

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



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

## Mémoire

*Présenté par :*

*M<sup>elle</sup> YAHIAOUI ASMA*

*M<sup>elle</sup> BELKHIR DJIHAD*

*Pour obtenir le diplôme de*

*Master*

**Filière : Chimie**

**Spécialité: Chimie des matériaux**

**Sujet :**

***Synthèse et caractérisation de poly (para-aminophénol), Application à la fixation des cations  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$***

**Soutenu le : 28/06/2018**

**Devant le jury:**

**M<sup>elle</sup> BENNABI LAMIA**

**Président**

**UNIV .Tiaret**

**M<sup>elle</sup> BOUMETHRED TORKIA**

**Examinatrice**

**UNIV .Tiaret**

**M<sup>r</sup> DAHO BOUABDELLAH**

**Encadreur**

**UNIV .Tiaret**

**Année Universitaire : 2017/2018**

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé à l'université **IBN KHALDOUN** de **TIARET** au niveau de laboratoire du tronc commun de département des sciences de la matière.

Avant tout, je remercie **DIEU** tout puissant qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade-là.

Nous tenons à vous exprimer Monsieur **DAHO** notre profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail pour l'opportunité qui nous avons été donnée de travailler sur ce sujet et la confiance qui nous avons été accordée.

Nous aimerions remercier **Mme BENNABI LAMIA** maitre assistance A à l'Université de Tiaret, pour avoir accepté la présidence du jury de cette mémoire.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à **Mme BOUMETRED TORKIA** maitre assistance A à l'université de Tiaret, d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.

Nous aimerions exprimer notre gratitude à **Mme L. BENNABI**, Chef du Département de Chimie pour son aide et ses encouragements inestimables.

J'exprime ma reconnaissance envers les enseignants de département de chimie surtout : **Mr. CHADLI**, **Mr. BASSAID SALAH**, **Mr KADARI** et **Mme HENNI** , pour leur disponibilité, leurs encouragements, les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués

Nous tenons à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment: **M<sup>r</sup> A.LARBI** et **M<sup>r</sup> HADIDI** ainsi que **M<sup>elle</sup> SOMIA** et **M<sup>me</sup> NADIA** de nous avoir aidé pendant la réalisation de ce travail.

Finalement, nous tenons à exprimer nos remerciements vont à tout ce qui a participé à réaliser ce mémoire. Ainsi que Nous n'oublierons surtout pas les étudiantes de Master II chimie des matériaux



DÉDICACE

*A ma mère , A mon père*

*A mes soeurs et frères*

*À ma famille, mes amis, ainsi*

*qu'à toutes les personnes qui ont*

*contribué de près ou de loin à la*

*réalisation de ce travail.*

*ASMA*





## *Dédicaces*

Avant tout, je remercie ALLAH qui m'a accordé la santé, la  
d'entamer et de continuer mes études.

*Je tiens à dédier ce travail :*

*A mes chers parents pour leurs soutiens et patiences*

*A mes frères oussama, brahim et ahmed*

*A mon mari mohamed*

*Ma sœurs fatima et ces enfants mahmoud et djawad*

*A tous mes amis,*

*A tous ceux que j'aime,*

*Je dédie ce mémoire.*

## **Liste d'abréviation**

PPAP : poly para aminophénole

Tg : température de transition vitreuse

Tf : température de fusion

PCE : polymère conducteur extrinsèques

PCI : polymère conducteur intrinsèque

PANI : poly aniline

OLED : diodes électroluminescentes organique

EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique

IR : Infra rouge

UV : ultraviolet

RMN<sup>1</sup> H : Rayonnement magnétique nucléaire

DRX : Diffraction des rayons X

HSAB: Hard and soft acide base

# Liste des figures

## Partie théorique

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1</b>	modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b>	Structure conjuguée des PCI, avec <b>(a)</b> poly acétylène, <b>(b)</b> poly pyrrole <b>(c)</b> poly thiophène, <b>(d)</b> polyphénylènevinylène et <b>(e)</b> polyaniline Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone	<b>8</b>
<b>Figure I.3</b>	Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [15].....	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (ppy)/Zn sur acier.....	<b>10</b>
<b>Figure I.5</b>	Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	<b>10</b>
<b>Figure I.6</b>	Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....	<b>11</b>
<b>Figure I.7</b>	contamination des sols par les métaux lourds .....	<b>15</b>

### Chapitre II : Méthodes d'analyses

<b>FigureII.1</b>	Schéma représentatif d'un spectromètre UV.....	<b>44</b>
<b>FigureII.1</b>	Schéma de principe du diffractomètre de poudre.....	<b>45</b>

## Partie Expérimentale

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation de poly(p-aminophénol)

<b>Figure III.1</b>	Montage de la synthèse.....	<b>48</b>
<b>FigureIII.2</b>	mécanisme de polymérisation de poly para aminophénol.....	<b>50</b>
<b>FigureIII.3</b>	Diffractogramme RX de la poly(p-aminophénol).....	<b>52</b>
<b>FigureIII.4</b>	Spectre UV du poly(p-aminophénol).....	<b>53</b>
<b>FigureIII.5</b>	Spectre IR du poly(p-aminophénol).....	<b>54</b>
<b>FigureIII.6</b>	Spectre RMN H1 du Poly (P-aminophénol).....	<b>56</b>

***Chapitre IV : Etude de fixation des cations par le poly(p-aminophénol)***

<b><i>FigureIV.1</i></b>	Spectre UV-Visible de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .....	<b>59</b>
<b><i>FigureIV.2</i></b>	Courbe d'étalonnage de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .....	<b>60</b>
<b><i>FigureIV.3</i></b>	Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère.....	<b>61</b>
<b><i>FigureIV.4</i></b>	Spectre infrarouge de poly(p-aminophénol complexé par $\text{Cu}^{2+}$ .....	<b>62</b>
<b><i>FigureIV.5</i></b>	Cinétique de fixation de nickel II sur le poly p aminophénol.....	<b>64</b>
<b><i>Figure III.6</i></b>	Spectre infrarouge de poly(p-aminophénol complexé par $\text{Ni}^{2+}$ .....	<b>65</b>

---



# Liste des tableaux

## Partie théorique

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Tableau I.1</b>	Les principales familles de polymères $\pi$ -conjugués.....	7
<b>Tableau I.2</b>	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	14
<b>Tableau I.3</b>	caractéristiques chimiques de quelques métaux lourds.....	17
<b>Tableau I.4</b>	Normes algériennes (valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels).....	18

### Chapitre III : Synthèse et caractérisation du poly (p-aminophénol)

## Parti expérimentale

<b>Tableau III.1</b>	Différents déplacements chimiques et leurs attributions du spectre RMN H1 du PPAP.....	55
----------------------	--	----

### Chapitre IV : Etude de fixation des cations( $cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ) par le poly (p-aminophénol)

<b>Tableau IV1</b>	classification des acides de lewis(HSAB).....	57
<b>Tableau IV2</b>	classification des bases de lewis (HSAB).....	57
<b>Tableau IV3</b>	Valeur des paramètres caractérisant la cinétique d'absorption de $Cu^{++}$ .	61
<b>Tableau IV4</b>	Valeur des paramètres caractérisant la cinétique d'absorption de nickelII.....	63

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b><i>Partie bibliographie</i></b>	
I. Polymères .....	4
I.1.1. Définition .....	4
I.1.2. Synthèse de polymères .....	4
I.1.3. Propriétés des polymères .....	5
I.1.3.1. Propriétés physiques des polymères .....	5
I.1.3.2. Propriétés thermiques .....	5
I.1.4. Les polymères conducteurs .....	6
I.1.4.1. Généralité sur les polymères conducteurs électroniques .....	6
I.1.4.2. <i>Types de polymères conducteurs</i> .....	7
I.1.4.2.1. <i>Polymère conducteur électronique</i> .....	7
1. <i>Polymères conducteurs extrinsèques</i> .....	8
2. <i>Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)</i> .....	8
I.1.4.2.2. <i>Polymères conducteurs ioniques</i> .....	8
I.1.5. <i>Applications des polymères conducteurs</i> .....	8
I.1.5.1. Batteries rechargeables organiques .....	9
I.1.5.2. Protection des métaux contre la corrosion .....	9
I.1.5.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED).....	10
I.1.6. Le polypara aminophénole .....	11
I.2. Métaux Lourds .....	12
I.2 .1. Généralités sur les métaux lourds .....	12
I.2.2. Sources des métaux lourds .....	14
I.2.2.1. Sources naturelles .....	14
I.2.2.2. Sources anthropogènes .....	14
I.2.3. Impacts des métaux lourds sur environnement et l'homme .....	15
I.2.3.1. Impacts sur l'environnement .....	15
I.2.3.2. Impacts sur l'homme .....	16
I.2.4. Caractéristiques physico-chimiques de quelques métaux lourds .....	17
I.2.5. Rejets de métaux lourds dans l'eau .....	18

I.2.6. Toxicité des métaux lourds .....	18
I.2.6.1. Le cuivre .....	19
I.2.6.1.1. Origine .....	19
I.2.6.1.2. Fiche technique .....	19
I.2.6.1.3. Propriétés fondamentales .....	19
I.2.6.1.4. Utilisations du cuivre .....	20
I.2.6.1.5. Cycle, sources naturelles et anthropiques .....	20
I.2.6.1.6. Propriétés biologiques et toxicité .....	21
I.2.6.2. Le Nickel .....	22
<i>I.2.6.2.1. Fiche technique</i> .....	22
I.2.6.2.2. Propriétés fondamentales .....	23
I.2.6.2.3. Utilisation du nickel .....	23
I.2.6.2.4. Sources de pollution par le nickel .....	23
I.2.6.2.5. Effets biologiques et toxicité .....	24
I.3. procédés de dépollution des eaux chargées en cations métalliques.....	24
I.3.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	25
A) précipitation .....	25
B) chélation-complexation .....	26
C) échange d'ions .....	26
D) électrolyse .....	27
I.3. 2. Procédés de transfert membranaire .....	28
A) osmose inverse .....	28
B) électrodialyse .....	28
I.3.3. Procédés biologiques .....	28
I.3.5. L'adsorption .....	29
I.3.5.1 adsorption physique .....	29
I.3.5.2. adsorption chimique .....	29
I.3.5.3. Capacité d'adsorption.....	32
I.3.5.4. Les principaux adsorbants .....	32
I.3.5.4.1. <i>Charbons actifs</i> .....	32
I.3.5.4.2. <i>Zéolites</i> .....	32
I.3.5.4.3 <i>Gels de silice</i> .....	33
I.3.5.4.5. <i>Alumines activées</i> .....	35

<i>I.3.5.4.5 Adsorbants à base de polymères</i> .....	35
<i>Références bibliographiques</i> .....	38

**Chapitre II : Méthode d'analyses**

II.A. Méthodes spectroscopiques .....	39
II.A.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	39
II.A.1.1. Principe .....	39
<i>II.A.1.2. Théorie classique des interactions vibrationnelles</i> .....	40
<i>II.A.1.3. Les modes de vibration</i> .....	40
II.A.2. Spectroscopie RMN .....	41
II.A.2.1. Principe .....	41
<i>II.A.2.2. Méthode d'interprétation d'un spectre</i> .....	42
II.A.2.3. Spectroscopie RMN des polymères.....	42
II.A.3. Spectroscopie UV-VIS.....	44
II.A.3.1.principe .....	44
<i>II.A.3.2. Spectre élelectronique</i> .....	44
II.2. Techniques d'analyse morphologique .....	45
II.2.a. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
Références bibliographiques.....	47

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation de poly (p-amino phénol)**

III.1.Synthèse de poly para aminophénol .....	48
III.2. Matériels utilisés .....	48
<i>III.3. Produits utilisés</i> .....	49
III.4.Mode opératoire.....	49
III.1.b Méthode de caractérisation.....	51
III.1.c. Caractérisation de la Poly(p-aminophénol) .....	51
III.1.c. 1.Caractérisation morphologique .....	51
III.1.c. 1.1. par DRX.....	51
III.1.c.2. Caractérisation optique .....	52
III.1.c.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	52
III.1.c.2.2. Spectroscopie IR.....	54
IV.D.2.2.AnalyseRMNH <sup>1</sup> .....	56
<i>Conclusion III.3</i> .....	58

**Chapitre IV : Etude de fixation des cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) par le poly(*p*-aminophénol)**

Introduction.....	59
IV. Etude de la fixation de $\text{Cu}^{2+}$ par le polymère synthétisé.....	60
IV.1. Analyse granulométrique.....	58
IV.2. Domaine des concentrations .....	58
IV.3. Etalonnage des solutions.....	59
IV.4. Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère.....	62
IV.5. Etude de la fixation de Cu II par spectroscopie Infrarouge.....	62
IV.6. Etude de la fixation Nickel II par le polypaminophenol.....	64
IV.7. Cinétique de fixation du nickel II par le polymère.....	65
IV.8. Etude de la fixation de Ni II par spectroscopie Infrarouge.....	65
IV.9. Interprétation du phénomène.....	66
IV.10. Conclusion.....	68
Conclusion générale.....	69

# *Introduction générale*



## *Introduction générale*

---

### *Introduction générale*

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir les champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [1-3].

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés nous pouvons citer, le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline, etc. La polyaniline est sans contredit un des plus étudiés et utilisés en raison de son faible coût de synthèse, de son dopage réversible, de sa bonne stabilité à l'air ainsi que de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre une conductivité supérieure à  $10^2$  S/cm. Récemment, Lee et al. ont d'ailleurs mis en évidence expérimentalement les caractéristiques métalliques de la polyaniline [4].

Le présent mémoire porte sur la synthèse et caractérisation de nouveau matériau le poly(p-aminophenol) dérivé de la polyaniline. Ce matériau possède dans sa structure des groupes hydroxyles afin de remédier à des problèmes de solubilité que présentent la polyaniline, sans pour autant modifier de façon significative la structure recherchée de la polyaniline. Ce polymère qui est caractérisé par des groupements fonctionnels et contenant (O, N) atomes donneurs ont la possibilité de former des liaisons datives avec les différents ions métalliques. Ce polymère a trouvé son application dans le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds.

Les métaux lourds sont en effet, des espèces non biodégradables [5] et autement toxiques au-delà d'une certaine concentration [6]. Ils présentent une grave menace sur la santé humaine et l'environnement à cause de leur capacité de s'accumuler dans certains organes des êtres vivants [7]. Le cobalt, le cuivre, le nickel et le zinc sont parmi les polluants inorganiques toxiques.

Et en vue de le tester dans de nouvelles applications, le poly (paminophenol) sera utilisé comme adsorbant pour la fixation des cation Cu(II) et Ni(II).

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

## *Introduction générale*

---

Le premier chapitre est consacré à quelques notions de base sur les polymères en particulier les polymères conducteurs, une synthèse bibliographique sur les métaux lourds, leurs toxicité, les méthodes de dépollution en particulier le cuivre et le nickel.

Les méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation de ce matériau seront décrites dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présentera, la synthèse, la caractérisation de poly (p-aminophénol). Le quatrième chapitre s'attache à l'étude de la fixation des cations  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Ni}^{++}$  par le matériau synthétisé. Enfin, dans la conclusion générale, nous faisons le bilan des résultats de ce travail et présentons quelques perspectives.

### **Références bibliographiques**

- [1] Zhung Li, Wenbin Zhang and Shaojun Dong, J. Electroanal. Chem; 317 (1991) 109-116.
- [2] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, Electrochimica Acta. 45 (2000) 4543-4551.
- [3] LinNiu, Qi uhong Li, Fenghua Wei, Suxiang Wu, Penpeng liu, Xiaoli Cao, Journal of Electroanalytical Chemistry; 578 (2005) 331-337.
- [4] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, CW. Lee, S.H. Lee, Nature, 2006 441, 65.
- [5] J. Tramontina, G. Machado, DS. Azambuja, CMS. Piatnicki, D. Samios. Mater Res 2001; 4:195–200.
- [6] SM. Musyoka, JC. Ngila, B. Moodley, L. Petrik, A. Kindness. Anal Lett 2011; 44: 1925–1936.
- [7] PV. Dadhaniya, AM. Patel, MP. Patel, RG. Patel, .J. Macromol Sci A: Pure Appl PolyChem 2009; 46: 447–454.



# *Chapitre I*

*Etude bibliographique*



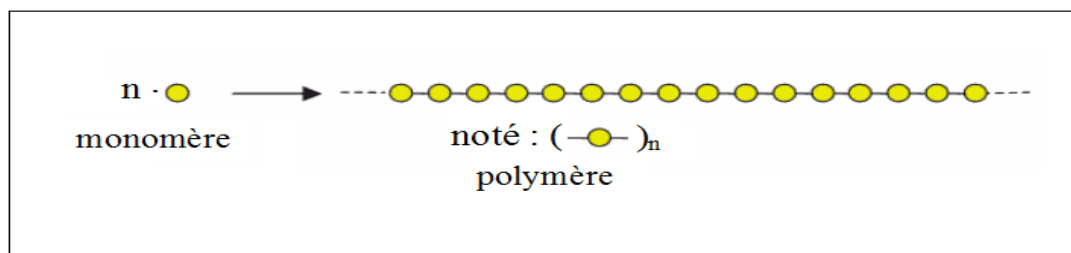
## I. Polymères

Les polymères occupent une place de plus en plus importante dans nos vies quotidiennes, la science des polymères a vraiment commencé dans les années vingt par le chimiste allemand Herman Staudinger qui a démontré le concept d'une macromolécule[1] , Depuis lors, de nombreux polymères ont été assemblés et étudiés afin de répondre à des applications spécifiques. Actuellement, En effet, les plastiques nous sont maintenant devenus indispensables. Que ce soit comme biens de consommation courants ou comme matériaux de haute technologie, les polymères répondent aux besoins actuels dans des domaines variés. L'utilisation répandue des polymères est due à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques variées, ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux que les matériaux traditionnels tels que les métaux et les céramiques. Ce chapitre a pour objet une présentation des principales générales sur les polymères, et en particulier les polymères conducteurs.

