

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA-BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT GENIE DES PROCÉDES



# Mémoire de fin d'études

Présenté par

**KATI Hanane & GHEBRIOUA Rana**

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

en Génie des procédés

Option génie de l'environnement

THEME

**Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption  
du chrome(VI) en milieu aqueux par le copolymère  
poly(pyrrole-co-orthométhoxyaniline).**

Soutenu le 24 /06/2013.

Devant le jury composé de :

Mr MAKHLOUFI	Professeur	UAM, Bejaia	Président
M <sup>me</sup> D.OUKIL	Maitre de conférences	UAM, Bejaia	Examinatrice
M <sup>me</sup> N .ALIOUANE	Maitre de conférences	UAM, Bejaia	Examinatrice
M <sup>elle</sup> R.AITOUT	Maitre de conférences	UAM, Bejaia	Encadreur
M <sup>elle</sup> N .BOUGUERRA	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

**Promotion 2012-2013**

# Remerciement

*Nous remercions Dieu de nous avoir accordé courage, santé et volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire à été effectué au sein du laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), du département de Génie des Procédés, Faculté de technologie, Université A/Mira-Bejaia.*

*Nous remercions tout particulièrement Mme AITOUT. R pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire. On voudrait également lui exprimer nos remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition tout au long de la réalisation de notre mémoire.*

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à notre Co-promotrice M<sup>elle</sup> BOUGUERRA. N pour avoir dirigée ce travail, pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui nous ont été d'un grand profit.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Mr MAKHLOUFI pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de ce mémoire. Nous tenons également à remercier M<sup>me</sup> D.OUKIL, M<sup>me</sup> ALIOUANE d'avoir acceptées dévaluer ce travail.*

*Nous tenons à remercier M<sup>me</sup> ZAABAR. A pour son amitié, sa gentillesse et sa disponibilité.*

*Nous tenons également à adresser nos remerciements à WAHIBA pour l'aide qu'elle nous a portée.*

*Nous tenons à remercier mesdames F.Bradai, A.Benamour, sans oublier SOFIANE pour leur gentillesse et leur disponibilité.*

*Nous adressons un grand merci à l'ensemble du personnel de laboratoire (souad, damia,.... ) pour leurs conseils et leurs aides.*



# Dédicace

*Je dédie mon travail, tout particulièrement*

*A la mémoire de mon grand père :*

*Tu nous a quitté, sans nous avertir. Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut combler. Mais les souvenirs restent à jamais gravés dans nos mémoires. Repose en paix mon grand père.*

*A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci.*

*A ma grand-mère qui n'a jamais cessé de m'aimer, de m'encourager*

*A mes deux sœur Lina et Yamina.*

*A mon frère Mazigh.*

*A mon mari SALEM qui m'a aidé et m'a soutenu de tout long de mon mémoire et qui continue à m'aider donnés beaucoup de peine pour ma réussite.*

*A ma belle familles (Daoumar, Nazouhra, Naaicha, Nassima, Hassina, Fatiha, Saliha, Malika, Samira....) surtout YUBA que j'aime beaucoup.*

*A mes cousins Salem et sa femme Warda, Abdenour et sa femme Hayatte.*

*A mes tantes (Chafia, Soraya, Lila, Djamila, Baya, Choubayla).*

*A mes amies Lynda, Ania, Khadidja, Souhila, Fahima, Samra.....*

*A toute la promo 2013;*

*Pour toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

**RANA**

# Dédicace



*Je dédie cette modeste contribution*

*A la mémoire de ma grande mère Taouss:*

*Tu nous a quitté, sans nous avertir. Tu es partie pour toujours, hélas ! Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut combler. Mais les souvenirs de ta bonté, ta bravoure, ton amour incommensurable pour tous, reste à jamais gravés dans nos mémoires.*

*Repose en paix ma grande mère.*

*A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci.*

*A mes sœurs Sihem et Taouss.*

*A mon frère Nadjim et sa femme Nihad et son bébé Personn.*

*A mes amies Souad, Fahima, Hanane  
Lynda, Ania, Nadira, Fouzia, Lydia et Tinhinan.*

*A mes copines de chambres Byba et Samia.*

*A toute la promo 2013;*

*Pour toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

**HANANE**

# *Liste des figures*

## *Chapitre I : Rappels Bibliographiques*

**Figure I.1:** Quelques exemples des polymères conducteurs.

**Figure I.2 :** Structure chimique du pyrrole.

**Figure I.3 :** Mécanisme de synthèse du polypyrrole.

**Figure I.4 :** Structure chimique de l'OMA.

**Figure I.5 :** Mécanisme réactionnel de polymérisation de l'OMA.

## *Chapitre II : Conditions expérimentales et méthodes d'analyses*

**Figure II.1 :** Montage utilisé pour la synthèse chimique.

**Figure II.2:** courbe d'étalonnage de l'UV-visible.

**Figure II.3:** Organigramme résumant les étapes de la partie expérimentale.

## *Chapitre III : Synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly(Py-co-OMA)*

**Figure II.1 :** Spectres infrarouge de polypyrrole (a) du poly (o-méthoxyaniline) (b) et copolymère poly (Py-co-OMA) (c).

**FigureIII. 2:** Spectres infrarouge des copolymères poly (Py-co-OMA) à différents rapports molaires de Py/OMA

**FigureIII. 3:** Spectre UV-visible des solutions de PPy(a), poly (Py-co-OMA) (b) et POMA(c)

**Figure III.4 :** Isothermes d'adsorption et de désorption de poly (Py-co-OMA) avec le rapport molaire Py/OMA 50/50 (a), et de poly (o-méthoxyaniline) (b).

**FigureIII. 5:** Equation Transformée BET de polypyrrole (a), de poly(o-méthoxyaniline) (b) et de poly(Py-co-OMA) avec le rapport molaire Py/OMA 50/50 (c).

**Figure III.6 :** Spectres DRX de PPy, de POMA et du copolymère poly(Py-co-OMA) de rapport molaire Py/OMA de 50/50

**Figure III.7 :** Spectres DRX des copolymères poly(Py-co-OMA) à différents rapports molaires Py/OMA.

**Figure III.8 :** Images MEB des poudres de : (a) polypyrrole , (b) poly(o-méthoxyaniline) et (c) poly(Py-co- OMA) obtenu par la polymérisation chimique sous ultrason.

#### ***Chapitre IV : Étude de l'adsorption/réduction des ions Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-Co-OMA)***

**Figure IV.1 :** Spectres UV-visible de la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Cr(VI) en fonction du temps de contact avec 1g/L de différentes poudres de polymères, pH = 9.

**Figure IV.2 :** Variation temporelle (a) de la concentration et (b) du % de récupération de Cr(VI) dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI) en présence de 1g/L de différentes poudres de polymères, pH=9.

**Figure IV.3 :** Effet du pH sur (a) la concentration, (b) le % de récupération de Cr(VI) en fonction du temps et (c) la concentration et le % de récupération à l'équilibre, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI) en présence de 1g/L du copolymère poly(Py-co-OMA).

**Figure IV.4 :** Variation temporelle (a) de la concentration et (b) du % de récupération de Cr(VI) dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI) en présence de 1g/L de différentes poudres des copolymères, pH=9.

**Figure IV.5 :** Effet du dopage et de dédopage du poly(Py-co-OMA) (50/50) sur : (a) la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et (b) le % de récupération de Cr(VI) en fonction du pH, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI) en présence de 1g/L du copolymère.

**Figure IV.6 :** Effet de la quantité du poly(Py-co-OMA) (50/50) sur le % de récupération de Cr(VI) en équilibre, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI),  $t = 15 \text{ min}$ , pH = 9.

**Figure IV.7 :** Effet de la quantité des différents copolymères sur le % de récupération de Cr(VI) en équilibre, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI)  $t = 15\text{min}$ ,  $\text{pH} = 9$ .

**Figure IV.8 :** Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur son % de récupération en fonction du temps, dans la solution basique à  $\text{pH} = 9$ , en présence de  $1\text{g/L}$  du poly(Py-co-OMA) (50/50).

**Figure IV.9 :** Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur son % de récupération à l'équilibre obtenu en milieu basique à  $\text{pH} = 9$ , en présence de  $1\text{g/L}$  du poly(Py-co-OMA) (50/50).

