

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^{elle}. Fiche Manel

M^{elle}. Bouchaib Nour el houda

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet :

**Polycondensation du thiophène avec des benzaldéhydes :
application à l'élimination des colorants**

Soutenu le : 03/07/2023

Devant le jury :

M^r. DEBDAB Mansor

M^r. BADAoui Mohamed

M^r. DAHO Bouabdelah

Président

Examineur

Promoteur

Pr à UNIV -Tiaret

MCA à UNIV -Tiaret

MCB à UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2022/2023

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur la synthèse des copolymères solubles à base de thiophène et des benzaldéhydes (benzaldéhyde, 4-méthoxybenzaldéhyde, 4-nitrobenzaldéhyde) et aussi de valoriser ces polymères à des fins environnementales, on testant leurs propriétés adsorbantes sur des colorants en particulier le violet gentiane et le rouge congo. Les copolymères sont préparés par polycondensation du thiophène et benzaldéhydes en présence de H_2SO_4 comme catalyseur. Ces matériaux synthétisés sont caractérisés par les méthodes d'analyse (UV, IR, et DRX). La DRX nous montre que tous les polymères présentent une structure amorphe. L'étude des propriétés optiques, et la détermination des gaps optiques des polymères nous a donné une idée sur le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Les résultats obtenus montrent que le gap optique est de l'ordre de 1.6 eV pour le PTB, 1,7 eV pour le PTPMB, 1.3 eV pour le PTPNB. L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les matériaux synthétisés présentent une bonne affinité aux deux colorants, et que 84,45% du violet gentiane est éliminé par le PTB, 86,5% par le PTPMB, et 80,75% par le PTPNB. Le rouge congo présente un taux d'élimination de 57,5% par le PTB, 61,5% par le PTPMB, et 63,8% par le PTPNB.

Mots clés : poly (thiophène-benzaldéhyde), poly (thiophène-4-méthoxybenzaldéhyde), poly (thiophène-4-nitrobenzaldéhyde), violet gentiane, rouge congo.

Abstract

The objective of this work concerns the synthesis of soluble copolymers based on thiophene and benzaldehydes (benzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde), and also to enhance these polymers for environmental purposes, testing their adsorbent properties on dyes, in particular gentian violet and congo red. The copolymers are prepared by polycondensation of thiophene and benzaldehydes in the presence of H_2SO_4 as catalyst. These synthesized materials are characterized by analysis methods (UV, IR, and XRD). XRD shows us that all polymers have amorphous structures. The study of the optical properties and the determination of the optical gaps of the polymers gave us an idea on the semiconducting character of these materials. The results obtained show that the optical gap is of the order of 1.6 eV for the PTB, 1.7 eV for the PTPMB, and 1.3 eV for the PTPNB. The study of the kinetics of the elimination of the dyes shows that the synthesized materials present a good affinity to the two dyes, and that 84.45% of the gentian violet is eliminated by the PTB, 86.5% by the PTPMB, and 80.75% by the PTPNB. Congo red has an elimination rate of 57.5% by PTB, 61.5% by PTPMB, and 63.8% by PTPNB.

Keywords: poly (thiophene-benzaldehyde), poly (thiophene-4-methoxybenzaldehyde), poly (thiophene-4-nitrobenzaldehyde), gentian violet, congo red.

ملخص

يتعلق الهدف من هذا العمل بتركيب البوليمرات القابلة للذوبان على أساس الثيوفين والبنزالديهايد (البنزالديهايد، 4-ميثوكسي بنزالديهايد، 4-نيتروبنزالديهايد)، وكذلك لتعزيز هذه البوليمرات للأغراض البيئية، واختبار خصائصها الممتازة على الأصباغ، ولا سيما الجنطيانا البنفسجي والكونغو الأحمر. يتم تحضير البوليمرات المشتركة عن طريق التكثيف المتعدد للثيوفين والبنزالدهيدات في وجود H_2SO_4 كمحفز. تتميز هذه المواد المركبة بطرق التحليل (UV، IR، وXRD). يوضح لنا XRD أن جميع البوليمرات لها هياكل غير متبلورة. أعطتنا دراسة الخصائص البصرية وتحديد الفجوات الضوئية للبوليمرات فكرة عن الطابع شبه الموصل لهذه المواد. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الفجوة الضوئية هي في حدود 1.6 eV لـ PTB، و 1.7 eV لـ PTPMB، و 1.3 eV لـ PTPNB. تظهر دراسة حركية إزالة الصبغات أن المواد المركبة تظهر تقاربًا جيدًا مع الصباغين، وأن 84.45% من البنفسج الجنطيانا يتم التخلص منه بواسطة PTB، و 86.5% بواسطة PTPMB، و 80.75% بواسطة PTPNB. معدل القضاء على اللون الأحمر في الكونغو 57.5% بواسطة PTB، و 61.5% بواسطة PTPMB، و 63.8% بواسطة PTPNB.

الكلمات المفتاحية: بولي (ثيوفين-بنزالديهايد)، بولي (ثيوفين-4-ميثوكسي بنزالديهايد)، بولي (ثيوفين-4-نيتروبنزالديهايد)، الجنطيانا البنفسجي، أحمر الكونغو.



Remerciements

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

*Tout d'abord, nous remercions - **Allah** le tout puissant de nous avoir aluminer notre chemin et qui nous a armés de courage, la volonté la santé pour achever nos études et réaliser ce travail.*

*Nous remercions particulièrement A monsieur **DAHO.Bouabdallah** qui a accepté d'encadrer ce travail, pour sa disponibilité son attention, et quinous a fait confiance lors de sa réalisation et dont nous espérons avoir été a la hauteur.*

*Nous remercions sincèrement **Mr D.Mansour**, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.*

*Nous remercions **Mr B. Mohamed** pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.*


Toutes les personnes qui de prêt ou de loin m'ont aidés d'un service, d'unconseil, d'une critique ou d'un encouragement pour mener à bien ce travail.

*Sans oublier d'adresser nos remerciements les plus sincères à **Mr Belarebi** pour sa permission de travailler dans son laboratoire.*

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

*Et bien sur nos remerciements s'adressent aussi à **nos Parents, nos sœurs et frères**, ainsi que tous les membres de **nos familles**, pour toutes les marques d'affections qu'ils ont su nous témoigner.*

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.



DEDICACE

Au nom d'Allah

Je dédie ce modeste travail à :

Mon père (Allah yarhmou)

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

Ma très chère mère

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

Avec toute ma tendresse.

Mes frères : Yassine, Mohamed et Abdénour

Mes chères sœurs: Djamila et Fatima

Mon marie : Mohamed el amine

Ma chère grand-mère et tous mes proches.

Nour el houda



DEDICACE

Au nom d'Allah

Je dédie ce modeste travail à :

Mon père

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

Ma très chère mère

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

Avec toute ma tendresse.

Mes frères : Oussama, Abdenour et Tarek.

Ma collègue : nour el houda

Mon marié : okba.

Et tous mes proches

Manel

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Partie Bibliographique

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.A.Introduction 4

I.B.Polymères 4

I.B.1.Réaction de polymérisation 4

I.B.1.1.Polycondensation..... 5

I.B.2.Polymères conducteurs 5

I.B.2.1.Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) 5

I.B.3.Applications 6

I.C.Les colorants 8

I.C.1.Définition..... 8

I.C.2. Classification des colorants 9

I.C.2.1.Les colorants naturels 9

I.C.2.2.Les colorants synthétiques 9

I.C.2.3.Classification chimique 10

I.C.2.4.Classification tinctoriale 13

I.C.3. Toxicité des colorants 13

I.C.4. violet de gentiane 14

I.C.5. Le Rouge Congo (RC) 16

Références bibliographiques..... 18

Partie Expérimentale

Chapitre II : Synthèse et caractérisation du monomère 4-nitrobenzaldéhyde

II.A. Introduction	21
II.B. Synthèse et caractérisation de 4-nitrobenzaldéhyde	22
II.B.1.2. Mode opératoire	24
II.B.1.3. Caractérisation de 4-nitrotoluène	24
II.B.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie IR :	26
II.B.2.1. Produits et matériels	31
II.B.2.2. Mode opératoire	31
II.B.2.3. Caractérisation de 4-nitrobenzaldiacétate	32
II.B.3. Synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde	35
II.B.3.1. Caractérisation de 4-nitrobenzaldéhyde	36
II.B.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR	36
II.C. Conclusion	38
Références bibliographiques.	39

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des copolymères thiophène-benzaldéhydes

III.A. Introduction	40
III.B. Synthèses des copolymères Thiophène-benzaldéhydes	41
III.B.1. Produits et matériels	41
III.B.2. Mode opératoire	41
III.C. Caractérisation des copolymères thiophène-benzaldéhydes	
III.C.1. Caractérisation de copolymère poly (thiophène-benzaldéhyde)	43
III.C.1.2.1. Détermination de l'énergie de gap	45
III.C.1.3. Caractérisation par la Diffraction des rayons X :	46
III.C.2. Caractérisation de poly (thiophène-4-méthoxybenzaldehyde)	47
III.C.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	48
III.C.2.2.1. Calcul d'énergie du gap	49

III.C.3. Caractérisation du copolymère poly (thiophène-4-nitrobenzaldehyde).....	50
III.C.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	51
III.C.3.3. Caractérisation de P TPMB. Par DRX.....	53
III. D. Conclusion	54
Références bibliographiques.....	55

Chapitre IV : Etude de la cinétique de l'élimination des colorants

IV.A. Introduction.....	56
IV.B. Etude de l'élimination de violet gentiane.....	56
IV.B.1. Matériels utilisés	56
IV.B.2. Etalonnage des solutions.....	57
IV.B.3.1. Cinétique d'élimination de VG par le PTB.....	59
IV.B.3.2. Cinétique de fixation de VG par le PTPMB	61
IV.B.3.3. Cinétique de fixation de VG par le PTPNB	62
IV.C. Etude de l'élimination de rouge congo	64
IV.C.1. Etalonnage des solutions.....	64
IV.C.2.1. Cinétique d'élimination de RC par le PTB	65
IV.C.2.2. Cinétique d'élimination de RC par PTPMB	67
IV.C.2.3. Cinétique d'élimination de RC par PTPNB.....	68
IV.D. Conclusion	71
Références bibliographiques.....	72
Conclusion générale.....	73

Résumé

Annexe

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Exemples de polymères conducteurs -conjugués à l'état neutre.....	6
Figure I.2 : Cellules photovoltaïques.....	7
Figure I.3 : Photo d'un PC portable basé sur le souples concept SoOLED flexible.....	7
Figure I.4 : Exemple de groupe chromophores et auxochromes dans deux molécules colorées.....	9
Figure I.5 : Exemple de colorant Azoïque.	10
Figure I.6 : Structure d'un colorant triphénylméthane.....	10
Figure I.7 : Structure de colorant indigoïdes.....	11
Figure I.8 : Structure d'anthraquinoniques.....	11
Figure I.9 : Structure de la phtalocyanine.....	12
Figure I.10 : Structure du xanthène.	12
Figure I.11 : Exemple de colorant nitré.	12
Figure I.12 :Structure de Violet de gentiane.....	15
Figure I.13 : Violet de gentiane.....	15
Figure I.14 : Structure de rouge Congo.	16
Figure I.15 : Rouge Congo.	16

Chapitre II

Figure II.1 : Nitration de Benzaldéhyde.	21
Figure II.2 : Nitration du toluène.	21
Figure II.3 : Synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde à partir de 4-nitrotoluène.	22
Figure II.4 : Mécanisme de nitration du toluène.	22
Figure II.5 : Structure de toluène.....	23
Figure II.6 : Montage de synthèse de 4-nitrotoluene. . .	24
Figure II.7a : Lavage avec NaCO ₃ . . .	25
Figure II.7b : lavage avec l'eau. . .	25
Figure II.8 : 4-nitrotoluène purifié.	25

Figure II.9 : Spectre IR de 4-nitrotoluène synthétisé.	27
Figure II.10 : Spectre RMN H^1 de 4-nitrotoluene dans le $CDCl_3$	28
Figure II.11 : Spectre RMN ^{13}C de 4-nitrotoluene dans le $CDCl_3$	30
Figure II.12 : Synthèse de 4-nitrobenzaldiacétate à partir de 4-nitrotoluène.	31
Figure II.13 : Filtration de 4-nitrobenzaldiacétate brut.	32
Figure II.14 : Spectre RMN H^1 de 4-nitrobenzaldiacétate dans le $CDCl_3$	33
Figure II.15 : Spectre RMN ^{13}C de 4-nitrobenzaldiacétate dans le $CDCl_3$	34
Figure II.16 : Synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde à partir de 4-nitrobenzaldiacétate	35
Figure II.17 : Spectre IR de 4- nitrobenzaldéhyde synthétisé.	36
Figure II.18 : Spectre RMN H^1 de 4-nitrobenzaldéhyde dans le $CDCl_3$	37

Chapitre III

Figure III. 1 : polymérisation N, N diméthylamino benzaldehyde avec le pyrrole	40
Figure III.2 : polymérisation du (p-bromo benzaldehyde) avec le thiophène	40
Figure III.3 : Polycondensation du thiophène et benzaldéhydes.	41
Figure. III.4 : Montage de synthèse des Copolymères.	42
Figure III.5 : copolymère thiophène benzaldéhyde.	42
Figure III.6 : Le spectre IR du copolymère PTB.	44
Figure III.7 : spectre UV-Visible de PTB.;	45
Figure III. 8 : Energie de gap du PTB.	46
Figure III.9 : Le diffracto gramme de PTB.	47
Figure.III.10 : Spectre IR de PTPMB.	48
Figure III.11 : spectre UV-Visible de PTPMB.	49
Figure III.12 : L'énergie de gap de PTPMB déterminée à température ambiante.	50
Figure III.13 : spectre IR de PTPNB.	51
Figure III.14 : Spectre UV-Visible de PTPNB.	52
Figure III.15 : Energie de gap du PTB.	53
Figure III.16 : Le diffractogramme de PTPNB.	54

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectrophotomètre UV/Vis.....	57
Figure IV.2 : Spectre UV-Visible de VG.....	58
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de VG.....	59
Figure IV.4 . Cinétique de fixation de VG par le PTB.....	60
Figure IV.5 : Cinétique de fixation de VG par le PTPMB... ..	62
Figure IV.6 . Cinétique de fixation de VG par le PTPNB.....	63
Figure IV.7 : Spectre UV-Visible de Rouge Congo.	64
Figure IV.8 : Courbe de calibration de RC dans l'eau.	65
Figure IV.9 : Cinétique de fixation du RC par le PTB.....	66
Figure IV.10 : Cinétique de fixation du RC par le PTPMB.....	68
Figure IV.11 : Cinétique de fixation du RC par le PTPNB.....	69
Figure IV. 12 : Cinétique de VG par les polymères PTB, PTPMB, et PTPNB.	70
Figure IV.13 : Cinétique de VG par les polymères PTB, PTPMB, et PTPNB.	70

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Principales applications des polymères conducteurs.....	7
Tableau I.2 : Les groupements chromophores classés par intensité décroissante	8
Tableau I.3 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	13
Tableau I.4 : Les principales les propriétés physico-chimiques de la (CV)	15
Tableau I.5 : Principales caractéristiques physico-chimiques de la (RC)	17

Chapitre II

Tableau II.1 : Les propriétés physicochimiques de Toluène.....	23
Tableau II.2 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge de 4-nitrotoluène.....	28
Tableau II.3 : Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrotoluène et leurs attributions.....	29
Tableau II.4 : Les déplacements chimiques des carbones du 4-nitrotoluène et leurs attribution.....	30
Tableau II.5 : Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldiacétate et leurs attributions.	33
Tableau II.6 : Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldiacétate et leurs attributions.	35
Tableau II.7 : déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldéhyde et leurs attributions.....	38

Chapitre III

Tableau III.1 : Conditions expérimentales de la polycondensation des benzaldéhydes avec le thiophène	43
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTB.....	60
Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTPMB.....	61
Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTPNB	63
Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par la PTB.....	66
Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par le PTPMB.....	67
Tableau IV.6 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par le PTPNB.....	69

Liste des abréviations

PCE : polymères conducteurs extrinsèques

PCI : polymères conducteurs intrinsèques

PA : poly acétylène

PPP : poly para-phénylène

PT : poly(thiophène)

PPy : poly(pyrrole)

PANI : poly(aniline)

PPS: poly(para-phénylène sulfide)

PPV : poly(paraphénylènevinylène)

PTV : poly (parathiénylènevinylène)

CV : Crystal violet

RC : Le Rouge Congo

IR : infra rouge

RMN : résonance magnétique nucléaire

UV : ultra-violet

DRX : diffraction des rayons X

PTB : poly thiophène benzaldéhyde

PTPMB : poly thiophène para méthoxy benzaldéhyde

PTPNB: poly thiophène para nitro benzaldéhyde

Introduction générale

Introduction générale

Les eaux résiduaires des industries textiles sont chargées de nombreux polluants organiques, notamment de certains colorants de synthèse. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables [1].

Les colorants arrivent finalement au sol où ils s'accumulent la toxicité pour les végétaux et la microflore du sol ainsi que la chaîne alimentaire après mobilisation par la plante sont à moyen et long terme, des risques écologiques majeurs à considérer. Pour diminuer la biodisponibilité des colorants dans l'environnement plusieurs procédés ont été utilisés. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que les argiles, les zéolithes, et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts [2].

Des chercheurs de la North Carolina State University ont démontré qu'un polymère synthétique peut éliminer certains colorants de l'eau, et que ce polymère peut être récupéré et réutilisé. Ces résultats offrent une nouvelle méthode potentielle pour nettoyer les eaux usées après leur utilisation par les textiles, les cosmétiques ou d'autres industries [3].

Parmi les polymères organiques utilisés dans l'élimination des colorants organiques par adsorption, nous pouvons citer le polypyrrole, le polythiophène, et la polyaniline [4], ces polymères conducteurs π -conjugués groupent le faible coût, la simple procédure de fabrication, la flexibilité et d'autres propriétés. Cependant la faible viscosité et solubilité de ces polymères, limitent leur étude par les techniques de caractérisations qui nécessitent une mise en solution, mais aussi retardent leurs applications technologiques [5]. De nombreuses modifications chimiques comme la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité. Afin de pallier à ce problème de solubilité, nous nous sommes orientés vers la synthèse des copolymères solubles à base de thiophène et des benzaldéhydes.

L'objectif de ce travail de mémoire est de valoriser un polymère conducteur pour des fins environnementales, et de tester ses propriétés absorbantes sur des colorants. Le présent mémoire comporte quatre chapitres : Dans le premier chapitre nous aborderons des rappels de connaissances de base sur les polymères en citant les polymères conducteurs, leurs domaines d'application. Un accent est ensuite mis, concernant les

colorants, leurs toxicités, en particulier le violet gentiane et le rouge congo. Le deuxième chapitre décrit la synthèse du monomères 4- nitrobenzaldéhyde et sa caractérisation par différentes méthodes d'analyses (UV-visible, IR, RMN H1). La synthèse et la caractérisation des copolymères thiophènes benzaldéhydes PTB, PTPMB, et PTPNB sont développées dans le chapitre trois. Le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'élimination des colorants par les polymères synthétisés. Enfin, dans la conclusion générale, nous faisons le bilan des résultats de ce travail et présentons quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Cliona O'Neill,¹ Freda R Hawkes,^{1*} Dennis L Hawkes,² Nidia D Lourenc,^{o,3} Helena M Pinheiro³ and Wouter Dele'e³ Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation , *J Chem Technol Biotechnol* 74:1009±1018 (1999)
- [2] Bagan M, Guiza S, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de chimie*, 2000. 25: 615-626.
- [3] Meghan Davis Lord, Graham Neve, Mike Keating, and Januka Budhathoki-Uprety Polycarbodiimide for Textile Dye Removal from Contaminated Water *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 6192–6201.
- [4] Hafsa Chafaia, Mohamed Laabd, S. Elbariji, Abdallah Albourine. Study of Congo Red Adsorption on the Polyaniline and Polypyrrole *Journal of Dispersion Science and Technology* 38(6) July 2016.
- [5] T. J. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers 2*, Ed Marcel Dekker, New York, p.1097 (1998).

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.A. Introduction

À travers son Histoire, l'homme a toujours utilisé les macromolécules, sous leur forme naturelle, tels que le bois, les peaux et les fibres textiles. La rareté et le coût élevé de certains d'entre eux ont ouvert la porte au développement de nouveaux matériaux de remplacement. La science des polymères commença véritablement dans les années vingt à partir des travaux du chimiste allemand Hermann Staudinger qui prouva le concept de macromolécule, ainsi que du chimiste belge Leo Hendrick Baekeland, qui synthétisa pour la première fois une macromolécule (2). Ces derniers étaient connus pour être des matériaux isolants. Cette vision changea en 1977 avec les travaux d'Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Ieki Shirakawa et leurs collaborateurs. Ces derniers ont démontré que le polyacétylène devenait conducteur, lors de l'oxydation ou de la réduction des liens insaturés du squelette du polymère [3,4]. Cette découverte majeure a été récompensée par le prix Nobel de Chimie en 2000 [5] et a marqué le début de, l'ère des « métaux synthétiques ». Depuis lors de nombreux polymères π -conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés. On note parmi les plus importantes familles de polymères étudiées ; les poly (para-phénylènes), les polythiophènes, les polypara-phénylènevinylènes), les polypyrroles et les polyanilines. [1].

I.B. Polymères

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite appelées monomères, et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées réactions de polymérisation. La quasi-totalité des macromolécules sont organiques (À l'exception de certains assemblages à base de silicium comme la silicone) à base de silicium comme la silice. Si le monomère est unique, on parle de polymère, et si il y a quelques monomères différents on parle de copolymère. Ces matériaux peuvent être isolants, semi-conducteurs ou conducteurs selon leur structure [3]. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone. Il doit aussi être «dopé», ce qui consiste à enlever des électrons ou à en ajouter. Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la molécule qui devient conductrice d'électricité. [4].

I.B.1. Réaction de polymérisation

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères : la polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

I.B.1.1. Polycondensation

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool [6].

I.B.2. Polymères conducteurs

Le terme de polymère conducteur couvre les familles des polymères conducteurs ioniques et électroniques [7]. Les premiers sont utilisés comme des électrolytes solides [8]. Les polymères conducteurs électroniques sont généralement distingués par deux termes : polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI) [7]. Néanmoins, le premier ne semble pas très approprié, car il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, *etc.*).