### I.1.1.Définition

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs).

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Figure. I.1). [1]



**Figure : I.1** : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

### I.1.2. Synthèse de polymères

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

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

Dans les deux cas, la même réaction chimique se produira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules [2].

### **I.1.3. Propriétés des polymères**

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [3].

#### **I.1.3.1. Propriétés physiques des polymères**

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est : La masse volumique ; La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [3].

#### **I.1.3.2 Propriétés thermiques**

##### **-La température**

La température de transition vitreuse "**T<sub>g</sub>**" et la température de fusion "**T<sub>f</sub>**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [4].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique [4].

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température. [4].

### **I.1.4. Les polymères conducteurs**

#### **I.1.4.1. Généralité sur les polymères conducteurs électroniques**

Les polymères ont longtemps été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, emballage, etc.). La découverte dans les années 70 des polymères conducteurs électroniques facilement synthétisables par voie électrochimique tels que le polythiophène, le polypyrrole ou encore la polyaniline a considérablement accru le champ d'application de ces matériaux. Depuis une vingtaine d'années, ces polymères font l'objet de nombreuses études. De par leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur par dopage chimique ou par ajout d'éléments conducteurs, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique, une attention accrue a été portée dans la synthèse, les propriétés et les applications de ces matériaux.




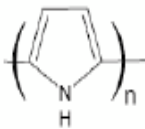
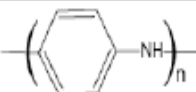
L'histoire de ces polymères commence au début des années 1970 en découvrant que le polynitride de soufre présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal [5]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudia rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977 les chercheurs Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa [6] (lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000) découvrent qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptrices d'électrons.

Depuis le polyacétylène de Shirakawa, de nombreux polymères conducteurs ont été synthétisés dont le polypyrrole [7], le polythiophène [8] ou la polyaniline [9] présentent même certains avantages sur le polyacétylène : ils sont relativement stables et peuvent atteindre des conductivités électriques élevées. Ils constituent aujourd'hui les polymères conducteurs les plus étudiés.

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

Par une opération de dopage nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels ( $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$  pour les meilleurs polymères conducteurs) [10].

Le polyacétylène (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 (PTh) (tableau I.4).

<i>Polymères</i>	<i>Famille de polymère</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Gap (eV)</i>	<i>Conductivité (S/cm)</i>
<i>Polyacétylène (PA)</i>	Polyénique		Trans-PA 1,4 - 1,5	$10^2 - 10^5$
<i>Polyparaphénylène (PPP)</i>	Aromatique		2,7	$10^2 - 10^4$
<i>Polythiophène (PT)</i>	Aromatique hétérocyclique		2,0 - 2,1	$10^1 - 10^3$
<i>Polypyrrole (PPy)</i>			3,2	$10^1 - 10^3$
<i>Polyaniline (PANI)</i>	<i>Aromatique hétéroatome</i>		<i>PANI-EB</i> 1,4	$1 - 10^2$

**Tableau I.1** : Les principales familles de polymères  $\pi$ -conjugués

### I.1.4.2. Types de polymères conducteurs

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

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

#### I.1.4.2.1. Polymère conducteur électronique

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

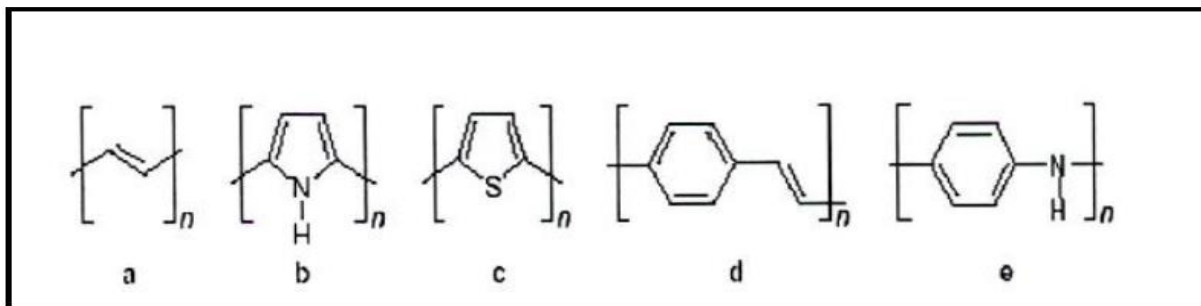
### 1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués, d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites [11].

### 2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

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

Quelques structures conjuguées sont représentées dans la figure (I.2).



**Figure I.2 :** Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevinylène et (e) polyaniline

#### 1.1.4.2.2. Polymères conducteurs ioniques

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

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes, dans les batteries de forte densité d'énergie (batteries pour appareils portables de type « lithium ion ») [12].

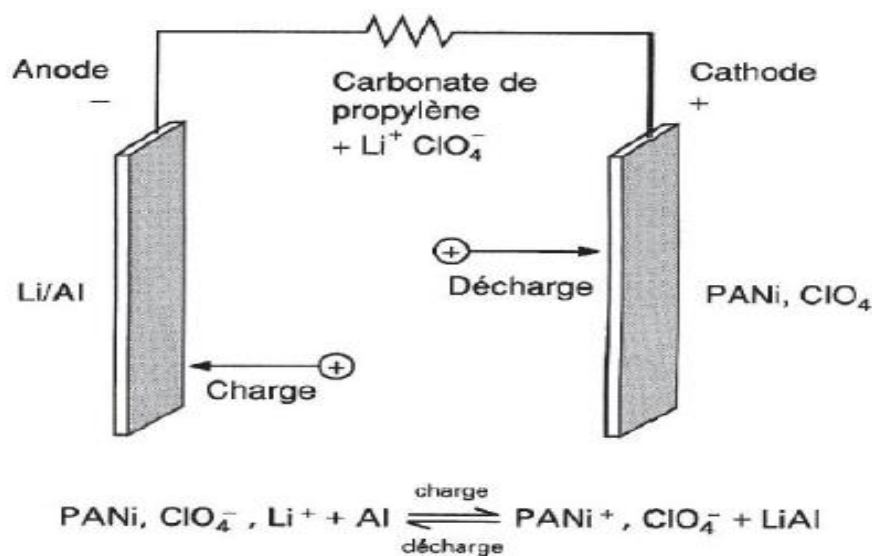
#### 1.1.5. Applications des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAC

restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

### ***1.1.5.1. Batteries rechargeables organiques [13]***

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [13]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure I-3. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg. [14]

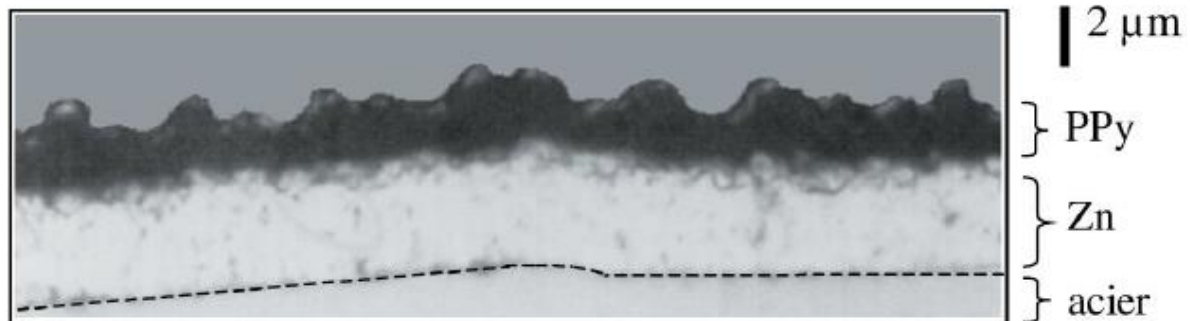


**Figure I.3 :** Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [15].

### ***1.1.5.2. Protection des métaux contre la corrosion [16]***

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier.

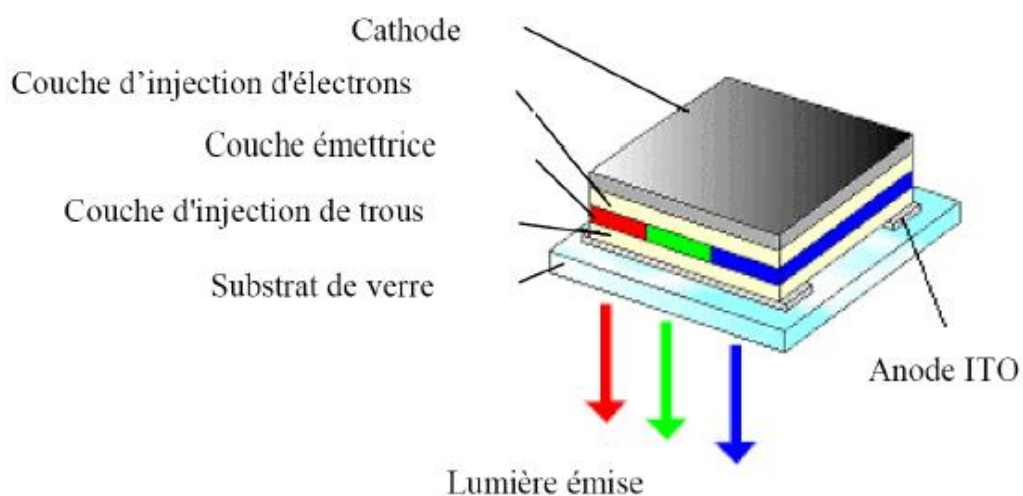
Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure I.4.



**Figure I.4 :** Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (ppy)/Zn sur acier [17]

### I.1.5.3. Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [18]

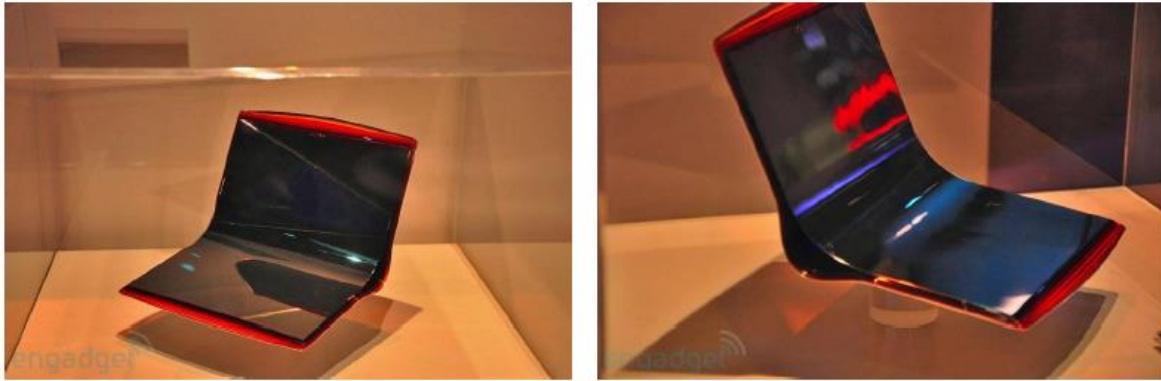
L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure I-5, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.



**Figure 1.5 :** Schéma d'une cellule typique de l'OLED



Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas [18]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible

### **I.1.6. Le poly(para-aminophénol)**

Après la synthèse réussie de polyacétylène par Shirakawa et ses collègues [19], une portion significative de ces études a été consacrée à polyaniline et cela constitue une grande famille de polymères qui sont formés par oxydation soit électrochimiquement ou chimiquement de l'aniline ou de ses dérivés [20]. Les aminophénols sont intéressants matériaux électrochimiques puisque, contrairement à l'aniline [21] et aux autres anilines substituées [22], ils ont deux groupes ( $-NH_2$  et  $-OH$ ) qui peuvent être oxydés. Par conséquent, ils peuvent montrer un comportement électrochimique ressemblant aux anilines [23] et aux phénols [24].

Dans la polymérisation de l'aminophénol, la position relative des groupes amino et hydroxyle est importante. Les propriétés électrochimiques rapportées des trois isomères de position (ortho, méta et para) sont fortement différentes. Le p-aminophénol est un composé bien connu qui, dans sa forme ou dérivé a été utilisé comme agent redox en photographie [25]. Dans les médias neutres, il est oxydé à des colorants oligomère complexes qui pourraient être utilisés dans les essais enzymatiques [26]. L'électropolymérisation du p-aminophénol sur une électrode de platine donne un polymère électroactif soluble dans des solvants organiques.

Récemment, des polymères conducteurs sont envisagés pour une gamme d'applications biomédicales, y compris le développement de muscles artificiels [27], la libération contrôlée de médicaments [28] et stimulation de la régénération nerveuse [29].

Faible cytotoxicité et bonne biocompatibilité de ceux-ci les matériaux sont évidentes de la croissance des cellules sur les polymères conducteurs et du faible degré de l'inflammation observée chez les animaux de laboratoire sur une période de plusieurs semaines [30]. Polymères conducteurs sont des matériaux potentiels pour agir comme agents réducteurs et éliminer les radicaux libres.

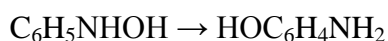
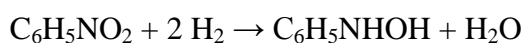
La polyaniline et les polyanilines substituées ont déjà été examinées pour leur utilisation antioxydants dans les matériaux caoutchouteux [31].

Le **4-aminophénol** est un organique aromatique de formule  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Il se présente généralement sous la forme de poudre blanche [32]. On l'utilise de façon commune comme développeur pour films noir et blanc.

Le composé est très peu hydrophile, et n'est que modérément soluble dans les alcools, ce qui permet sa recristallisation dans l'eau chaude. En présence de base, il s'oxyde facilement. Ses dérivés *N*-méthyles et *N,N*-diméthyles sont des composés de recherches dans le commerce.

Ce composé est l'un des trois isomères de l'aminophénol, les deux autres étant le 2-aminophénol et le 3-aminophénol

Le 4-aminophénol est produit par nitration du phénol, suivi d'une réduction par le fer. Une alternative est l'hydrogénation partielle du nitrobenzène, formant alors la phénylhydroxylamine qui se réarrange facilement en 4-aminophénol [32]



## **I.2.MétauxLourds**

### **I.2.1. Généralités sur les métaux lourds**

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5\text{g/cm}^3$ . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [33].

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ).
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $C_6H_5N$ ).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié [34].

En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple :  $Pb_{2+}$ ), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la spéciation des métaux lourds [34].

## 1.2.2. Sources des métaux lourds

### 1.2.2.1. Sources naturelles

Les sources naturelle des métaux lourds sont diverse telles que, l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement [35].

### 1.2.2.2. Sources anthropogènes

- Effluents d'extractions minières
- Effluents industriels
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- Activités pétrochimiques. [35]

**Tableau I.2:** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [35]

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

## I.2.3. Impacts des métaux lourds sur environnement et l'homme

### I.2.3.1. Impacts sur l'environnement

#### a) Contamination des sols

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique Figure I.7 [36].

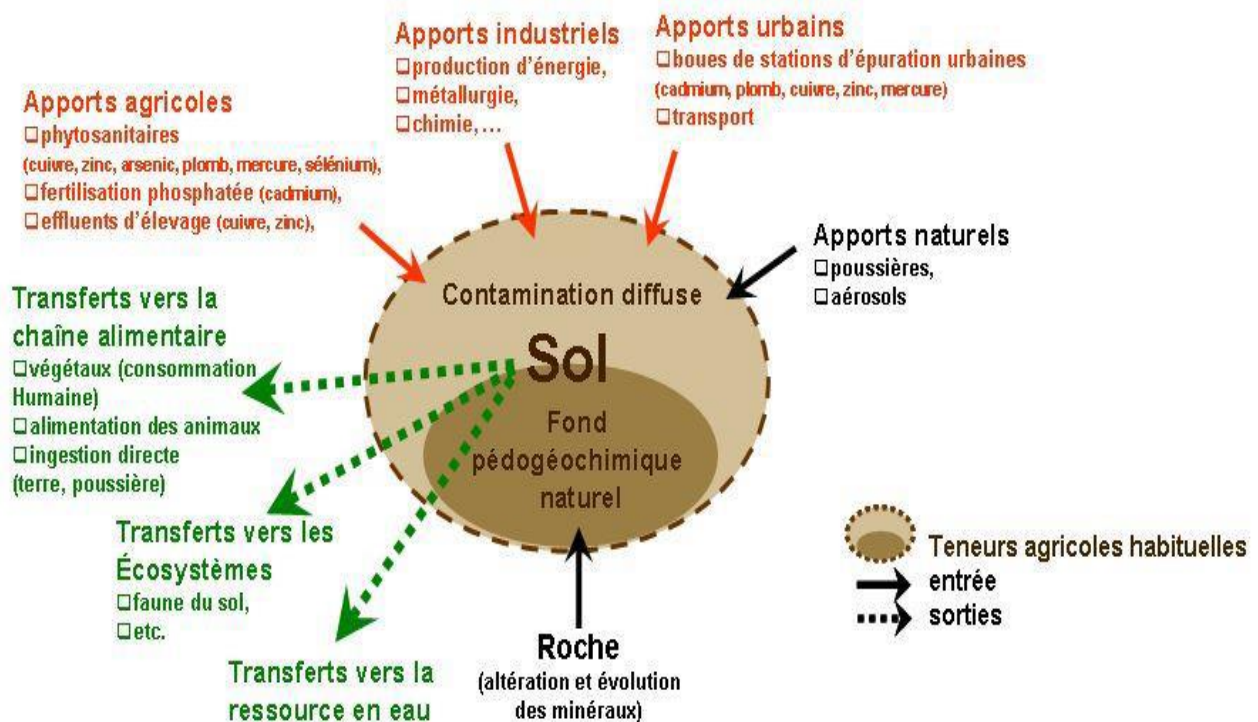


Figure I.7 : contamination des sols par les métaux lourds [37].