**Figure IV.10 :** Effet de la température sur : (a) la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et (b) le % de récupération de Cr(VI) en fonction de la concentration initiale en Cr(VI), dans la solution basique ( $\text{pH}=9$ ) en présence de  $1\text{g/L}$  de poly(Py-co-OMA) (50/50).

**Figure IV.11 :** (a) Isotherme d'adsorption de Cr(VI) à l'équilibre selon le modèle de Langmuir (b) Isotherme d'adsorption de Cr(VI) à l'équilibre selon le modèle de Freundlich.

**Figure IV.12 :** Tracé de  $\ln\left(\frac{mq_e}{C_e}\right)$  en fonction de l'inverse de la température pour déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cr(VI).

**Figure IV.13 :** Variation de  $\Delta G^\circ$  en fonction de la température.

**Figure IV.14 :** (a) Cinétique d'adsorption/réduction de Cr(VI) sur le poly(Py-co-OMA) selon le modèle de premier ordre (b) Cinétique d'adsorption/réduction de Cr(VI) sur le poly(Py-co-OMA) selon le modèle du deuxième ordre.

**Figure IV.15 :** Effet des ions coexistant sur le pourcentage de récupération de Cr(VI) par le poly(Py-co-OMA).

**Figure IV.16 :** Régénération de poly(Py-co-OMA) pour trois cycle, après son utilisation comme adsorbant de Cr(VI) dans la solution contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI),  $t = 15\text{min}$ ,  $\text{pH} = 9$ .





# *Liste des tableaux*

## *Chapitre I : Rappels Bibliographiques*

**Tableau I.1** : propriétés physique et chimique du chrome.

## *Chapitre III : Synthèse chimique et caractérisation du copolymère Poly(Py-co-OMA)*

**Tableau III.1** : Données du modèle BET

## *Chapitre IV : Étude de l'adsorption/réduction des ions Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA)*

**Tableau IV.1** : les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA) (50/50)

**Tableau IV.2** : les paramètres cinétiques de l'adsorption de Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA)



# Sommaire

Introduction .....	1
Référence bibliographique .....	3

## **Chapitre I Rappels bibliographiques**

I.1- Généralités Sur Les Polymères Conducteurs (PC) .....	4
I.1.1- Aperçu historique .....	4
I.1. 2- Les grandes familles de polymères conducteurs .....	4
I.2. Types de polymères conducteurs .....	5
I.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) .....	5
I.2.2. Polymères conducteurs ioniques .....	6
I.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) .....	6
I.3. Synthèse des polymères conducteurs .....	6
I.3.1. Synthèse par voie chimique .....	7
I.3.2. Synthèse par voie électrochimique .....	8
I.4- Pyrrole et synthèse de polypyrrole (PPy) .....	9
I. 4.1- Propriété du pyrrole .....	9
I. 4.2- Synthèse du polypyrrole .....	10
I.5- Orthométhoxyaniline (OMA) et synthèse du polyorthométhoxyaniline (POMA).....	11
I.5-1 Synthèse d'une combinaison de deux polymères .....	13
I.6- Dopage des polymères conducteurs .....	14
I.6.1 Principe du dopage .....	14
I.6.2- Méthodes de dopage .....	14
I.6.2.1- Dopage chimique .....	14
I.6.2.2- Dopage électrochimique .....	15
I.6.2.3- Dopage photochimique.....	15
I.6.2.4- Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur .....	15
I.7. Application des polymères conducteurs .....	15
I.7.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques.....	15

I.7.2. Transport électrique .....	16
I.7.3. Electrochromisme .....	16
II-8 Chrome et environnement .....	16
II-8-1 Propriétés physique et chimique du Chrome .....	16
II-8-2 Sources de contamination par le Chrome .....	17
II-8-3 Utilisation.....	18
II-8-4 - Etats d'oxydation du chrome .....	18
a-Chrome hexavalent, chrome (VI) .....	18
b-Le chrome trivalent, chrome (III) .....	19
II-8-5 La toxicité du chrome .....	19
❖ Effet du chrome sur l'homme.....	20
❖ Effet du chrome sur les organismes vivants aquatiques.....	20
❖ Effet du chrome sur le sol et les végétaux.....	20
II-8-6 - Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse .....	20
II-8-7 Les méthodes classiques .....	21
a-La précipitation coagulation.....	21
b-Osmose inverse .....	21
c-Echange d'ions .....	21
d-Evaporation .....	22
e-Coagulation .....	22
f-Adsorption .....	22
II-8-9 Les méthodes électrochimiques .....	22
a-L'électrolyse.....	23
b-L'électrodialyse.....	23
c) Adsorption/réduction par les polymères conducteurs intrinsèques.....	23
II-9 Références bibliographiques .....	25

## **Chapitre II Conditions expérimentales et méthodes d'analyses**

II-1 Conditions expérimentales .....	28
II.1.1- Milieu de synthèse chimique.....	28
II.1.2- Dédopage des polymères.....	29

II.1.3- Solution du chrome(VI) utilisée dans la réduction.....	30
II-2- Méthodes expérimentale .....	30
II.2.1- Spectrophotométrie infra- rouge (I-R) .....	30
II.2.2- La spectroscopie UV-visible .....	30
➤ Principe de fonctionnement.....	31
a) Loi de Lambert.....	31
b) Loi de Beer .....	31
c) Validité de la loi de Beer –Lambert .....	32
d) Les avantages de cette méthode.....	32
II-2-3- Caractérisation texturale par la BET.....	33
❖ Détermination de la surface spécifique par BET.....	34
II-2-4- Diffraction des Rayons X (DRX) .....	35
II-2-5 Analyse par le Microscope Electronique à Balayage « MEB ».....	36
II.3- Références Bibliographiques.....	38

## **Chapitre III**

### **Synthèse chimique et caractérisation du copolymère**

#### **poly(PY-co-OMA)**

III.1- Synthèse du copolymère poly (Pyrrole-co-orthométhoxyaniline).....	39
III.2- Caractérisation de copolymères .....	39
III.2.1- Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge (IR).....	40
III.2.2- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	43
III.2.3- Caractérisation par le BET .....	45
III.2.4- Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	47
III.2.5- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	50
III.3-Références Bibliographiques .....	51

## Chapitre IV

### Étude de l'adsorption/réduction des ions Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA)

IV.1- Effet du temps de contact des polymères sur la réduction du chrome Cr(VI).....	52
IV. 2- Effet du pH .....	55
IV. 3- Effet du rapport molaire Py/OMA dans le copolymère.....	56
IV. 4- Effet de l'état de dopage des polymères sur la cinétique de réduction du chrome Cr(VI)	57
IV.5- Effet de la quantité des polymères.....	58
IV.5- Effet de la concentration initiale en Cr(VI) .....	60
IV.6- Modélisation des isothermes d'adsorption .....	62
IV.7- Etude thermodynamique.....	66
IV.8- Etude de la cinétique d'adsorption/réduction de Cr(VI).....	68
IV.9- Etude de la sélectivité .....	70
IV.10- Etude de la régénération du poly(Py-co-OMA) (50/50).....	71
IV.12- Références Bibliographiques .....	73
Conclusion.....	74

# **Introduction**

## **INTRODUCTION**

En général, le chrome hexavalent (Cr(VI)) présent dans l'environnement provient d'émissions industrielles. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalents, totalement solubles, sont utilisés dans le traitement des métaux (galvanoplastie et anodisation de l'aluminium), en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique de même que par l'industrie papetière. Ils sont rejetés dans l'environnement en raison de ces diverses utilisations industrielles. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, la néphrite et la mort. Elles peuvent résulter de l'ingestion, par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10 mg/kg de poids corporel [1].

Dans ce cas, la qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux, etc. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques, l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de Cr(VI) véhiculé par certains effluents industriels.

Cependant, la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent, ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Aujourd'hui, il est difficile d'ignorer l'apport des matériaux polymères conducteurs dans les développements de nouveaux procédés de traitement des eaux usées, domaine qui est voué à une forte expansion compte tenu des enjeux environnementaux et de santé publique.

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 [2].

Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) [3-12] ont attiré un intérêt particulier du fait que leurs propriétés électriques peuvent être contrôlées par le changement réversible de l'état d'oxydation de la chaîne principale et par protonation des atomes d'azote imine [13].