I.B.2.1. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

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

Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles (système p-s-p) permettant un recouvrement orbitalaire de type p étendu sur plusieurs atomes. Dans certains cas, la conjugaison peut également impliquer une alternance avec des doublets libres (système n-s-p). [9]

Les principales familles de polymères π -conjugués sont regroupées sur la **Figure I.1**. On y distingue :

- Les polymères polyéniques comme le poly(acétylène) *cis ou trans* (PA)
- Les polymères aromatiques : comme le poly(*para*-phénylène) (PPP)
- Les polymères aromatiques hétérocycliques comme le poly(thiophène) (PT) ou le poly(pyrrole) (PPy).
- Les polymères aromatiques contenant des hétéroatomes dans leur structure comme la poly(aniline) (PANI) ou le poly(*para*-phénylène sulfide) (PPS)

- Les polymères "mixtes" qui sont des copolymères alternés comme le poly(*para*-phénylènevinylène) (PPV) ou le poly(*para*thiénylènevinylène) (PTV).

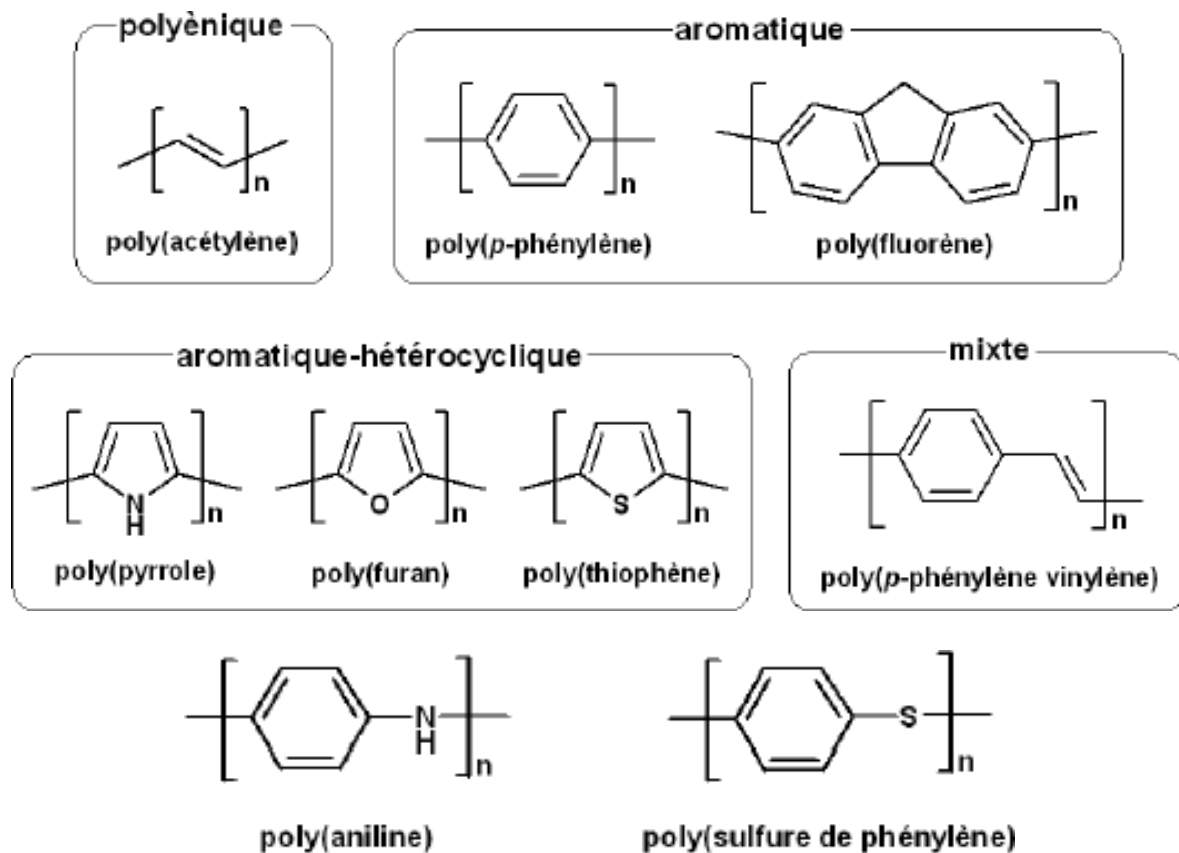


Figure I.1 : Exemples de polymères conducteurs -conjugués à l'état neutre.

Les polymères conjugués sont connus depuis longtemps, mais ont été initialement très peu étudiés. Il y avait plusieurs raisons à ce manque d'intérêt. En particulier, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles, ce qui empêchait leur étude et application en solution. Afin de pallier à ce problème, de nombreuses modifications chimiques telles que la fonctionnalisation par des groupements solubilisant ou encore la copolymérisation ont été effectuées. [9]

I.B.3. Applications

Les applications des polymères π -conjugués notamment en électronique plastique sont nombreuses [10-11], que ce soit en tant que semiconducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (Tableau I.1).

Applications à l'état conducteurs (dopé)	Applications utilisant le dopage/dédopage	Applications à l'état semi-conducteurs (non dopé)
<ul style="list-style-type: none"> - Electronique plastique (Electrodes et circuits) - Adhésifs conducteurs - Blindage électromagnétique - Revêtement antistatique - Peinture conductrice - Revêtement anticorrosion 	<ul style="list-style-type: none"> -Dispositifs électrochromes - Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques - Batteries rechargeables 	<ul style="list-style-type: none"> -Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) - Dispositifs d'affichage (OLED) - Laser polymère - Isolation de câbles à haute tension

Tableau 1.1 : Principales applications des polymères conducteurs.

A l'état non dopé, ils constituent les analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent donc à ce titre potentiellement les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques (**Figure I.2**) [12-14], les transistors à effet de champ (FET) [15-16], les diodes électroluminescentes organiques (**Figure I.3**) [17] notamment pour réaliser des écrans souples [18],

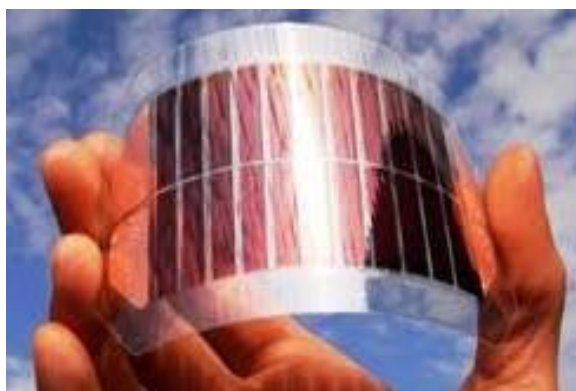


Figure I.2 : Cellules photovoltaïques souples [12].



Figure I.3 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [10].

L'utilisation des polymères conducteurs comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ces matériaux, par leur bonne résistance mécanique et chimique et par leurs propriétés électrochimiques et redox [19].

Des recherches ont été effectuées sur l'application des polymères conducteurs tels que la polyaniline, et le polypyrrole, pour l'élimination des colorants en particulier le rouge congo [20].

I.C. Les colorants

I.C.1. Définition

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques dont les électrons sont très délocalisés. [21]

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. Une molécule qui laisse percevoir une coloration est une molécule colorée ou un chromogène. Dans cette molécule, il y a des groupes d'atomes présentant des insaturations et des systèmes conjugués qui sont responsables de la couleur induite parce qu'ils absorbent la lumière dans le visible (400 et 800nm) ou le proche UV (autour de 400nm) : on les appelle chromophores. Ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « **auxochromes** » [22]. Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le **Tableau 1.2** ci-dessous.

Tableau I.2 : Chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissant

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Tableau I.2 : Les groupements chromophores classés par intensité décroissante. [23]

En général, comme le montre la **Figure I.4**, les colorants constituent un assemblage de groupements chromophores et auxochromes.

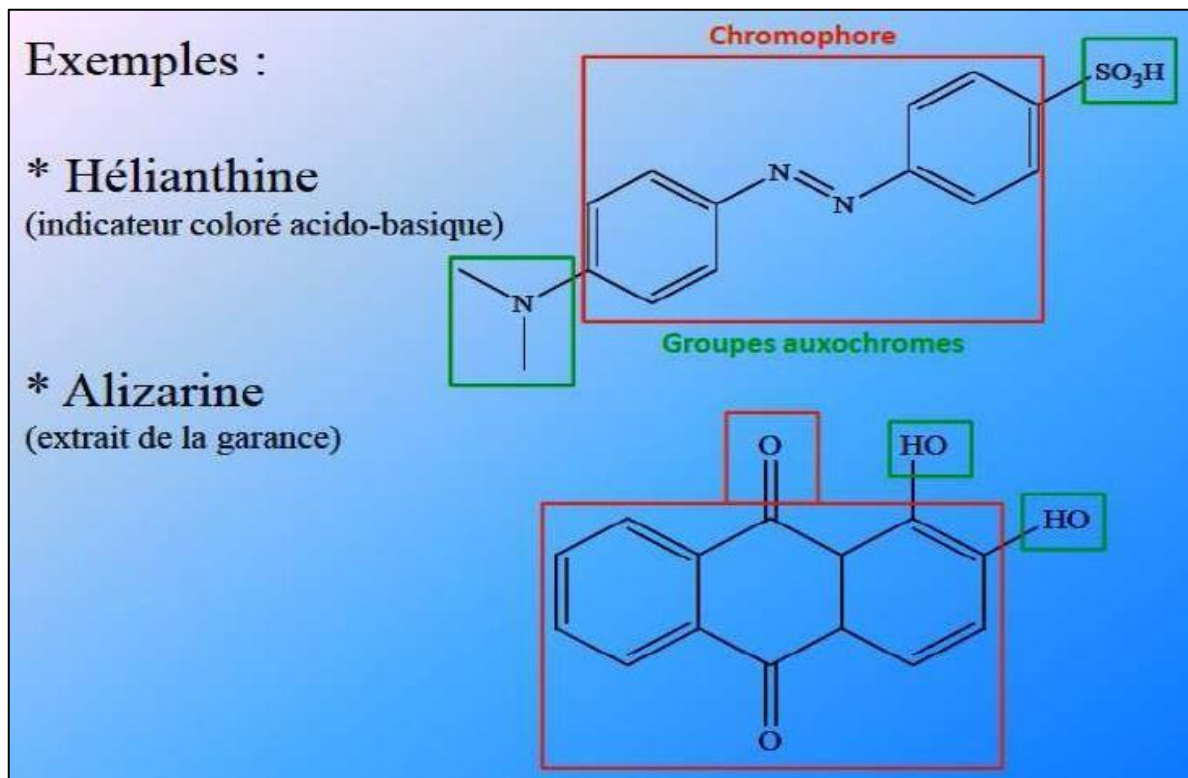


Figure I.4 : Exemple de groupe chromophores et auxochromes dans deux molécules colorées.

I.C.2. Classification des colorants [24]

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

I.C.2.1. Les colorants naturels :

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes.

- Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse
- Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran.

I.C.2.2. Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).[25]

I.C.2.3. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [26].

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 60% de la production mondiale de matières colorantes.

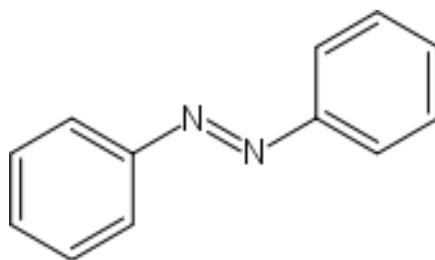


Figure I.5 : Exemple de colorant Azoïque.

- **Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés possèdent trois cycles phényle liés à un carbone central. Ils sont utilisés pour teindre la laine, la soie et le coton. On les retrouve également dans le domaine médical comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

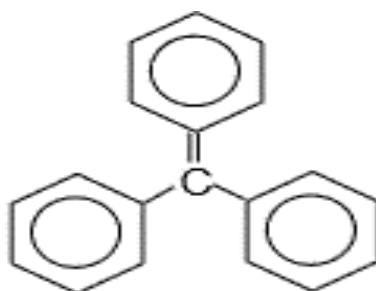


Figure I.6 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes

sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.

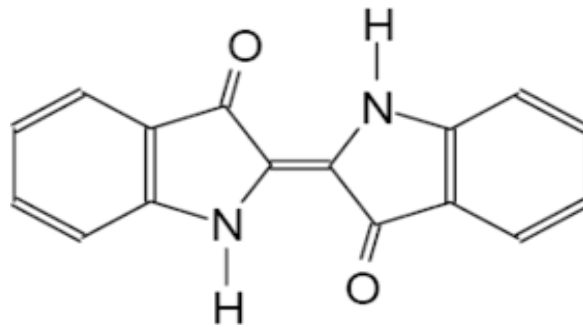


Figure I.7 : Structure de colorant indigoïdes.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Leur formule générale dérivée de l'anthracène, utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate cellulose.

Toutefois, une teinture uniforme est obtenue plus facilement avec les anthraquinoniques. Par conséquent, ce type de colorants est plus adapté à la teinture en nuances claires alors que les colorants azoïques, qui ont une taille moléculaire plus importante et qui sont moins chers, conviennent mieux pour l'obtention de nuances foncées.

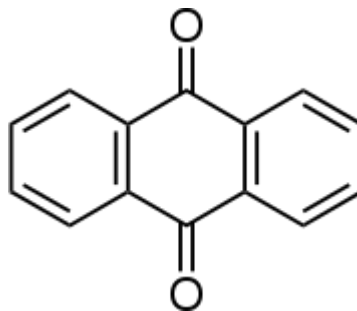


Figure I.8 : Structure d'anthraquinoniques

- **Les colorants phtalocyanines**

Une structure complexe possédant un atome métallique central. Différentes couleurs peuvent être créées par différents ions métalliques. (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

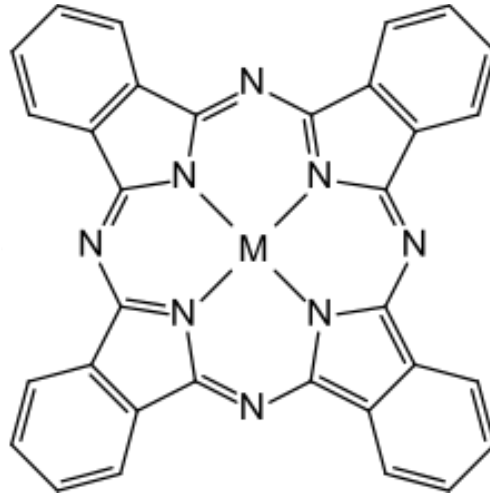


Figure I.9 : Structure de la phtalocyanine

- **Les colorants xanthènes**

Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression.

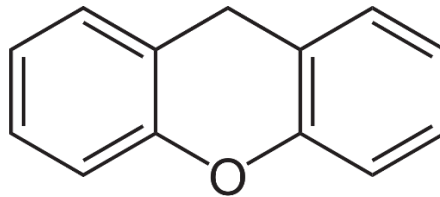


Figure I.10 : Structure du xanthène.

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (Hydroxyle ou groupes aminés).

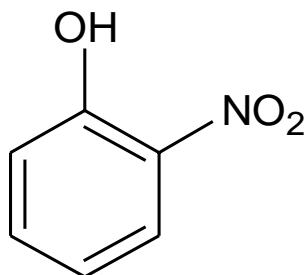


Figure I.11 : Exemple de colorant nitré.

I.C.2.4. Classification tinctoriale [27]

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

Classe de Colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

Tableau I.3 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Dans l'industrie textile, environ 60 à 70% des colorants utilisés sont des colorants azoïques qui sont toxiques et même interdits d'usage dans certains pays comme par exemple l'Allemagne depuis 1996. Ces composés organiques, sont cancérigènes, résistants à la biodégradation [28].

I.C.3. Toxicité des colorants

- **Toxicité sur la santé humaine**

Des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [29]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites

eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [30]. En 1913, pour la première fois, on s'est rendu compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [31].

- **Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [32]. Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [33].

- **Impacts Environnementaux**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [34].

I.C.4. violet de gentiane

Le nom violet de gentiane est le nom commun donné au mélange de méthyl violets 2B, 6B et 10B selon que la molécule contient 4, 5 ou 6 groupements méthyle. (**Figure I.12**) On appelle parfois cristal violet ou violet de Paris le méthyl violet 10B, tandis que le méthyl violet 2B est connu en tant que violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette (**figure I.12**), d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente [35], utilisé surtout en microbiologie.

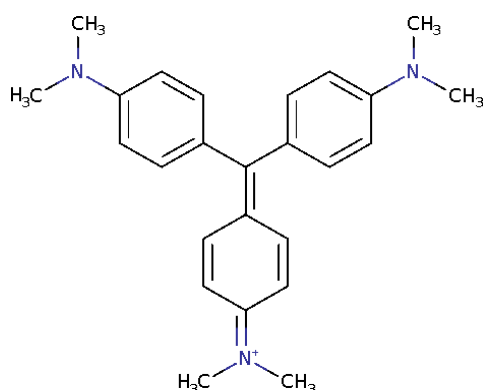


Figure I.12 : Structure de Violet de gentiane

Figure I.13 : Violet de gentiane

Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier [36]. Dans le Tableau I.4 on trouve quelque propriété physico-chimique de ce colorant.

Dénomination	Crystal violet
symbole	Cv
Appellation chimique	Chlorure de méthylrosaniline- Basic violet3
Famille	Basique
Couleur	Braillant violet
Masse moléculaire	407g/mol
λ Max	581nm
Solubilité	4 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C)
pKa	0,8
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃

Tableau I.4 : Les principales les propriétés physico-chimiques de la (CV) [37].

- **Toxicité**

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance Rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer [38]. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.

I.C.5. Le Rouge Congo (RC)

Le Rouge Congo (RC) a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, il a été utilisé pour la coloration des textiles, papier, plastique, en impression, etc (**Figure I.15**)

Le rouge Congo est un colorant anionique qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque (**Figure I.10** [39]).

Il sert désormais surtout d'indicateur de pH. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu.

Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons (**Errais, 2011**). [33].

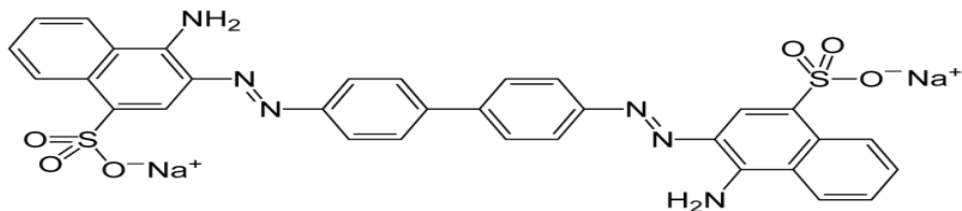


Figure I.14 : Structure de rouge Congo.



Figure I.15 : Rouge Congo.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le **tableau I.5**

Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis-naphtylamine-4-sulfonique
N° CAS	573-58-0
Synonyme	Direct Red 28
Masse molaire	696.66 g/mol
λ max	498 nm
Famille	Colorant direct
Apparence	Poudre rouge foncé
formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$

Tableau I.5 : Les principales caractéristiques physico chimiques de la (RC).

- **Toxicité**

La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est la base de sa toxicité elle libère par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [40].

Références bibliographiques

- [1] S. R. Forrest, Nature, 2004, 428, 911.
- [2] OudeC, C., Po&mères, Structures et Propriétés, Masson, Paris, 1993, p.1
- [3]. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, CK. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 16, 578.
- [4]. CK. Chiang, CR. Fincher, Y. M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C Gau, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 1098.
- [5]. A.J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2591.
- [6]: Gottfried, W. Ehrenstein, F. Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, 2000, pp 59-63.
- [7] J. C. Dubois, P. Michel, Polymères Conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique, E1860, 1-13 (1993).
- [8] Handbook of Solid State Batteries and Capacitors (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc., USA, 740 (1995).
- [9] S. Martins, Tetra- et poly'(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : Structures et propriétés électroniques, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.
- [10] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, Nature, 428, 911 (2004).
- [11] M. Angelopoulos, Conducting polymers in microelectronics, IBM J. Res. & Dev., 45, 57, (2001).
- [12] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, Plastic electronics devices: From materials design to device applications, Bell Labs Tech. J., 10, 87, (2005).
- [13] N. S. Sariciftci, Plastic photovoltaic devices, Materials Today, 7, 36, (2004).
- [14] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. Pron, Plastic Solar Cells Based on Fluorenone-Containing Oligomers and Regioregular Alternate Copolymers, Adv. Funct. Mat., 15, 1547, (2005).
- [15] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, Z. Bao, Organic thin film transistors, Materials Today, 7, 20, (2004).
- [16] H. Sirringhaus, Device Physics of Solution Processed Organic Field-Effect Transistors, Adv.

Mater., 17, 2411, (2005).

[17] P. Destruel, P. Jolinat, Diodes électroluminescentes organiques (OLED), Techniques de l'ingénieur, IN25, (2005).

[18] J. Cornil, D. Beljonne, R. Lazzaroni, Écrans d'affichage enroulables, Techniques de l'ingénieur, IN22, (2005).

[19] G. Paasch, Synth. Met., 119; 233–234. 2001.

[20]. H. Chafai, M. Laabd, S. Elbariji, M. Bazzaoui & A. Albourine Study of Congo Red Adsorption on the Polyaniline and Polypyrrole Journal of Dispersion Science and Technology

[21].J, Aghautier. J, G. Kiger. F, Pellerin. Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire. Mises au point de chimie analytique, Paris : Masson, 1964.

[22].M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture, et technique, Paris: Cultures et Techniques, 1999, Formation, ISBN-10 : 2950244424.

[23].M. Flandrin-Bletty, Technologie et chimie des textiles. 2ème Editions, Toulouse: CEPADUES, 1991,185.

[24] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati.«Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Journal of Water Science 24,209-238. (2011).

[25] J.Shour. Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties. Colorant BTTG Shirley.Society of dyers and colourists.Angleterre 1(1990).

[26] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev ,Spectrophotometric investigation of the hétéro-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution , Spectrochimica Acta Part A64 , 693–697. (2006).

[27].L. Howard, Textile Fibres, Dyes, finishes, and Processes, Davis California: William Andrew, 1987, ISBN: 0815510764.

[28]: Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: of the toxicity and treatment methods Journal of Water Science 24(3), 209–238.

[29]: Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H. (2002). Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green Mutation research, 506/507, 55-63.

- [30]: Ganesh R. (1992). Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, 193.
- [31]: Mills C., Bull R.J., Cantor K.P. (1998). Rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, p. 3.
- [32]: Cooper P. (1995). Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press.
- [33]: Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- [34]: Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 114, 38-41.
- [35]: Senthilkumar S., Kalaamani P. & Subburaam C. V. (2006). Liquid phase adsorption of crystalviolet onto activated carbons derived from male flowers of coconut. Journal of Hazardous Materials, 136, 800–808.
- [36]: Mittal A., Mittal J., Malviya A., Kaur D., Gupta V.K. (2010). Adsorption of hazardous crystal violet from wastewater by waste materials. Journal of Colloid and Interface Science, 343, 463–473
- [37]: Kumar R. & Ahmad R. (2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). Desalination, 265, 112–118.
- [38]: Docampo R., Moreno S.N. (1990). The metabolism and mode of action of gentian violet. Drug Metabolism Reviews, 22, (2-3), 161–78.
- [39] Purkait M.K., Maiti A., Das Gupta S., De S. (2007). Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. Journal of Hazardous Materials, 145, 287–295.
- [40] Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K., Mishra I.M. (2005). Chemosphere, 61,492- 501.