#### b) Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [38].

***c) Contamination des eaux***

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres :

- la forme chimique initiale du métal.
- la perméabilité du sol et du sous-sol.
- la porosité du sol.
- le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques.
- l'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes.
- le potentiel redox du sol.
- la composition minéralogique du sol : il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation [38].

**I.2.3.2. Impacts sur l'homme**

Suivant la nature du métal, de la spéciation, de la dose et de la durée de l'exposition, les métaux peuvent avoir des effets toxiques. Pour un certain nombre de métaux lourds, il est possible de donner une valeur seuil fiable, sous laquelle aucun effet négatif n'est à prévoir. Pour les autres matières, un niveau acceptable d'effets nocifs est défini [39].

Il n'existe pas seulement un grand nombre de métaux différents, mais également différentes formes de composés). Le mercure peut par exemple être présent sous forme métallique (gouttelettes de mercure), sous forme d'oxyde, sous forme de sel (chlorure mercurique, sulfure de mercure) ou sous forme de composé organomercurique (méthyl mercure). Ces formes de composés varient en termes de toxicité et d'assimilabilité [39].

Une intoxication humaine subite au contact de sol ou d'eau souterraine pollué(e) est pratiquement à exclure, contrairement aux effets chroniques. Des effets chroniques peuvent apparaître en cas de consommation prolongée de légumes provenant de jardins populaires

pollués, d'exposition prolongée à la poussière de sols pollués (par exemple à proximité d'une ancienne usine sidérurgique) ou de présence d'enfants sur des terrains très pollués [39].

Les métaux qui sont assimilés peuvent, dans une certaine mesure, être stockés dans, par exemple, les os et les cheveux ou être excrétés. Si l'absorption de métal est excessive, des symptômes de maladie peuvent apparaître, tels que :

- Effets sur le système nerveux (plomb, mercure) .
- Lésions rénales (cadmium).
- Perturbation de l'hématose (plomb).
- Effets sur le métabolisme (divers métaux) .
- Cancer (certains composés de, notamment, arsenic, nickel, plomb, cadmium) [39].

#### I.2.4. Caractéristiques physico-chimiques de quelques métaux lourds

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau I.3

**Tableau I.3:** caractéristiques chimiques de quelques métaux lourds [40] :

Métaux	La masse molaire (g/mole)	forme	Couleur	Odeur	Point de fusion (C°)	Point d'ébullition (C°)	Densité (20C°)	La solubilité dans l'eau (20C°)
Plomb (Pb)	207,5	mou	gris terne	Inodore	327,5	1739.85	11.35	Insoluble
Zinc (Zn)	65.39	Métal	Blanc-bleuâtre	Inodore	419.58	906.85	7.13	Insoluble
Argent (Ag)	50.94	Mou et malléable	Argenté couleur Caractéristique	Inodore	962	2212	10.5	Insoluble
Nickel (Ni)	58.71	Malléable et ductile	Blanc argenté	inodore	1455	2730	8.9	Insoluble
Chrome (Cr)	51.99	Dur et ductile	Argenté	inodore	1857	2672	7.19	Insoluble
Cadmium (Cd)	112.41	Lourd, mou et brillant	Blanc argenté	inodore	320.9	767	8.65	Insoluble
Cobalt (Co)	58.93	Métal ferromagnétique brillant	Gris acier	inodore	1495	2800	8.65	Insoluble

### I.2.5. Rejets de métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de process, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes [41].

### I.2.6. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes [41]. (Voir tableau I.4).

**Tableau I.4 :** Normes algériennes (valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels) [41].

Composé	Unité	Valeurs Limites
-Aluminium	mg/l	3
-Cadmium	mg/l	0.2
-Cuivre total	mg/l	0.5
-Mercure total	mg/l	0.01
-Plomb total	mg/l	0.5
-Chrome total	mg/l	0.5
-Chrome(3+)	mg/l	3
-Chrome (6+)	mg/l	0.1
-Zinc total	mg/l	3
-Fer	mg/l	3
-Mercure	mg/l	0.01
-Nickel total	mg/l	0.5
-Arsenic total	mg/l	0.5



**I.2.6.1. Le cuivre**

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg selon les auteurs [42], elle est de l'ordre de 50 ppm [43]. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Les teneurs les plus élevées (>80 mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup moins de Cu [44].

**.Fiche technique**

Nom, Symbole, Numéro atomique	Cuivre, Cu, 29
Masse volumique	8920 kg/m <sup>3</sup>
Masse atomique	63,536 u
États d'oxydation	+I, +II
Structure cristalline	Cubique face centrée
Température de fusion	1357,6 K
Énergie de fusion	13,05 kJ/mol

***I.2.6.1.1. Propriétés fondamentales***

Élément chimique métallique de couleur rouge-brun. Il est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). L'ion Cu<sup>2+</sup> forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques [45]. Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus:

- Complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes NH<sub>2</sub> et SH, et dans une moindre mesure sur le groupe OH) ou minéraux,
- Adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulières,
- Bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>).
- Echanges entre les sédiments et l'eau [45].

L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est insoluble dans l'eau alors que les formes  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuCl}_2$  le sont. La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau, le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre [45]. Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est généralement atteint en 24 heures.

#### ***1.2.6.1.2. Utilisations du cuivre***

Le cuivre existe à l'état natif et est extrait d'une grande variété de minerais. Il se rencontre surtout sous forme de sulfures  $\text{CuS}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$  dans la tétrahédrite et l'énargite, et sous forme d'oxydes. Le minerai le plus important est la chalcopirite. La teneur en cuivre dans les minerais varie de 0,5 à 5 %. Elle est de 0,01 % dans les roches volcaniques et de 0,0055 % dans les roches cristallines.

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé dans la métallurgie, dans la fabrication des alliages de bronze (avec étain), de laiton (avec zinc) ou de bijouterie (avec or et argent).

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

L'acétate de cuivre est utilisé comme catalyseur, notamment dans la fabrication de caoutchouc, comme pigments pour les céramiques et les teintures, comme fongicide et comme insecticide.

Le chlorure cuivrique est employé comme catalyseur, agent désodorisant, désulfurant ou purifiant, fixateurs pour la photographie. Il est utilisé pour la production de couleurs dans les compositions pyrotechniques ou encore pour la conservation du bois et le raffinage des métaux. Aussi, le sulfate de cuivre anhydre est utilisé en analyse pour la détection et l'élimination de traces d'eau provenant des alcools.

La forme hydratée est utilisée comme fongicide agricole, bactéricide et herbicides. Il entre aussi dans le traitement des vignes.

#### ***1.2.6.1.5. Cycle, sources naturelles et anthropiques***

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquiste. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 mg/kg.

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition.

Les principales sources anthropiques sont l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence et la fabrication de fertilisants (phosphate).

Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol: 97 % du cuivre libéré dans l'environnement s'y retrouve contre seulement 3 % dans les eaux et 0,04 % dans l'air [45].

La contamination des sols est due principalement aux résidus d'extraction et de broyage des minerais de cuivre, les boues des usines de traitement des eaux usées, les déchets de la galvanoplastie, l'industrie du fer et de l'acier.

Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

La viticulture, principale monoculture dans la région méditerranéenne constitue une source potentielle de pollution métallique. Divers fongicides à base de cuivre sont, par exemple, largement utilisés pour protéger la vigne.

En plus, dans la zone Méditerranéenne, l'importance du ruissellement et de l'érosion est susceptible d'accroître les transferts vers les eaux superficielles des produits phytosanitaires issus du traitement de la vigne, le cuivre inclus. Par conséquent, ce métal, connu pour son effet fongicide sur les végétaux, se retrouve présent dans l'écosystème aquatique récepteur et peut être à l'origine de perturbations au niveau des populations phytoplanctoniques.

#### ***1.2.6.1.3. Propriétés biologiques et toxicité***

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal. Il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure intervenant dans un métabolisme oxydatif, la respiration cellulaire, la pigmentation [46]. Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques. Chez les mollusques, le sang renferme un pigment respiratoire à base de cuivre, l'hémocyanine.

La toxicité vis à vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. En particulier, la concentration létale en 48 h pour 50 % des larves d'huîtres

plates serait de 1 à 3 µg/L et des inhibitions de croissance du phytoplancton se produisent à partir de 4 µg/l.

Les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, dureté, teneurs en autres éléments inorganiques) agissent sur le degré de dissociation entre les formes métalliques et ioniques. Le cuivre complexé est moins toxique que le cuivre à l'état ionique.

### **I.2.6.2. Le Nickel**

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve combiné au soufre, à l'arsenic dans la nickéline.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages [47].

#### **.Fiche technique**

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d8 4s2
Energie de première ionisation	735 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ. mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol <sup>-1</sup>

***1.2.6.2.2. Propriétés fondamentales***

Le nickel, D'après Granier, [48], occupe la 23ème place dans l'ordre d'abondance des éléments minéraux dans la croûte terrestre. Il représente environ 0,016 % de celui-ci. Malgré cette abondance relative, les minerais exploitables économiquement ne sont localisés qu'en quelques sites, les deux principales formes sous lesquelles le nickel est exploité étant les amas sulfurés et les latérites nickélifères [49].

***1.2.6.2.3. Utilisation du nickel***

Le nickel trouve une large gamme d'utilisation dans le domaine industriel. Une grande partie de la consommation de Ni sert à la production d'alliages avec le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc, le chrome, le molybdène... l'acier inoxydable contient de 3 à 35 % de Ni et les alliages cuivre - nickel contiennent environ 70% de Ni. Les alliages sont utilisés, en raison de leur grande résistance à la corrosion, dans les circuits d'eau de mer, entre autres, dans les unités de dessalement d'eau de mer.

Le nickel est d'ailleurs utilisé pour la fabrication d'aciers spéciaux résistants à la corrosion et à la chaleur. Sous forme d'alliage, le nickel sert également à la fabrication de pièces de monnaie.

Selon Branch, [50], le nickel est employé aussi dans bon nombre d'autres applications industrielles dont notamment : Le revêtement électrolytique ou chimique ; La préparation de catalyseurs largement utilisés pour l'oxydation et la réduction de composés organiques, le séchage des huiles, la purification des eaux résiduaires ; La production de céramiques, et de verre ; La production de batteries Ni-Cd ...etc. [48].

***1.2.6.2.4. Sources de pollution par le nickel***

La principale source de rejet de nickel dans les eaux résiduaires industrielles est représentée par l'industrie métallurgique, notamment les opérations de revêtement faisant intervenir le nickel. Les eaux usées provenant de revêtement contiennent des sels de nickel, principalement les formes sulfates et chlorures. Le nickel se trouve en moindre importance, dans les eaux résiduaires de raffineries d'argent, des fabriques d'acier, des fonderies, des industries automobile et aéronautique, des fabriques de peintures.

Le nickel se trouve aussi dans les eaux de ruissellement en milieu urbain. Le salage des routes en période hivernale contribue à augmenter de façon notable la teneur en nickel des eaux de ruissellement.

#### ***I.2.6.2.5.Effets biologiques et toxicité***

D'après le Water Quality Criteria, le nickel apparaît moins toxique à la vie aquatique que le cuivre et le zinc. Il semble néanmoins plus toxique pour les poissons que le fer et le manganèse. Des études réalisées par Friedrich & Filice, [51] sur l'accumulation du nickel chez un mollusque bivalves d'eau de mer ont montré que pour des concentrations en nickel comprise entre 0,018 mg/L et 0,03 mg/L, il n'y a pas d'accumulation significative du nickel dans les tissus des organismes exposés. Celle-ci devient significative pour des concentrations supérieures comprises entre 0,03 et 0,107 mg/L.

L'ingestion quotidienne, à partir de l'alimentation et les boissons, varie de 300 à 600 µg/jour pour un adulte.

Certaines boissons peuvent contribuer de manière importante à l'apport de nickel à l'organisme : thé, café, qui peuvent contenir jusqu'à 100 µg Ni/100 g.

D'après les analyses effectuées sur plusieurs groupes d'êtres humains, le nickel absorbé par l'organisme, suite à une ingestion orale, se trouve surtout dans le foie, les reins, L'aorte, le cœur, la rate et le cerveau [51].

La toxicité du nickel se manifeste plutôt lorsqu'il est administré par injection ou Lorsqu'il est inhalé. Le carbonyle du nickel est le seul composé reconnu pour être systématiquement toxique vis à vis de l'homme. De nombreux cas d'empoisonnement par ce produit ayant été répertoriés chez les ouvriers de l'industrie du nickel. Les principales lésions sont une hémorragie et un œdème pulmonaire ainsi qu'une hémorragie cérébrale.

Le carbonyle de nickel d'autre part est reconnu comme étant un élément carcinogène touchant principalement les voies respiratoires (poumons, cavité nasale).

Les normes européennes pour le nickel dans l'eau de consommation est fixée à 0,05 mg/L selon la directive du conseil des communautés européennes du 16 juin 1975.

### **I.3. procédés de dépollution des eaux chargées en cations métalliques**

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Depuis que le problème de pollution est imposé, diverses techniques de dépollution sont en exécution dans tous les domaines de dépollutions atmosphériques, des sols et hydriques, par exemple pour le traitement des eaux usées ou industrielles, de nouveaux projets et techniques sont planifiés, d'après le rapport du *comité Novembre 2001*[52].

Sous l'action de processus réactionnels d'adsorption/désorption, de précipitation et de dissolution, les particules solides finement divisées deviennent de véritables pièges pour les métaux en solution. En effet, de nombreux solides naturels (ex. oxydes et silicates) ou synthétiques (résines) possèdent des groupes hydroxyles, carbonates ou sulfonates pouvant fixer les polluants et sont utilisés comme sorbants dans des procédés industriels [53].

Les oxydes de fer, en milieu aqueux, possèdent des surfaces hydratées dont les groupes OH de surface sont fortement réactifs [54]. De même, pour les minéraux argileux, si l'interaction avec les éléments alcalins et alcalino-terreux dépend directement d'un processus d'échange ionique, l'adsorption des éléments métalliques est dominée par la formation de complexes monocoordinés avec des groupements hydroxyles de surface (silanols ou aluminols) [55]. Enfin les matières organiques naturelles, formées principalement par des groupements amines, carboxyles et phénols, ont des caractéristiques de ligands de surface capables de fixer des protons et des ions métalliques avec différentes constantes de distribution (*VanDijk, 1971*)[56].

Ainsi une biomasse en majorité composée de protéines, lipides et polysaccharides possèdent des groupes hydroxyles, carboxyliques, amines et phosphates peut constituer un matériel accumulateur efficace [57].

Dans toutes les technologies on distingue trois grands types ou classes de procédés :

- Procédés de transfert liquide-solide
- Procédés de transfert membranaire.
- Procédés biologiques.

### **I.3.1. Procédés de transfert liquide-solide**

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse, chélation...) ou les retenir sur une matrice solide (adsorption, échange d'ion).

#### **A) précipitation :**

C'est la technique d'épuration la plus utilisée. Elle représente, en effet 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds [58]. Le procédé consiste à la précipitation des métaux sous forme de carbonates, sulfates ou d'hydroxydes.

Les substances ayant la plus forte probabilité de précipiter sous forme de carbonates sont :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour les cations qui précipitent sous forme de sulfates :  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . La formation des hydroxydes concerne essentiellement :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [59].

-La précipitation sous forme d'hydroxyde se fait par ajout de NaOH, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> et NaHCO<sub>3</sub>, cette technique est limitée par la présence des complexant cyanures, phosphates, ammoniacque, EDTA, citrate, qui inhibent la précipitation et devient inefficace pour les petites concentration de 1 à 100mg/l.

-La précipitation consiste à transformer des composées métalliques, fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation tels que la filtration, la sédimentation ou la flottation l'addition de l'adjuvant de floculation, de type polyélectrolyte est souvent nécessaire pour récupérer les particules précipitées sous forme d'agrégat d'une compacité et d'une densité les plus élevées possible, ce procédé ne peut s'appliquer qu'aux eaux à fortes teneurs en métaux. L'élimination des espèces métalliques nécessite plusieurs étapes à des pH différents, du fait de l'existence de plages de pH optimal caractérisant chaque métal.

- La précipitation par les carbonates permet d'aboutir à des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente [60].

#### **B) chélation-complexation :**

La chélation est la fixation d'une espèce par des ligands organiques de faible poids moléculaire, généralement les acides humiques et fulviques de la matière organique de l'adsorbant, formant ainsi des complexes organométalliques. La forte affinité des métaux lourds pour ces composés est liée à l'existence à leur surface, des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...). Les complexes ainsi formés sont généralement stables dans une gamme de pH. De plus une augmentation de pH renforce cette stabilité. Selon le métal considéré, la stabilité sera différente.

Elle est croissante dans l'ordre suivant : Cu<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>Pb<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup> [61].

#### **C) échange d'ions :**

L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution (cations métalliques) sont éliminés par adsorption sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge émis par le solide [62].

Au début de ce XX<sup>e</sup> siècle, plusieurs minéraux naturels ont été évalués pour leurs propriétés d'échangeur ionique. Ce fut le cas, entre autres, pour l'argile bentonite, la glauconite et des gels de silice conditionnés. Les premiers échangeurs ioniques synthétiques étaient constitués de zéolites synthétiques (du grec zein-lithos, la pierre qui bout). Ils furent brevetés en 1906. Plus tard, la conception des échangeurs se basa sur un procédé de gélification de silicate et



d'aluminate, le gel étant ensuite séché et réduit en granules. Ces premiers échangeurs synthétiques avaient une cinétique d'échange très lente et se détérioraient en libérant la fraction silicatée par dissolution dans l'eau [63].