Un travail de recherche a été entamé en 2011 [14] dans notre laboratoire, et a consisté à étudier, en premier lieu, les conditions de formation des poudres du copolymère poly(pyrrole-co-orthométhoxyaniline) (poly(Py-co-OMA)) à partir des monomères pyrrole et orthométhoxyaniline, en vue d'application à l'enlèvement de chrome (VI) en milieu aqueux. La caractérisation des poudres du copolymère par diverses techniques de caractérisation a permis de confirmer sa formation. En second lieu, l'étude de l'efficacité d'adsorption/réduction du Cr(VI) par le copolymère a donné des résultats satisfaisants. Néanmoins, l'effet de certains paramètres sur la capacité d'adsorption du poly(Py-co-OMA) restent à vérifier. Cette étude s'inscrit justement dans cette perspective.

L'objectif principal de ce travail est d'effectuer une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption de Cr(VI) par le poly(Py-co-OMA). Le moyen utilisé pour atteindre ce but est la variation de la température, du temps de contact, du pH initial de la solution..., afin d'optimiser les performances de ce copolymère comme adsorbant.

Le présent mémoire se subdivise en quatre chapitres. Le premier chapitre traite de l'analyse bibliographique, dont laquelle nous présentons des généralités sur les polymères conducteurs en particulier le polypyrrole et le polyorthométhoxyaniline, puis un second volet est ensuite consacré au polluant étudié ici, le chrome hexavalent, et ses moyens d'élimination actuels.

Le deuxième chapitre décrit les conditions et les méthodes utilisées pour la synthèse chimique et la caractérisation des poudres de poly (Py-co-OMA). A titre de comparaison les poudres de PPy et de POMA sont également synthétisées dans les mêmes conditions.

Le troisième chapitre concerne la présentation et la discussion des résultats obtenus lors de la caractérisation de ces poudres.

Le quatrième chapitre discute des résultats de l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de Cr(VI) par le poly(Py-co-OMA).

Ce mémoire se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives de l'étude.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

## **Références bibliographiques**

- [1] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 200 – CrHex 2.0, Edition : 2003-06-09.
- [2] G. Paasch, Synth. Met., 119 (2001) 233–234.
- [3] D. Kumar, Eur. Polym. J., 35 (1999) 1919–1923.
- [4] W. Chang, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar, Electrochem. Soc., 140 (1993) 60.
- [5] Y. Wang, K Rajashwar, J. Electroanal. Chem., 425(1997)183-189.
- [6] R. Senthurchelvan, Y. Wang, S. Basak and K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc., 143(1) (1996)44-51.
- [7] C. Wei, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc., 140(4) (1993)60-62.
- [8] Madhumita Bhaumika, Arjun Maityb, V.V. Srinivasuc, Maurice S. Onyangoa, Chem.Eng. J., 181– 182 (2012) 323– 333.
- [9] Potsangbam Albino Kumara, Saswati Chakraborty, Manabendra Rayb, Chem. Eng. J., 141 (2008) 130–140.
- [10] Sufia Hena, J. Hazard. Mater., 181 (2010) 474–479.
- [11] Mehmet Emin Argun, J. Hazard. Mater., 150 (2008) 587–595.
- [12] Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, J. Hazard. Mater., 141 (2007) 77–85.
- [13] Hossein Eisazadeh, J. Appl. Polym. Scie., 104 (2007)1964–1967.
- [14] Chaabane Loubna et Ouaras Assia, « Synthèse chimique du copolymère poly(pyrrole-co-orthométhoxyaniline) et son application à la réduction du chrome hexavalent », mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia, Algérie (2011).

# **Chapitre I**

Rappels bibliographiques

## Chapitre I

### Rappels bibliographiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux polymères conducteurs étudiés au cours de ce mémoire. Nous décrirons les principales propriétés de ces matériaux en nous focalisant plus particulièrement sur l'exemple de polypyrrole (PPy) et de polyorthométhoxyaniline (POMA).

Nous présentons plus particulièrement les notions de conjugaison, de synthèse, de dopage et de mise en œuvre de poudres et de films à base de polymères conducteurs intrinsèques. Chacune de ces caractéristiques sera détaillée dans le cas des polymères étudiés. Nous présenterons également un aperçu sur les différentes applications de ces polymères conducteurs et plus particulièrement dans le domaine de l'enlèvement du chrome (VI).

#### **I.1- Généralités sur les Polymères Conducteurs (PC)**

##### **I.1.1- Aperçu historique**

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ( $\sim 10^3 \text{ S/cm}$ ) pour le polynitrure de soufre  $[(-\text{S}=\text{N}-) \text{X}]$  [1]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [2,3] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène en effectuant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur : c'est le phénomène de dopage. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel en 2000.

##### **I.1.2- Les grandes familles de polymères conducteurs**

Le terme « polymère conducteur » est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les

propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

Depuis le polyacétylène de Shirakawa, nombres d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline et ses dérivés, le polypyrrole, le polythiophène, le polyparaphénylène (Figure I.1). En effet, le pyrrole et l'orthométhoxyaniline sont aisément polymérisables et leur fonctionnalisation par voie chimique permet d'envisager la modulation de leurs propriétés de conduction. Nous envisagerons également la synthèse du copolymère constitué des unités de ces deux monomères.



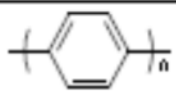

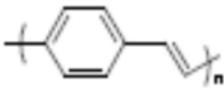
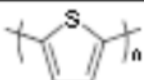
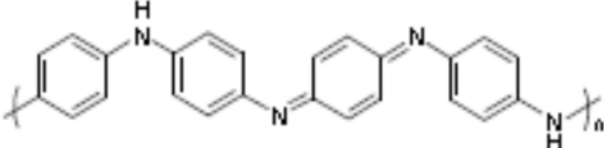
<i>Famille des polymères</i>	<i>Exemple</i>
Poly(acétylène)	
Poly(pyrrole)	
Poly(p-phénylène)	
Poly(furane)	
Poly(p-phénylène vinylène)	
Poly(thiophène)	
Polyaniline	

Figure I.1: Quelques exemples des polymères conducteurs

## I.2. Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [4].

### I.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de

particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

### **I.2.2. Polymères conducteurs ioniques**

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 [5]. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible [6].

### **I.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

Le dopage des polymères  $\pi$ -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base. Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate.

Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système. Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage redox est réversible.

## **I.3. Synthèse des polymères conducteurs**

La synthèse consiste à assembler les monomères par réactions d'addition ou de condensation pour former les chaînes polymères. Les polymères conducteurs peuvent être

synthétisés de deux manières différentes : par synthèse chimique (synthèse organique classique) ou bien par électrochimie (électro polymérisation). La première met souvent en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés sous forme de poudre. La méthode électrochimique est plus facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes et de faible épaisseur sur substrats conducteurs. Mais, l'électropolymérisation permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères et donc de contrôler la structure et la morphologie des matériaux synthétisés. Ces réactions d'addition, qu'elles soient réalisées de manière électrochimique ou de manière chimique oxydante, se produisent toujours sur le même modèle, à savoir une étape d'initialisation (production d'un radical), puis une étape de croissance (polymérisation), et enfin une étape de terminaison.

### **I.3.1. Synthèse par voie chimique**

La polymérisation chimique prévoit des oxydants chimiques relativement forts comme le peroxydisulfate ou persulfate d'ammonium [7]. Les ions ferriques, le permanganate ou les ions bichromates ou peroxyde d'hydrogène, etc.

Ces oxydants sont capables d'oxyder les monomères dans une solution appropriée, conduisant à des radicaux-cations chimiquement actifs. Ces derniers réagissent avec les molécules de monomères produisant des oligomères ou des polymères non solubles.

Cependant les propriétés de ces polymères sont montrées très dépendantes de la nature des oxydants utilisée et aussi des conditions de réaction.

Depuis la découverte de composés polymères conducteurs synthétiques (SN)<sub>x</sub> en 1973 par Walatka et coll. [1], beaucoup de synthèses chimiques de nouveaux matériaux ont été réalisées telles que le polyacétylène (-CH-)<sub>x</sub>, le poly(p-phénylène) (-cycle benzénique-)<sub>x</sub> et le poly(p-phénylène vinylène) (-cycle benzénique-C=O)<sub>x</sub>. Nous citons les travaux de Yasuda et Shimidzu [8] ainsi que les travaux d'Adams et coll. [9, 10] qui ont pu synthétiser les films de polyaniline en utilisant respectivement comme oxydants le FeCl<sub>3</sub>, le bichromate et le persulfate d'ammonium. Des ions Fe(III) sont aussi utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation chimique du pyrrole [11].