Partie Expérimentale

***Chapitre II : Synthèse et caractérisation
du monomère 4-nitrobenzaldéhyde***

Dans ce chapitre nous allons synthétiser le monomère 4-nitrobenzaldéhyde qui sera utilisé dans la synthèse du copolymère poly (thiophène-pnitrobenzaldehyde), et qui n'est pas disponible au laboratoire.

II.A.Introduction

Suivant la disponibilité des produits dans laboratoire on va synthétiser le 4-nitrobenzaldéhyde soit par nitration du benzaldéhyde, et cette réaction nous donne le 3-nitrobenzaldéhyde comme produit majoritaire **figure II.1** [1,2] soit on utilise une autre méthode à partir du toluène comme produit de départ.

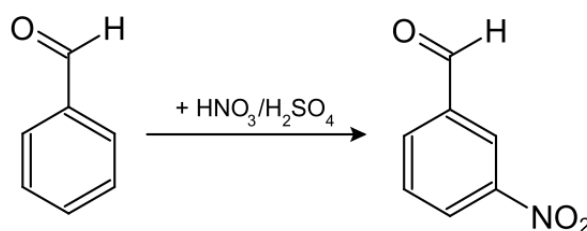


Figure II.1 Nitration de Benzaldéhyde

La deuxième méthode repose sur la nitration du toluène, ensuite l'oxydation du méthyle du nitrotoluène formé.

La nitration du toluène avec de l'acide nitrique catalysé par de l'acide sulfurique. Donne trois isomères de nitrotoluène Du fait de l'effet +I du groupe méthyle, la substitution électrophile aromatique est orientée ortho/para, et donc les composés para et ortho sont obtenus majoritairement tandis que le composé méta n'est que très peu obtenu [3]

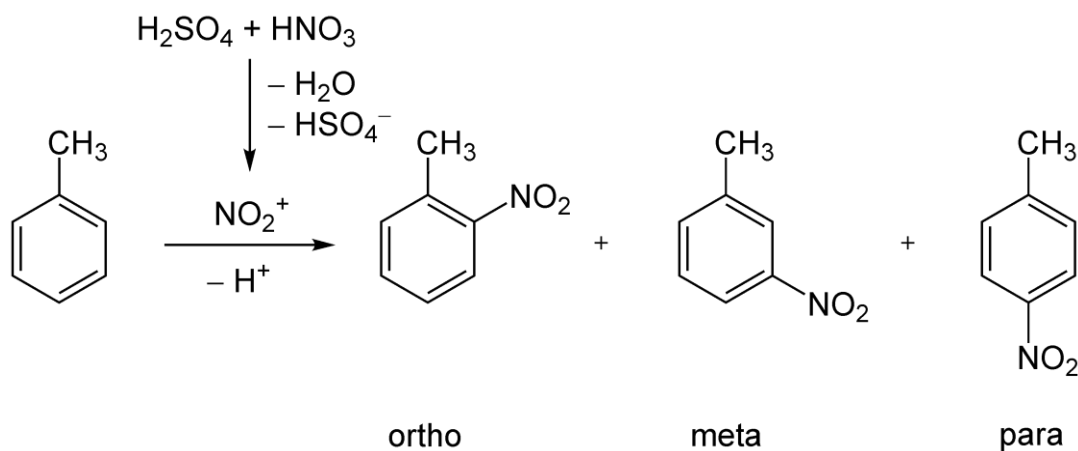


Figure II.2 : Nitration du toluène

Le 4-nitrobenzaldéhyde est obtenu par oxydation du 4-nitrotoluène par le trioxyde de chrome dans l'anhydride acétique. L'intermédiaire, le 4-nitrobenzaldiacétate, est ensuite hydrolysé par l'acide sulfurique dans l'éthanol **figure II.3** [4]

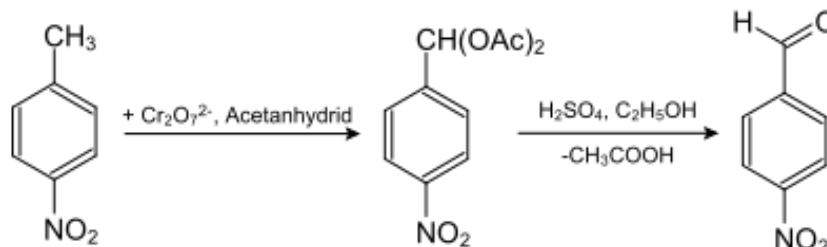


Figure II.3 : Synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde à partir de 4-nitrotoluène

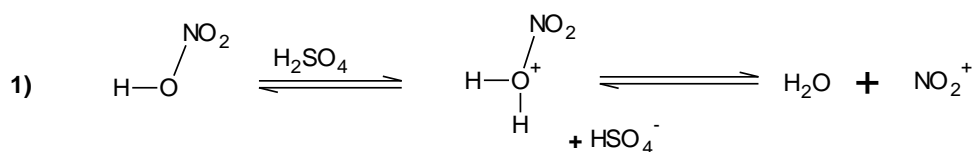
II.B. Synthèse et caractérisation de 4-nitrobenzaldéhyde

II.B.1 Synthèse de 4-nitrotoluène

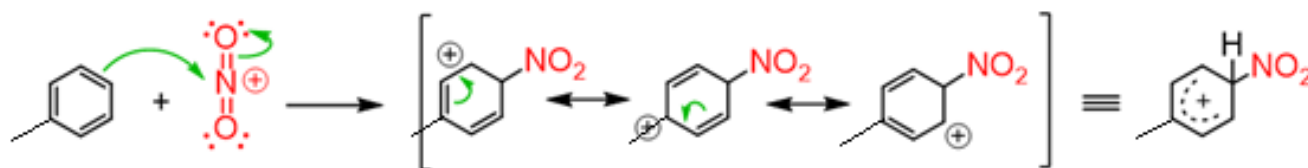
Mécanisme réactionnel

La nitration du toluène est une réaction de substitution électrophile des aromatiques qui se déroule en 3 étapes [5] :

1^{ère} étape : formation de l'électrophile.



2^{ème} étape : Addition de l'électrophile sur noyau benzénique



3^{ème} étape : Déprotonation de l'intermédiaire de wheland

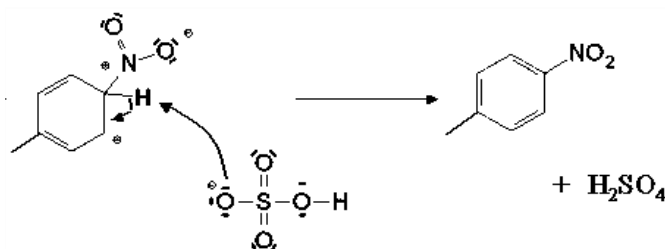


Figure II.4 : Mécanisme de nitration du toluène

II.B.1.Produits et matériels

II.B.1.1.Matériels utilisés et verrerie

Ballon – ampoule à décanter – thermomètre – Becher -cristalliseur

Agitateur magnétique

II.B.1.2.Produits chimiques

-Toluène : Le toluène est un liquide incolore, d'odeur aromatique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,53 g/L à 25 °C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial.

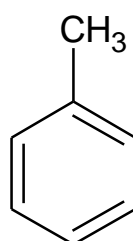


Figure II.5 : Structure de toluène

Les propriétés physicochimiques de toluène sont présentées dans le tableau III.1

Poids moléculaire	92,14 g/mol
Moment dipolaire	0,375 ± 0,010 D
Point de fusion	-95 °C
Point d'ébullition	110,6 °C
Masse volumique	867 kg/m ³
Solubilité	0,53 g l ⁻¹ dans l'eau ; infinie dans l'éthanol, l'acétone, l'hexane, le dichlorométhane
Densité	0.866 g. cm ⁻³ a 20°C.
Indice de réfraction	1,4941

Tableau III.1 : Les propriétés physicochimiques de Toluène [6]

-Acide nitrique (6) : L'acide **nitrique** est un composé chimique de formule HNO_3 . Liquide incolore lorsqu'il est pur, cet acide minéral fort (de $\text{p}K_a = -1,37$) est en pratique utilisé en solution aqueuse concentrée. À concentration supérieure à 86 %, il est appelé « acide nitrique fumant », sa densité est de 1.5 g/cm^3

-Acide sulfurique (6) : C'est un acide minéral est de formule H_2SO_4 , dont la force ($\text{p}K_a = -3,0$). Il est miscible à l'eau en toutes proportions, où il se dissocie en libérant des ions hydronium :

$$2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}.$$

-Carbonate de sodium Na_2CO_3

-chlorure de calcium anhydre CaCl_2

II.B.2.1.Mode opératoire

Préparation de l'acide nitrant : on ajoute 30 ml d'acide sulfurique concentré (98%) lentement sous agitation à 25ml de HNO_3 65% placé dans un erlenmeyer refroidit dans la glace à $-5 \text{ }^\circ\text{C}$. On introduit 26ml de toluène dans un ballon de 500ml refroidit dans la glace. Le mélange nitrant placé dans une ampoule à décanter est ajouté goutte à goutte pendant une heure en gardant le mélange réactionnel sous agitation et une température de ($0\text{-}5^\circ\text{C}$) durant 1h 30min, et on continue l'agitation à température ambiante pendant une heure. Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration rouge brune apparaît. à la fin de réaction la couleur de solution change vers le jaune comme il est montré dans la figure II. 3 Le mélange réactionnel est transmis dans une ampoule à décanter après séparation des deux phases on récupère la phase inférieure.



Figure II.6 : Montage de synthèse de 4-nitrotoluène

Après le mélange réactionnel est lavé par 20ml d'eau distillée et par 20ml d'une solution saturée de carbonate de sodium ensuite il est lavé une autre fois avec 20ml d'eau (figure III.7)



Figure II.7a : Lavage avec NaCO_3



Figure II.7b : lavage avec l'eau

La solution obtenue est traité par 3g de chlorure de calcium anhydre afin d'éliminer l'eau. Après filtration la solution jaune obtenue est refroidit a mois de 10°C , ensuite on filtre

sous vide on récupère le filtrat et on le refroidit, on filtre une autre fois obtient un solide jaune clair.

Purification

Le produit est recristallisé dans un minimum de volume de méthanol la masse finale est de masse 9,2 g, de point de fusion 46C°. Notre produit est représenté dans la figure III.8

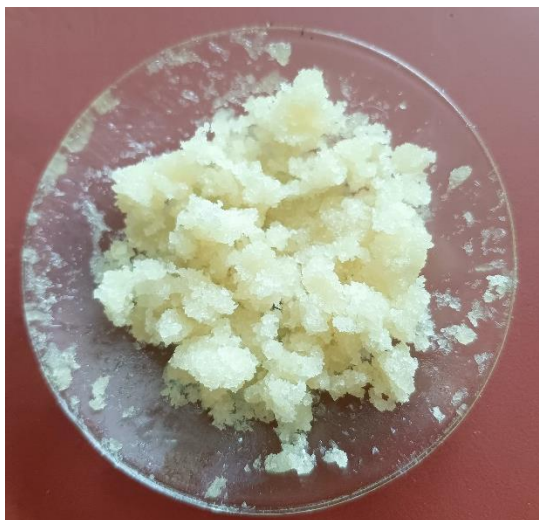
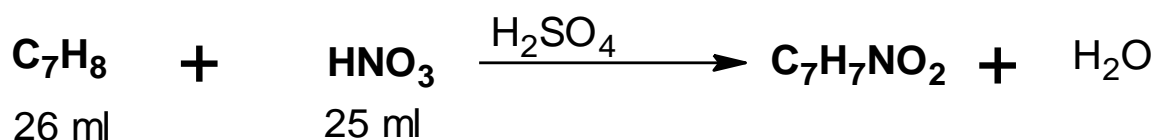


Figure II.8 : 4-nitrotoluène purifié

Calcul du rendement



Nombre de mole du toluène C_7H_8 :

Volume X densité / masse molaire = $26 \times 0,866 / 92,14 = 0,244$ moles.

Nombre de mole de l'acide nitrique HNO_3 : $25 \times 1,5 / 63,01 = 0,59$ moles

Le réactif limitant est le toluène

La masse théorique du nitrotoluène $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ est de :

$0,244 \text{ moles} \times 137,14 \text{ g/moles} = 33,46 \text{ g}$

Le rendement de la réaction = $9,4 / 33,46 \times 100 = 28,09\%$

II.B.2. Caractérisation de 4-nitrotoluène

II.B.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR :

Les spectres des produits ont été réalisés sur un appareil FTIR MATTAN GN62 au laboratoire de génie physique à l'université IBN KHALDOUN TIARET. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} . Le spectre d'un échantillon de 4-nitrotoluène dans le KBr est présenté dans la **figure II.9**.

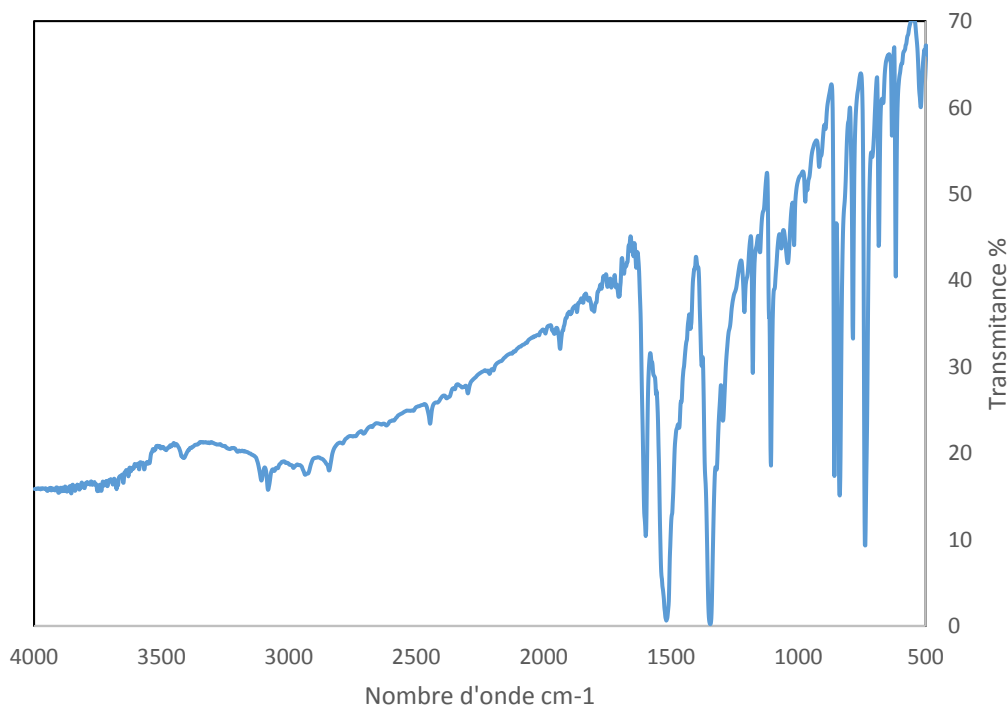


Figure II.9 : Spectre IR de 4-nitrotoluène synthétisé

Le spectre IR présenté dans la **figure II.9** montre les caractéristiques suivantes :

L'existence d'une bande d'absorption à 3100cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison =C-H benzénique

Une bande d'absorption moyenne à 1600cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison C=C du cycle benzénique

Les deux bandes situées à 1515cm^{-1} , et à 1344cm^{-1} caractérisent les vibrations de valence de la liaison N=O du groupe NO_2

Le Tableau III-2 présente l'attribution des principaux pics du spectre.

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
2929 faible	vC-H
3100 faible	v (=C-H) aromatique
1600 moyenne	vC=C (asym)
1515 f	vN=O (asym)
1344 f	(sym)
836 f	δC-H (benzène disubstitué)

Tableau III-2 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge de 4-nitrotoluène

II.B.2.2. Caractérisation par RMN H¹

Un échantillon de 4-nitrotoluène dissout dans le chloroforme deutéré est analysé par un appareil Bruker 400MHz au laboratoire de la chimie organique université ORAN1. Le spectre RMN H¹ du 4-nitrotoluène est présenté dans la **figure II.10**

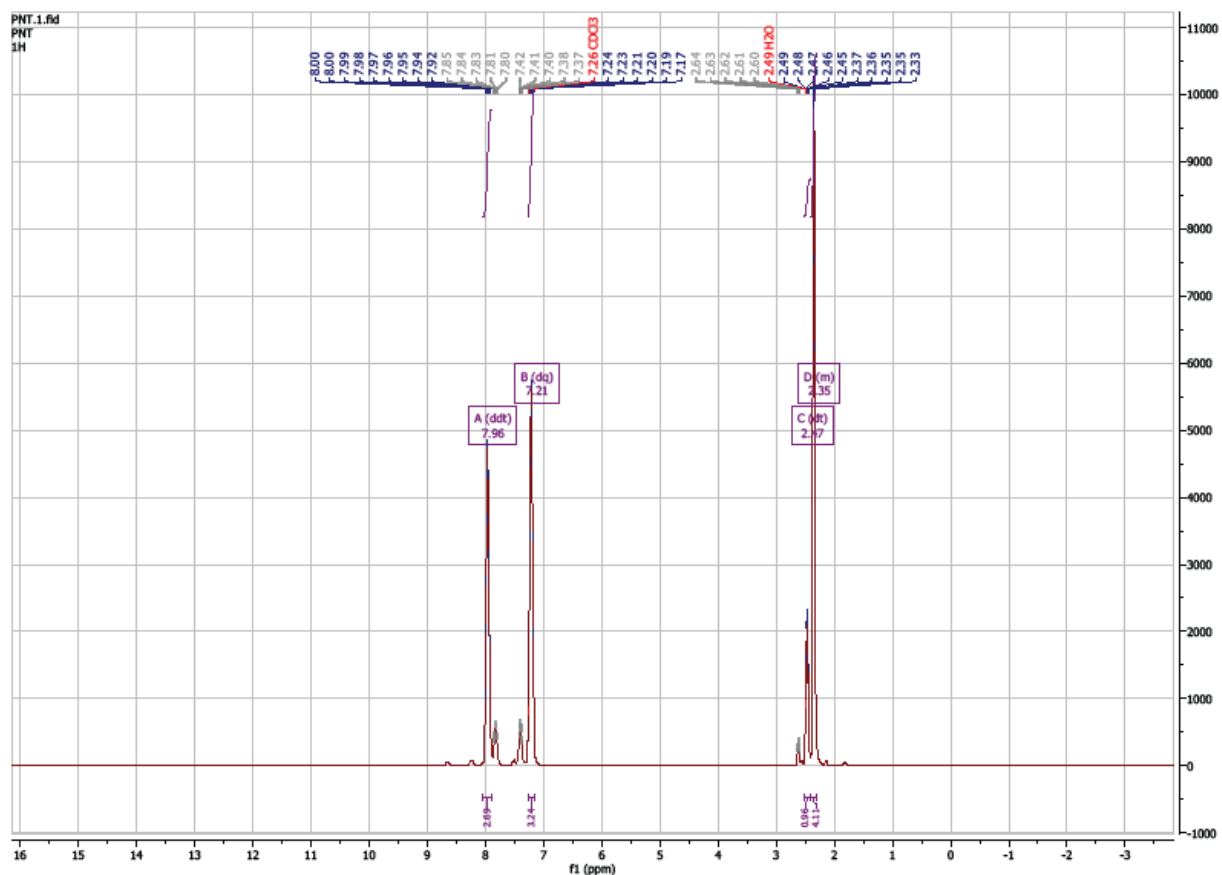


Figure II.10 : Spectre RMN H¹ de 4-nitrotoluène dans le CDCl₃

A partir du spectre RMN H^1 de 4-nitrotoluène présenté dans la figure III.10, on observe les déplacements chimiques suivants :

Le déplacement chimique à 2,3 ppm est attribué aux protons du groupe méthyle

Les déplacements chimiques à 7,3 ppm et 8,1 ppm sont attribués aux protons benzyniques.

Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrotoluène synthétisé et leurs attributions sont présentés dans le tableau II.3.

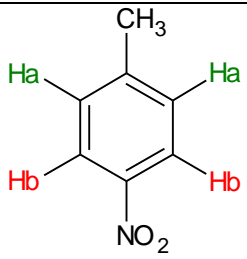
déplacements chimiques (ppm)	Nombre de H équivalents	Multiplicité	Attribution
2,3	3H	s	
7,3	2H (a)	d	
8,1	2H (b)	d	

Tableau II.3 : Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrotoluène et leurs attributions.

II.B.2.3. Caractérisation par RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C du 4-nitrotoluène dans le chloroforme deutéré est présenté dans la **figure II.11**.