Les échangeurs ioniques commerciaux courants sont aujourd'hui, des résines synthétiques possédant des groupements actifs capables d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions. Cependant, ce traitement est limité par la présence des impuretés dissoutes et les matières organiques ainsi que les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [58].

Les résines échangeuses d'ions sont généralement constituées d'une matrice polymérique de type polyacrylate au polystyrène, sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels définissant le caractère de la résine (Fortement au faiblement acide ou basique) et son degré d'affinité pour les ions.

Ce procédé est considéré comme une étape de finition de traitement des eaux chargées en cation métallique, après un traitement de précipitation à la chaux par exemple, les eaux présentent de fortes concentrations en calcium, sodium au magnésium qui vont saturer la résine [60].

#### ***D) électrolyse :***

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux. L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [64].

### **I.3. 2. Procédés de transfert membranaire**

#### ***A) osmose inverse :***

C'est un procédé de séparation en phase liquide [65]. Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée par application d'une pression supérieure à la pression osmotique à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène.

Cette technique est utilisée pour :

- le dessalement des eaux de mer.
- le dessalement des eaux saumâtres.
- la production d'eau ultra pure.

Par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux du phénomène d'osmose classique; il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou propylène. Les pressions appliquées peuvent atteindre 150 bars, les concentrations résiduelles; sont de l'ordre de 0,01 ppm. Cependant le colmatage des membranes relativement rapide par les matières en suspension et de leur coût limitant l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement [60].

***B) électrodialyse :***

Le procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique) d'une solution à travers une membrane de dialyse. L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du Cuivre, Nickel et l'Argent dans des bains de traitement de surface.

Sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au sens d'écoulement de l'eau, les anions et les cations tentent de migrer vers l'anode ou la cathode. Il est alors pris en « sandwich » par une série de membranes disposées parallèlement au sens d'écoulement et semi perméable soit aux anions soit aux cations.

Une succession de zones enrichies (plusieurs dizaines de g/l) et appauvries (quelques ppm) en cations métalliques s'établissent alors les cations métalliques des zones enrichies peuvent alors être recyclés dans le procédé industriel [66].

**I.3.3. Procédés biologiques :**

Les procédés biologiques exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes : bactéries, Algues, champignons et levures qui sont capables de fixer et d'accumuler les métaux lourds. Exemple des bactéries, le procédé se fait par deux voies biologiques ; la première est l'oxydation ou réduction microbienne ou oxydation bactérienne par les enzymes. La deuxième est la biodégradation des composés organométalliques.

D'une manière générale, les métaux peuvent être retenus par les bactéries soit par une adhérence à la paroi de leurs cellules, soit par pénétration puis accumulation à l'intérieur des cellules. Les bactéries ayant elles même le plus souvent à adhérer avec la matrice solide. La représentation du phénomène d'adsorption biologique se fait de la même manière que l'adsorption chimique.

Les adsorptions sont généralement décrites par l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption linéaire ou de Freundlich pour l'adsorption non linéaire [67,68].

Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont le champ des nouvelles recherches pour le développement des bio-procédés d'épuration pratiquement dans le monde.

### **I.3.5. L'adsorption :**

L'adsorption consiste à fixer les cations métalliques sur une surface solide par divers mécanismes incluant les interactions électrostatiques, l'adsorbant le plus utilisée est le charbon actif quelle que soit son origine, qui il soit sous forme de grain ou de poudre (Ramos et col) .Cependant, sa moindre capacité de fixation comparée à celle des résines limite son utilisation. De nouveaux matériaux parfois hybrides (organique-inorganique), ont été étudiés. On peut ainsi utilisée de Zeolithe, thorium et d'uranium de montmorillonite alors que des sources naturelles originales de carbone, telles que des coquilles d'œufs [69].

#### ***I.3.5.1 Adsorption physique:***

Elle est due essentiellement à la présence de faibles interactions, c'est un processus entre les intevenants solide-liquide, solide-gaz. Les forces en présence sont des forces de type Van Der Wals. Cette adsorption est réversible, peu spécifique, et s'accompagne d'une faible variation de l'énergie. La désorption résultante de ce phénomène est plutôt facile et totale [70].

#### **I.3.5.2.Adsorption chimique:**

A l'inverse du phénomène précédant, ce phénomène est caractérisé par l'irréversibilité, la spécificité, les Liaisons qui se forme sont des Liaisons de valence ou de covalence et s'accompagne d'une forte variation de l'énergie. La désorption est plutôt difficile

-L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants [71].

Surface spécifique, nature de l'adsorbat, pH, polarité, température, nature de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant est également conditionnée par les caractéristiques de l'adsorbat tels que sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, sa polarité et sa charge ionique.

#### ***I.3.5.3. Capacité d'adsorption***

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer:

**• La surface développée ou surface spécifique du matériau**

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques,...). Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m<sup>2</sup>/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. [72].

**• La nature de liaison adsorbât-adsorbant**

C'est à dire de l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques colorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface [73].

**• Le temps de contact entre le solide et le soluté**

À l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

**• L'affinité du solide pour la substance en solution**

- La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

- Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration des solutions par adsorbants solides [73].

**• La nature de l'adsorbant**

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quand à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée : le gel de silice par exemple est un adsorbant énergique de l'eau et les alcools, le charbon actif au contraire est un adsorbant médiocre de l'eau, et il est souvent classé comme hydrophobe [73].

**• La nature de solvant**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'ion ne possède que peu de données sur la tension interfaciale entre liquides et solides. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau [72].

**• La nature de l'adsorbât**

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

En résumé, la capacité d'adsorption augmente [74] lorsque :

- La concentration du soluté adsorbable augmente.
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.

- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés.

#### **I.3.5.4. Les principaux adsorbants**

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [75]. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [76].

##### ***I.3.5.4.1. Charbons actifs***

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores aux mésopores et aux macropores [77].

##### ***I.3.5.4.2. Zéolites***

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Ils ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable.

La nature des cations ainsi que leur positionnement ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Il est à noter que les cations affectent les propriétés d'adsorption non seulement par obstruction partielle des micropores mais aussi par des interactions spécifiques avec les molécules adsorbées [78].

Les ions contenus dans les zéolites peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolites pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

***I.3.5.4.3 Gels de silice***

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé.

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel.

***I.3.5.4.5. Alumines activées***

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine.

Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage.

***I.3.5.4.5 Adsorbants à base de polymères***

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques.

**Références bibliographiques**

- [1]: Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. PolytechnicUniversity Brooklyn, New York, (2002).
- [2] : R. Deterre, G. Froyer ; « Introduction aux matériaux polymères », isbn, 1997.
- [3] : Serge Étienne, Laurent David, Émilie Gaudry, Philippe Lagrange, Julian Ledieu et Jean Steinmetz, « Les matériaux de A à Z - 400 entrées et des exemples pour comprendre », Dunod, 2008
- [4] : [PDF] Glossaire des termes de base en science des polymères
- [5] : Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett*, 31, p.1139 -2124 (1973).
- [6] :H.Shirakawa, E.J.Louis, A. G. MacDiarmid,C. K. Chiang, A. J. Heeger ,*J. Chem .Soc.Chem. Commun*,16,p.578-580 (1977).
- [7] :A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, G.P.Gardini, *J.Chem.Soc.Chem. Commun*, p.635 (1979).
- [8] :M.Sato, S.Tanaka, K.j.Heeger, M.Drake, *J.Chem.Phys*, 101, p.1673 (1994).
- [9] :A.G.Macdiamid, J.E.Chiang, W.S.Mhaipern, W.S.Huang, S.L.Mu, N.L.Somarisi, S.I. Yanireg, *Molec.Cryst.Liq.Cryst*, 173p.121 (1985).
- [10]: H. Shirakawa, Yu-Xi-Zhang, T. Okuda, et al., *Synthetic Metals* 65, (1994) 93.
- [11]: AS.M. Sze , K..K. Ng. *Physics of semiconductor devices*, 3 éd, New Jersey, Wiley, 2007.
- [12]: M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant .*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*.New York, Wiley; 1997.
- [13]:ZoranMandić, MarijanaKraljićRoković, TomislavPokupčić, *Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology* *Electrochimica Acta* Volume 54, Issue 10, (2009), pp. 2941-2950
- [14]:T. Nakajima, T. Kawagoe, *Polyaniline : Structural analysis and application for battery* *Synthetic Metals* Volume 28, Issues 1-2, (1989), pp. 629-638
- [15] : Jean-Claude Dubois, Philippe Michel, *Polymères conducteurs* *Techniques de l'ingénieur*, vol. 1, noE1860, (1993), pp. E1860.1-E1860.12
- [16]: A. Mollahosseini, E. Noroozian, *Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution* *Synthetic Metals* Volume 159, Issue 13, (2009), pp. 1247-1254
- [17]: J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Delamar, P.C.



- [18]: Jianhua Xu, Yajie Yang, Junsheng Yu, Yadong Jiang, *Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices* Applied Surface Science Volume 255, Issue 7, (2009), pp. 4329-4333
- [19]: Ito T. Shirakawa, H. S. Ikeda, *J. Polym Sci. Poly Chem Ed.*, 1974, 12, 11.
- [20]: Mohammad Reza Nabid, Ali Akbar Entezami, *Eur. Polym .J.*, 2003, 39, 1169.
- [21]: Yang H, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 339, 423.
- [22]: K. Yamada, K. Teshima, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 394.
- [23]: J. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1986, 13, 193.
- [24]: M. Gattrell, D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 2736.
- [25]: R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Water. Res.*, 2000, 34, 463.
- [26]: W. Sun, K. Jiao, S. Zhang, C. Zhang, Z. Zhang, *Anal. Chim. Acta.*, 2001, 434, 43.
- [27]: G. Han, G. Shi, *Sensors. Actuators. B.*, 2004, 99, 525.
- [28]: J.M. Pernaut, J.R. Reynolds, *J. Phys. Chem. B.*, 2000, 104, 4080.
- [29]: L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, *Synth. Met.*, 2001, 119, 39.
- [30]: S. Kamalesh, P. Tan, J. Wang, T. Lee, E.T. Kang, C.H. Wang, *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, 52: 467.
- [31]: F.M. Helaly, W.M. Darwich, M.A. AbdEl-Ghaffar, *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 64, 251.
- [32]: CRC Handbook of Chemistry and Physics 65th Ed
- [33]: B.V. Rotterdamseweg, *Water Treatment & Purification*, 1999, The Netherlands.
- [34]: M. Di Benedetto, *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, les métaux lourds*, Dossier sam 1997.
- [35]: C. Biney, A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. Naeve O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radegonde et M.A.H. Saad. Article ETUDE DES METAUX LOURDS. [www.fao.org/docrep/005/v3640f/v3640f04.htm](http://www.fao.org/docrep/005/v3640f/v3640f04.htm)
- [36]: Thi My Dung HUYNH. Thèse de doctorat. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/vers de terre /microflores tellurique .Paris 2009. pg 6
- [37]: ([www. statistiques.developpement-durable.gouv.fr](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr)) (image Google)
- [38]: Centre SPIN, Ecole des Mines. Méthodes spectroscopique d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds). Saint-Etienne. [spin.mines-tetienne.fr/sites/default/files/uv-vis2.pdf](http://spin.mines-tetienne.fr/sites/default/files/uv-vis2.pdf)

[39] : La Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol (Cahiers SKB).Article. Métaux Lourds. Pays -Bas.pg16

[40] : Article. Traitement des metaux lourds - Lenntech [www.lenntech.fr](http://www.lenntech.fr)>procede

[41]: B.V. Rotterdamseweg ,WaterTreatment& Purification,1999, The netherlands.

[46] : Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006.

[42]: D.C. Adriano, « Trace elements in terrestrialevironments ». Biochemistry bio-availability and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer-Verlag, New York, 2001.

[43] : P.H. Bourrelier et J. Berthelin, « Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion ». CR. AccSci, 42. Edition Lavoisier Paris, 1998.

[44]: K.W.T. Goulding and L. Blake, « Land use, liming and the mobilization of potentiallytoxicmetals », J. Agri. Ecos. Environ. 67 135-144, 1998.

[45]: ATSDR (1990).- Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and diseaseregistry, atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services.

[46]: OMS-IPCS (1998). EnvironmentalHealthCriteria n°200: copper, World Health Organisation, International Programme on chemical safety.<http://www.inchem.org/fullest.htm>.

[47] : G.BERGINRE, G.HERNY, GE.SANZ, Livre de l'acier, Paris (France), Ed. 1994.

[48] :Granier, M., 1975- Cobalt, Cadmium, Nickel, 62 pages.

[49]:Sittig, M., 1976- Toxicmetals: pollution control and worker protection »Noyes Data Corporation, 350 pages.

[50]: Branch, H.C., 1973 - Corrosion resistantmaterials for U equipment Materials Protection and Performance, vol, 12.

[51]: Friedrich, A.R., Filice,F.P., 1976 Uptake and accumulation of the nickel ion by Mytilusedulis Bulletin of Environmental contamination and toxicology; vol 16, n° 6, p 750-755

[52] : Nouvelles technologies de traitement des eaux usées Rapport du comité. Bibliothèque Nationale Edu. Québec, 2001 ISBN 2-550-38624-8. Envirodoq : ENV/2001/0452

---

- [53] : **Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B., Spadini L.,** 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides from microscopic to macroscopic. Proceedings of symposium B. On Clays 201-223.
- [54]: **Dzombak D.A., Morel F.M.M.,** 1990 Surface complexation modeling, Hydrous ferric oxide. John-Wiley and Sons. New York.
- [55]: **Vandijk M.,** 1971. Cation binding in humic acids. *Geoderma* 5, 53-67.
- [56]: <sup>1</sup> **Brady J.M.,** 1995. Binding of hard and soft metals ions to *Rhizopus arrhinus* biomass. *Enzymology and microbiology technology* 17.791-796.
- [57]: **Ross, I. S. Townsley, C.C.** The uptake of heavy metals by filamentous fungi. Immobilisation of ions by biosorption H. Eccles and S.Hunt (Eds) 49-58, 1986.
- [58] : **Boudien, N.** Mémoire de Magistère ENP Alger, Algérie. 1997.
- [59] : **Yaron, B. Calvet, R. Prost, R.** soil pollution. Processes and dynamic. New York : springer. 1996. 313p.<sup>1</sup>
- [60]: <sup>1</sup> **Babiche, H et Stotosky, G.** Heavy metal toxicity to microbe mediate ecology processes: a review and
- [61]: **Alloway, B. J. Singh, B. Boucherau.** The use of adsorptive minerals, to minimise the Uptake of cadmium by food crops on contaminated land. *Compte rendu du 16<sup>ième</sup> congrès mondial de science du sol.* Montpellier. Août 1998. 2p.
- [62]: **E. Bowers,** ion-exchange softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York. 1971.
- [63] : **B. Trémillon** « les séparations par les résines échangeuses d'ions ». Paris
- [64] : Techniques de l'ingénieur : articles relatifs à l'ultrafiltration et à l'osmose inverse.
- [65] : **Diard, P.** Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- [66] : **Herbrard-Labit, C.** Thèse de Doctorat. Villeurbanne. INSA de Lyon, 1998, 306p.
- [67] : **Ben Guella Bellkacem.** Mémoire de Magistère, Catalyse et environnement, Université de Abou Baker Bel Kaïd. Tlemcen. 1999.

[68] :BARKA N., (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.

[69] :<sup>1</sup> L'épuration physico-chimique des eaux ; Tec&Doc, Théorie et Technologie ; 4<sup>e</sup> Ed., Edition CEBEDOC, 1998

[70] :REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LE CLOIREC P.,(2002). Environ. Sci. Technol, Vol 36, p2067-2073.

[71] :NEYENS E., BAEYENS J., WEEMAES M., DE HEYDER B., (2003). J. Hazard. Mat, Vol 98, p91-106.

[72] :SREELATHA G., AGEETHA V., PARMAR J., PADMAJA P., (2011). Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, J. Chem. Eng, Vol 56, p35-42.

[73] :ECKERIFELDER W W., (1982). Gestion des Eaux Usées Urbaines et industrielles, Technique et documentation (LA VOISIER), p503.

[74] : M.D.LEVAN, G.CARTA, M.Y. CARMEN , Adsorption and Ion Exchange dans Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed. McGraw-Hill, New York, 1997

[75] : D.W. BRECK, Zeolite Molecular Sieves. Wiley Interscience, New York, 1974.

[76] : C. MANOLA, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique ; thèse de doctorat, N° d'ordre : 2479 ; 13-17, 2007.

# *Chapitre II*

*Méthodes d'analyses*



Dans ce chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux des différentes techniques utilisées dans la réalisation de ce travail.

## II.A . Méthodes spectroscopiques

### II .A.1. Spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie IR a apporté une contribution importante dans le domaine des sciences des macromolécules pour les raisons suivantes :

- Des informations importantes ont été obtenues sur la nature, la réactivité et les arrangements structuraux des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques.

- La présence de constituants tels que les protéines et les hydrates de carbone a pu être mise en évidence.

- La présence ou l'absence d'impuretés inorganiques (ions métalliques, argiles) dans les fractions humiques isolées sont détectables par cette technique.

- La spectroscopie ir est adaptée aux analyses quantitatives.

En parallèle à ces études structurales, la spectroscopie IR est aussi très employée dans l'étude d'interaction entre matière organique et métaux [1].

#### II.A.1.1. Principe :

L'IR est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à laquelle une fréquence de vibration est associée.

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  (domaine du moyen infrarouge) ; l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondent aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires.