La polymérisation chimique se produit dans la masse de la solution et les polymères résultants se précipitent comme des solides insolubles. Cependant une partie de polymères conducteurs formée par polymérisation chimique peut se déposer spontanément sur la surface de divers matériaux émergés dans la solution de polymérisation. La distribution des polymères obtenus entre les formes précipitées et les formes déposées dépend de plusieurs

variables. A des fins de revêtements des matériaux avec des films de polymères conducteurs, il est souhaitable de déplacer cette distribution vers la forme déposée, puisque la polymérisation en masse peut être diminuée autant que possible. Ceci peut être réalisé habituellement en choisissant les conditions de réaction, comme la concentration de l'oxydant, température de la réaction et le traitement approprié de surface du matériau à couvrir de polymères conducteurs. Bien que la polymérisation en masse ne puisse être supprimée complètement, un rendement assez élevé de dépôts polymériques peut être réalisé par ajustement des conditions de réaction.

Dans le cas d'une polymérisation prévue directement sur la surface, cette dernière est préalablement enrichie soit avec le monomère soit avec un agent oxydant et par la suite, traitée avec une solution de l'oxydant ou du monomère respectivement. L'enrichissement de la surface par un oxydant peut se produire soit par échange d'ion, ou par déposition d'un film insoluble d'oxydant. Un travail sur la synthèse de PANI par oxydation chimique a été présenté récemment par Gospodinova et Terlemezian [12]. De Jusus et al ont étudié les alliages de polymères conducteurs préparés par polymérisation de pyrrole à l'intérieur de la matière d'un autre polymère [13].

Les alliages de PANI et autres composites, leur synthèse par oxydation chimique et leur traitement sont étudiés par Anand et collaborateurs [14]. La synthèse chimique est la méthode qui va nous intéresser le plus au cours de ce travail car elle permet l'obtention d'une poudre de grande surface de contact avec un rendement important de polymère directement dopé. Cette technique s'applique particulièrement bien à l'orthométhoxyaniline et au pyrrole.

### **I.3.2. Synthèse par voie électrochimique**

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [15,16]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :



- ❖ une relative facilité de mise en œuvre,
- ❖ l'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles,
- ❖ des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films,
- ❖ une adhérence et une homogénéité des films greffés,
- ❖ la possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi.

L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse. Par exemple, dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissout en milieu acide ; la polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0.2V et +0.8V en milieu acide [15]. Certains polymères comme les phénylène diamine ne sont solubles qu'en milieu organique.

Le pyrrole est aussi aisément électro polymérisable soit en milieu acide, soit en milieu neutre et permet l'obtention de films polymériques utilisables comme membranes. L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole tels les N-(3-aminopropyle) pyrrole et N-[(3-diméthylpyridil-2-yl) aminopropyle] pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électro polymérisation pour un usage comme capteur chimique...

#### **I.4- Pyrrole et synthèse de polypyrrole (PPy) :**

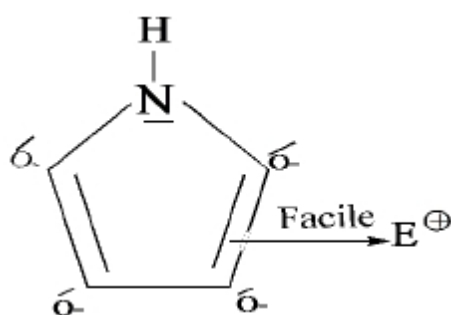
##### **I. 4.1- Propriété du pyrrole :**

Le pyrrole est un composé qu'on extrait du goudron d'os, il fut analysé pour la première fois par Anderson. Malgré qu'il ressort des premières études menées depuis le début du siècle, sa structure reste mal connue jusqu'aux années quarante [17].

Le pyrrole fait partie des hétérocycles pentagonaux à un hétéroatome, c'est une amine secondaire et ne possède qu'un doublet libre sur l'azote [18], il a une masse molaire de 67,09 g/mole, une densité de 0,9669 (à 25°C) et une température d'ébullition de 130-131 °C [19]. La structure du pyrrole est aromatique, grâce à l'hybridation  $sp^2$  de l'azote qui permet au doublet

d'être dans une orbitale p, ça explique les résultats expérimentaux qui donnent au pyrrole une structure plane et aromatique. L'azote du pyrrole est caractérisé par son effet mésomère donneur qui fait apparaître des charges négatives sur tous les carbones du cycle, ce qui veut dire que le doublet de l'azote est engagé dans la conjugaison et n'est donc guère disponible pour capter un proton, contrairement à la basicité, l'acidité n'est pas contrariée par l'aromaticité[18].

Le pyrrole fut synthétisé pour la première fois par voie électrochimique en 1968 par Bocchi et coll, [19], il est aussi synthétisé par cyclisation de l'aldéhyde succinique en présence de  $P_2O_5$ ,  $NH_3$  ou  $P_2S_5$ , ou encore à partir du furanne par action à chaud de l'ammoniac de l'eau [17].



**Figure I.2 :** Structure chimique du pyrrole.

Le polypyrrole fait partie de la famille des polymères polyconjugués, en effet le monomère est un cycle aromatique, l'aromaticité lui était fournie par le doublet d'électrons non-liants de l'azote (figure I.2). Le polypyrrole est un polymère conducteur intrinsèque ou d'un autre sens il devient conducteur sans introduction d'ions métalliques [20].

Les propriétés d'échanges étudiés sur la conductivité de plusieurs types de polymères azotés ont été élaborées par Bolt Weiss et al., les études ont constatés que la conductivité du polypyrrole diminue par élimination de l'iode absorbé physiquement, aussi le polypyrrole a une grande affinité vis-à-vis de l'eau et enfin l'absorption de la soude augmente la conductivité du polypyrrole [21].

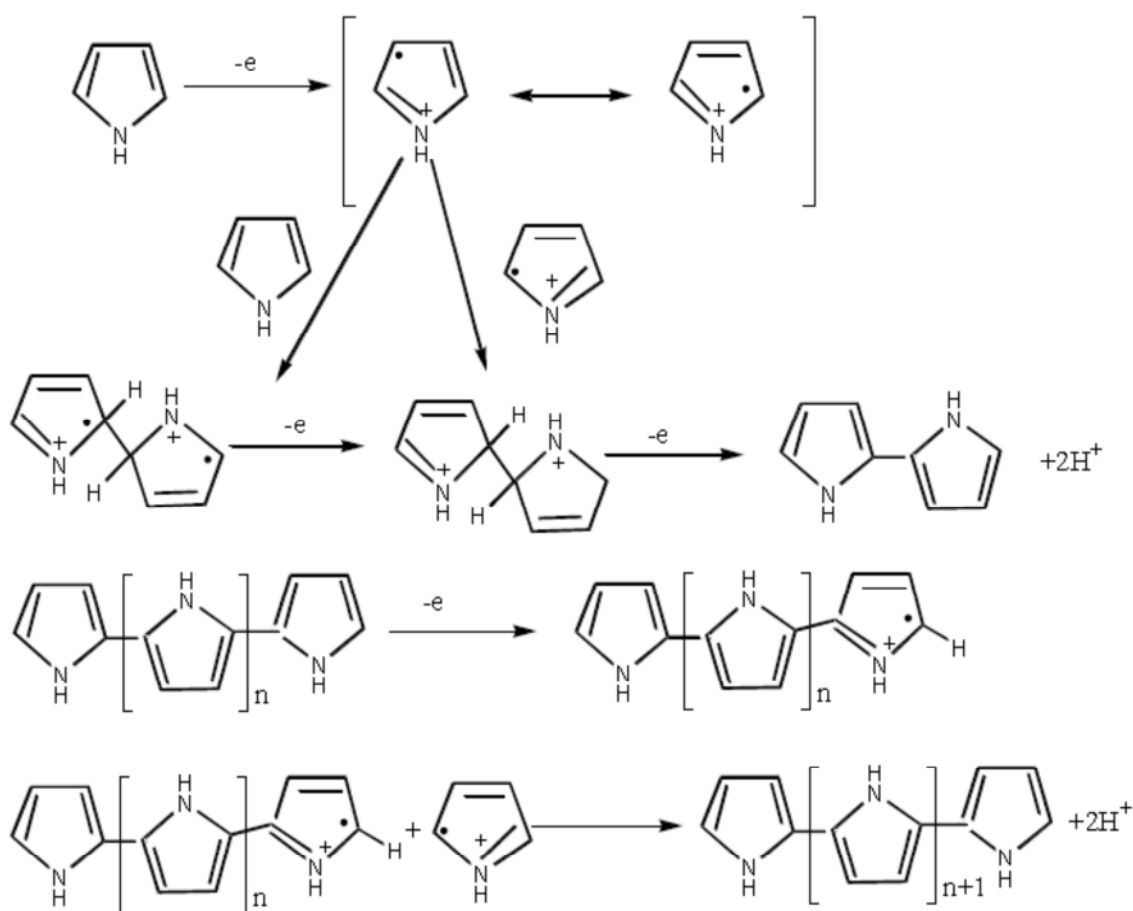
#### **I. 4.2- Synthèse du polypyrrole**