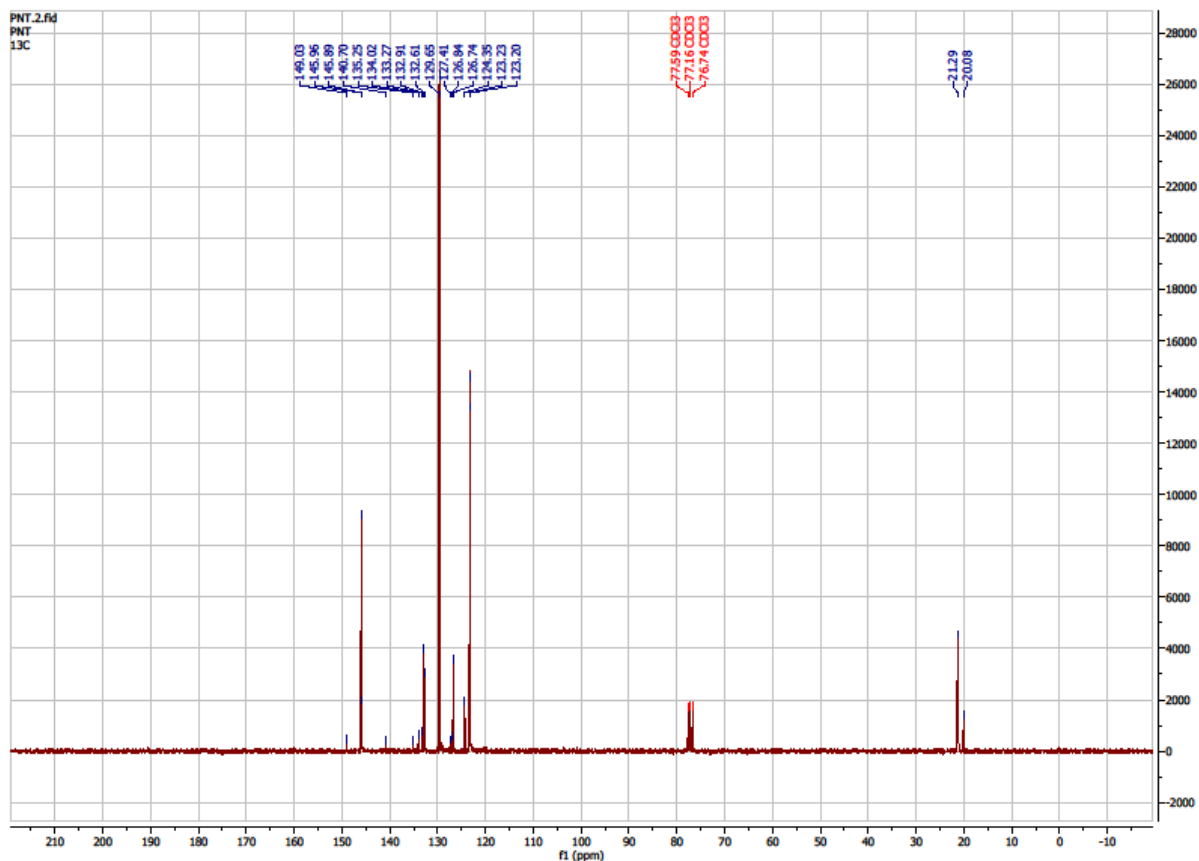


Figure II.11 : Spectre RMN ^{13}C de **4-nitrotoluene** dans le CDCl_3

Le spectre RMN ^{13}C de 4-nitrotoluene présenté dans la **figure II.11**, montre les déplacements chimiques suivants :

Le déplacement chimique à 22 ppm est attribué au carbone du groupe méthyle

Les déplacements chimiques à 123ppm, 130 ppm, et 146 ppm sont attribués aux carbones du cycle benzénique.

Les déplacements chimiques des carbones du 4-nitrotoluène synthétisé et leurs attributions sont présentés dans le **tableau II.4**.

déplacements chimiques (ppm)	Nombre de H équivalents	Attribution
22	C (a)	
123	2C (b)	
130	2C (c)	
146	C (d), C (e)	
77	Solvant CDCl_3	

Tableau II.4 : Les déplacements chimiques des carbones du 4-nitrotoluène et leurs attributions.

II.B.2 Synthèse de 4-nitrobenzaldiacétate

Le 4-nitrobenzaldiacétate est synthétisé suivant la réaction suivante :

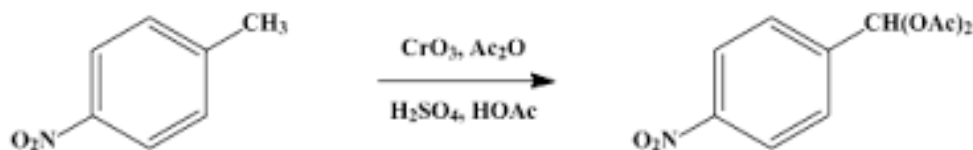


Figure II.12 : Synthèse de 4-nitrobenzaldiacétate à partir de 4-nitrotoluène

II.B.2.1. Matériels utilisés et verrerie

Ballon tricol – ampoule à décanter – thermomètre – erlenmeyer -cristalliseur
Agitateur magnétique. Montage à reflux.

II.B.2.2. Produits chimiques

4-nitrotoluène synthétisé, anhydride acétique, acide acétique glacial, d'acide sulfurique concentré (98%), trioxyde de chrome CrO₃ (FLUKA),

II.B.2.3. Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre, et entouré d'un bain de glace, on introduit 22,8 ml d'acide acétique glacial, 22,6 ml d'anhydride acétique, et 2 g de 4-nitrotoluène synthétisé. A cette solution on ajoute lentement, sous agitation, 3,4 ml d'acide sulfurique concentré (98%). Lorsque le mélange est refroidi à 5°, 4 g de trioxyde de chrome CrO₃ est ajoutée par petites portions à une vitesse telle que la température ne dépasse pas 10°, et l'agitation est poursuivie pendant dix minutes après l'ajout du trioxyde de chrome, la solution devient de couleur verte. Le contenu du ballon est versé dans un erlenmeyer de 200 ml remplis aux deux tiers de glace pilée, et de l'eau froide est ajoutée jusqu'à ce que le volume total soit de 150 ml. Le solide est séparé par filtration sous vide (figure III.11) et lavé à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores.



Figure II.13 : Filtration de 4-nitrobenzaldiacétate brut

Ensuite on suspendu notre produit dans une solution froide de carbonate de sodium à 2 %. Après filtration du solide il est lavé à l'eau froide et avec 2ml d'éthanol froid. Le 4-nitrobenzaldiacétate obtenu est de couleur blanche pèse 1,4g. (**Figure II.13**). Le rendement de la réaction est de 70%

II.B.3.Caractérisation de 4-nitrobenzaldiacétate

II.B.3.1. Caractérisation par RMN H^1

Un échantillon de 4-nitrobenzaldiacétate dissout dans le chloroforme deutéré est analysé par un appareil Bruker 400MHz au laboratoire de la chimie organique université ORAN1. Le spectre RMN H^1 est présenté dans la figure II.14

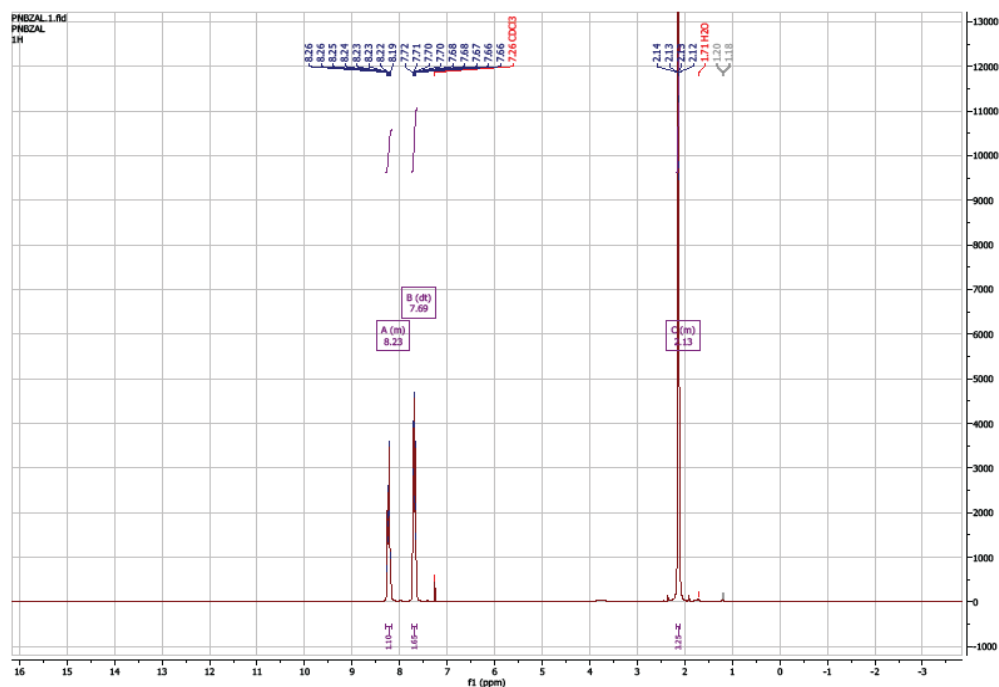


Figure II.14 : Spectre RMN H^1 de 4-nitrobenzaldiacétate dans le $CDCl_3$

Le spectre RMN H^1 de 4-nitrobenzaldiacétate présenté dans la **figure II.14**, montre les déplacements chimiques suivants :

Le déplacement chimique à 2,2 ppm est attribué aux protons du groupe méthyle

Les déplacements chimiques à 7.7 ppm et 8,25 ppm sont attribués aux protons benzéniques.

Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldiacétate synthétisé et leurs attributions sont présentés dans le tableau III.3.

déplacements chimiques (ppm)	Nombre de H équivalents	Multiplicité	Attribution
2,2	6H	s	
7,72	2H (a)	d	
8,25	2H (b)	d	
7,74	H	s	

Tableau II.5 : Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldiacétate et leurs attributions

II.B.3.2. Caractérisation par RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C de 4-nitrobenzaldiacétate dans le CDCl_3 est présenté dans la figure II.15

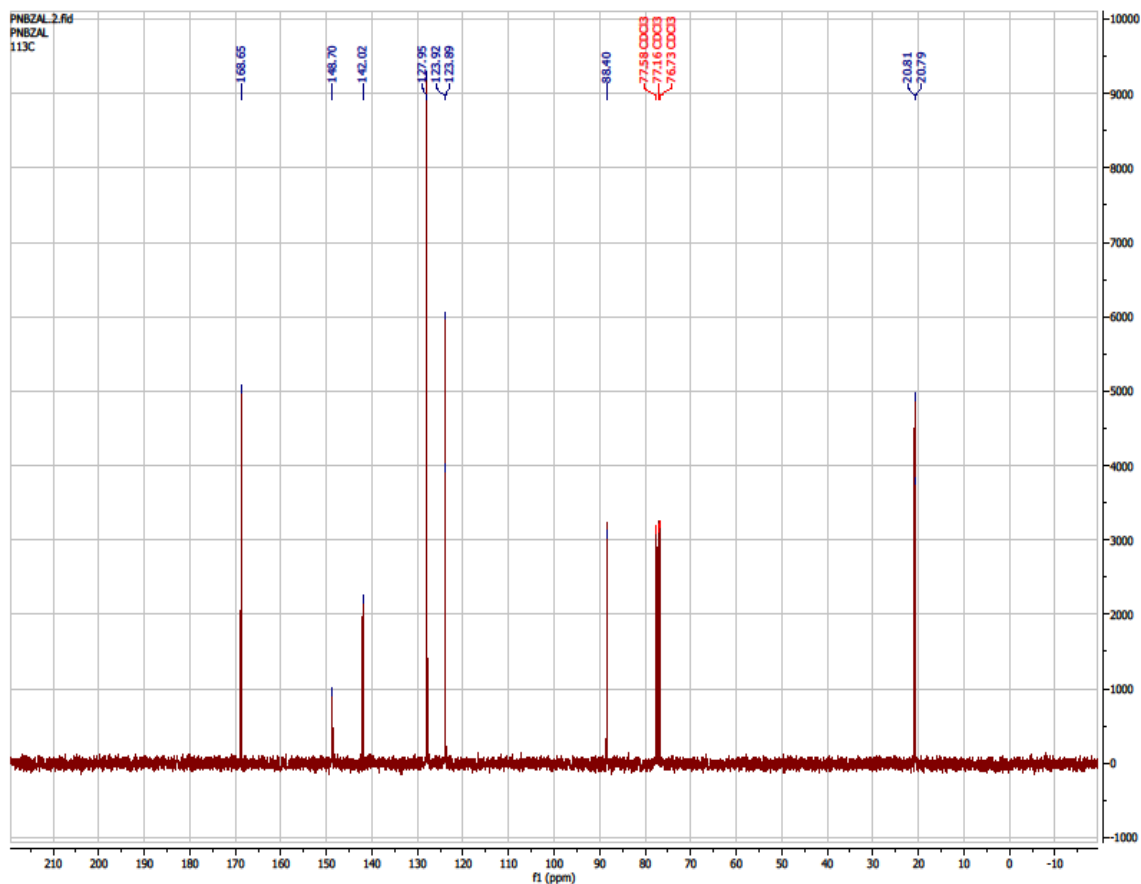


Figure II.15 : Spectre RMN ^{13}C de 4-nitrobenzaldiacétate dans le CDCl_3

Le spectre RMN ^{13}C de 4-nitrobenzaldiacétate présenté dans la figure II.15, montre les déplacements chimiques suivants :

Le déplacement chimique à 22 ppm est attribué aux carbones du groupe méthyle

Les déplacements chimiques à 125ppm, 129ppm, et 143,ppm sont attribués aux carbones benzéniques.

Le déplacement chimique à 170 ppm est attribué aux carbones du groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$)

Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldiacétate synthétisé et leurs attributions sont présentés dans le **tableau II.6**.

déplacements chimiques (ppm)	Nombre de H équivalents	Multiplicité	Attribution
22	2C	s	
125, 129, 143,	C du benzène		
88	C (f)		
170	2C (g) (C=O)		
77	Solvant CDCl ₃		

Tableau II.6 : Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldiacétate et leurs attributions.

II.B.4. Synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde

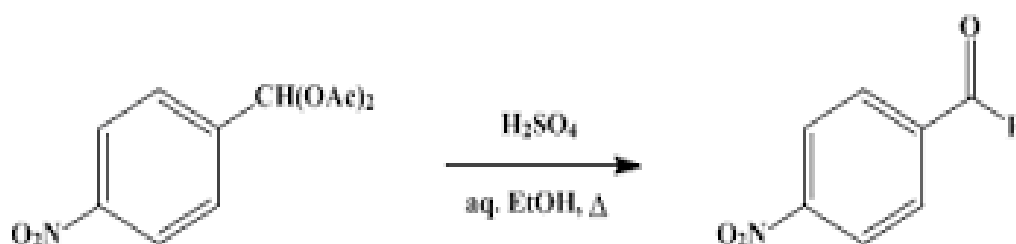


Figure II.16 : Synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde à partir de 4-nitrobenzaldiacétate

Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un montage à reflux, on introduit 1,4 g de 4-nitrobenzaldiacétate, 10 ml d'eau, 10ml d'éthanol, et 1ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange est porté au reflux pendant trente minutes et filtré. Le filtrat est refroidi dans un bain de glace. Les cristaux sont séparés par filtration sous vide, lavés à l'eau froide et séchés. Des cristaux jaunes obtenus de masse 0,8g. Le rendement de la réaction est de 57 % le rendement global de la réaction de la synthèse de 4-nitrobenzaldéhyde est de 11%.

II.B.5.Caractérisation de 4-nitrobenzaldéhyde

II.B.5.1.Caractérisation par spectroscopie IR :

Les spectres des produits ont été réalisés sur un appareil FTIR MATTAN GN62 au laboratoire de génie physique à l'université IBN KHALDOUN TIARET. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} . Le spectre d'un échantillon de 4- nitrobenzaldéhyde dans le KBr est présenté dans la **figure II.17**.

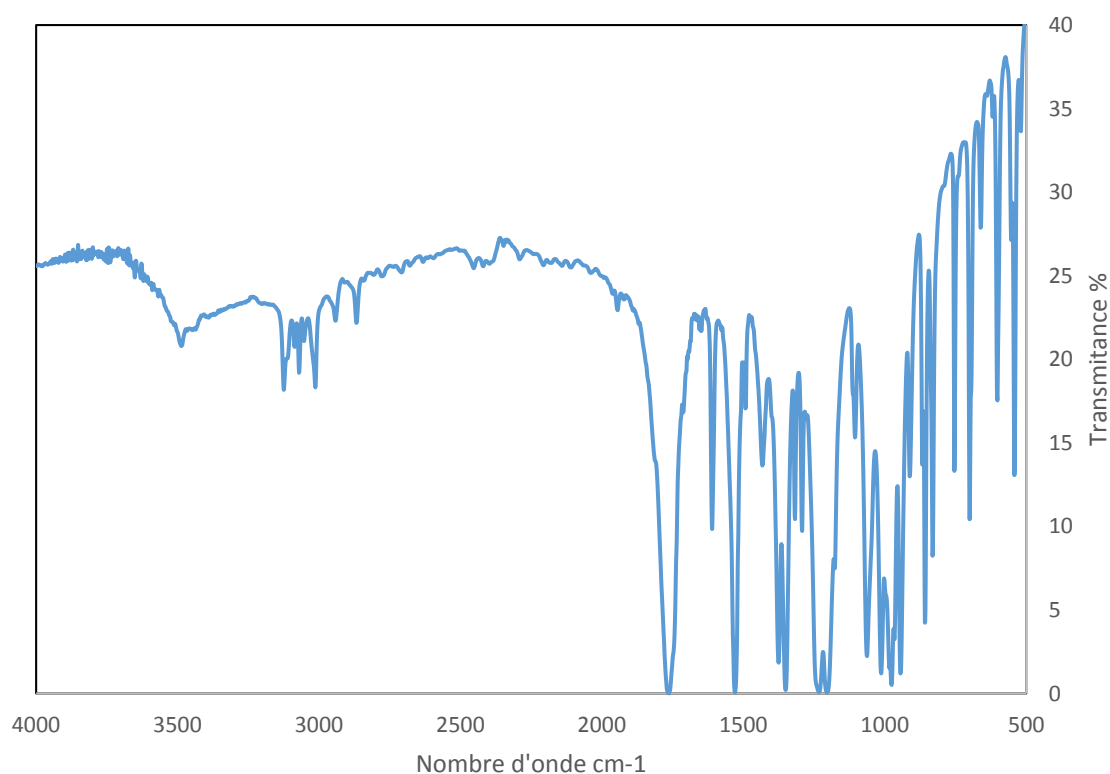


Figure II.17 : Spectre IR de 4- nitrobenzaldéhyde synthétisé

Le spectre IR de 4-nitrobenzaldéhyde présenté dans la figure II.17 montre les caractéristiques suivantes :

Une bande d'absorption à 3120cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison $=\text{C-H}$ benzénique

Une bande d'absorption d'intensité faible à 2860 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison C-H de l'aldéhyde -CHO

Un pic intense à 1760 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison C=O conjuguée de l'aldéhyde.

Une bande d'absorption moyenne à 1610 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison C=C du cycle benzénique

Les deux bandes situées à 1529 cm^{-1} , et à 1346 cm^{-1} caractérisent les vibrations de valence de la liaison N=O du groupe NO_2 .

Une bande d'absorption moyenne à 858 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison C-N

II.B.5.2. Caractérisation par RMN H^1

Le spectre RMN H^1 Un échantillon de 4-nitrobenzaldéhyde dissout dans le chloroforme deutéré, analysé par un appareil Bruker 400MHz, est présenté dans la **figure II.18**.

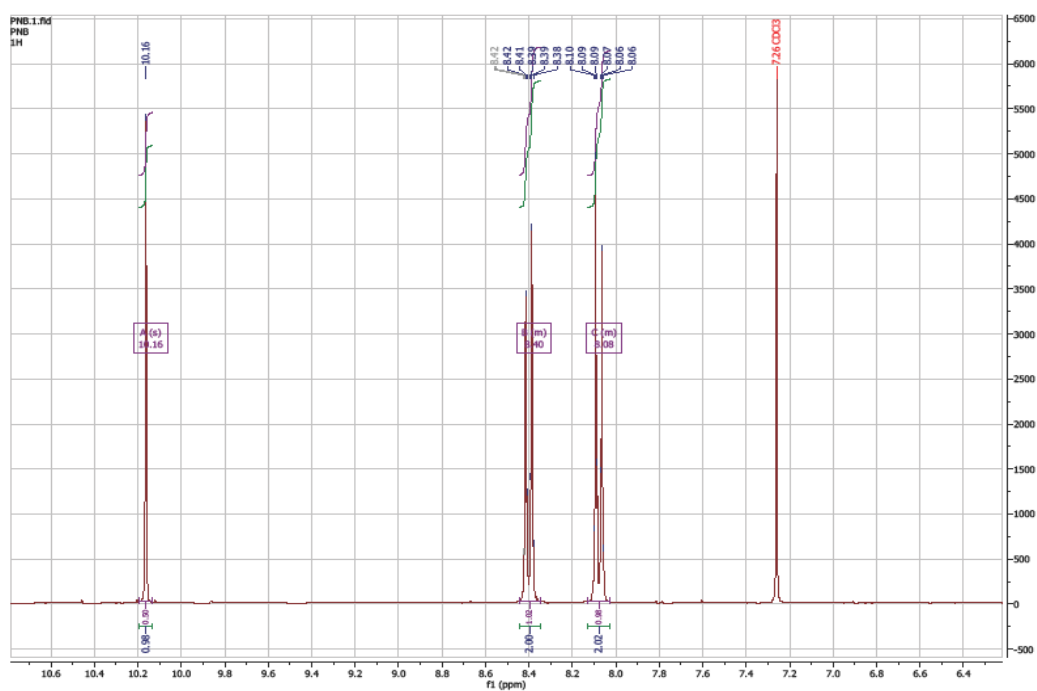


Figure II.18 : Spectre RMN H^1 de 4-nitrobenzaldéhyde dans le CDCl_3

Le spectre RMN H^1 de 4-nitrobenzaldéhyde présenté dans la figure II.18, nous montre les déplacements chimiques suivants :

Le déplacement chimique à 10,18 ppm est attribué au proton du groupe aldéhyde

Les déplacements chimiques à 8.1 ppm et 8,4 ppm sont attribués aux protons du cycle benzéniques.

Les déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldéhyde synthétisé et leurs attributions sont présentés dans le tableau II.7.

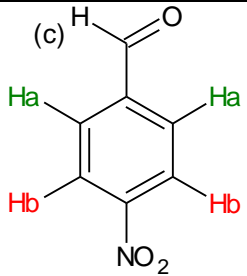
déplacements chimiques (ppm)	Nombre de H équivalents	Multiplicité	Attribution
10,18	1H (c)	s	
8,1	2H (a)	d	
8,4	2H (b)	d	
7,26	Solvant chloroforme		

Tableau II.7 : déplacements chimiques des protons du 4-nitrobenzaldéhyde et leurs attributions.

II.C. Conclusion

Les méthodes d'analyses (IR ; RMN H^1) utilisées dans la caractérisation des produits synthétisés para-nitrotoluène, para-nitrobenzaldiacétate, et le para-nitrobenzaldéhyde confirment leurs structures, et nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature. Dans une synthèse multi-étages Le rendement global de la synthèse est égal au produit des rendements de chaque étape intermédiaire, ce qui explique la faible valeur du rendement de synthèse du p-nitrobenzaldéhyde à partir du toluène (11%).