**II.A.1.2. Théorie classique des interactions vibrationnelles :**

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si on admet que le dipôle électrique d'une liaison oscille à sa fréquence de vibration, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait résonance entre les deux fréquences. Les fréquences caractéristiques de vibration des liaisons peuvent être représentées simplement par le modèle d'un oscillateur harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance  $x_0$  en gardant le centre de gravité du système fixe. A la superposition des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante de raideur K du ressort et des masses en présence. La fréquence de vibration est définie par la relation approchée.

$$\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{0,5} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \mu \text{ étant la masse réduite}$$

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation  $x_0$  peut varier de manière continue

$$E = \frac{1}{2} kx_0^2$$

Ce modèle est applicable à l'échelle de la molécule en faisant intervenir l'aspect quantique de l'atome. Une liaison de fréquence  $\nu$  ne peut absorber une radiation caractérisée par la même fréquence, ainsi l'énergie de la liaison s'accroît de  $\Delta E = h\nu$ . D'après les conditions de normalisation de la théorie quantique, les valeurs possibles des énergies de vibration d'une liaison sont :  $E_{\text{vib}} = h\nu (V + 0.5)$ .

V : nombre quantique de vibration (en absorption  $\Delta V = +1$ ).

Les fréquences caractéristiques d'une molécule donnée sont donc déterminées par la masse des atomes constitutifs, leur arrangement spatial et la force des liaisons.

Les fréquences de vibrations moléculaires et celles des radiations, sont comprises entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$ .

### **II.A.1.3. Les modes de vibration :**

Des molécules linéaires et non linéaires formées de N atomes possèdent respectivement  $3N-5$  et  $3N-6$  fréquences de vibration dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et asymétriques) et les vibrations de déformations angulaires [2].

Les spectres infrarouges de substances humiques (des polymères beaucoup plus complexes) et de leurs dérivés organiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires. [3].

La spectroscopie IR va permettre d'apporter des informations sur les fonctions carboxyliques et phénoliques, principaux groupements impliqués lors d'interaction avec les métaux. Le spectre infrarouge constitue une investigation au niveau moléculaire [1].

### **II.A.2. Spectroscopie RMN :**

Depuis la découverte du phénomène de la résonance magnétique nucléaire, cette technique est considérée comme une des méthodes les plus puissantes pour l'élucidation de la structure de la matière organique [6].

La spectroscopie RMN peut être utilisée pour obtenir plusieurs détails microstructuraux et est particulièrement importante pour déterminer la nature et le degré de substitution sur différents carbones cycliques dans les résines phénoliques [7].

Cette technique est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

Les deux principaux noyaux étudiés sont l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) et le carbone ( $^{13}\text{C}$ ). A l'heure actuelle, la RMN  $^{13}\text{C}$  est la plus utilisée.

#### **II.A.2.1. Principe :**

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire (ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire). Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations.

A ces différentes orientations correspondent différents niveaux d'énergie :

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
- l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.



La différence d'énergie  $\Delta E$  entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau inférieur au niveau supérieur peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  telle que  $\Delta E = h\nu$ .

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

- La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent.
- Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption.

#### **II.A.2.2. Méthode d'interprétation d'un spectre :**

- le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondante permettent d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents ;
- la courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration, la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons);
- la forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié (Un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique, un proton ou un groupe de protons équivalents ayant  $n$  protons voisins donnera un signal constitué de  $(n+1)$  pics, appelé multiplet).

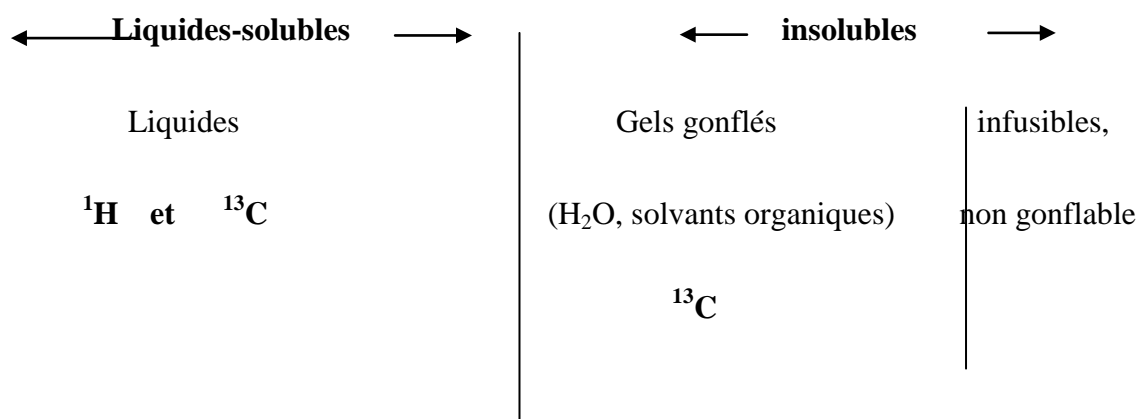
Si le produit analysé est un acide carboxylique, la résonance est obtenue pour un déplacement chimique  $10 < \delta < 13$ . Les spectres n'étant gradués que jusqu'à 10 ppm, on effectue un changement d'échelle ("offset"). Ce changement d'échelle est, en général, donné en Hz et il faut le recalculer en ppm d'après la formule  $(10^6 \cdot \Delta\nu / \nu_0)$ . A cette valeur de  $\delta$

on doit ajouter la valeur du déplacement chimique où apparaît ce pic pour obtenir le déplacement chimique réel [2].

#### **II.A.2.3. Spectroscopie RMN des polymères :**

La spectroscopie RMN est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques des polymères (en solution, isolables gonflables et même les polymères infusibles non gonflables).

## Polymères



Cette technique permet de donner :

- Une bonne connaissance de la microstructure (tacticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structurale, stéréorégularités...).
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation...) qui peuvent gouverner la polymérisation d'une part et d'autre part permette l'établissement de relations fiables microstructures/propriétés physiques et propriétés mécaniques, compte tenu de la grande sensibilité de détection et de la grande résolution spectrale des spectromètres à haut champ.

L'étude des polymères nécessite l'utilisation de spectromètre supérieur à 200 MHz pour avoir une bonne résolution du spectre. Concernant la RMN  $^{13}\text{C}$ , l'étude peut être effectuée en solide ou en liquide mais il s'avère que la RMN à l'état liquide donne une meilleure résolution.

La résonance magnétique nucléaire du carbone s'avère être une méthode d'analyse très intéressante car elle permet d'obtenir des résultats précis sur les différents types de

carbones présents dans un substrat. En effet, le spectre du carbone peut être découpé en plusieurs régions et les surfaces donnent des indications sur les proportions de carbones aromatiques, aliphatiques...

La RMN  $^{13}\text{C}$  offre une possibilité importante pour la caractérisation des composants de la matière organique, notamment pour les acides humiques et fulviques. Cette technique permet de distinguer les principales classes et les principaux groupements fonctionnels de la matière organique. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des substances humiques comportent un ensemble de bandes larges qui proviennent de la nature complexe et hétérogène de celles-ci. Néanmoins, ce type de spectre permet l'obtention d'un inventaire des différents types d'environnement du carbone. En ce qui concerne la RMN  $^1\text{H}$ , les spectres donnent généralement une résolution assez faible et cette approche a donné lieu à un certain nombre de critiques [2].

### II.A.3. Spectroscopie UV-VIS :

#### II.A.3.1. principe :

La spectroscopie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert).

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre d'absorption, désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales.

Elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration dans ce domaine, par application de la loi de Beer et Lambert, constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

Le spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum(s) d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [2].

#### II.A.3.2. Spectre électronique :

Les transitions observées ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non-liants  $n$  des atomes tels H, C, O, N.

##### *Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :*

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  dans une OM anti-liante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie.

##### *Transition $n \rightarrow \sigma^*$ :*

Le saut d'un électron d'un doublet  $n$  des atomes O, N, S, Cl.. dans une OM  $\sigma^*$  conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

##### *Transition $n \rightarrow \pi^*$ :*

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante  $n$  à une OM anti-liante  $\pi^*$ . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm.

### Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ :

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm.

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. (Figure II.1) représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

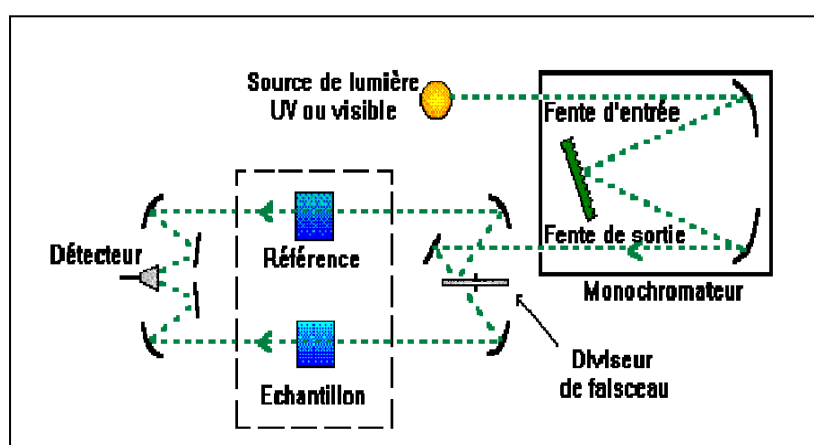


Figure II.1 : Schéma représentatif d'un spectromètre UV.

## II.2. Techniques d'analyse morphologique :

### II.2.a. 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.

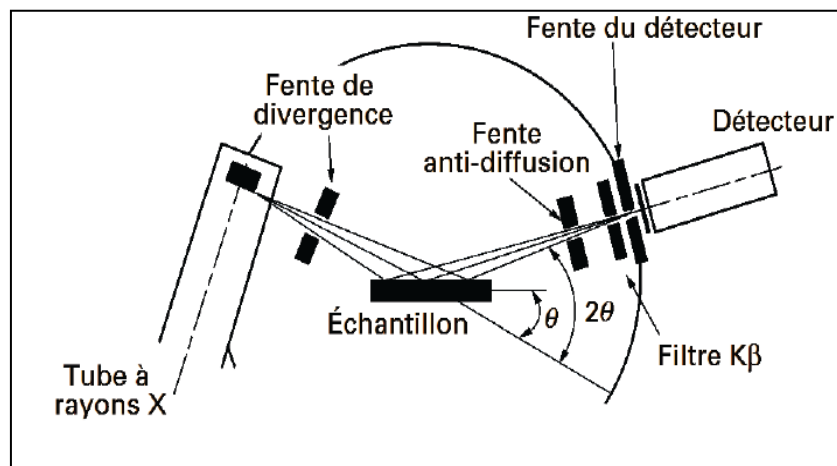
Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons g) à 100 Å limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV.

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å [8].

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive 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 appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il 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 phase 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 [9] :  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$ .



**Figure II.2 :** Schéma de principe du diffractomètre de poudre.

**Références bibliographiques**

[1] : **Gossart P.**, Thèse de doctorat, Université de Lille (2001).

[2] : **Francis Rouessac.** ,« Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5<sup>e</sup> édition Dunod, Paris (2000), p 133-151.

[3]: **Stevenson F. J. et Butler J. H. A.**, Organic chemistry, Springer-Verlag, New York (1969) pp 534-557.

[4]: **Schnitzer M.**, Soil Biochemistry, Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1971) pp 60-95.

[5]: **Stevenson F. J. and Goh K. M.**, Soil Science, 113 (1972) pp 34-47.

[7] :**Roy, D.; Basu, P.; Raghunathan, P.; Eswaran, S.** *Polym Intl* 2003, 52, 757-767.

[8] : J-J. Rousseau, A. Gibaud : Cristallographie géométrique et radiocristallographie (3<sup>ème</sup> édition).Dunod, Paris, 2000, 2007. P362.

[9] : O. Boubekka,( 2011) : Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique » .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. P129.

# *Chapitre III*

*Synthèse et caractérisation du poly (p-aminophénol)*

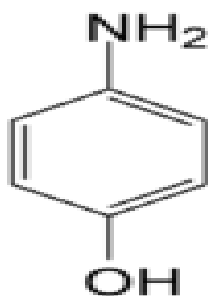


Ce chapitre est consacré à la synthèse du polymère poly (p-aminophénol) ainsi que sa caractérisation chimique.

### III.1.Synthèse de poly (p-aminophénol) :

Le poly (p-aminophénol) est un polymère constitué de deux groupes (-NH<sub>2</sub> et -OH) qui peuvent être oxydés, qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique, Chacune consiste à oxyder le poly (p-aminophénol) en milieu acide, on utilise généralement un oxydant chimique pour produire facilement de grandes quantités de polymère sous forme de poudre.

**Matière première : Le monomère le p-aminophénol (4-aminophénol)**



Le p-aminophénol est un composé organique aromatique de formule H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH. Il se présente généralement sous la forme de poudre blanche.

#### **a)-propriétés physiques :**

- solubilité : 6,5 g·l<sup>-1</sup> (eau, 24 °C)
- point de fusion : 187.5°C
- masse volumique : 1,29 g·cm<sup>-3</sup>
- Température d'auto inflammation : 540°C

#### **b)-propriétés chimiques :**

Le composé est très peu hydrophile, et n'est que modérément soluble dans les alcools, ce qui permet sa recristallisation dans l'eau chaude. En présence de base, il s'oxyde facilement.

Masse molaire : 109,1259 ± 0,0058 g/mol



### III.2. Matériels utilisés et verrerie :

Ballon ; cristalliseur ; ampoule ; un thermomètre ; bécher, agitateur

### III.3. Produits utilisés :

- Persulfate d'ammonium : 0.004mole
- Le para aminophénol : 0.02 mole

### III.4.Mode opératoire :

La poly (p-aminophénol) est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0,2. Dans un ballon de 250ml, on introduit 0.02 mole (2.18g) de (p-aminophénol) (**BIOCHEM**) et 50 ml d'acide sulfurique à 1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 30 min. La deuxième solution est introduit dans une ampoule de 100ml contenant 0.004mole (0.9g) de persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (**MERK**) (98%) dissoute dans 50ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N. Le montage de la synthèse est illustré dans la (**Figure III.1**) Après avoir dissoudre (p-aminophénol), on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et une température constante entre (0-5°C) durant 5h.



**Figure III.1** : Montage de la synthèse.

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration brune à apparaître et une solution colloïdale donne un précipité noir.

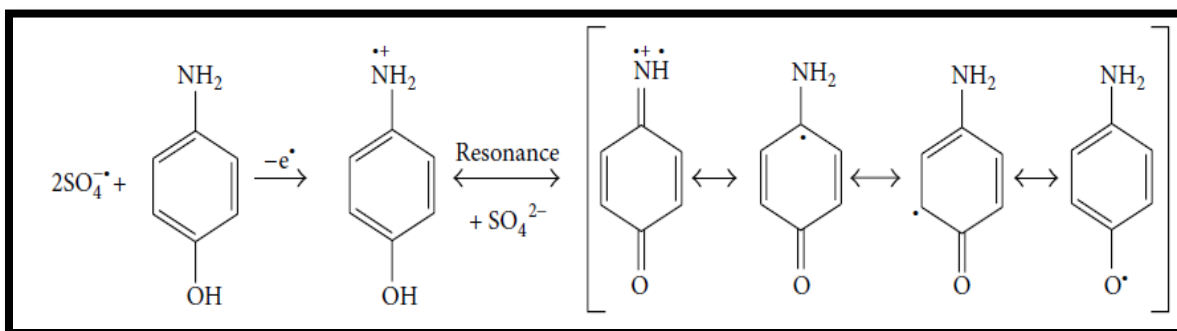
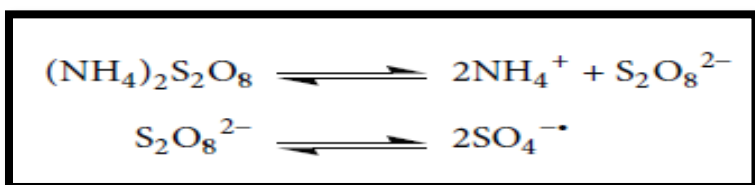
La réaction de polymérisation se poursuit, ensuite on récupère le produit qui est placé dans le réfrigérateur pendant une nuit.

#### Purification :

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

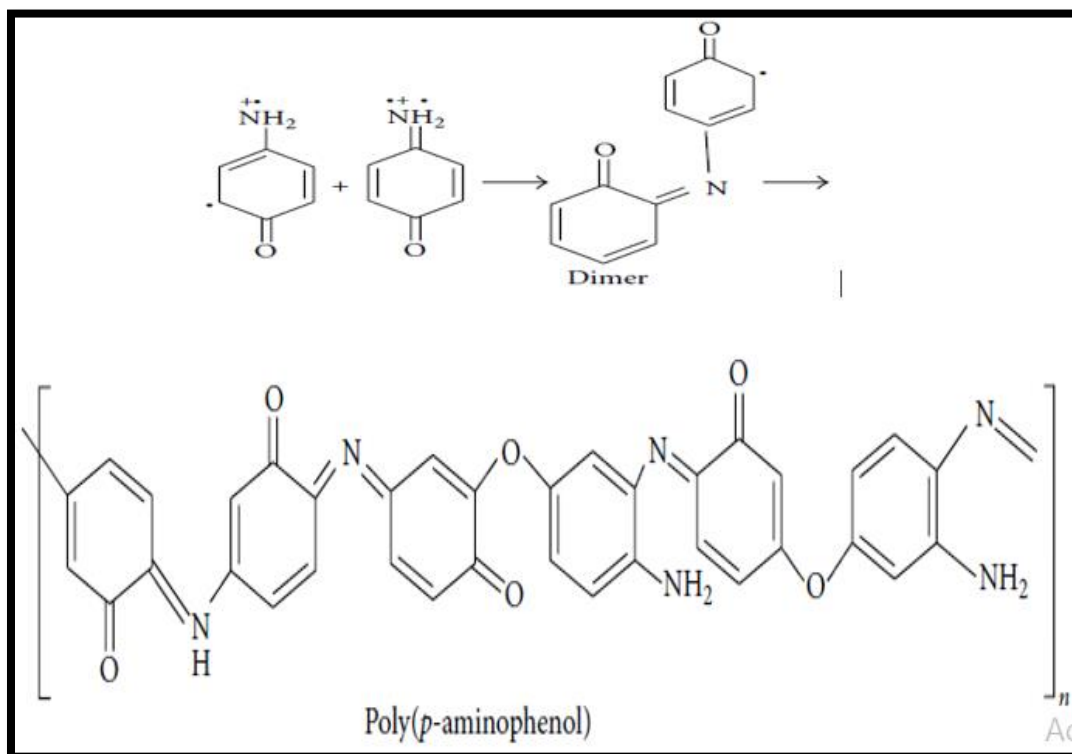
#### • Mécanisme de la polymérisation de poly (p-aminophénol) :

La synthèse chimique la plus commune de poly (p-aminophénol) est l'oxydation avec peroxydisulfate d'ammonium. La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).