Le polypyrrole a été polymérisé la première fois en 1916 [22] par l'oxydation de pyrrole grâce à l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ). Le produit obtenu, appelé « pyrrole noir » était sous forme de poudre amorphe. En générale, les noirs de pyrrole, dont la préparation fait toujours intervenir une oxydation, sont connus depuis longtemps. Divers oxydants ont été utilisés tels que : le peroxyde hydrogène dans l'acide acétique, le dioxyde de plomb, le chlorure ferrique,

l'ozone, la benzoquinone, etc....

La conductivité du polymère dépend généralement des concentrations du monomère et d'oxydant, du solvant, du temps de réaction et de la température de synthèse [23].

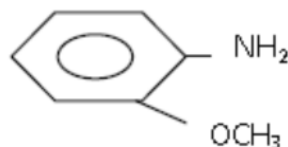
Des recherches ont été menées sur le mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole [24]. Au départ, le monomère pyrrolique s'oxyde pour former un radical cation. Ce dernier, comme il est électrophile instable, s'attaque à une molécule pyrrolique non oxydée. Cette attaque est suivie d'une aromatisation du dimère ainsi obtenu. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction se produit jusqu'à la formation du polymère. Le mécanisme de cette polymérisation est décrit par le schéma présenté sur la figure I.3.



**Figure I.3 :** Mécanisme de synthèse du polypyrrole

### I.5- Orthométhoxyaniline (OMA) et synthèse du polyorthométhoxyaniline (POMA)

L'orthométhoxyaniline (OMA) est une aniline substituée où un atome d'hydrogène est remplacé par un groupement méthoxyle ( $\text{OCH}_3$ ) à la position ortho. Elle est connue sous le nom commercial de l'Ortho-anisidine (O. anisidine) dont la formule est :

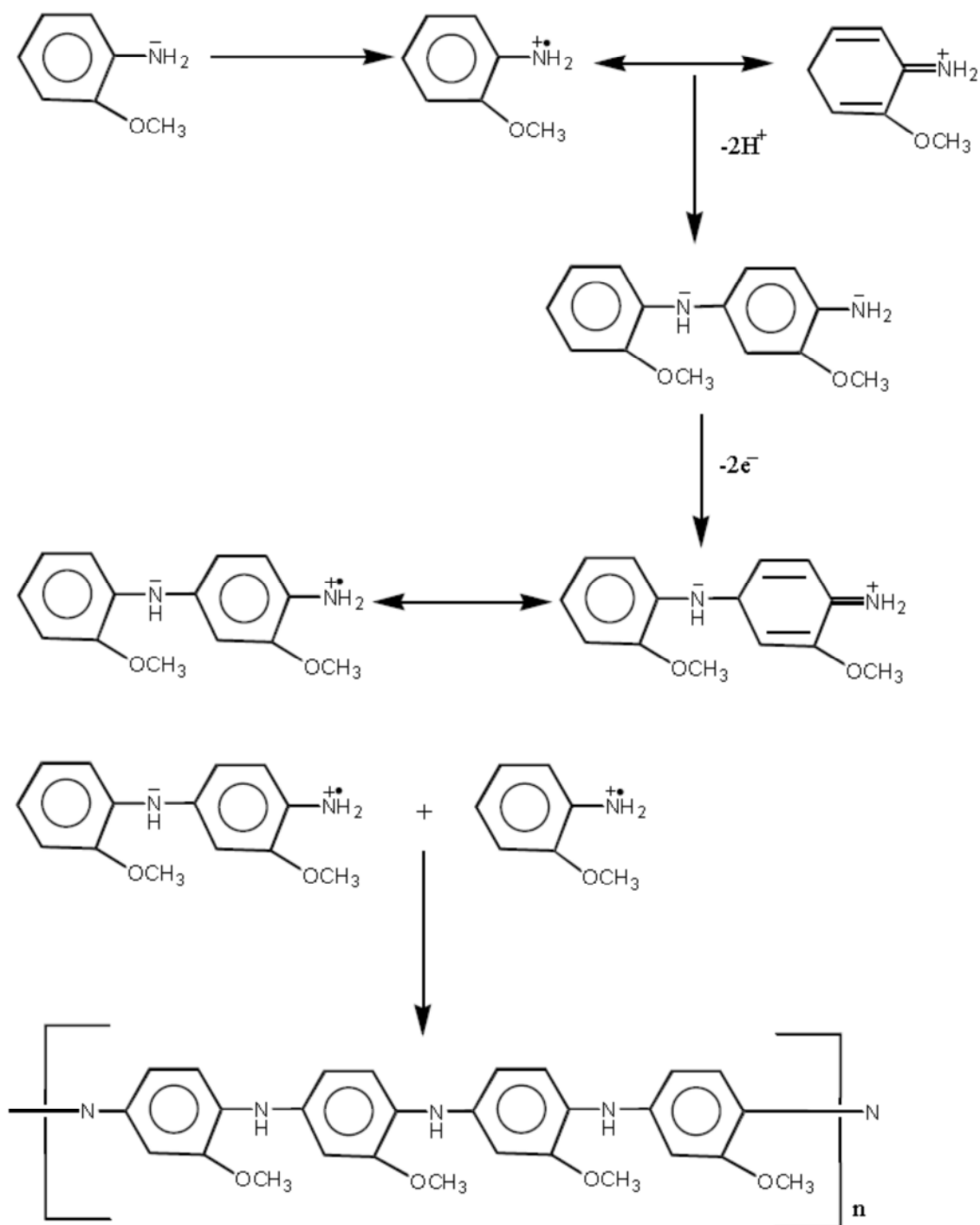


**Figure I.4 :** Structure chimique de l'OMA.

Elle est caractérisée par une densité de 1.092 (25°C), une masse molaire de 123.16g/mole et une température d'ébullition de 225°C.

Le POMA est soluble dans les solvants organiques usuels, surtout quand il est dopé. Ce qui n'est pas le cas de la polyaniline non substituée qui est complètement insoluble. La propriété de solubilisation de la polyaniline substituée vient du fait qu'il y a augmentation de la torsion de l'angle du cycle phénylique adjacent, à cause de la déformation exercée par l'encombrement stérique des groupements en position ortho. La fraction soluble du POMA non dopé dans l'éthanol, le méthanol, l'acétone et le di-méthylsulfoxyde (DMSO) sont respectivement : 23, 24, 22 et 78%.

La polymérisation de l'OMA est favorisée par ( $\pi$ ) donneur dans la position ortho seulement. Le polymère ainsi synthétisé est rapidement formé selon le pouvoir donneur d'électrons du groupement  $\text{OCH}_3$ . L'introduction du second groupe  $\text{OCH}_3$  dans le cycle benzénique est aussi examiné ; le poly (2,5-diméthoxyaniline) a été synthétisé et montré qu'il possède une très grande conductivité d'une valeur maximale de 0,32 S.cm<sup>-1</sup> et qu'il est aussi le plus facile à se dégrader. La présence du groupement (méthoxy) facilite l'oxydation du polymère [18]. La première étape de l'oxydation de l'OMA est interprétée par la formation d'un radical cation en solution. Ce dernier peut ensuite réagir avec un autre radical cation pour former un dimère (figure I.5) [18].