Références bibliographiques

- (1) The nitration of benzaldehyde S. Harris University of London 1923
- (2) Systematic organic chemistry, by W. M. Cumming, 277, 1937.
- (3) Beyer / Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Stuttgart, Hirzel Verlag, 1981, 19^e éd. (ISBN 3-7776-0356-2), p. 456
- (4) S. V. Lieberman and Ralph Connor, *p-Nitrobenzaldehyde*], *Org. Synth.* **18**, coll. « vol. 2 », 1938, 61 p., p. 441
- (5) Queiroz, J. F.; Carneiro, J. W. M.; Sabino A. A.; Sparapan, R.; Eberlin, M. N.; Esteves, P. M. (2006). "Electrophilic Aromatic Nitration: Understanding Its Mechanism and Substituent Effects". *J. Org. Chem.* **71** (16): 6192–203.
- (6) David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, CRC, 16 juin 2008, 89^e éd., 2736 p. (ISBN 978-1-4200-6679-1), p. 9-50

***Chapitre III : Synthèse et
caractérisation des copolymères
thiophène-benzaldéhydes***

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

III.A. Introduction

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

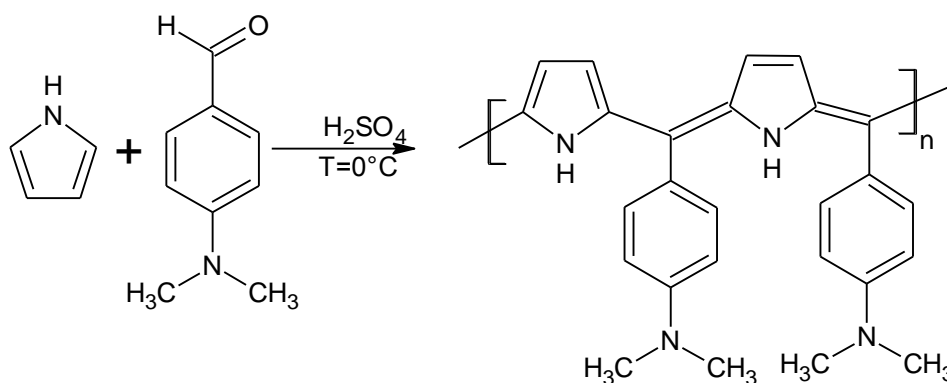


Figure III.1 : polymérisation N, N diméthylamino benzaldéhyde avec le pyrrole [4]

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

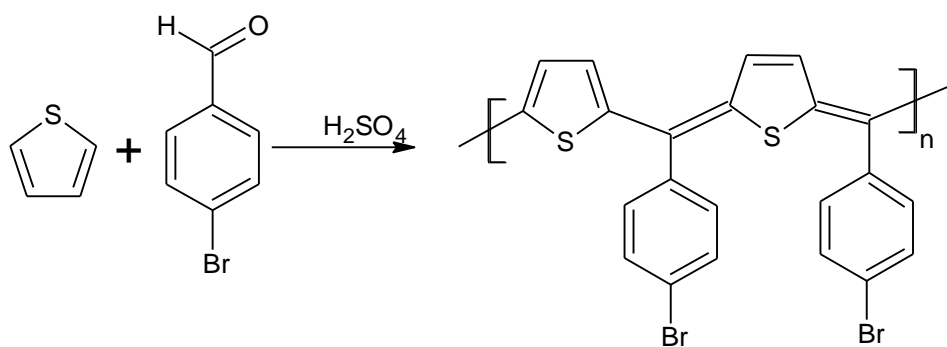


Figure III-2 : polymérisation du (p-bromo benzaldéhyde) avec le thiophène [5].

La copolymérisation de furane a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies et plusieurs voies de synthèse sont décrites dans la littérature [1-9].

III.B. Synthèses des copolymères Thiophène-benzaldéhydes

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

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

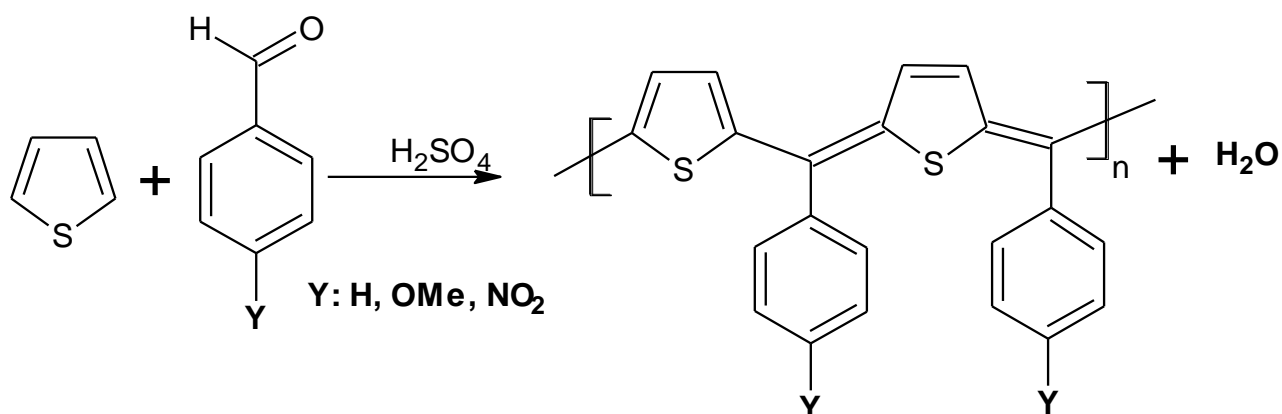


Figure III.3 : Polycondensation du thiophène et benzaldéhydes

III.B.1. Produits et matériels

III.B.1.1. Matériels utilisés et verrerie

Agitateur magnétique

Ballon – ampoule à décanter – thermomètre – Becher – cristalliseur

III.B.1.2. Produits chimiques

Thiophène non distillés (**FLUKA**)

Benzaldéhyde (**PROLABO**), para-méthoxybenzaldéhyde, para-nitrobenzaldehyde synthetisé

H₂SO₄ concentré 98% (**BIOCHEM**)

Dichlorométhane (**SIGMA ALDRICH**)

III.B.2. Mode opératoire

Dans un ballon de 250ml placé dans un cristalliseur on introduit 0,01 moles de Benzaldéhyde et 50 ml de dichlorométhane sous agitation à une température (0-5°C) pendant 30 min et en ajoute quelque goutte d'acide sulfurique concentré. La deuxième solution introduite dans une ampoule de 100 ml contenant 0,01 moles du thiophène dans 50ml de dichlorométhane, on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et une température de (0-5°C) durant 4heures. A la fin de

la réaction on obtient une solution colloïdale de couleur noir, comme il est montré dans la figure. III. 4



Figure. III. 4. Montage de synthèse des Copolymères

III.B.3.Purification

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



Figure III.5 : copolymère thiophène benzaldéhyde

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

Copolymères	Quantité du thiophene	Quantité de benzaldéhydes	Rendement
Copolymère PTB	0,8ml	1g	11%
Copolymère PTPMB	0,8ml	1,25g	46%
Copolymère PTPNB	0,8ml	1,37g	65%

Tableau III-1 : Conditions expérimentales de la polycondensation des benzaldéhydes avec le thiophène

III. C. Caractérisation des copolymères thiophène-benzaldéhydes

III.C.1. Caractérisation de copolymère poly (thiophène-benzaldéhyde)

III.C.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR

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

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

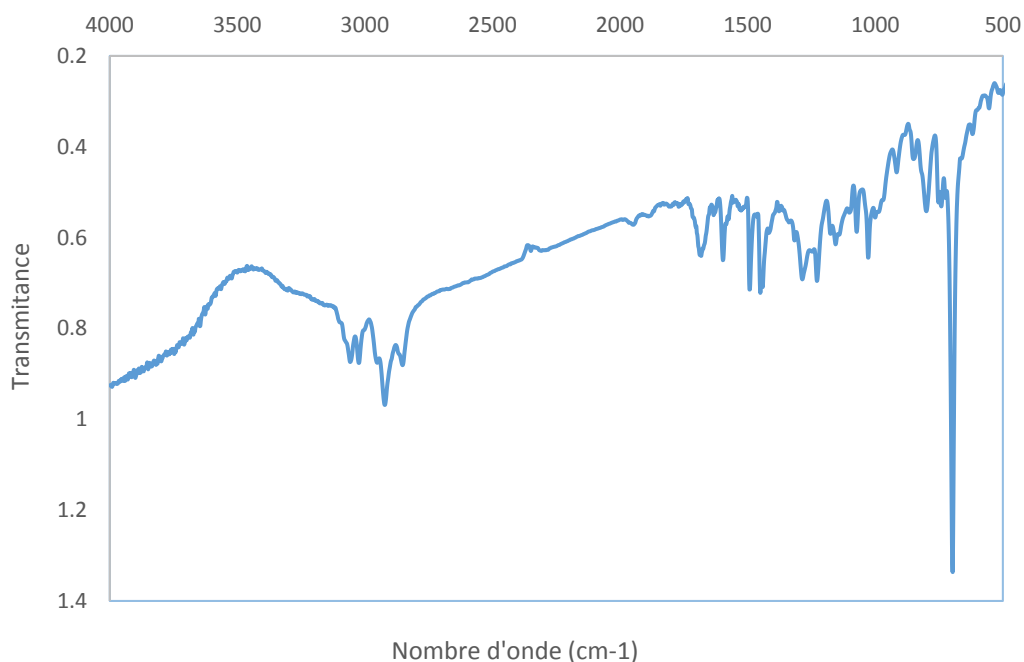


Figure III.6 : Le spectre IR du copolymère PTB

Le spectre Infrarouge du PTB présenté dans la Figure III-6 montre l'apparition d'une bande d'absorption intense à 3055 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison (C-H) aromatique. Une bande d'absorption apparaît vers 1680 cm^{-1} correspond à la double liaison conjuguée (C=C). Une bande à 696 cm^{-1} correspond à la liaison C-S-C.

III.C.1.2. Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Visible :

L'analyse UV-visible effectuée au laboratoire de génie physique de l'université IBN KHALDOUN TIARET sur les produit dissout dans le dichlorométhane dans un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes est situé entre 200nm et 1000nm.

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

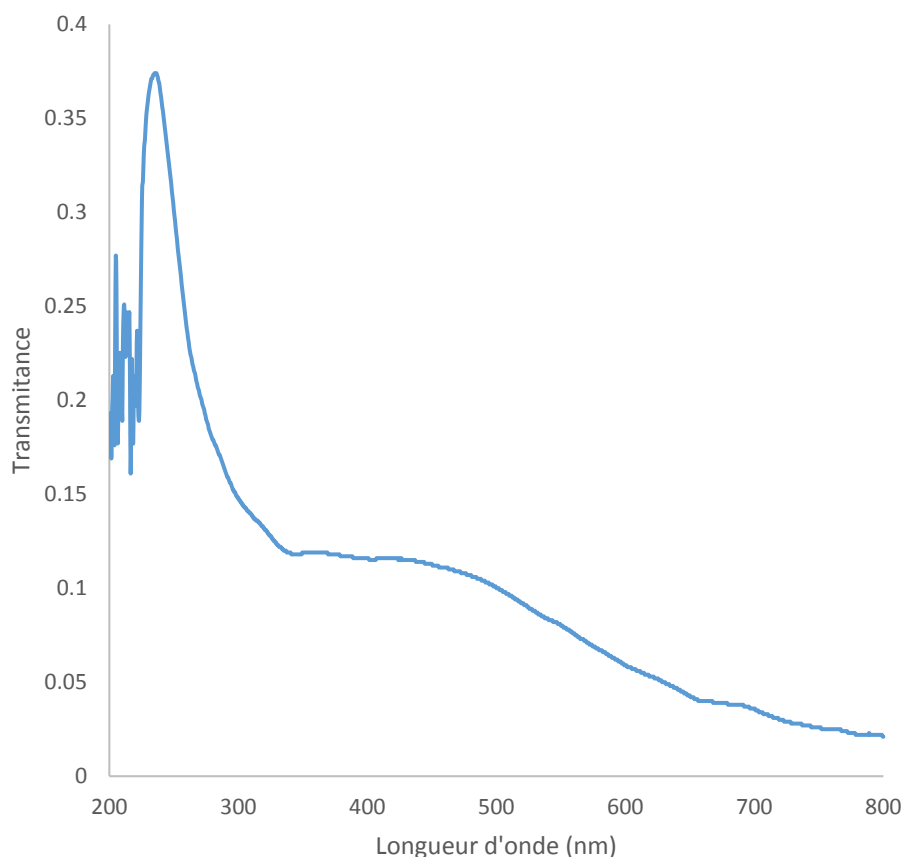


Figure III.7 : spectre UV-Visible de PTB

Le spectre d'absorption UV-visible du PTB dans du CH_2Cl_2 représenté dans la (Figure III-7) montre l'apparition de trois bandes d'absorptions : une bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 239\text{nm}$ qui correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ du phénylène. Un épaulement aux alentours de 309 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de aromatique hétérocyclique.

III.C.1.2.1. Détermination de l'énergie de gap :

A partir de ces spectres de transmission et d'absorption, et en se basant sur la relation de TAUC(11), la valeur du gap optique est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ de la partie linéaire, α le coefficient d'absorption déterminé par la relation suivante : $\alpha = 2,303A/d$. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.8**.

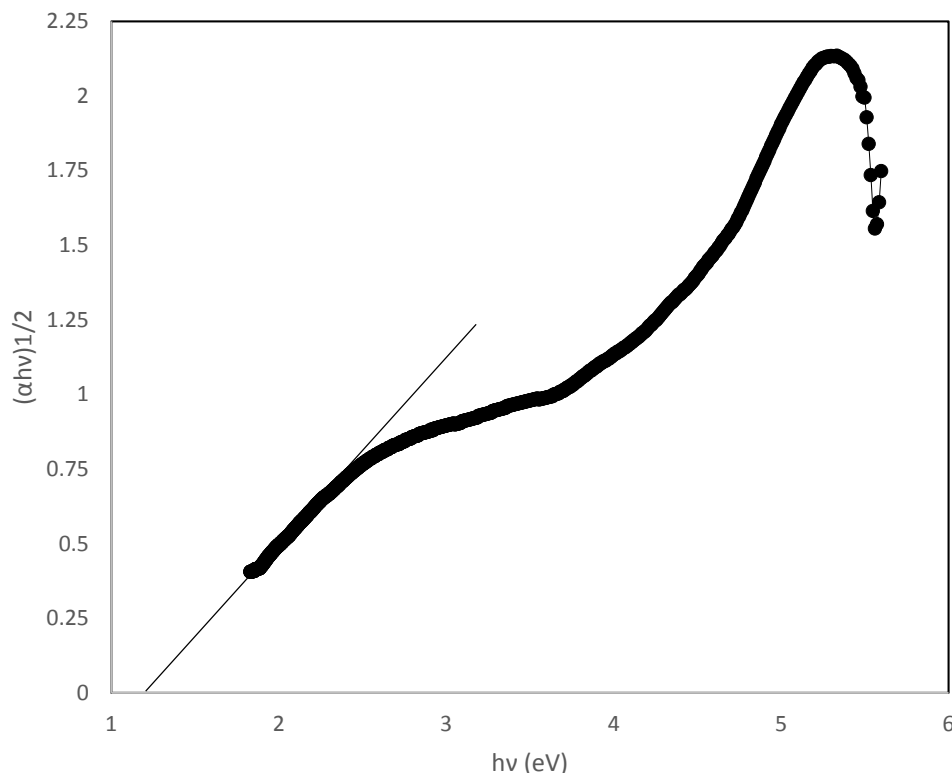


Figure III. 8 : Energie de gap du PTB

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PTB à température ambiante présentée dans la **figure III.8** est de l'ordre de 1.6 eV. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

III.C.1.3 Caractérisation par la Diffraction des rayons X :

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

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

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

n : ordre de diffraction ; **λ** : longueur d'onde des rayons incidents;

d : distance entre deux plans

Le diffractogramme de PTB est présenté dans la figure III.9

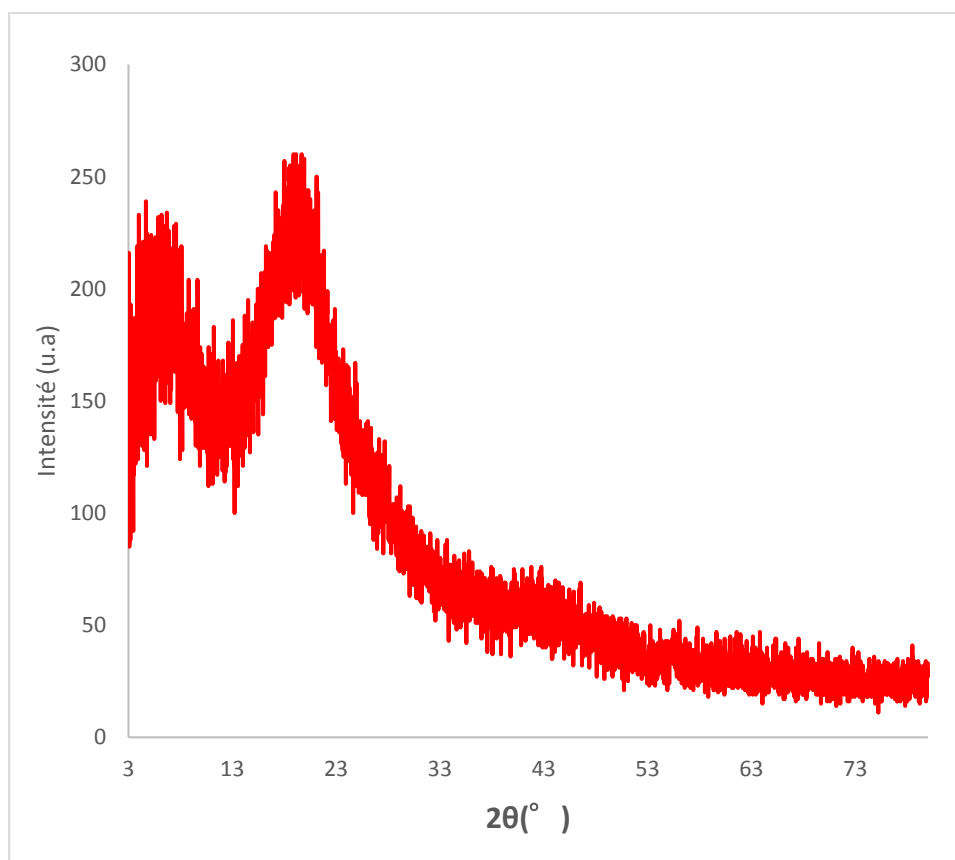


Figure III.9 : Le diffractogramme de PTB

Le diffractogramme du PTB présenté dans la figure III.9 est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence des zones désordonnées, et montre deux pics larges centrés à des valeurs proche de 2θ de 6° et 20° . Ce qui montre que le PTB synthétisé a une structure amorphe.

III.C.2 Caractérisation de poly (thiophene-4-méthoxybenzaldehyde)

III.C.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR du copolymère poly (thiophene-4-méthoxybenzaldehyde) PTPMB est représenté dans la Figure III.10 :

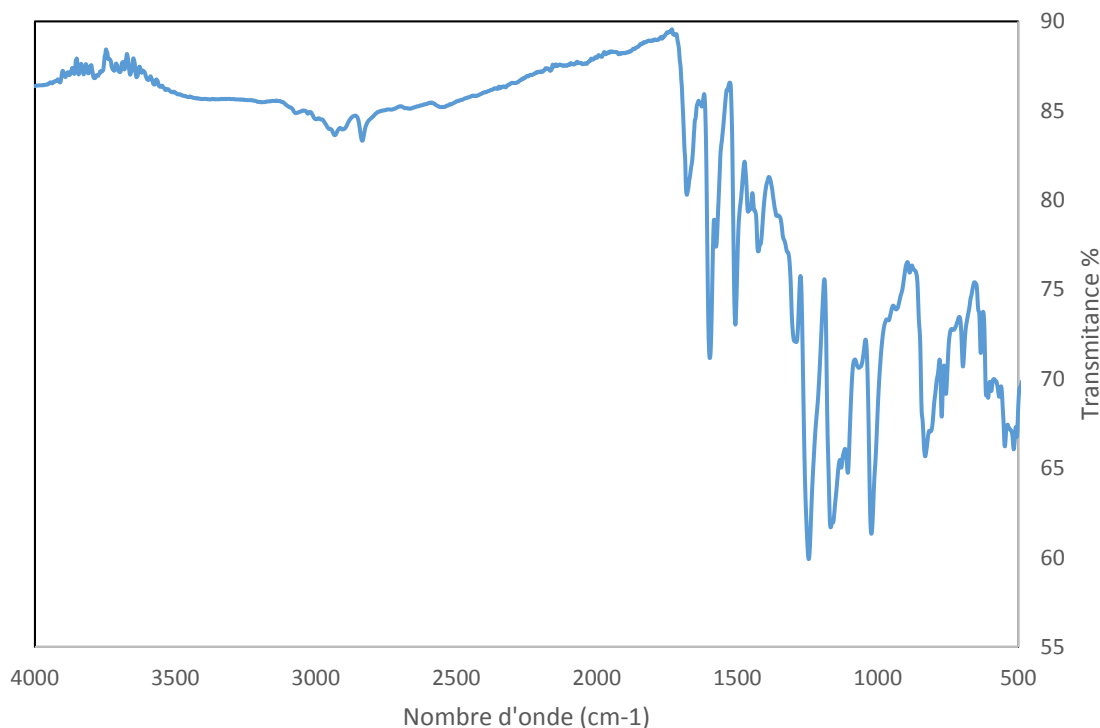


Figure.III.10. Spectre IR de PTPMB

Le spectre Infrarouge du PTPMB présenté dans la Figure III-10 montre les bandes caractéristiques suivantes :

Une bande d'absorption apparaît vers 1678 cm⁻¹ correspond à la double liaison conjuguée (C=C). Une bande faible à 695 cm⁻¹ correspond à la liaison C-S-C.

L'absorption à 2953 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe méthoxy. Une bande de moyenne intensité centrée à 1024 cm⁻¹, correspond à la vibration de valence de la liaison C-O.

Une bande d'absorption moyenne à 1609 cm⁻¹ correspondants à la vibration de la double liaison conjuguée (C = C), Nous remarquons une bande à 832 cm⁻¹ d'intensité moyenne associée aux C-H de déformation du cycle aromatique produise à partir du benzaldéhyde disubstitue.