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

Couplage de deux cations radicalaires. Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitué par l'oxydation du monomère ou à un autre dimère-type cation radical. La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus



**Figure III.2** : mécanisme de polymérisation de poly para aminophénol

#### Le rendement de la réaction :

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

$$R = (1.59 / 2.18) * 100\% = 72\%$$

#### III.5. Méthode de caractérisation :

##### Matériel utilisés :

##### Spectroscopie IR

Les spectres IR des produits ont été réalisés sur un appareil Jasco FTIR4200 type A au laboratoire de chimie organique à l'université Es-senia(Oran), et laboratoire de génie physique à l'université **IBN KHALDOUNE TIARET**. Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

##### Spectrophotométrie UV-Visible :

L'analyse UV-Visible effectuée au laboratoire chimie de l'université **IBN KHALDOUN** (Tiaret dans un spectromètre de modèle Opteviv. Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes est compris entre 200nm et 1000nm.

**RMN :**

Le type d'appareil qui a été utilisé : Bruker 400MHz à l'université d'ORAN au laboratoire de la chimie de l'organique.

**Diffraction des rayons X :**

Les analyses DRX des produits ont été réalisées au laboratoire de génie physique à l'université **IBN KHALDOUNE TIARET**

**III.5.. Caractérisation de la Poly (p-aminophénol) :****III.5.A.Caractérisation morphologique :****III.5. A.1 Par DRX :**

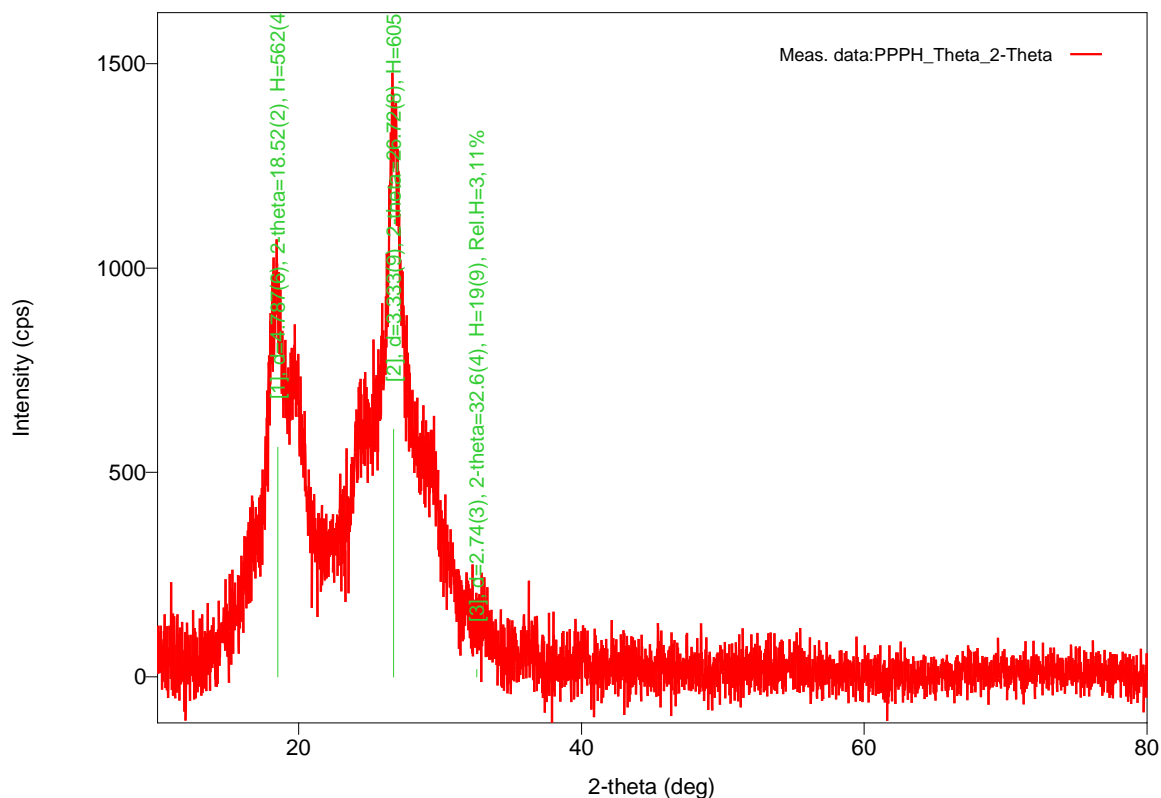
La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé car les rayons X sont diffractés selon un profil très caractéristique. Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. La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

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

**n** : ordre de diffraction ;

**$\lambda$**  : longueur d'onde des rayons incidents ;

**d** : distance entre deux plans.



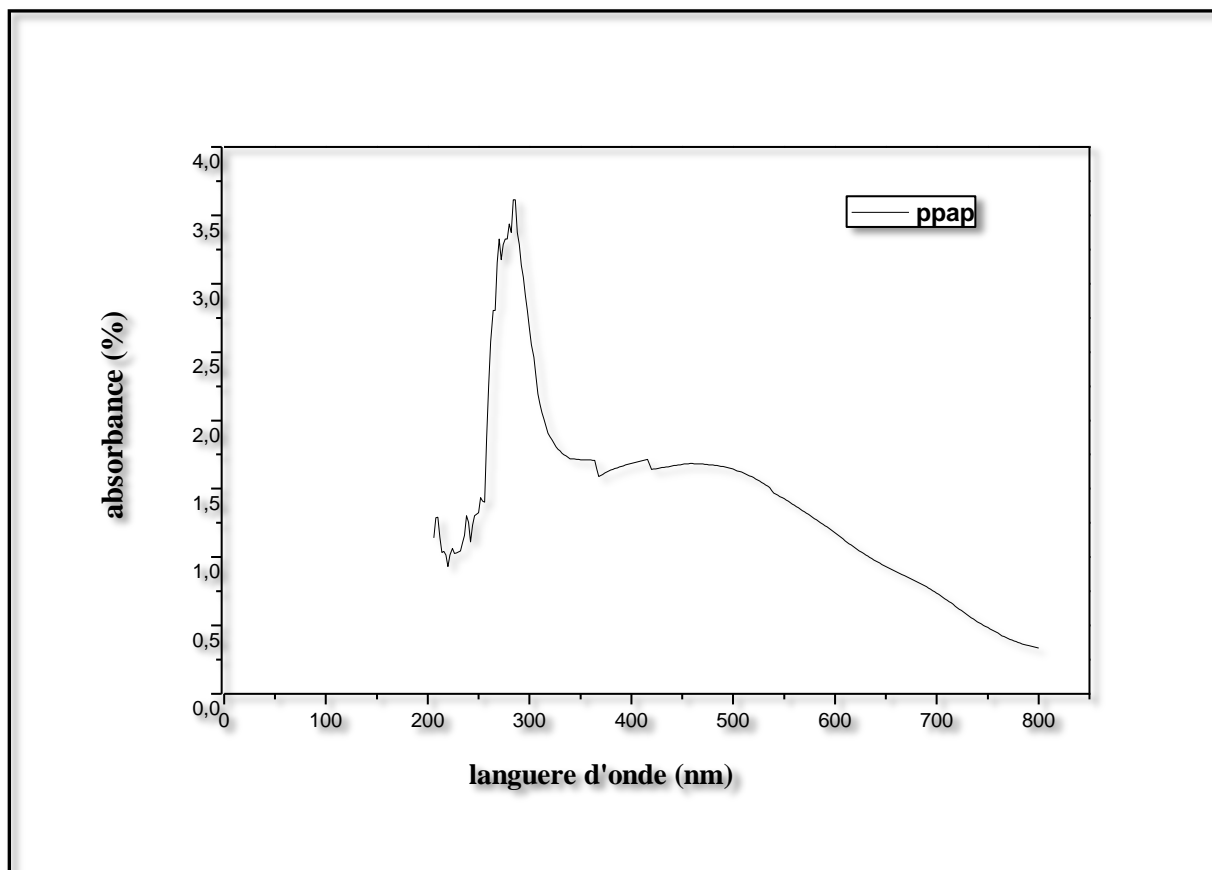
**Figure III.3:** Diffractogramme RX de la poly (p-aminophénol).

Le diffractogramme du poly (p-aminophénol) présenté dans la (**Figure III.3**) est constitué de raies plus ou moins étroites et intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées. La présence des réflexions à  $2\theta \sim 18,52^\circ$ -  $28,72^\circ$  suggère un ordre partiel du matériau. Ces pics montrent la nature semi-cristalline du polymère

### III.5.B. Caractérisation optique :

#### III.5.B.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Afin d'examiner l'absorption du poly (p-aminophénol) dans la spectrophotométrie UV-Visible, le polymère est réduit en poudre est bien dispersé dans le DMSO (0.0001g dans 10ml de DMSO) dans la gamme de longueur d'onde (200-1000) nm. Le spectre UV-visible du polymère est présenté dans la figure III.4

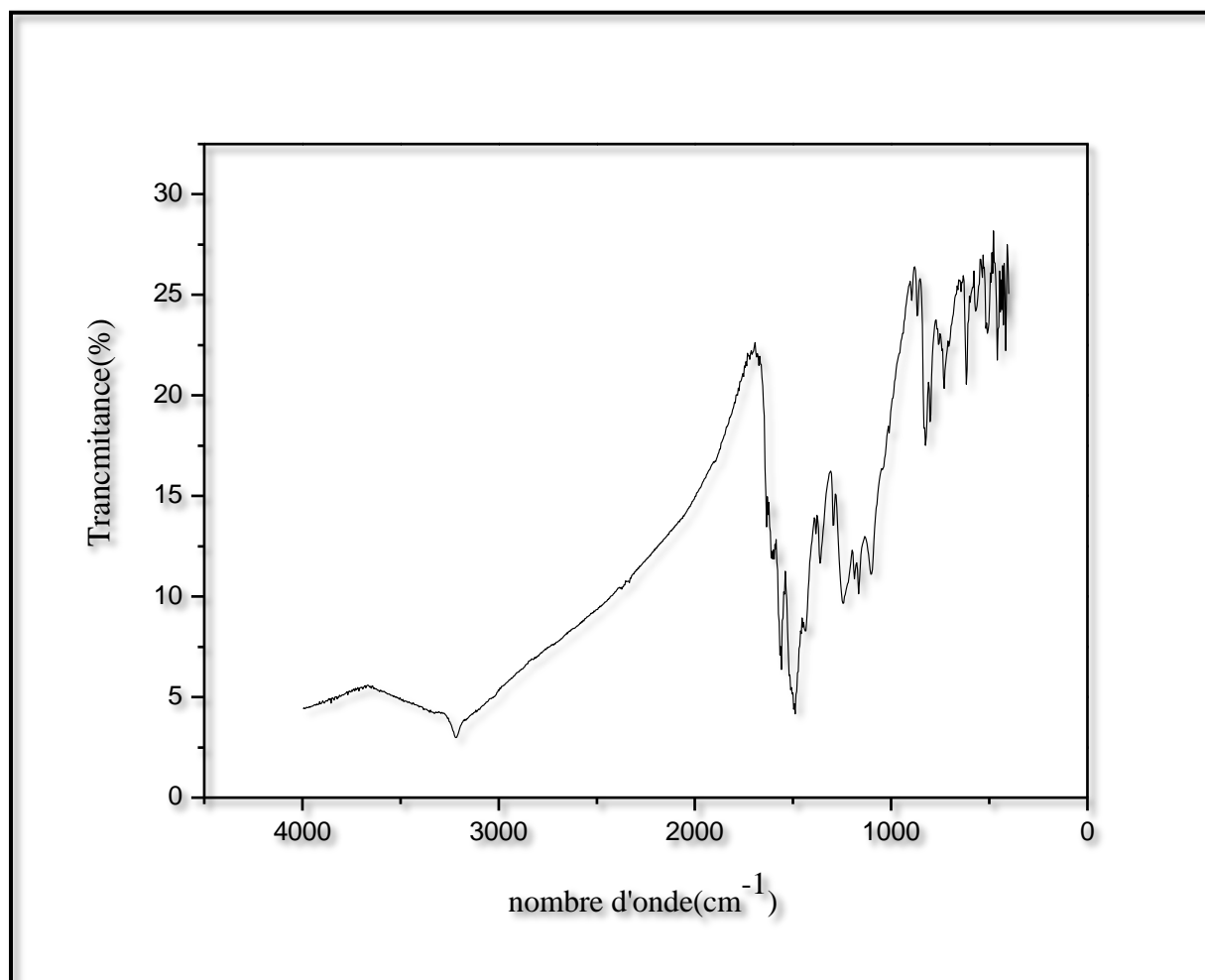


**Figure III.4:** Spectre UV du poly (p-aminophénol).

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon du poly (p-aminophénol) présenté dans la (Figure III.4). Montre une bande dans la région de 260 à 300 attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle benzénique.

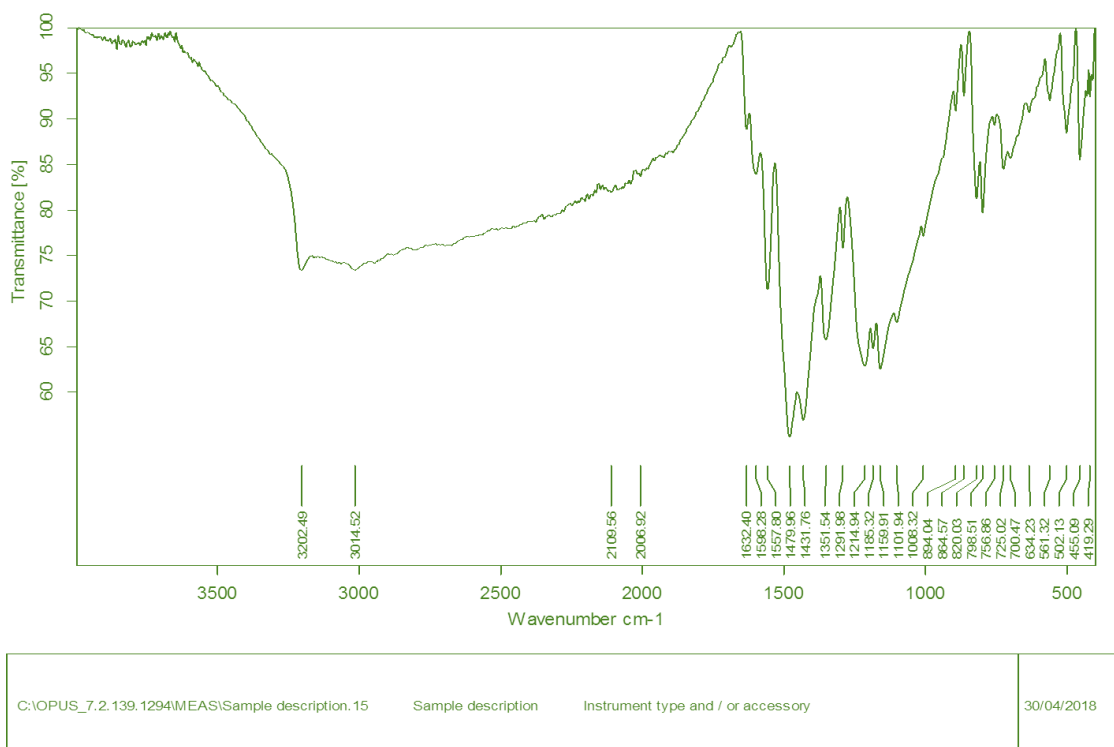
**III.5.B.2. Spectroscopie IR :**

Les spectres infrarouges ont été obtenus par spectromètre infrarouge, La PPAP est mélangée avec du KBr broyés puis pressé de façon à obtenir de pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 1mm d'épaisseur.



**Figure III.5:** Spectre IR du poly (p-aminophénol).

Le spectre IR du poly (p-aminophénol) est présenté dans la figure III.5.



