicates (1974) : monograph .Miner.Soc.4 . London.p.331-363.
- (8):B. Kim, K. Lee, P. Huh, D. Lee, N. Jo et J. Lee,(2009) :In situ template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Synthetic Metals 159.1369.
- (9):J. Xu, W. Liu et H. Li, (2005) : Titaniumdioxidedopedpolythiophen. Materials Science and Engineering C 25.444.
- (10): S. Scully et R. Bissessur,(2009) : An intercalated polyaniline-titanate nanomaterial. Synthetic Metals159.63.
- (11):J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang et H. Tang,(2006) : Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization, Polymer 47. 7361.
- (12): B. Kim, K. Lee, P. Huh, D. Lee, N. Jo et J. Lee,(2009) : In situ template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Synthetic Metals 159.1369.
- (13): L.Langmuir, (1918):The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc.40. 1361.
- (14): CHIMIE ORGANIQUE EXPERIMENTALE - M. Chavanne – A. Jullien – G.J. Beaudoin E. Flamand Edition BELIN, p. 584-585-761).

## Conclusion générale

Le présent travail avait pour but la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides organique et inorganique. Dans un premier temps, on a effectué la synthèse du polythiophène par voie chimique par oxydation avec le  $\text{FeCl}_3$  anhydre. Le polymère obtenu se présente sous forme de poudre rouge brique, insoluble ce qui traduit des masses molaires moyennes importantes avec un rendement de 48%. Par la suite, la synthèse du nanocomposite polythiophène /  $\text{SnO}_2$  avec différent taux de charge par polymérisation in-situ du thiophène en présence de  $\text{SnO}_2$ . Ceci entraîne la formation des composites ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux précurseurs. Nous avons caractérisé ces produits avec différentes méthodes de caractérisation comme DRX, IR, UVet, qui nous ont permis de confirmer leurs structures. On remarque que les énergies de gap optique des nanocomposites sont supérieures à celles des polythiophène. Comme application de ces matériaux on a étudié leur capacité de fixer des colorants. Les expériences de fixation des colorants par le polythiophène et les nanocomposites, nous ont donné deux informations importantes : La première est que les nanocomposites et le polythiophène présentent une affinité à ces colorants et la deuxième est que ces adsorbants ont une forte adsorption aux colorants anioniques comparant aux colorants cationiques.

Les résultats montrent que l'adsorption du colorant anionique tend vers 47% avec tous ces matériaux, mais avec le colorant cationique, elle donne un taux d'adsorption maximale : pour la PTH, de 36% ; pour les nanocomposites : PTH/ 5%  $\text{SnO}_2$  : 44.5% ; PTH/ 10%  $\text{SnO}_2$  : 41.7%.