III.C.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible de PTPMB analysé dans le dichlorométhane est présenté dans la figure III.11

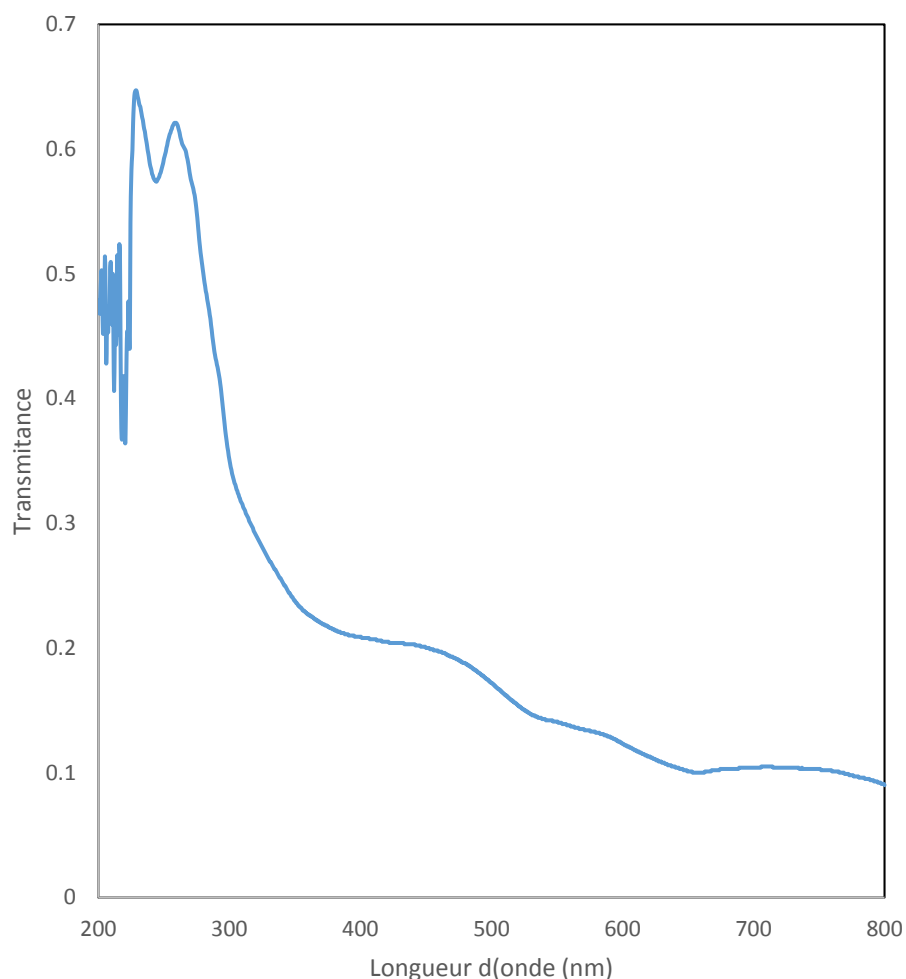


Figure III.11 : spectre UV-Visible de PTPMB

Le spectre d'absorption UV-visible du PTPMB dans du CH_2Cl_2 (Figure III-11) montre l'apparition de trois bandes d'absorptions : une bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ nm}$ qui correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ du phénylène. Une autre bande aux alentours de 269 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de aromatique hétérocyclique.

III.C.2.2.1. Calcul d'énergie du gap :

A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de Tauc, la valeur du gap optique et déterminée pour un échantillon de PTPMB, en traçant $(\alpha h\nu)^{3/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^{3/2} = 0$. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.12**.

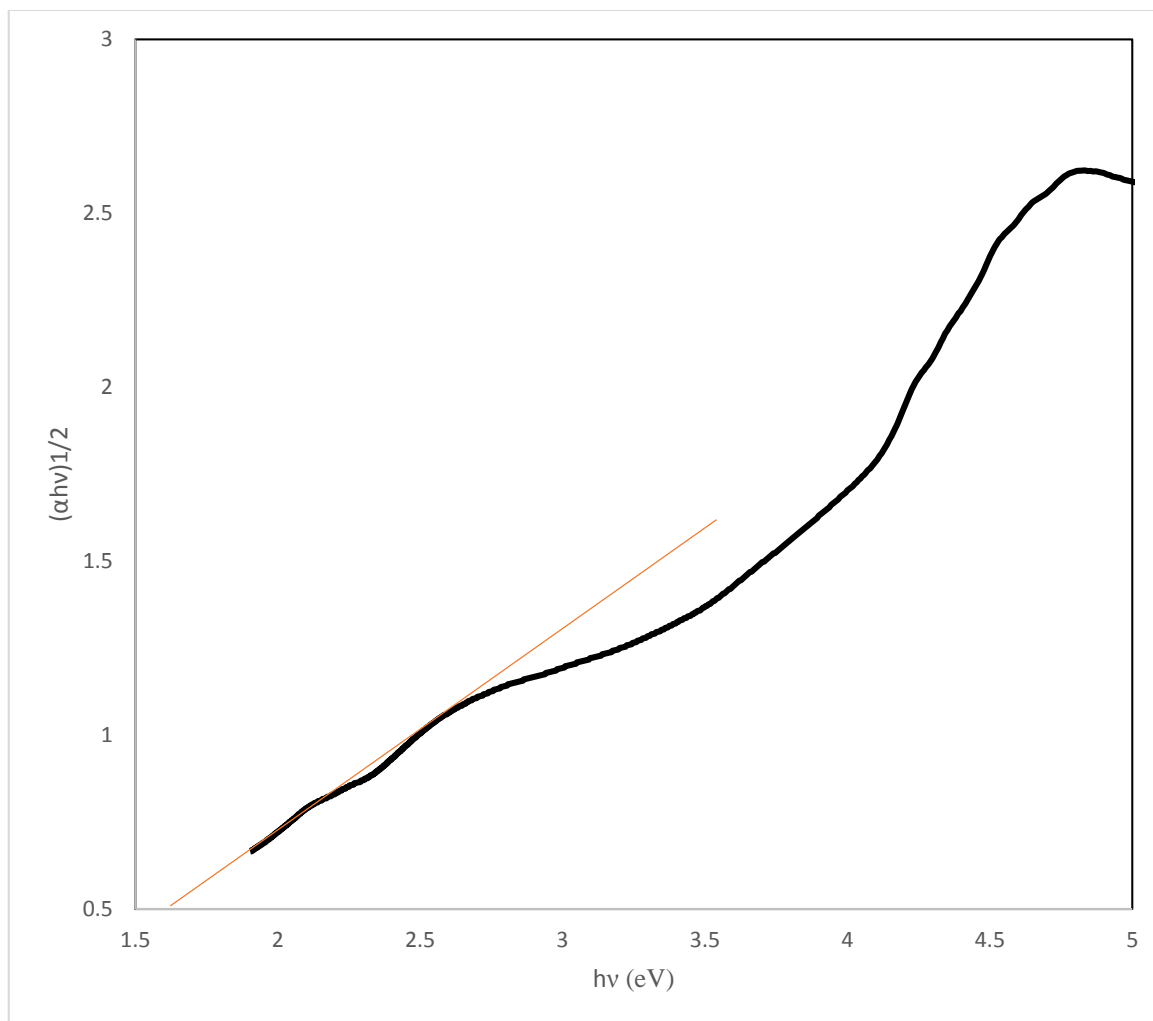
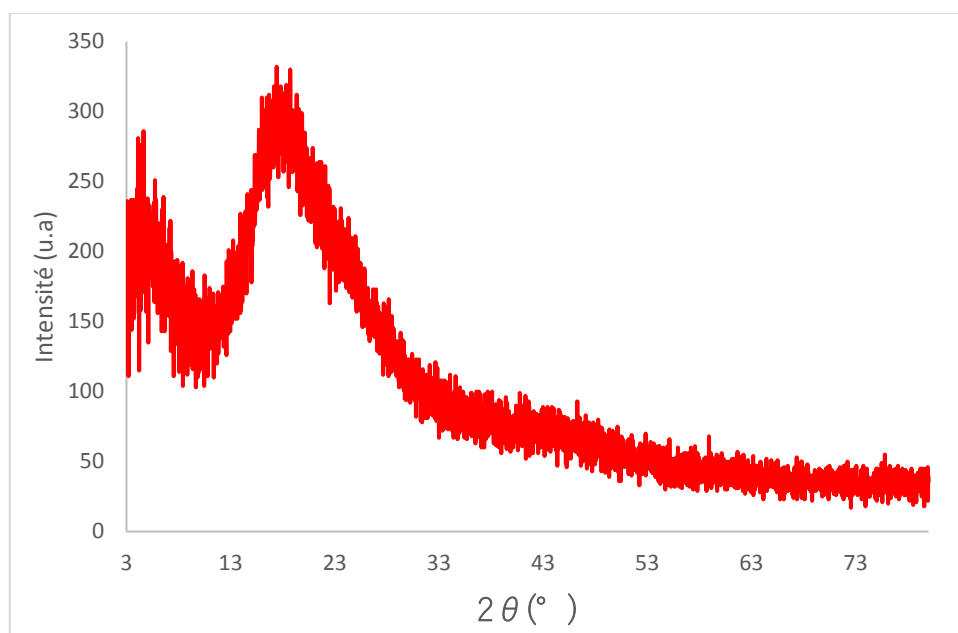


Figure. III.12 : L'énergie de gap de PTPMB déterminée à température ambiante.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPPMB à température ambiante présentée dans la **figure III.12** est de l'ordre de 1,7 eV. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

III.C.2.3 Caractérisation par la Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme de PTB est présenté dans la figure III.13



Le diffractogramme du PTPMB présenté dans la figure **III.13** montre que le PTPMB synthétisé a une structure amorphe.

III.C.3 Caractérisation du copolymère poly (thiophène-4-nitrobenzaldehyde)

III.C.3.1. Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR du copolymère poly (thiophène-4-nitrobenzaldehyde) PTPNB est représenté dans la Figure III.13 :

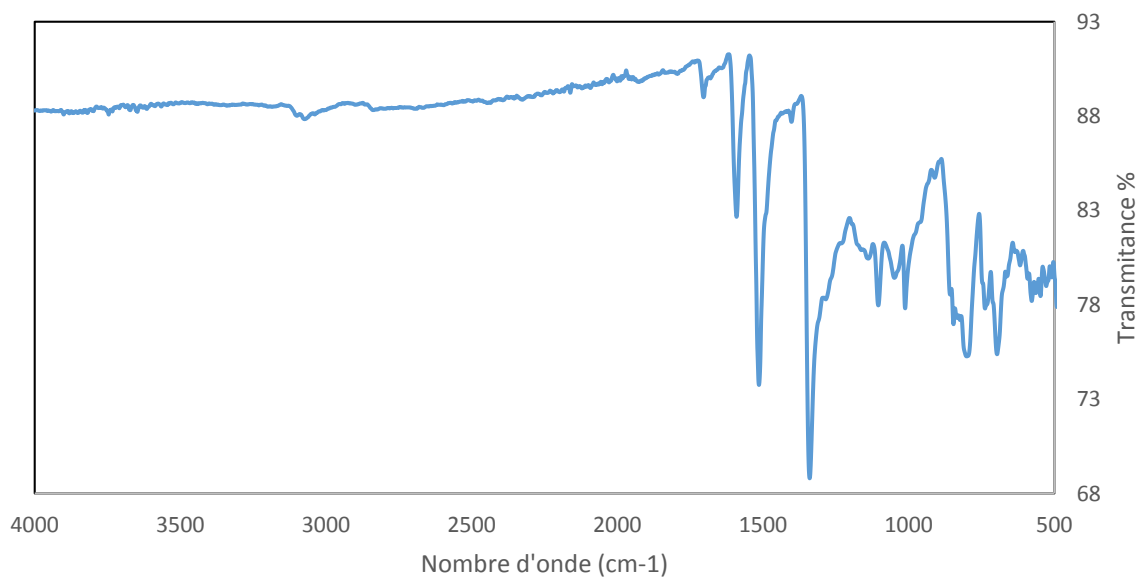


Figure III.13 : spectre IR de PTPNB

Le spectre Infrarouge du PTPNB présenté dans la Figure III-13 montre l'apparition d'une bande d'absorption intense à 3071 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison (C-H) aromatique.

Une bande d'absorption moyenne apparaît vers 1511 cm^{-1} correspond à la double liaison conjuguée (C=C). Nous remarquons un pic intense à 1340 cm^{-1} attribuable à la vibration de groupe NO_2 .

Une bande à 815 cm^{-1} d'intensité moyenne associée aux C-H de déformation du cycle aromatique produise à partir du benzaldéhyde disubstitué.

III.C.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible de copolymère poly (thiophène-4-nitrobenzaldehyde) PTPNB analysé dans le dichlorométhane est présenté dans la figure III.14

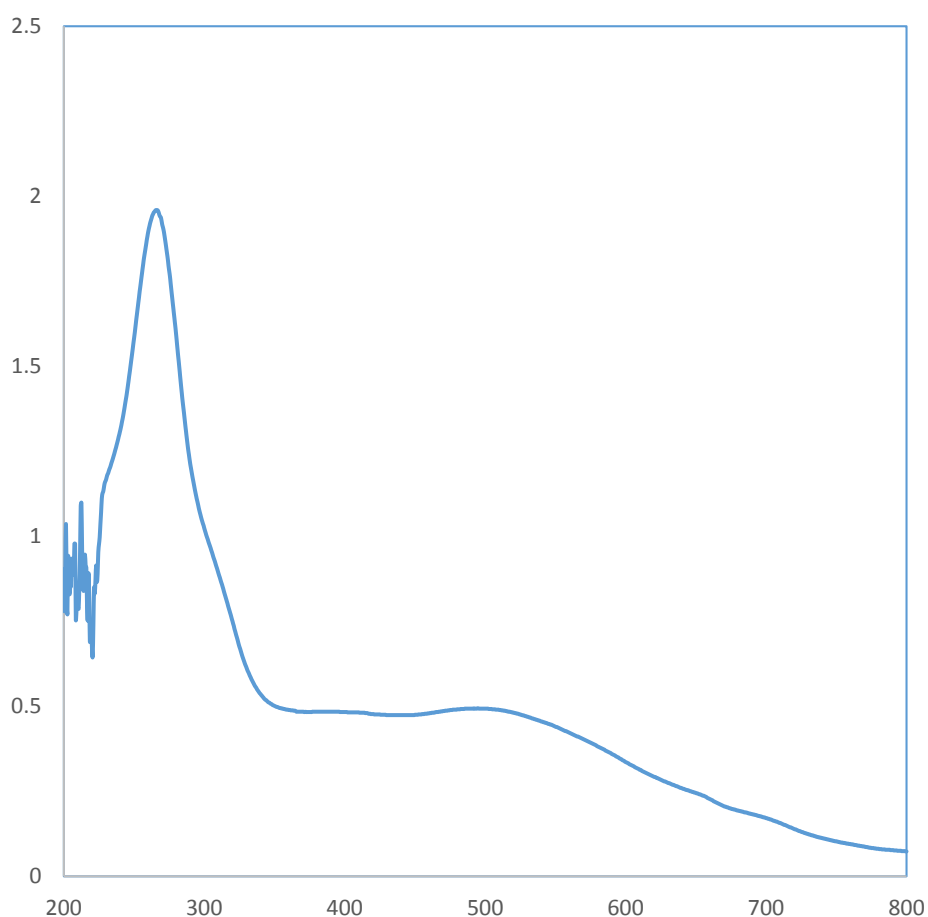


Figure III.14 : Spectre UV-Visible de PTPNB

L'allure du spectre d'absorption UV-visible du PTPNB est similaire à celui du PTB (Figure III-14) avec l'apparition de trois bandes une à 270nm qui correspond au chromophore C=C du phénylène. Un épaulement aux alentours de 310 nm qui correspond à la transition π - π^* de aromatique hétérocyclique. Et un épaulement aux alentours de 500 nm qui correspond à transition π - π^* de la bande gap.

III.C.3.2.1. Détermination de l'énergie de gap : A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de TAUC, la valeur du gap optique est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ de la partie linéaire, les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.15**

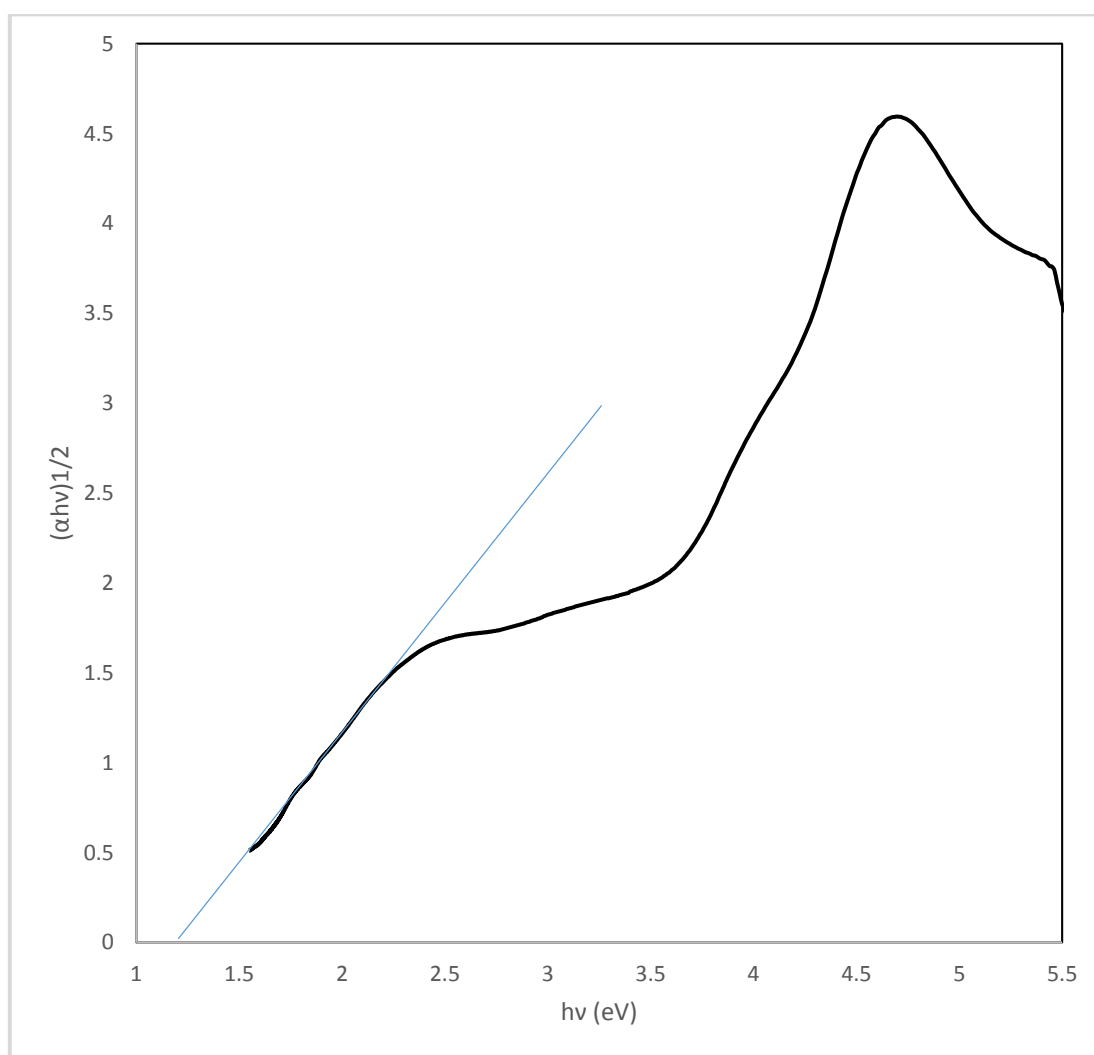


Figure III.15 : Energie de gap du PTB

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PTB à température ambiante présentée dans la **figure III.15** est de l'ordre de 1.3 eV. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

III.C.3.3. Caractérisation de P TPMB. Par DRX :

Le diffractogramme de PTPNB est présenté dans la figure III.16

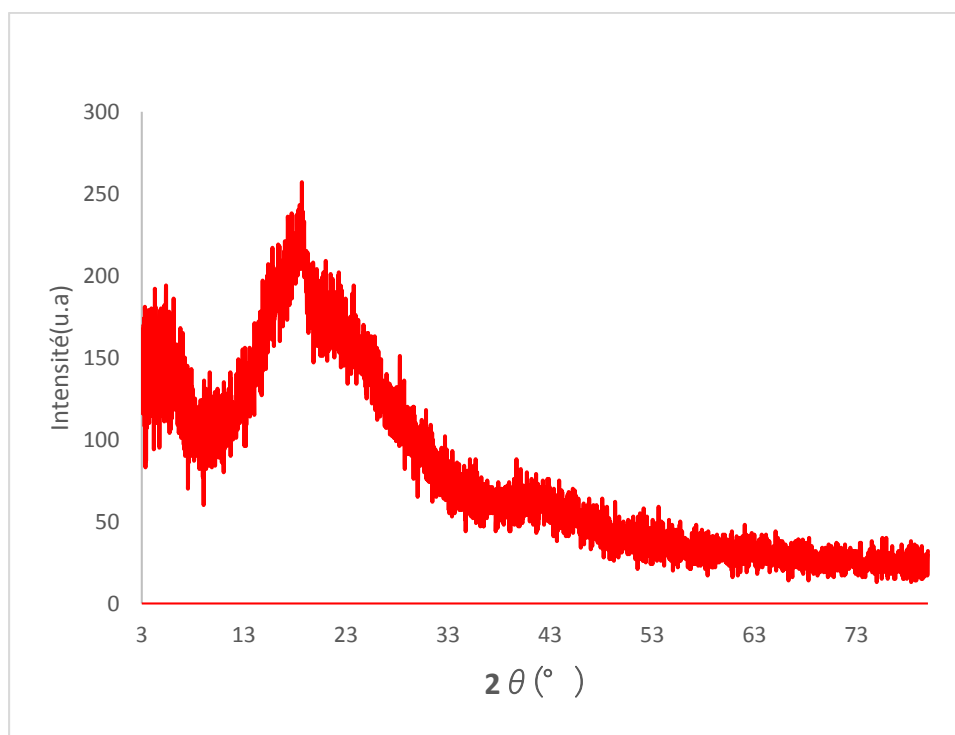


Figure III.16 : Le diffractogramme de PTPNB

Le diffractogramme du PTPNB présenté dans la figure **III.16** montre que le copolymère synthétisé a une structure amorphe.

III. D. Conclusion

Les copolymères PTB, PTPMB, et PTPNB synthétisés à partir du thiophène et les dérivés du benzaldéhyde (le benzaldéhyde, le 4-méthoxybenzaldehyde et le 4-nitobenzaldéhyde) par voie chimique en présence d'acide sulfurique sont solubles dans des solvants organiques comme le dichlorométhane, et le chloroforme. Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible) dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats en accord avec les structures proposées.

Les énergies du gap optique des polymères PTB, PTPMB, et PTPNB sont respectivement 1,6 eV, 1,7eV, et 1,3 eV ce qui montre que ces polymères ont des caractères des semi-conducteurs.

Les résultats des analyses par la DRX montrent que les polymères synthétisés ont des structures amorphes.