**Figure III.6:** Spectre IR du poly (p-aminophénol).

D'après, (la figure III.6) les principales bandes d'absorption IR caractéristiques de poly (p-aminophénol) sont :

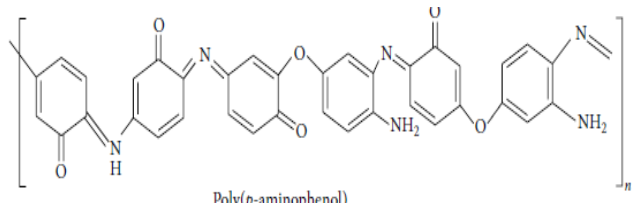
- une bande d'absorption à 1195 $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à une vibration d'élongation du groupement C-C
- une bande d'absorption d'intensité moyenne située à 3202 $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence de la fonction NH d'amine.
- une bande d'absorption à 1214 $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à une vibration d'élongation du groupement C-N-C.
- nous pouvons distinguer aussi la bande située à 3014 correspond aux  $\nu$  C-H aromatique.
- La bande située à 1644.98  $\text{cm}^{-1}$  est due à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde.
- la bande située à 509.115  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration du cycle aromatique

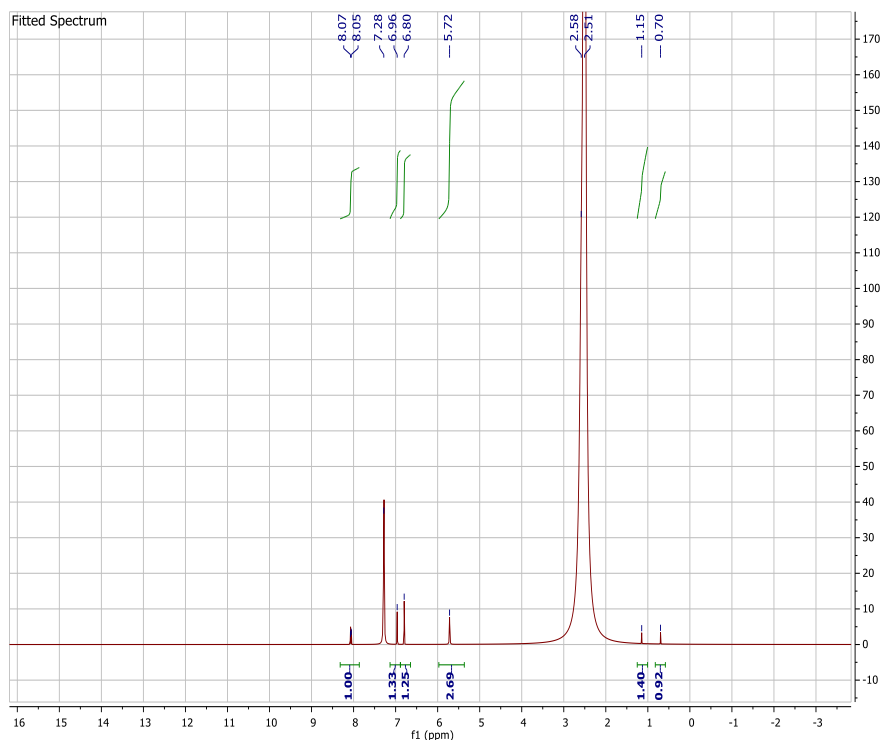
### III.B.3. Analyse RMN $\text{H}^1$

Le polymère est dissous dans le DMSO deutéré. Le spectre RMN  $\text{H}^1$  est présenté dans la figure III .6 .Les déplacements caractéristiques sont donnés sur le tableau III.1 :



**Tableau III.1** : Différents déplacements chimiques et leurs attributions du spectre RMN H1 du PPAP

Structure	$\delta$ (ppm)	Attributions
 <p style="text-align: center;">Poly(<i>p</i>-aminophenol)</p>	2,58	DMSO (solvant)
	6.80-8.07	protons aromatiques
	5,72	protons amine

**Figure III.7:** Spectre RMN H1 du Poly (P-aminophénol).

**III.6. Conclusion :**

Les méthodes d'analyses utilisées (DRX ; IR ; UV-Visible ; RMN H1) dans la caractérisation de ce matériau nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature.

La caractérisation par DRX nous a permet d'identifier la structure semi-cristalline de la poly (p-aminophénol).

# *Chapitre IV*

*Etude de fixation des cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) par le poly (p-aminophénol)*



## Introduction

De divers polymères ont été employés pour enlever les ions métalliques. Cependant, ces polymères souffrent des inconvénients de sélectivités très bas.

La formation des complexes organo-métalliques, associant des métaux lourds, est considérée comme une réaction compétitive entre le proton et les cations métalliques (Fourest et Roux, 1992 ; Tsezos et al. 1996).

La liaison métal-ligand formée dépend des propriétés physico-chimiques du métal et du ligand, énoncées dans la théorie HSAB (Hard and Soft Acide Base. Acide et base mous et durs). Tableaux IV1, IV2. En effet, la formation d'un composé de coordination est un processus de neutralisation entre un acide et une base de lewis : le métal se comportant comme un acide de lewis, c'est-à-dire un accepteur d'électrons, et le ligand se comportant comme une base de lewis, c'est-à-dire un donneur d'électrons.

Dur	Intermédiaire	Mou
H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ; Fe <sup>3+</sup> , U <sup>4+</sup> , Si <sup>4+</sup> , K <sup>+</sup> , ...	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ,...	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pt <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> ,...

**Tableau IV1: classification des acides de lewis(HSAB)**

Dure	Intermédiaire	Molle
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CO <sup>-</sup> , ROH, RO <sup>-</sup> , RNH <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	CO, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> S, RS <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> <sup>-</sup>

**Tableau IV2: classification des bases de lewis (HSAB)**

Les modèles interprétant des phénomènes d'adsorption des ions métalliques sur des ligands ont permis d'identifier deux formes de complexes de surface impliquant (Schindler et al . 1981 ; sposito.1984. Stumm, 1992) :

- Les ions liés directement à la surface, formant des complexes de surface dits de sphères internes.
- Les ions solvatés en interaction chimique avec la surface, formant des complexes de surface dits de sphère externes.

Parmi les groupements les plus réactifs (sites d'adsorption) figurent les groupements carboxylates, sulfonates (Fourest et Volesky, 1996) amines, phénoliques et polyphosphates qui forment les complexes les plus stables avec les cations.

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

- faibles, pour la physisorption (forces de Van der Waales).
- ou fortes, pour les interactions chimiques (complexes monodentate ou bidentate ...)

incluant les mécanismes d'échange, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les liaisons covalentes.

## **IV. Etude de la fixation de Cu<sup>2+</sup> par le polymère synthétisé**

### **IV.1. Analyse granulométrique :**

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution avec les solides, le polymère est finement divisée afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide. Les essais sont réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités L'étude des cinétiques de fixation est réalisée avec une concentration de 0,1g/l pour chaque élément.

### **IV.2. Domaine des concentrations :**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est du type JENWAY 7305 à laboratoire de chimie à l'université Ibn-Khaldoune à Tiaret, permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 190et 1100nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

### **IV.3. Etalonnage des solutions :**

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 spectrophotométrie UV. L'ion Cu<sup>2+</sup> forme avec l'ammoniac, l'ion complexe tétrammine cuivre (II) bleu foncé en solution : [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. À chaque 50ml des solutions préparés on ajoute 3.63ml de NH<sub>4</sub>OH 37% et 3.93g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

Le spectre d'absorption, dans le domaine du visible, présente un maximum d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$  figure IV1. La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde figureIV2.

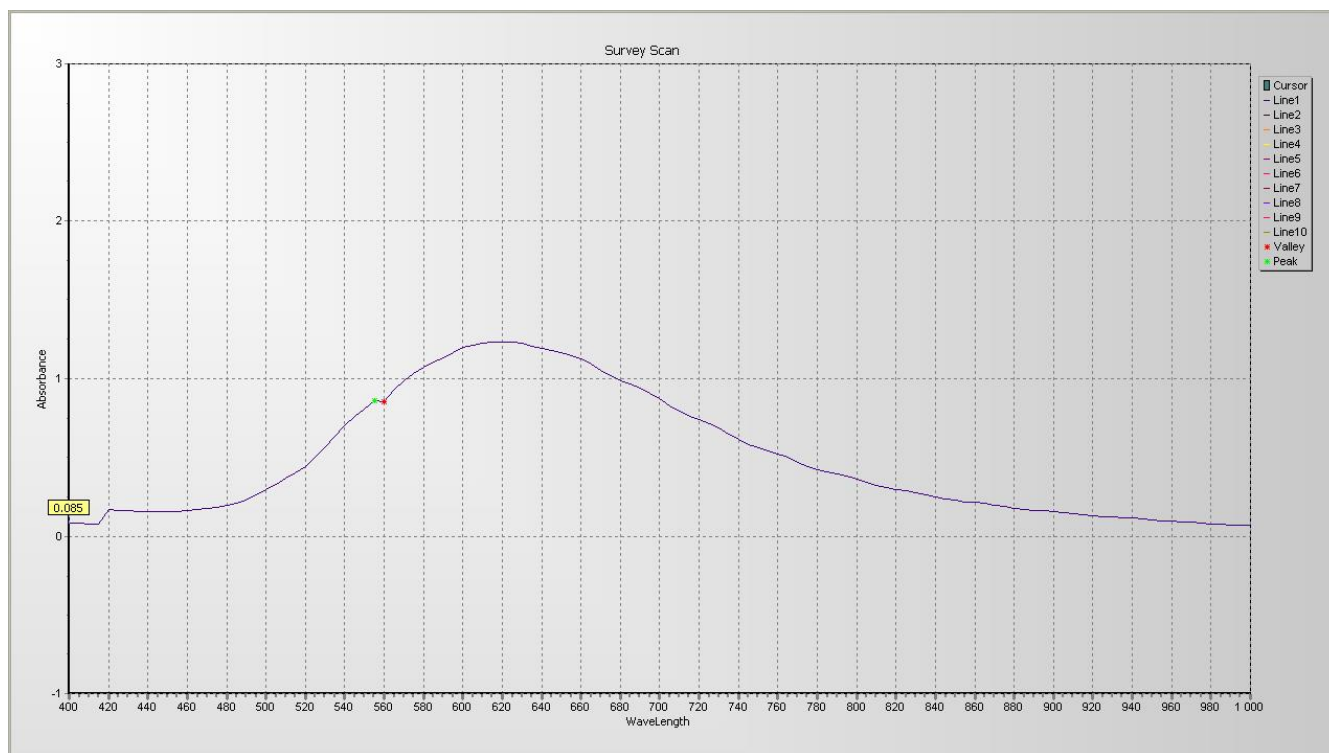
Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon l C$$

C	4	2	1	0.5	0.25
ABS	1.23	0.566	0.26	0.108	0.048

Les concentrations inconnues des solutions de cuivre II après fixation sont déterminées à partir de la relation suivante tirée du graphe de la figureIV2 :

$$A = 0.317C$$



**Figure IV.1 : Spectre UV-Visible de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>**

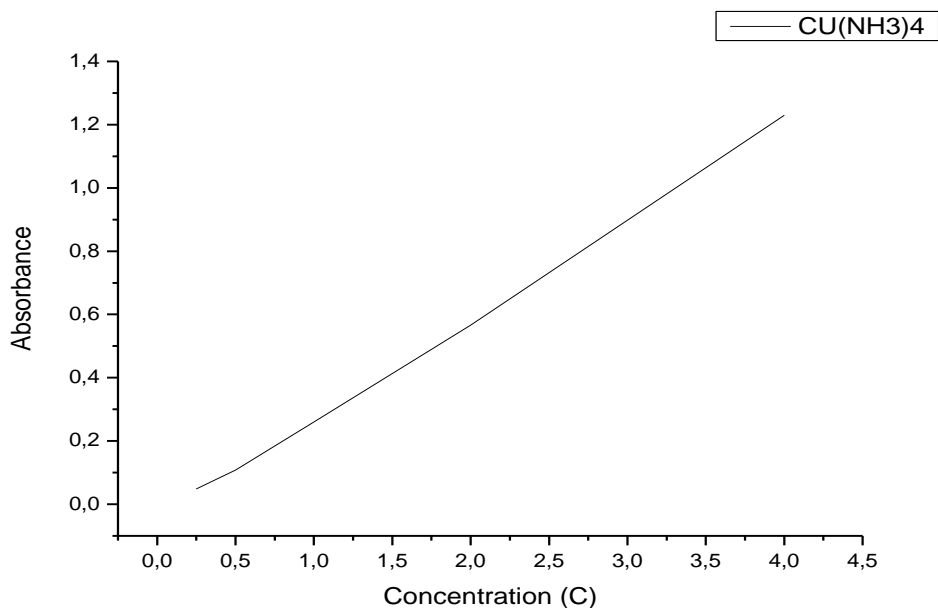


Figure IV .2 : Courbe d'étalonnage de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

#### IV-4-Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère

Le taux d'adsorption du cuivre est déterminé par addition d'une quantité précise du polymère 0.1g suspendu dans un erlen contenant 50ml d'une solution du sel de l'élément à doser  $\text{CuSO}_4$  0.1g /l sous agitation (200tr/min). Le pH de la solution est de 4 à la température du laboratoire 20°C

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration  $C_{\text{eq}}$  représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre du type JENWAY 7305. Les temps de contact varient de 10 à 120 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau IV3 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport  $X/m$  en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure IV6

C:Cu (mg/l)	1						
Masse d'adsorbant (g)	0,1						
Volume de la solution (ml)	50						
Temps de contact (mn)	0	10	20	30	45	120	150
A	0,327	0,293	0,290	0,276	0,265	0,265	0,263
C <sub>eq</sub> (mg/l)	1,03	0,92	0,91	0,87	0,83	0,83	0,82
X/m (mg/g)	0	1,1	1,2	1,6	2	2	2,1
Adsorption %	0	10,6	11,6	15,5	19,4	19,4	20,3

**Tableau IV3 :** Valeur des paramètres caractérisant la cinétique d'absorption de Cu<sup>2+</sup>.

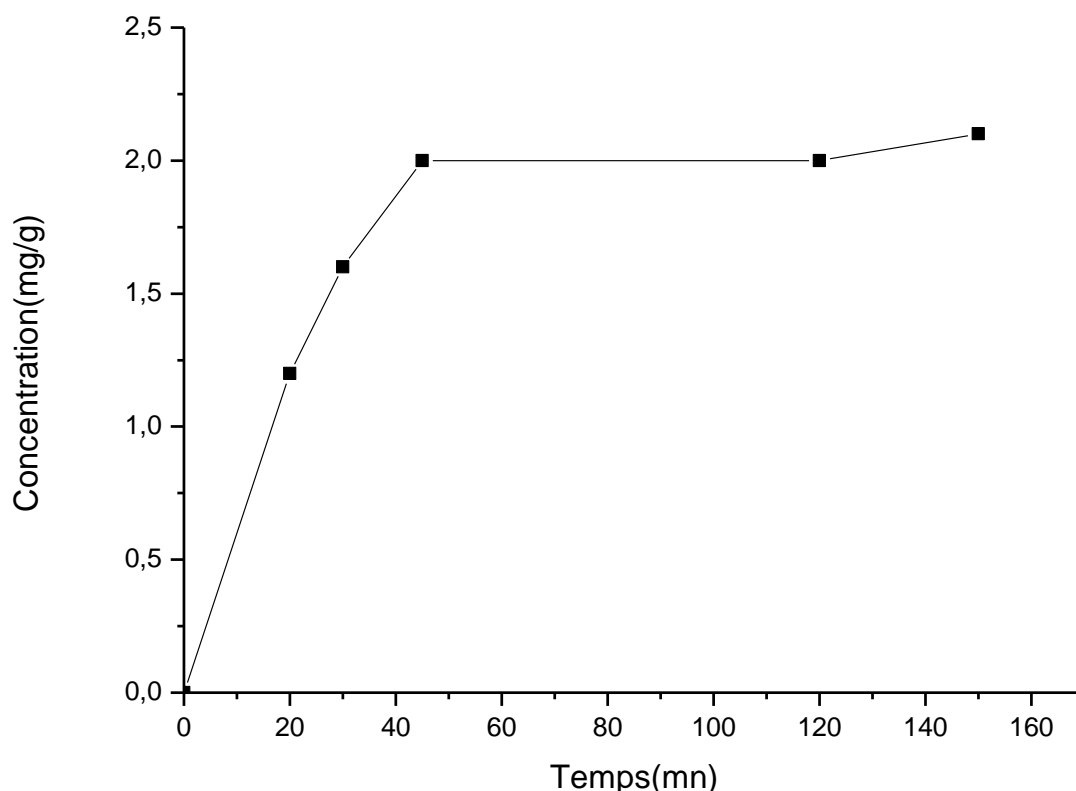
C : concentration de cuivre (mg/l)

A : absorbance

C<sub>eq</sub> : concentration a l'équilibre

X/m : la quantité adsorbée de cuivre





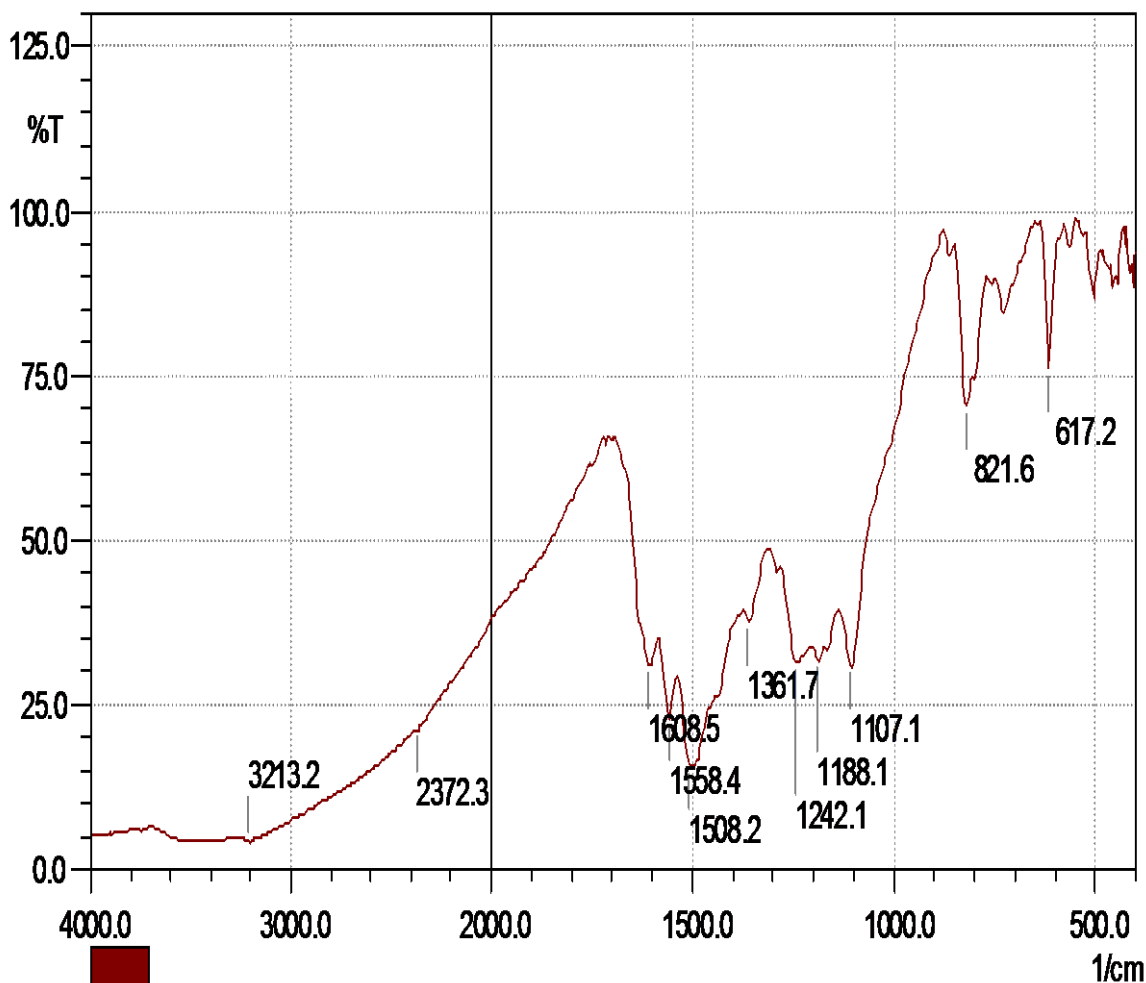
**Figure IV.3 : Cinétique de fixation du cuivre II par le polymère.**

La courbe cinétique représentée sur la figure IV.3 montre que la quantité de métal fixé augmente rapidement durant les premières 45 minutes (la quantité en  $\text{Cu}^{2+}$  introduite est adsorbée de 20 %), puis s'atténue avant d'atteindre un plateau. celui-ci permet de déterminer la capacité maximale de fixation. le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 120 minutes.