**Figure I.5 :** Mécanisme réactionnel de polymérisation de l'OMA.

### I.5-1 Synthèse d'une combinaison de deux polymères

Un copolymère est une combinaison de deux monomères polymérisé simultanément [25], ces propriétés dépendent énormément des paramètres de polymérisation et l'enchaînement des unités des matières premières dans les chaînes du copolymère [26]. De nombreux travaux ont été récemment consacrés à la synthèse par voie chimique et

électrochimique de copolymère, comme le poly(aniline-Co-ortholuidine) [27], poly(aniline-Co-thiophène)[28], poly(pyrrole-Co-orthoanizidine)[29,30], poly(pyrrole-co-thiophène)[31], poly(pyrrole-Co-aniline)[32].

## **I.6- Dopage des polymères conducteurs**

### **I.6.1 Principe du dopage**

Le dopage dans les PC intrinsèque est en général une réaction d'oxydo réduction qui consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n) réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur, leur conductivité est variant entre  $10^{-7}$  et  $10^{-11} \text{S.cm}^{-1}$  lorsqu'ils ne sont pas dopés.

Dopés, leur conductivité peut varier entre 1 et  $10^5 \text{S.cm}^{-1}$  et atteindre celle d'un conducteur métallique.

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopant ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères. Elles n'ont pas de conséquence sur les propriétés de transport électriques du matériau et il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l'organisation structurale et dans la stabilisation d'un état de type métallique [33].

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage, le dopage n'est pas simplement une réaction d'oxydation ou de réduction, il peut entraîner un réarrangement des chaînes polymériques, et par conséquent, de nouvelles structures ordonnées sont formées. La longueur de la liaison C-C du polyacétylène en dopage diminue ou augmente selon le type de l'accepteur ou du donneur du dopant utilisé Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs.

### **I.6.2- Méthodes de dopage**

#### **I.6.2.1- Dopage chimique**

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [34]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons  $\pi^*$  de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

### **I.6.2.2- Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [34].

### **I.6.2.3- Dopage photochimique**

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ( $h\nu$ ) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly (p-phenylène vinylène), poly (p-phényle phénol) ou par (Polyacétylène, polythiophène) [35].

### **I.6.2.4- Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur**

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande  $\pi^*$ ) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande  $\pi^*$ ). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [36].

## **I.7. Application des polymères conducteurs**

Le champ d'applications possibles des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport du signal électrique, l'électrochromisme, la dépollution des effluents industriels.

### **I.7.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques**

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimiques est essentiellement le polyacétylène en raison de sa grande surface spécifique ( $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) liée à sa porosité et en raison de son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3 V).

Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs ( $\text{Li}^+$  par exemple) et l'autre, avec des ions négatifs ( $\text{ClO}_4^-$  par exemple) dans une cellule appropriée [37], ce qui provoque une différence de potentiel entre les deux électrodes.

L'énergie massique d'une telle batterie est de l'ordre de 40 à 100W/kg et sa puissance massique est de l'ordre de 1KW/kg.

### **I.7.2. Transport électrique**

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [38].

### **I.7.3. Electrochromisme**

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer la polyaniline. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur verte à la couleur bleue. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision..

## **II-8 Chrome et environnement**

Le Chrome fait partie des métaux lourds associés aux notions de pollutions et de toxicité. Il occupe le 21<sup>ème</sup> rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches :  $\text{Fe (III)} = 0.067 \text{ nm}$  et  $\text{Cr(III)} = 0.064 \text{ nm}$ ). Le chrome (III) remplace le fer(III) ou Al(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [39].

### **II-8-1 Propriétés physique et chimique du Chrome**

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). Sa configuration électronique est  $3d^5 4s^1$  et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr (0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.



Le Chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO<sub>3</sub> concentré ou dilué. Le tableau suivant met en relief certaines propriétés physico-chimiques de Chrome [40].

**Tableau I.1** : Propriétés physique et chimique du Chrome.

Symbole chimique		Cr
Aspect		Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique		51,996
Numéro atomique		24
Point de fusion		1857°C
Point d'ébullition		2672°C
Densité (20°C)		7,2
Isotopes stables	50	4,3%
	52	83,76%
	53	9,55%
	54	2,38%
Minerai d'origine		La Chromite : minerai de Fer et de Chrome

### II-8-2 Sources de contamination par le Chrome

Le chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité...etc.

Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer, la métallurgie, la chimie, la pharmacie, production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs [39].

Le Chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4<sup>ème</sup> rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes.

En 1994, au CANADA, on a estimé que les déchets contenant plus de 5000 tonnes de Chrome sous diverses formes sont éliminés chaque année. Au courant de l'année 1988, les incinérateurs produisaient des cendres contenant 830 tonnes de Chrome rejetés en partie dans le sol [41].

### II-8-3 Utilisation

Le Chrome est utilisé :

- ❖ En métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant.
  - Comme constituant d'alliage (par exemple dans l'acier inoxydable).
  - Dans le plaquage au chrome (chromage).
  - Dans l'aluminium anodisé.
- ❖ Comme catalyseur dans certaines réaction d'hydrogène, mais aussi sous la forme tri carbonylé comme groupement activateur du benzène, ce qui permet de nombreuses transformations chimiques pour donner naissance à des composés naturels.

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur au verre.

- ❖ Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Au début de XIX siècle le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, est utilisé comme pigment, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orange mais ont l'inconvénient d'être toxique.
  - ❖ Dans le tannage du cuir.

### II-8-4 - États d'oxydation du chrome

Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à +6. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr(VI) et Cr(III).

#### a-Chrome hexavalent, chrome (VI)

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mise en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et les différentes formes acides.

**b-Le chrome trivalent, chrome (III)**

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination, souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , seul  $\text{OH}^-$  se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s), c'est à dire la concentration de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  aux pH naturels, est connue pour être très faible. Certains composés, notamment les composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à des faibles valeurs de pH.

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. La majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec les ligands organiques. Si la réduction du chrome hexavalent est possible dans l'environnement dans les conditions réductrices rencontrées dans de nombreux milieux peu oxygénés, l'oxydation du chrome(III) est moins courante car elle exige la présence d'un couple de potentiel redox plus élevé que celui du couple Cr(VI)/Cr(III). Il est généralement admis que l'oxydation du chrome(III) ne se produit pas dans les sols, sauf s'ils sont riches en oxyde de manganèse [42]. Cependant les concentrations en  $\text{Cr}^{3+}$  en solution sont quasiment nulles dans les conditions environnementales courantes car le chrome trivalent précipite presque complètement sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou de  $\text{CrOOH}$ , souvent conjointement avec le fer à des pH compris entre 5,5 et 12. Le chrome trivalent, ainsi immobilisé physiquement sur la matrice du sol ou bien sédimenté dans les milieux liquides, est alors protégé de l'oxydation. A des pH inférieurs à 5, Cr(III) est présent sous forme cationique et peu s'adsorber sur des sites échangeurs de cations [43].

**II-8-5 La toxicité du chrome**

Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

**❖ Effet du chrome sur l'homme**

La cancérogénicité des composés de chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou au milieu de travail. Une relation entre l'exposition au Chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre que ses propriétés cancérigènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux [44].

Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : La dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et des fécondités.

**❖ Effet du chrome sur les organismes vivants aquatiques**

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le chrome hexavalent traverse rapidement les branchées et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes. Le chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantités dans les bronchites, qui entraînent des lésions tissulaires.

**❖ Effet du chrome sur le sol et les végétaux**

Des effets dus principalement au chrome hexavalent, sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques.

Les études ont révélé que le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent vis-à-vis des végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en chrome trivalent de l'ordre de 150 microgrammes par gamme de poids sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles.

**II-8-6 - Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse**

Le chrome est utilisé dans de nombreux types d'industries. De ce fait, les effluents contaminés peuvent provenir d'une multitude de source, et peuvent contenir une gamme très large de concentration de Cr(III) et de Cr(VI).

Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés. Certains mettent en œuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes [45].

## **II-8-7 Les méthodes classiques**

### **a-La précipitation coagulation**

Elle consiste à l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïde en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floc. La coagulation implique donc d'une part la réduction des charges électriques superficielles, et d'autre part la formation d'hydroxyde complexes sous forme de flocons.

La précipitation consiste à éliminer le chrome sous forme d'hydroxyde par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. Après ajustement de pH autour de la neutralité, le Cr(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction de Cr(VI) est donc nécessaire, et est en général effectuée par addition de SO<sub>2</sub> gazeux à pH bas.

La précipitation peut être effectuée par l'addition de Sulfure de Fer. Dans ce procédé, les ions sulfure agissent comme réducteurs de forme Cr(VI), à pH alcalin, le chrome précipite sous forme d'hydroxyde. Enfin, le chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par Co-précipitation directement des ions ferreux [39].