Références bibliographiques

- [1] M. Laridjani, JP. Pouget, E.M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, *Macromolecules*, 25, 4106 (1992).
- [2] J. Liu, M.X. Wan, *J. Mater. Chem.* 11, 404 (2001).
- [3] P.W. Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial, and Solution Methods*, Wiley, New York, (1995).
- [4] C. Banels, K. Krenz, A. Wachtel, J. Membrane Sci. 32 : 291 (1987). [91] WC Chen, Jenekhe SA. *Macromolecules*, 28:454 (1995).
- [5] WC Chen, Jenekhe SA. *Macromolecules*, 28: 465 (1995).
- [6] N. Kuramoto, Tomita A. *Synth. Met.* 88:147 (1997)..
- [7] PY. Cooper, Klavetter FL, Starnes WH. *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 38:117 (1997).
- [8] J. Ohshita, Kanaya D, Ishikawa M, Koike T, Yamanaka T. *Macromolecules* 24: 2106(1991).
- [9] C. Breen, F.D. Zahoor, J. Madejová, P. Komadel; *J. Phys. Chem* 101 5324,(1997). [97] C. Breen, J. Madéjová; *Appl. Cay Science* 10, 219, (1995)

***Chapitre IV : Etude de la cinétique de
l'élimination des colorants***

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'élimination de deux colorants, un cationique le violet gentiane (VG) et l'autre anionique le rouge congo (R.C)) à partir des solutions aqueuses par les copolymères synthétisés dans le chapitre III le PTB, le PTPMB, et le PTPNB.

IV. A Introduction

Des chercheurs de la North Carolina State University ont démontré qu'un polymère synthétique peut éliminer certains colorants de l'eau, et que ce polymère peut être récupéré et réutilisé. Ces résultats offrent une nouvelle méthode potentielle pour nettoyer les eaux usées après leur utilisation par les textiles, les cosmétiques ou d'autres industries. [1]

D'autres recherches récents ont été effectuées sur l'application des polymères conducteurs tels que la polyaniline, et le polypyrrole, pour l'élimination des colorants en particulier le rouge congo. [2]

Medjahed et coll [3] ont utilisé des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par le bromodécane pour la rétention du colorant textile.

IV.B. Etude de l'élimination de violet gentiane

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

IV-B.1. Préparation de la sciure enrobée :

1g de la sciure de bois finement divisée, mélangée avec 20ml d'une solution de polymère 0,001g/l solubilisé dans le dichlorométhane, sous agitation pendant 2heures. Après la solution est séchée à 60° dans l'étuve.

IV.B.2. Matériels utilisés

- **Spectrophotomètre UV/Vis**

Les concentrations de (VG) à l'équilibre sont calculées à partir des mesures des absorbances par spectrophotomètre UV/Vis du type (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. (**figure IV.1**) au laboratoire de chimie à l'université Ibn-Khaldoun à Tiaret



Figure IV.1 : Spectrophotomètre UV/Vis

- Agitateur magnétique
- Centrifugeuse

IV.B.2.1. Etalonnage des solutions :

Le spectre d'absorption UV-Visible du VG présente un maximum pour une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 580\text{nm}$ (**Figure IV.2**). La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde. Puis la mesure de l'absorbance, à λ_{\max} , d'un échantillon à l'équilibre, permet de déterminer les concentrations de VG dans la solution.

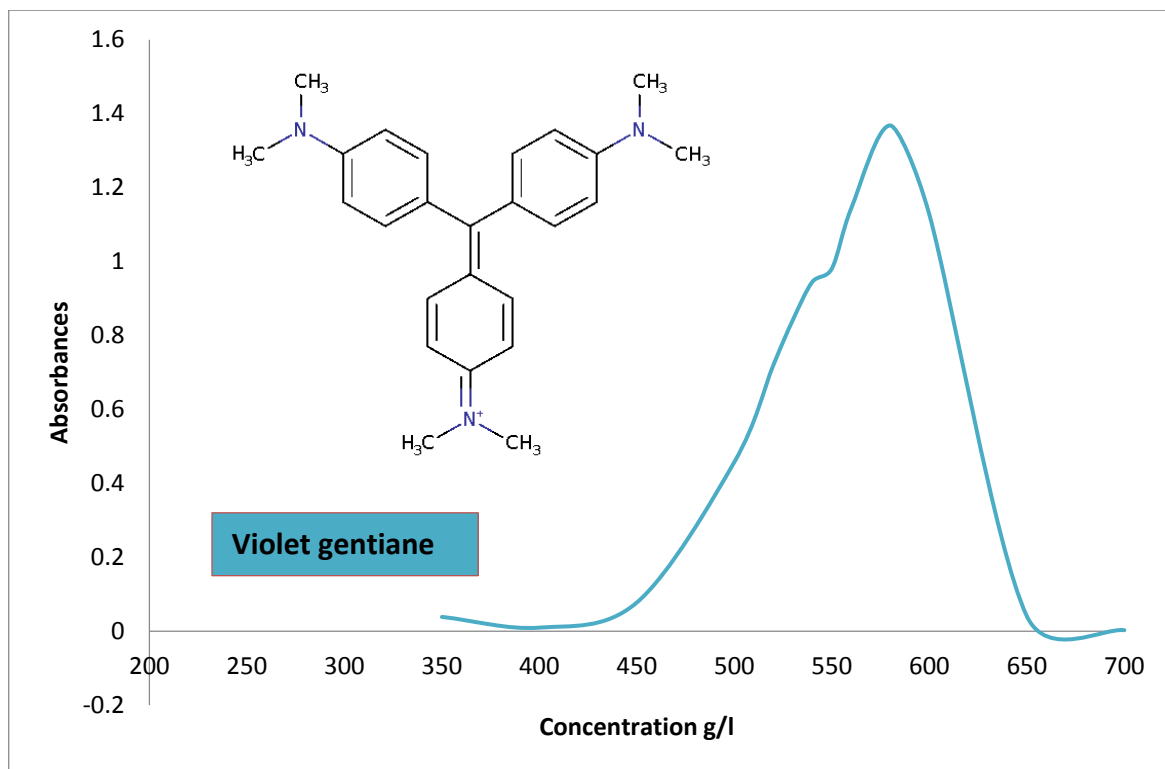


Figure IV.2 : Spectre UV-Visible de VG

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

$$A = \epsilon l C$$

Pour tracer la courbe d'étalonnage de VG, on a préparé une solution mère de concentration 1g/L, puis on a fait les dilutions suivantes : 4 ; 6 ; 8 ; 10 mg/L. la courbe d'étalonnage de VG est représenté dans la (**Figure IV.3**).

Concentration (mg/l)	4	6	8	10
Absorbance	0.544	0.816	1.088	1.1368

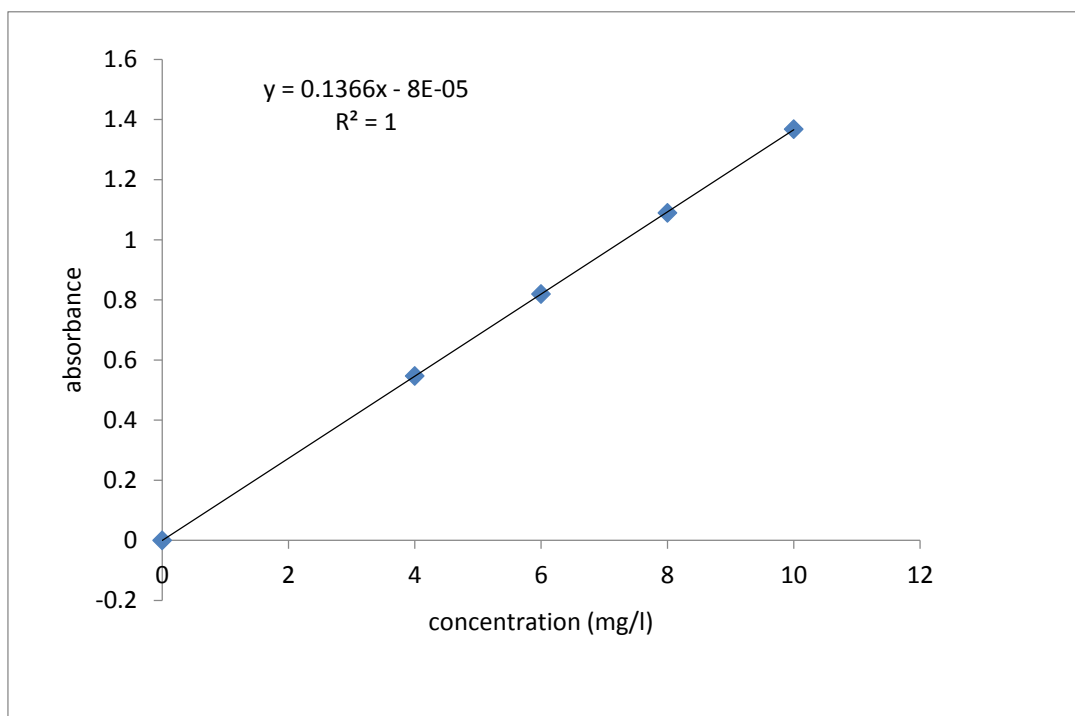


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de VG

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

$$A = 0.1366C$$

IV.B.3. Cinétique d'élimination de VG

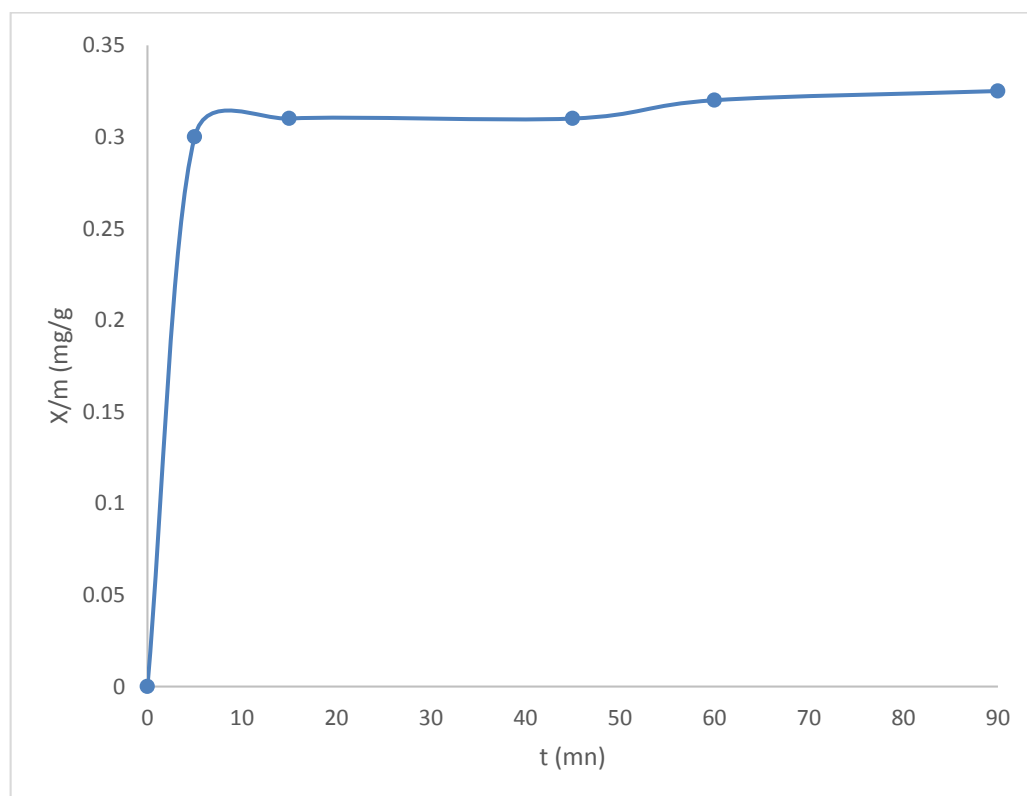
IV.B.3.1- Cinétique d'élimination de VG par le PTB

Le taux d'adsorption du VG est déterminé par addition d'une quantité du polymère PTB (0.01g suspendu dans un erlen contenant 50ml d'une solution de VG 4mg /l sous agitation (250tr/min), à pH 5, et à la température du laboratoire.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre du type JENWAY 7305. Les temps de contact varient de 5 à 120 mn. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau IV.1 et la courbe cinétique correspondante représentant le rapport X/m en fonction du temps exprimé en (mn) est tracée sur la figure IV.6

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTB.

C: VG (mg/l)	4					
Masse (PTB) (mg)	10					
Volume de la solution (ml)	50					
Temps de contact (mn)	0	5	15	45	60	90
A	0,544	0,232	0,111	0,111	0,110	0,106
Céq	0	1,7	0,81	0,81	0,8	0,77
X/m(mg/mg)	0	0,3	0,31	0,31	0,32	0,323
Elimination %	0	57,5%	79,75%	79,75%	80%	80,75%

**Figure IV.4.** Cinétique de fixation de VG par le PTB

La courbe cinétique de la fixation du VG par la PTB, montre une augmentation rapide dans les 5 premières minutes, puis s'atténue avant d'atteindre un plateau celui-ci permet de déterminer les capacités maximales d'adsorption. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 1 heure, avec un taux de fixation de 80 %.

IV.B.3.2. Cinétique de fixation de VG par le PTPMB

L'élimination de VG avec la PTPMB a été effectuée à une température ambiante et un pH de 5.5, avec une masse de 10mg de polymère Le tableau IV.2 résume les différents résultats obtenus, et la courbe cinétique représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur la figure IV.5

Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTPMB

C : VG(mg/l)	4				
Masse PTPMB(mg)	10				
Volume de la solution (ml)	50				
Temps de contact (mn)	0	5	15	45	90
A	0,544	0,075	0,104	0,111	0,096
Ceq	0	0,54	0,76	0,81	0,70
X/m(mg/mg)	0	0,34	0,324	0,319	0,33
Elimination %	0	86,5%	81%	79,75%	82,5

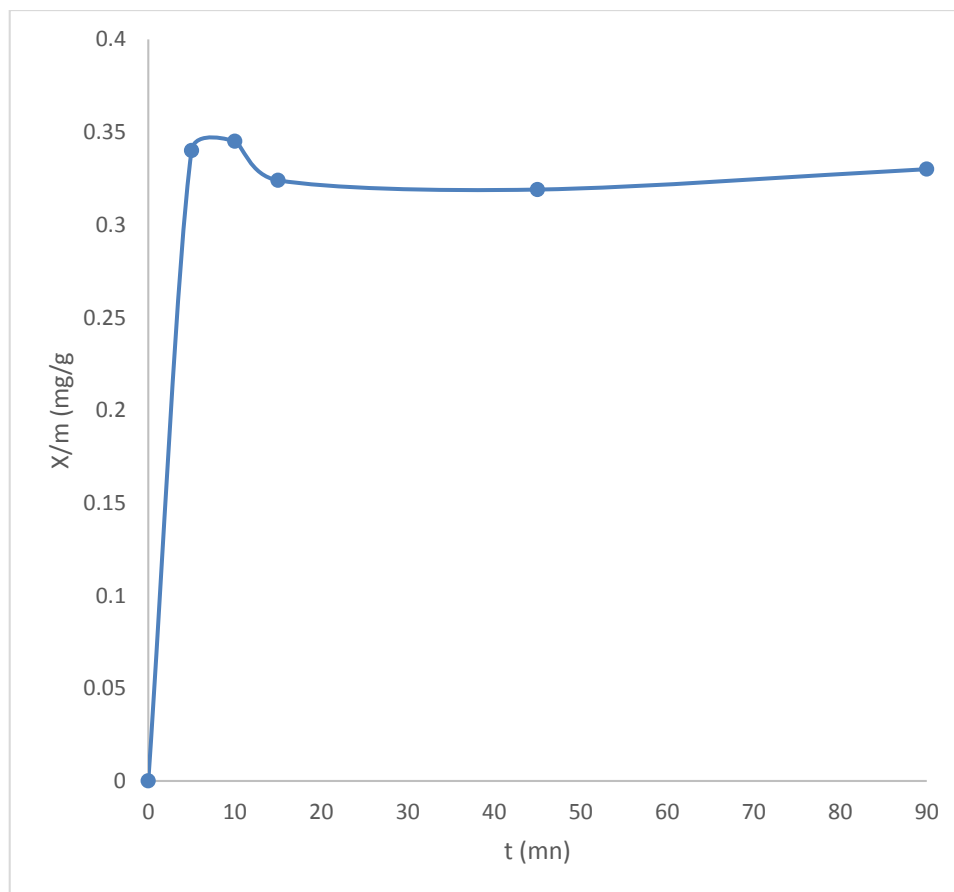


Figure IV.5. Cinétique de fixation de VG par le PTPMB

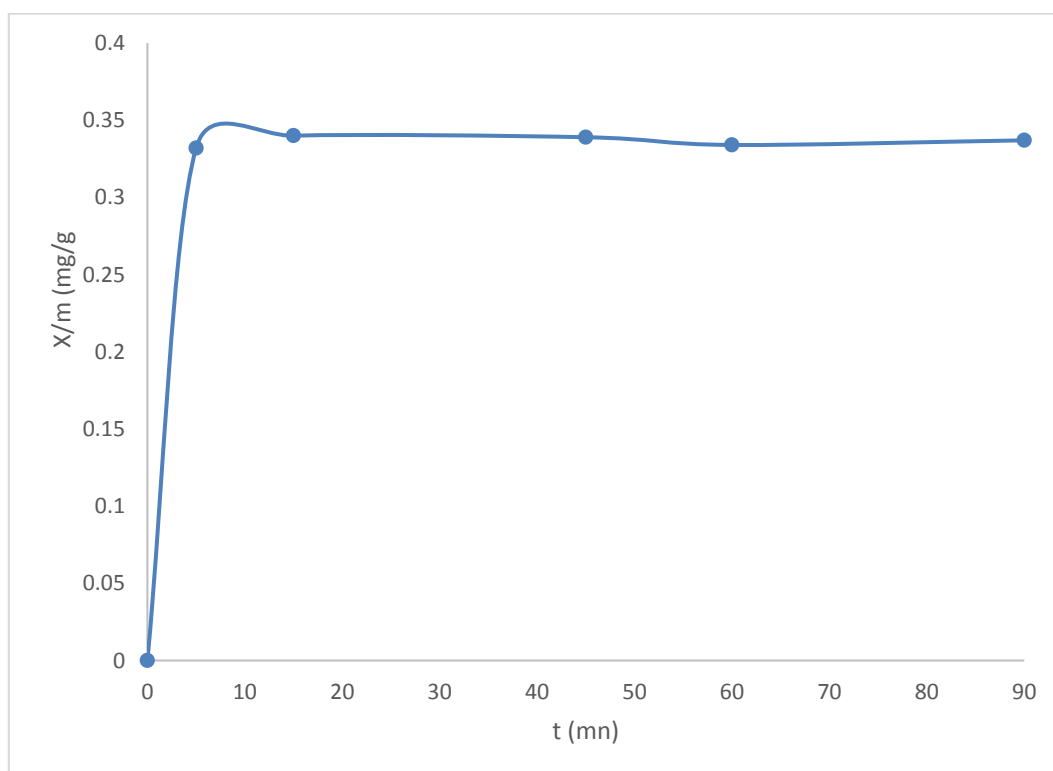
La courbe cinétique de la fixation du VG par le PTPMB montre une augmentation rapide dans les 5 premières minutes. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 15 minutes avec un taux de fixation de 86,5%, puis elle diminue à cause de la saturation par le colorant.

IV.B.3.3. Cinétique de fixation de VG par le PTPNB

L'élimination de VG avec la PTPNB a été effectuée à une température ambiante et un pH de 5.5, avec une masse de 10mg de polymère. Le tableau IV.2 résume les différents résultats obtenus, et la courbe cinétique représentant le rapport X/m en fonction du temps est tracée sur la figure IV.5

Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du VG par le PTPNB

C : VG(mg/l)	4					
Masse PTPNB(mg)	10					
Volume de la solution (ml)	50					
Temps de contact (mn)	0	5	15	45	60	90
A	0,544	0,093	0,081	0,083	0,089	0,085
Ceq	0	0,680	0,592	0,607	0,651	0,622
X/m(mg/mg)	0	0,332	0,340	0,339	0,334	0,337
Elimination %	0	83%	85,2%	84,82%	83,72	84,45%

**Figure IV.6.** Cinétique de fixation de VG par le PTPNB

La courbe cinétique de la fixation du VG par le PTPNB est similaire à celle de la fixation de VG par le PTB, elle montre une augmentation rapide dans les 5 premières minutes 83%, puis s'atténue avant d'atteindre un plateau. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 15minutes, avec un taux de fixation de 85,2%.

IV.C Etude de l'élimination de rouge congo

IV.C.1. Etalonnage des solutions :

Le spectre d'absorption UV-Visible du (RC) présente un maximum pour une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 497\text{nm}$ (Figure IV.6). Pour tracer la courbe d'étalonnage de RC, nous avons préparé une solution mère de concentration 2mg/L, puis on a fait des dilutions suivantes : 0.003 ; 0.002 ; 0.001 ; 0.0005g/L. la courbe d'étalonnage de RC est représenté dans la (Figure IV.7).