#### **IV-5. Etude de la fixation de Cu II par spectroscopie Infrarouge**

Les spectres infrarouge effectués sur un échantillon de poly (p-aminophénol- $\text{Cu}^{2+}$ ) est exposé dans la figure IV.4.

En comparant les deux spectres de poly p-aminophénol vierge et après la fixation, on remarque un déplacement de la bande vers  $3202 \text{ cm}^{-1}$ . Et que l'intensité de cette bande a diminué considérablement.



FigureIV.4. : spectre infrarouge de poly (p-aminophénol complexé par  $\text{Cu}^{2+}$ )

#### IV.6. Etude de la fixation Nickel II par le poly (p-aminophénol)

##### IV.7. Cinétique de fixation du nickel II par le polymère

La même méthodologie est suivie pour déterminer le taux d'adsorption du nickel II. À 25ml de la solution de  $\text{NiNO}_3$  0.1g/l on ajoute 0.1g du polymère, le pH de la solution est 4 ; le mélange est agité (200tr/min).

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat sont faits, et la concentration  $C_{eq}$  mesurée par dosage compleximétrique à l'aide d'une solution de EDTA 0,01mol/l. Les temps de contact varient de 10 min à 120min.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau IV4 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en mn est tracé sur la figureIV7.

C:Ni (mol/l)	0,01						
Masse d'adsorbant (g)	0,1						
Volume de la solution (ml)	50						
Temps de contact (mn)	0	10	20	45	60	90	120
V(ml)	4,7	4,2	4,2	4,1	4	3,8	3,7
C <sub>eq</sub> (mol/l)10 <sup>-2</sup>	0,94	0,84	0,84	0,82	0,8	0,76	0,74
X/m(mg/g)	0	1	1	1,2	1,4	1,8	2
Adsorption %	0	10	10	12	14	19	21

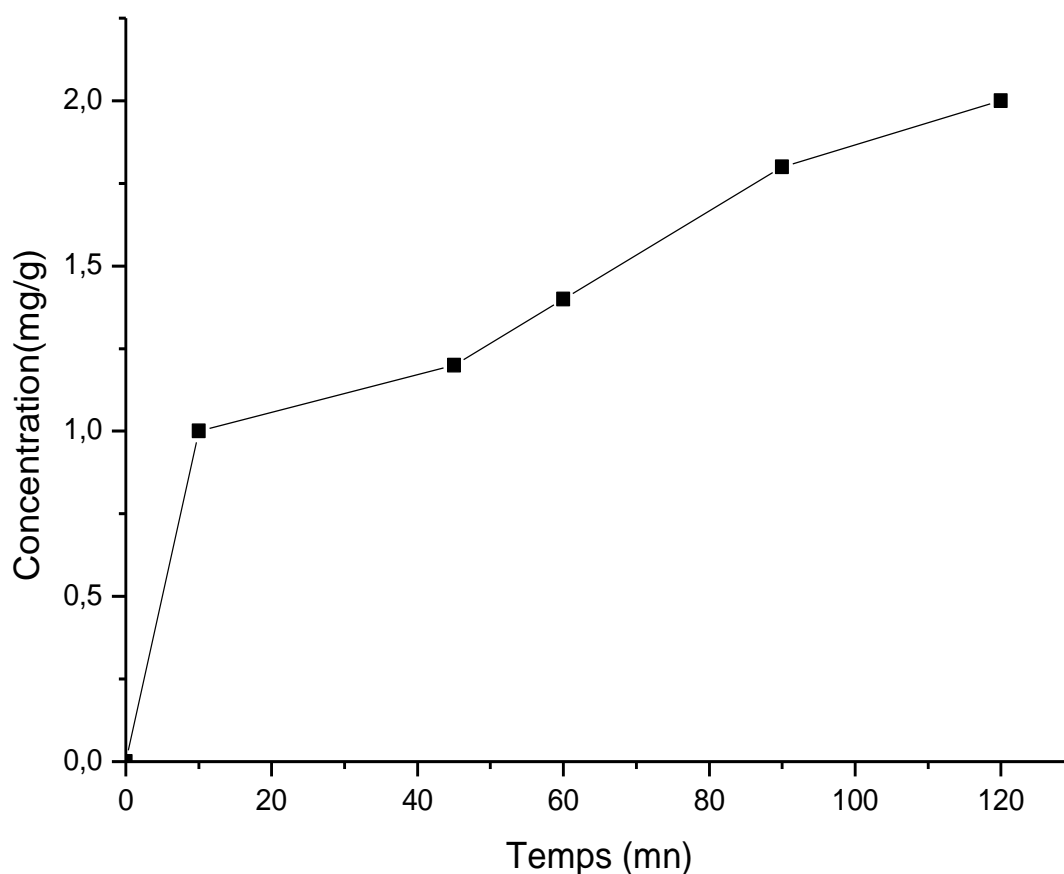
**Tableau 18 :** Valeur des paramètres caractérisant la cinétique d'absorption de nickel II.

C : concentration de Nickel

V (ml) : volume d'EDTA à l'équilibre

C<sub>eq</sub> : concentration à l'équilibre de solution

X/m : la quantité adsorbée de Nickel



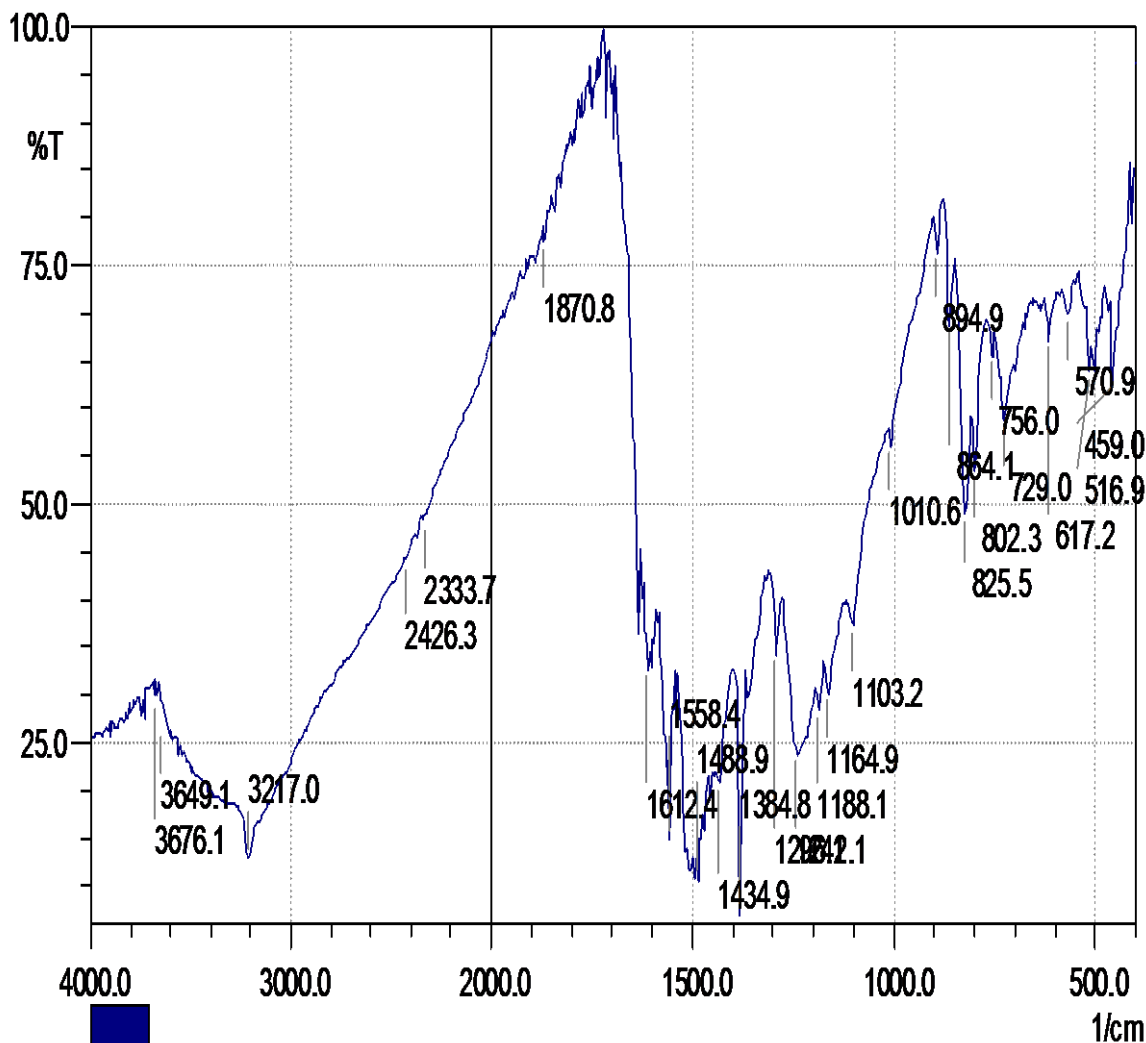
**Figure IV.5 :** Cinétique de fixation de nickel II sur le poly( p –aminophénol).

D'après la figure IV la cinétique d'adsorption du nickel II par le polypaminophénol présente une allure caractérisée par une forte augmentation de la capacité d'adsorption du nickel II dès les premières minutes de contacts puis s'atténue. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 120minutes.

#### **IV.8.Etude de la fixation de Ni II par spectroscopie Infrarouge**

Le spectre infrarouge effectué sur un échantillon de poly paminophénol- $\text{Ni}^{2+}$  est exposé dans la figure IV.6.

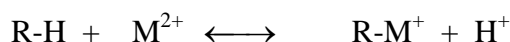
En comparant les deux spectres de poly (p-aminophénol) vierge et après la fixation En remarque un déplacement de la bande vers  $3217 \text{ Cm}^{-1}$  et apparition d'une bande à  $570\text{cm}^{-1}$  qui Est attribuée à la vibration de la liaison Ni\_N .Et que l'intensité de cette bande a diminué considérablement.



FigureIV.6 : Spectre infrarouge de poly(p-aminophénol complexé par Ni<sup>2+</sup>

A pH très acide, la fixation des éléments s'avère plus difficile puisque les sites disponibles sur le polymère sont totalement protonés. Le pH d'une solution affecte largement les fixations des cations qui doivent entrer en compétition avec les protons pour se fixer sur les sites actifs.

Dans la réaction :



- Lorsque la concentration en protons augmente (pH diminue) la réaction se déplace dans le sens  $\leftarrow$ , donc dans celui d'une réaction de désorption.
- Au fur et à mesure que le pH augmente, les sites actifs commencent à se dissocier et à libérer leurs protons, d'où une fixation facile des cations métalliques.

#### **IV.10.Conclusion**

- Nous constatons que le polymère poly(p-aminophénol) présente de faibles propriétés d'échange ionique et d'adsorption pour les cations métalliques étudiés (Cu<sup>2+</sup>) et (Ni<sup>2+</sup>) avec un taux de d'adsorption de 20,3 % pour le Cu<sup>2+</sup> et de 21 % pour le Ni<sup>2+</sup>.
- la formation d'une liaison entre le métal et les sites actifs du polymère est facilement mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Le poly (p-aminophénol) présente une affinité très proche vers les deux cations cuivre II et nickel II.

# *Conclusion général*



### **Conclusion générale**

Au sein de ce travail nous avons synthétisés le poly (p-aminophénol) par voie chimique par oxydation avec le persulfate d'ammonium. Le polymère obtenu se présente sous forme de poudre noire, soluble dans le DMSO avec un rendement de 72%.

Les méthodes d'analyses utilisées (DRX ; IR ; UV-Visible ; RMN H1) dans la caractérisation de ce matériau nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature.

La caractérisation par DRX nous a permet d'identifier la structure semi-cristalline de la poly(p-aminophénol).

Pour tester les propriétés adsorbantes de ce polymère, nous avons utilisé le PPAP comme adsorbant pour la fixation des cations Cu(II) et Ni(II).

- le polymère polypaminophénol présente de faible propriétés d'échange ionique et d'adsorption pour les cation métallique étudié ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et  $\text{Ni}^{2+}$  avec un taux de d'adsorption de 20,3 % pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et de 21 % pour le  $\text{Ni}^{2+}$ .
- la formation d'une liaison entre le métal et les sites actifs du polymère est facilement mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Le polyaminophénol présente une affinité très proche vers le deux cations cuivre II et nickel II.

Les perspectives de ce travail est d'étudier de nouvelles applications de ce polymère dans le domaine de biologie surtout ses activités antibactériennes.



## Résumé :

Afin de tester de nouvelles applications des polymères conducteurs pour la fixation des cations métalliques, nous avons synthétisé le poly (p-aminophénol) par oxydation avec le persulfate d'ammonium pour l'utiliser comme adsorbant des cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

Les propriétés structurales de polymère synthétisé sont mises en évidence par les techniques de caractérisations (IR, UV-Visible, RMN  $\text{H}^1$  et DRX).

le poly(p-aminophénol) présente de faible propriétés d'échange ionique et d'adsorption pour les cation métallique étudié ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et  $\text{Ni}^{2+}$  avec un taux de d'adsorption de 20,3 % pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et de 21 % pour le  $\text{Ni}^{2+}$ .

La formation d'une liaison entre le métal et les sites actifs du polymère est facilement mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Le poly (p-aminophénol) présente une affinité très proche vers le deux cations cuivre II et nickel II.

**Mots clés:** poly (p-aminophénol); fixation ; cation  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$

## الملخص :

من أجل اختبار التطبيقات الجديدة للبوليمرات الموصلة من أجل تثبيت الكاتيونات المعدنية ، قمنا بتوليف بولي

(P- aminophenol) بواسطة أكسدة مع الأمونيوم المتكاثر لاستخدامها كماص لـ  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$ .

يتم تمييز الخصائص التركيبية للبوليمر المركب بواسطة تقنيات التحليل: الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ،  $\text{H}^1$  NMR و DRX .

يحتوي poly (p-aminophenol) على خصائص تبادل وامتصاص أيونية منخفضة للكاتيون المعدني المدروس  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  مع معدل امتصاص قدره 20.3% لـ  $\text{Cu}^{2+}$  و 21% لـ  $\text{Ni}^{2+}$ .

يمكن إثبات تكوين الرابطة بين المعدن والمواقع النشطة للبوليمر بسهولة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء. يحتوي بولي (p-aminophenol) على تقارب شديد في اتجاه الكاتيونات من النحاس II والنيكل II .

**الكلمات المفتاحية:** poly (p-aminophenol)؛ تثبيت، كاتيون  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Abstract :**

In order to test new applications of conductive polymers for the fixation of metal cations, we have synthesized poly (p-aminophenol) by oxidation with ammonium persulfate to use it as an adsorbent for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  cation.

The structural properties of synthesized polymer are highlighted by characterization techniques (IR, UV-Visible,  $^1\text{H}$  NMR and DRX).

Poly (p-aminophenol) has low ionic exchange and adsorption properties for the studied metal cation ( $\text{Cu}^{2+}$ ) and  $\text{Ni}^{2+}$  with an adsorption rate of 20.3% for  $\text{Cu}^{2+}$  and 21% for  $\text{Cu}^{2+}$ .  $\text{Ni}^{2+}$ .

The formation of a bond between the metal and the active sites of the polymer is easily demonstrated by infrared spectroscopy. Poly (p-aminophenol) has a very close affinity towards the two copper II and nickel II cations.

**Key words:** poly (p-aminophenol); fixation;  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  cation