### **b-Osmose inverse**

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solides de concentration différente sont séparés par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, pour tenter d'égaliser la concentration dans les deux compartiments.

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée, une pression suffisamment forte, on inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi perméable au milieu concentré vers le milieu diluée, la membrane ne laissant pas passer les minéraux.

Cette technique s'avère coûteuse, et inefficace, la membrane pouvant être colmatée par toutes sortes d'impuretés [46].

### **c-Échange d'ions**

Un échangeur d'ion est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles, de signes contraires, échangeables avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible. Aussi est ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés. Les résines se présentent le plus souvent sous la forme de sphérules, plus rarement à l'état granulé.

Les procédés d'échanges d'ions peuvent être accomplis en batch ou en colonnes. On utilise en général les résines cationiques pour récupérer le Cr(III) et une résine anionique pour récupérer le Cr (VI) ferreux [39].

**d-Évaporation**

Cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel. Dans cette technique, la concentration d'impuretés est évitée par des traitements préliminaires, échange d'ions, filtration, adsorption. Le prix d'exploitation de cette méthode est élevé, et génère d'importantes quantités de boues toxiques [47].

**e-Coagulation**

Tous les procédés de séparation sont basés sur la différence de concentration des composés entre une phase solide et une phase liquide en équilibre. On arrive à produire ainsi un effluent 500fois moins concentré que l'élément de départ. L'avantage de cette technique est que le concentrât de métaux est recyclable dans la production. Toutefois, ce procédé est complexe et consomme beaucoup d'énergie calorifique.

**f-Adsorption**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique...) d'une manière plus ou moins réversible. Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (zéolite, argiles...) ou organique. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif.

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbantes efficaces. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans les traitements industriels (purification, et récupération des solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le Zinc, le Plomb, le Nickel, le Chrome...) une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés, mais le coût de cette régénération est élevé. Les formes chimiques Cr(III) et Cr(VI) peuvent être enlevées de solutions par adsorption sur du charbon actif granulaire ou en poudre.

**II-8-9 Les méthodes électrochimiques**

Ces méthodes font appel à des échanges d'énergie électrique. Par rapport aux procédés physico-chimiques ou au traitement biologiques, comme prétraitement, l'électrochimie est une voie attrayante par sa simplicité de mise en œuvre.

**a-L'électrolyse**

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : Une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réduction de Chrome se fait par un processus électrochimique qui utilise des électrodes de fer et un courant électrique pour générer des ions Fe (II) qui réduit le Cr (VI) en Cr (III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe (III) et Cr (III) précipitent sous forme d'hydroxydes.

**b-L'électrodialyse**

C'est un procédé de séparation par membrane, qui est basée sur le transport sélectif d'ions à travers une membrane d'échange, sous l'influence d'un potentiel électrique au travers de la membrane.

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels. Suivant la nature de ces groupes, on distingue :

- Des membranes perméables aux cations, appelées membrane cationiques,
- Des membranes perméables aux anions, appelées membranes anioniques.

Dans les deux cas, il s'agit de membranes mono polaires, c'est-à-dire perméables à une seule catégorie d'ions. On peut obtenir un produit final récupérable et ne nécessitant pas une nouvelle concentration avant sa réutilisation industrielle [46].

**c) Adsorption/réduction par les polymères conducteurs intrinsèques**

Des études récentes ont abordé la possibilité de réduire le chrome (VI) en chrome (III) par des polymères conducteurs qui se base sur le principe de transfert spontané des électrons du polymère au chrome dilué dans une solution acide [48]. En effet ; Leurs propriétés uniques tels que la conductivité électrique, les propriétés électrochimiques, la résistance mécanique et la facilité de traitement rendent leurs applications large[49], les électro-polymères notamment le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI) et polythiophène (PTH), ont attiré beaucoup d'attention en vue d'être utilisé pour l'élimination du chrome à partir de solutions aqueuses [50,51].

La première fois était en 1993, où RAJESHWAR et coll. [52,53] ont remarqués que l'électrode de polypyrrole peut réduire le Cr(VI) en Cr(II) avec une efficacité approximative de 100% en quelques minutes [54]. La réversibilité du processus de réduction du polymère permet le recyclage du polypyrrole afin de le réutiliser pour le traitement du chrome

hexavalent [55]. Depuis, plusieurs études sont reportées sur l'utilisation d'autres polymères conducteurs pour la réduction du chrome [54,56].

Citons comme exemple, les travaux de L.A.M. Ruotolo et coll.[48] et ceux Luís Augusto et coll. [59] qui ont étudié la réduction de Chrome(VI) en utilisant des films de polyaniline déposé sur une grande surface du substrat de carbone vitreux en se basant sur le contrôle du potentiel électrique appliqué. Ces auteurs ont constaté que l'électrode de polyaniline modifiée est un matériau prometteur à son utilisation pour la réduction Cr (VI) en Cr(III) à l'état stable. D'autres travaux ont été réalisés par Qin li et coll [60], Ils ont utilisé le poly (aniline-1,8-diaminonaphtaline) (PANDAN) pour la récupération du Cr(VI) par adsorption. Ce matériau a été synthétisé par oxydation chimique et caractérisé par la spectroscopie infrarouge. Les résultats montrent que l'adsorption dépend du pH et une capacité maximale est obtenue à pH=4. Ils ont aussi conclu que le PANDAN peut être régénéré et utilisé plusieurs fois avec de faibles pertes tout en gardant une bonne capacité d'adsorption.

Certains travaux de recherche [61], ont montré la possibilité d'encapsuler des grains nanométriques de la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) par une couche de PPy obtenue par polymérisation chimique en présence de  $FeCl_3$ . Ce nanocomposite magnétique a été utilisé pour l'élimination de chrome (VI). L'analyse par infrarouge (ATR-FTIR) a confirmé la présence du PPy sur les nanoparticules de  $Fe_3O_4$ . La nouveauté de cette étude est qu'après l'adsorption des ions Cr(VI) par le nanocomposite PPy/ $Fe_3O_4$ , celui-ci est récupéré par une séparation magnétique en utilisant le Barrou magnétique. Cette étude apporte une application efficace de ce nanomatériau dans le domaine industriel.



## II-9 Références bibliographiques

- [1] V.V. Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett.*, 31(1973)1139.
- [2] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 16(1977)578.
- [3] Chiang, C.K; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, Alan G. *Phys. Rev. Let.* 1977, 39(17)1098.
- [4]. Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., (1997), 167.
- [5] M. Armand; *Solid States Ionics.*, 9-10(1983)745.
- [6] K.D. Kreuer ; S.J. Paddison ; E. Spohr ; M. Schuster ; *Chem. Rev.*, 104, (2004) 4637,.
- [7] G. M. Morales, M. C. Miras et C. Babero, *Synth. Met.*, 61 (1993) 239.
- [8] A. Yasuda et T. Shimidzu, *Synth. Met.*, 61 (1993) 239.
- [9] P. N. Adams, L. Abbell, A. Middleton et A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 84 (1997).
- [10] P. N. Adams et A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 87(1997) 165.
- [11] [Y. Kudoh, *Synth. Met.*, 79 (1996) 17], [N. Toshima et O. Iata, *Synth. Met.*, 79 (1996) 165.
- [12] N. Gospodinova et L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998) 443.
- [13] M. C. De Jesus, Y. Fu et R. A. Weiss, *Polym. Engng. Sci.*, 37 (1997) 1936.
- [14] J. Anand, S. Palaniapan et D. N. Sathyanarayana, *Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998) 993.
- [15] M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992).
- [16] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem.Soc.Rev.*, 29 (2000) 283.
- [17] S.K.Dhawan et D.C.Trivedi, *Syn.Met.*, 60 (1993)67.
- [18] S.Sathingarayanan, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 839.
- [19] X.G.Liu, M.R.Huang, Y. Lin, Y.L.Yang, *Polymer* 42 (2001) 3427.
- [20] P.Hulser et F.Beck, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 596.
- [21] V.Patopov et Titarintchik, « Chimie Organique », Ed. Mir, Moscou (1976).
- [22] A.Angeli, *Gazz. Chim. Ital.* 46 (1916) 279.
- [23] Nguyen thi le Hien, « Elaboration de films de polypyrrole par «électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », thèse de doctorat de l'université de Paris 6, France, (2002).
- [24] Yong-Jian Qui et John R. Reynolds, *J. Polym. Sci.*, 30 (1992) 1315, E. M. Génies, G. Bidan et A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149(1983) 101.
- [25] U.Geisser, M.L.Hallensieben, L.Toppare. *Synth.Met.*, 40(1991)239.