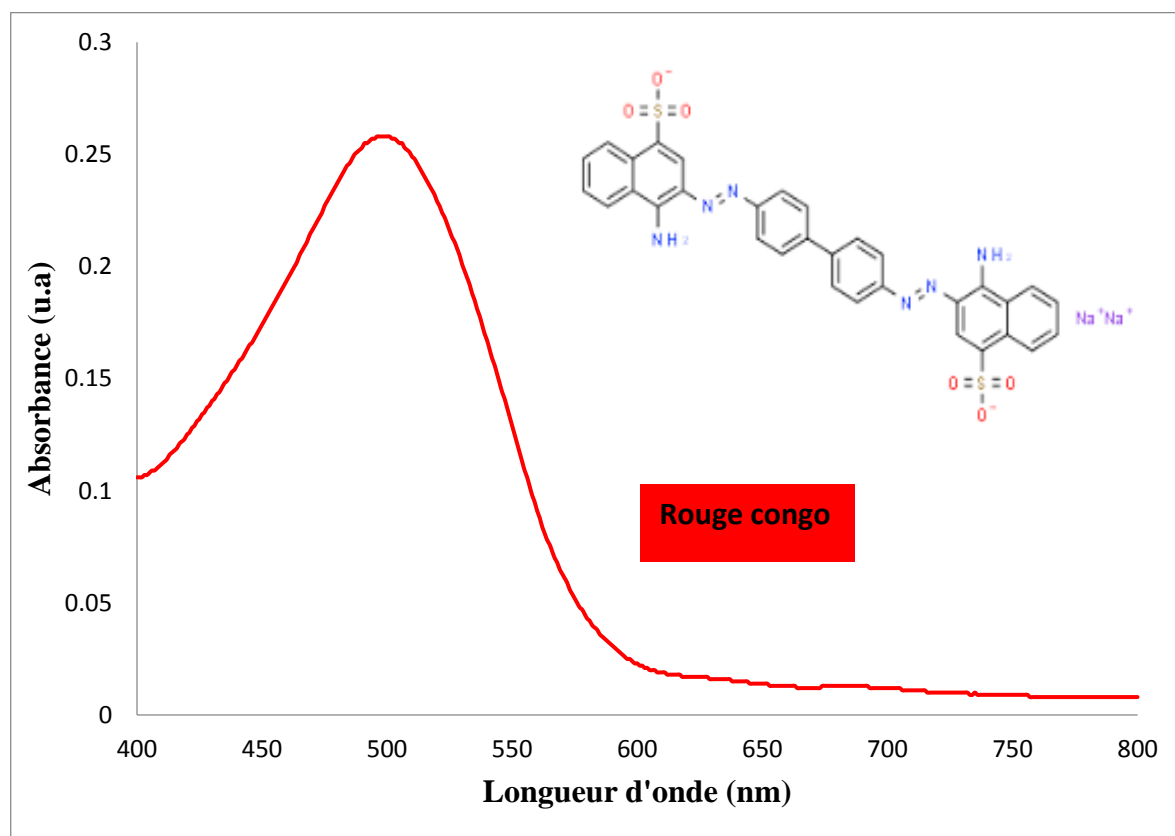


Figure IV.7 : Spectre UV-Visible de Rouge Congo

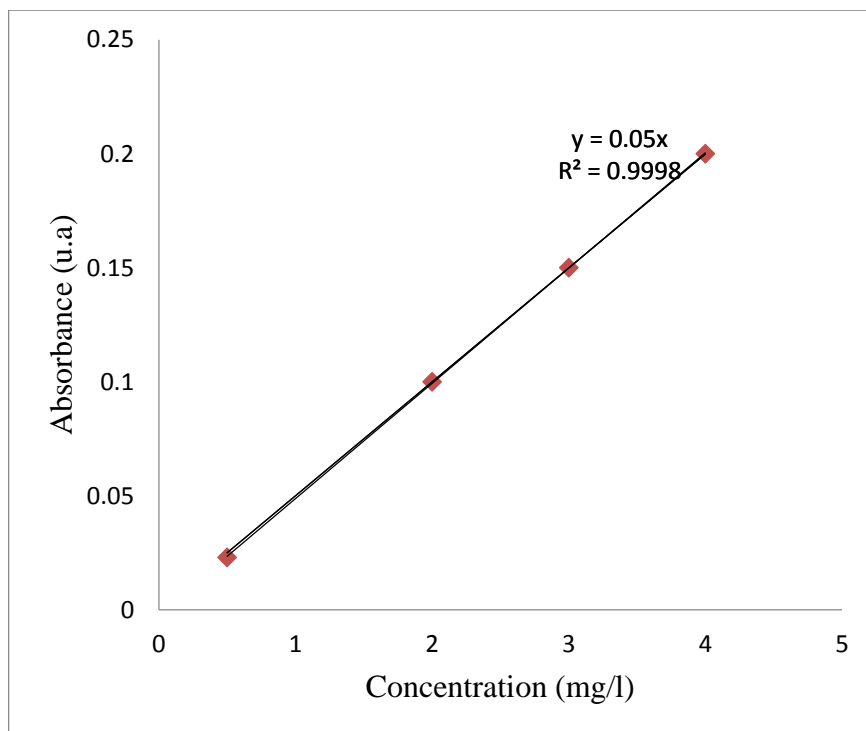


Figure IV.8 : Courbe de calibration de RC dans l'eau

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

$$A = 0.05C$$

IV.C.2. Cinétique d'élimination de RC

IV.C.2.1. Cinétique d'élimination de RC par le PTB

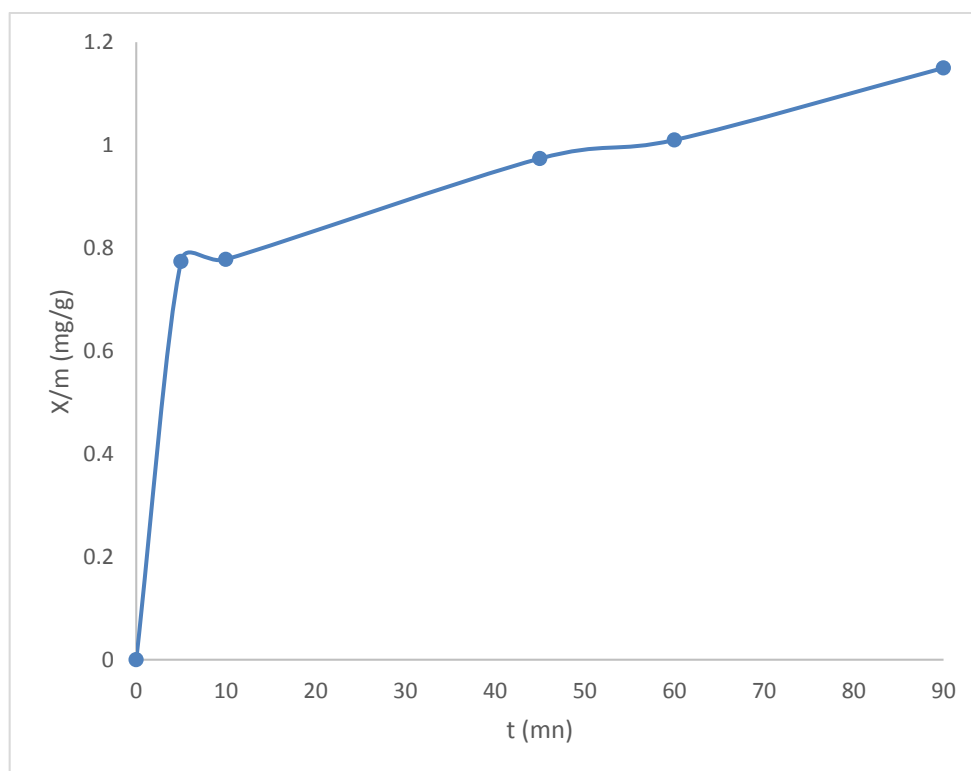
L'élimination de RC par le PTB a été effectuée à partir d'une solution de concentration 4 mg/l, à pH 6,5 et, température ambiante sous agitation (250tr/min). La masse du polymère est fixée à 10mg.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements de filtrat obtenu par centrifugation sont faits, et la concentration à l'équilibre est mesurée à l'aide du spectrophotomètre.

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

Tableau IV. 4 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par la PTB.

C :RC(mg/l)	20					
Masse de PTB (mg)	10					
Volume de solution	50 ml					
Temps de contact (mn)	0	5	10	45	60	90
A	0,976	0,613	0,611	0,531	0,495	0,425
C eq	0	12,26	12,22	10,26	9,9	8,5
X/m(mg/mg)	0	0,774	0,778	0,974	1,01	1,15
Elimination %	0	38,7%	38,9%	48,7%	50,5%	57,5%

**Figure IV.9 :** Cinétique de fixation du RC par le PTB

La courbe cinétique présentée sur la figure IV8 montre deux plateaux durant les premières 15 minutes (la quantité en RC introduite est éliminée de 38,7%), puis elle diminue, et à partir les 45 minutes jusqu'au 90 minutes elle augmente, avec une capacité maximale de fixation de 57%.

IV.C.2.2 . Cinétique d'élimination de RC par PTPMB

Le taux d'adsorption de RC par le **PTPMB** est déterminé comme précédemment : 10mg de la sciure de bois enrobée de PTPMB est dispersé dans 50ml d'une solution de RC 4mg/l sous agitation (250tr/min) à pH 6,5 à la température du laboratoire.

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

Tableau IV. 5 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par le PTPMB.

C : RC(mg/l)	20					
Masse PTPMB (mg)	10					
Volume de la solution (ml)	50					
Temps de contact (mn)	0	5	10	45	60	90
A	0,976	0,759	0,734	0,544	0,454	0,385
Ceq	0	15,18	14,68	10,88	9,08	7,7
X/m (mg/mg)	0	0,482	0,532	0,912	1,092	1,23
Elimination %	0	24,1%	26,6%	45,6%	54,6%	61,5%

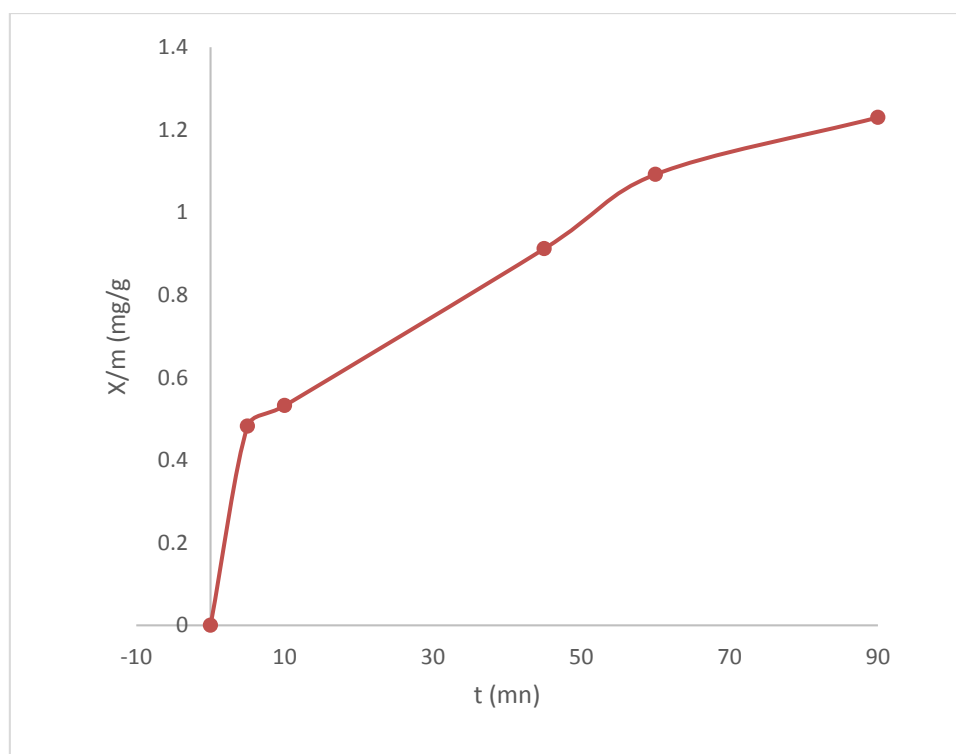


Figure IV.10 : Cinétique de fixation du RC par le PTPMB

La courbe cinétique de la fixation du RC par le PTPMB montre une augmentation rapide dans les 5 premières minutes, puis s'atténue avec une capacité de fixation de 61,5%. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 60 minutes.

IV.C.2.3. Cinétique d'élimination de RC par PTPNB

Le taux d'adsorption de RC par le **PTPNB** est déterminé comme précédemment : 10mg de la sciure de bois enrobée de PTPMB est dispersé dans 50ml d'une solution de RC 4mg/l sous agitation (250tr/min) à pH 6,5 à la température du laboratoire.

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

Tableau IV. 6 : Valeurs des paramètres caractérisant la fixation du RC par le PTPNB.

C : RC(mg/l)	20					
Masse PTPMB (mg)	10					
Volume de la solution (ml)	50					
Temps de contact (mn)	0	5	10	45	60	90
A	0,976	0,634	0,568	0,529	0,423	0,362
Ceq	0	12,68	11,36	10,58	8,46	7,24
X/m(mg/mg)	0	0,732	0,864	0,942	1,154	1,276
Elimination %	0	36,6%	43,2%	47,1%	57,7%	63,8%

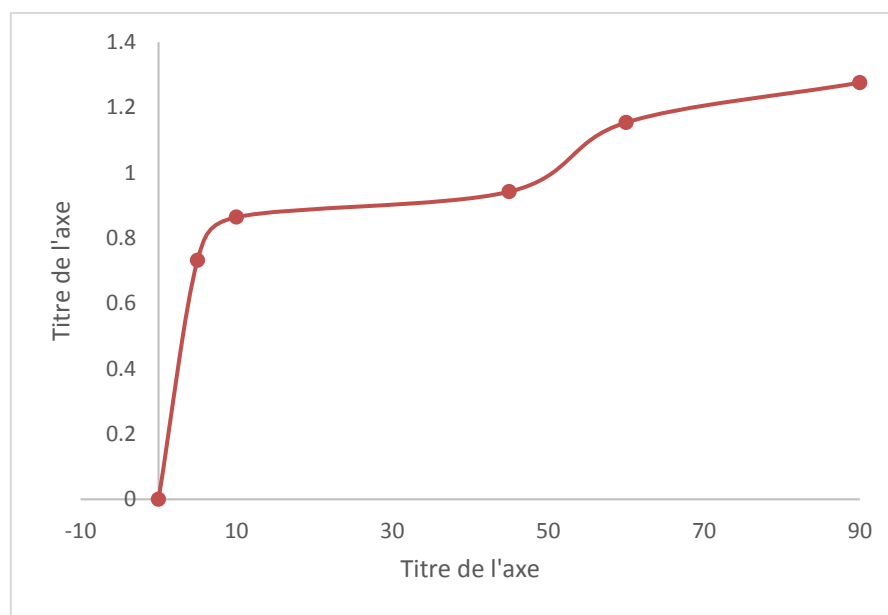


Figure IV.11 : Cinétique de fixation du RC par le PTPNB

La courbe cinétique de la fixation du RC par le PTPNB montre une augmentation rapide dans les 5 premières minutes, puis s'atténue, avec une capacité maximale de fixation de 63,8%. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 90 minutes.

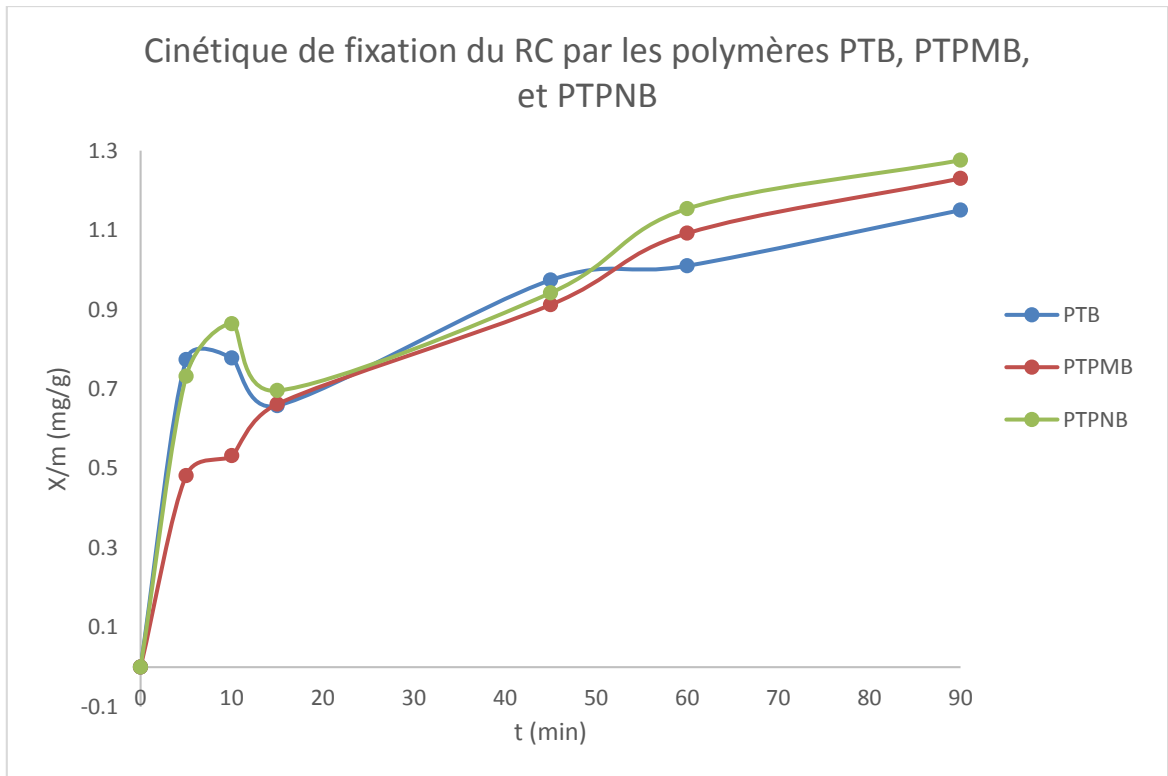


Figure IV. 12: Cinétique de RC par les polymères PTB, PTPMB, et PTPNB

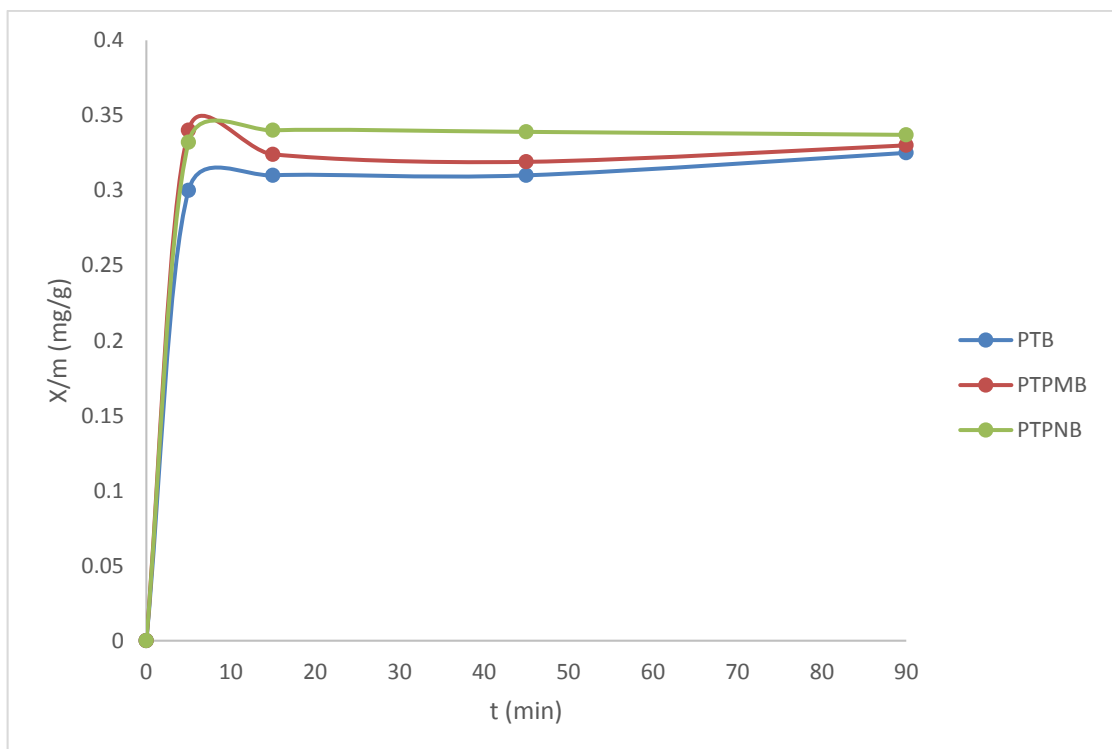


Figure IV.13 : Cinétique de VG par les polymères PTB, PTPMB, et PTPNB

La comparaison des résultats obtenus pour les trois matériaux, montre que les ces copolymères ont une bonne affinité aux deux colorants, et que l'élimination du violet gentiane des solutions aqueuses est très bonne, avec une capacité maximale de 84,45% pour le PTPNB, 86,5% pour le PTPMB, et 80,75% pour le PTB.

IV.D. Conclusion

L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les matériaux synthétisés présentent une bonne affinité aux deux colorants, surtout le colorant cationique violette gentiane VG et que 84,45% du VG est éliminé par le PTB, 86,5% par le PTPMB, et 80,75% par le PTPNB. Le colorant anionique rouge congo présente un taux d'élimination de 57,5% par le PTB, 61,5% par le PTPMB, et 63,8% par le PTPNB. L'utilisation de la sciure de bois enrobé par les polymères synthétisés a augmenté la surface de contact avec les colorants.

Références bibliographiques

- [1]. Meghan Davis Lord, Graham Neve, Mike Keating, and Januka Budhathoki-Uprety Polycarbodiimide for Textile Dye Removal from Contaminated Water *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 6192–6201.
- [2]. H. Chafai, M. Laabd, S. Elbariji, M. Bazzaoui & A. Albourine Study of Congo Red Adsorption on the Polyaniline and Polypyrrole *Journal of Dispersion Science and Technology*
- [3].: Rocher V, Siaugue J.M, Cabuil V, Bee A. *Water Research.*42, 1290-1298, 2008.
- [4]. R. ANSARI * and F. RAOFIE Removal of Lead Ion from Aqueous Solutions Using Sawdust Coated by Polyaniline *E-Journal of Chemistry* Vol. 3, No.10, pp 49-59, January 2006

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de valoriser des polymères semi-conducteur à des nouvelles applications dans l'environnement, on testant leurs propriétés absorbantes pour l'élimination des colorants en particulier le violet gentiane et le rouge congo à partir des solutions aqueuse.

Le monomère 4-nitrobenzaldéhyde utilisé dans la synthèse du copolymère poly (thiophène-4-nitrobenzaldéhyde) est synthétisé, sa structure est confirmée par les méthodes spectroscopiques Infrarouge, et RMN.

La synthèse des polymères conjugués solubles, à base de thiophène, et de dérivés de benzaldéhydes (benzaldéhyde, p-méthoxybenzaldéhyde, et p-nitrobenzaldéhyde) a été effectuée par voie chimique par réaction de polycondensation en présence de H_2SO_4 comme catalyseur. Les copolymères synthétisés (poly (thiophène-benzaldéhyde PTB, poly(thiophène-4-méthoxybenzaldéhyde) PTPMB, et le poly(thiophène-4-nitrobenzaldéhyde) PTPNB) sont solubles dans certains solvants organiques comme le dichlorométhane, et le chloroforme. Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible) dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats en accord avec les structures proposées. La DRX nous montre que tous les polymères présentent une structure amorphe. L'étude des propriétés optiques, et la détermination des gaps optiques des polymères nous a donné une idée sur le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Les résultats obtenus montrent que le gap optique est de l'ordre de 1.6 eV pour le PTB, 1,7 eV pour le PTPMB, 1.3 eV pour le PTPNB.

L'étude de la cinétique de l'élimination des colorants montre que les matériaux synthétisés présentent une bonne affinité aux deux colorants, surtout le colorant cationique violette gentiane VG et que 84,45% du VG est éliminé par le PTB, 86,5% par le PTPMB, et 80,75% par le PTPNB. Le colorant anionique rouge congo présente un taux d'élimination de 57,5% par le PTB, 61,5% par le PTPMB, et 63,8% par le PTPNB. L'utilisation de la sciure de bois enrobé par les polymères synthétisés a augmenté la surface de contact avec les colorants.

Comme perspective nous visons de tester les propriétés antibactériennes de ces matériaux synthétisés.