- [26] R.L.M.Latoner, C.Kvarnstrom, A. Ivasla. *Electrochim. Acta*, 44(1989)1933.
- [27] D.Kumar. *Synth. Met*, 114 (2000)369.
- [28] M. Can, K. Pekmez et A. Yildes. *Synth. Met.*, 104 (1999)9.
- [29] X-G Li, L. X.Wang, M.R. Huang, Y.Q.Lu, M.F. Zhu, A. Menner, J.Spinger. *Polymer*. 42(14) (2001) 6095.
- [30] M.I.Sanchez.D.Pinto, H.T.Mishima, B.A.Lopez D E Mishima. *J. Appl. Electrochem.*,(1997)831
- [31] K.W.Evelyn. Lai, D.P.Beattie, P.F.Orfino, E.Simon, S.Holderoft. *Electrochim. Acta*. 44(1999)2559.
- [32] N.Balci, E.Byramli, L.Toppare. *appl. Polymer.sci.*,64 (1997) 667.
- [33] A. François, « Mesure de lumit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle », Thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier Grenoble, (2003).
- [34] A. Pron, P. Rannou, *Progress in polymer science*, 27 (2002)135-190., A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125(1) (2001)4-23.
- [35] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique, E1 862-1, (2002)1-20., A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125 (1) (2001)4-23.
- [36] A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125, (1) (2001) 4-23.
- [37] J. Bost, M. Plastique, T. I; *Chimie. App.Tech. Ed doc.Paris 2nd* (1985).
- [38] J. M. Margolis; *Conductive polymers and plastics*, Chapman et Hall, New York, (1989).
- [39] Alloway B.J. (1995)-*Heavy metals in soils*. Second édition. Blackis Academic and Professional, London, 368.
- [40] J.F Chiffolleau. « Le Chrome en milieu marin ». IFREMER N°8, France. (1994).
- [41] Gouvernement du CANADA. « Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : le Chrome et ses composés ». Ed. Beauregard. Canada. (1994).
- [42] M. E.Losi, C. Amrhein, *Environmental Toxicological and chemistry*, 13(11)(1994)1727-1735.
- [43] V.Desjardin, « Réduction du Cr(VI) par la souche *Streptomyces Thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué », Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 15-28(2002), France.
- [44] A.Kapoor, T.Viraraghavant and D.R. Cullimore «Removal of heavy metal using the fungus *aspergillus niger* », *Bioresour, Technol*», 70, (1999) 59-104.

- [45] E.Fourest and J.C Roux Heavy metal biosorption by fungal myceliat by products : Mechanisms and influence of pH Appl. Microbiol. Biotechnol, 37 (1992) 399-403.
- [46] A. Selatnia, MZ Bakhti, A Madani, L Kertous, Y Mansouri Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaoH treated Hydromet, 75 :1-41-4, (2004) 11-24.
- [47] D.Benedetto.Dossier SAM. «Les métaux lourds .Axe : Génie des procédés » .centre SPIN.Ecole de mines de Sait-Etenne.(1997).
- [48] L.A.M. Ruotolo , J.C. Gubulin Reactive & Functional Polymers 62 (2005) 141–151.
- [49]Ali Olad, Reza Nabavi, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 845–851.
- [50]R. Ansari, F. Raofie, Removal ofHg<sup>2+</sup> Ions fromaqueous solutions using sawdust coated by polyaniline conducting polymer, E- J. Chem. 3 (2006) 49–59.
- [51] R. Ansari, A. Fallah Delavar, Sorption of silver ion fromaqueous solutions using conducting electroactive polymers, J. Iran. Chem. Soc. 5 (2008) 657–668.
- [52]C. Wei, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc., 140(4)(1993)60-62.
- [53]K. G.Conroy and Coll, J. Appl. Electrochem., 34(2004)191-195.
- [54] M. A. Alatorre, S. Guteierrez, U. Paramo and J.G. Ibanez, J, Appl. Electrochem.28 (1998) 55.
- [55] W. Chang, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar, Electrchem. Soc., 140 (1993) 60
- [56] F.J Rodriguez, S, Gutierrez. J. G Ibanez, J, L. Bravo and N. Batina. Environ. Sci. Technol, 34 (2000) 2018.
- [57] YUN Wang, Krishnan Rajeshwar J. Electro Chem., 425(1997) 183-189.
- [58] K. Dodlhofer and k. Rajeshwar, in T. Skotheim, R. Elsenbaumer and J.R Reynolds (Eds), Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker, New York, 2nd. ,edn, in press.
- [59] Luís Augusto M. Ruotolo, José Carlos GubulinChemical Engineering Journal 149 (2009) 334–339.
- [60]Qin Li, Yan Qian, Hao Cui, Qiu Zhang, Rong Tang, Jianping Zhai, Chemical Engineering Journal 173 (2011) 715– 721 .
- [61]Madhumita Bhaumika, Arjun Maityb, V.V. Srinivasuc, Maurice S. Onyangoa, J. Hazard. Mater. 190 (2011) 381–390.

# Chapitre II

Conditions expérimentales

&

Méthodes d'analyses

## **Chapitre II**

### **Conditions expérimentales et méthodes d'analyses**

#### **« Mise en œuvre expérimentale »**

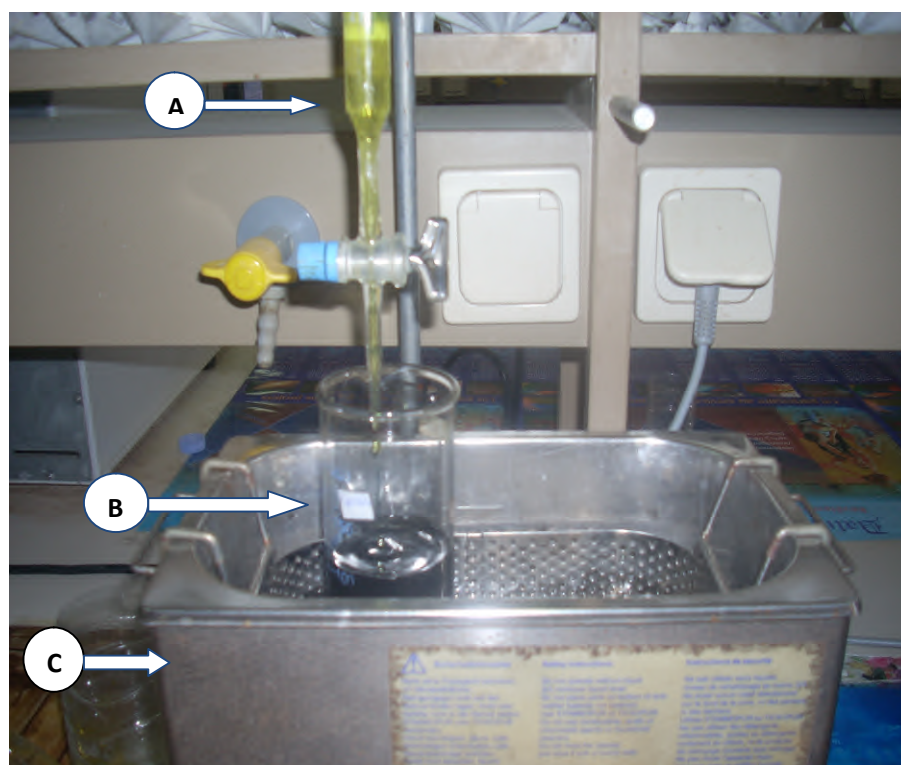
Dans ce chapitre on se propose de présenter les produits chimiques, le matériel, les modes opératoires ainsi que les méthodes d'analyses et de caractérisations utilisées au cours de ce travail pour étudier le procédé d'adsorption des ions Cr (VI) par le poly (Py-co-OMA).

#### **II-1 Conditions expérimentales**

##### **II.1.1- Milieu de synthèse chimique**

La synthèse chimique du polypyrrole est effectuée en utilisant comme oxydant le  $\text{FeCl}_3$  (0,1M) pendant un temps de 2h [1,2]. Le poly (o-méthoxyaniline) est synthétisé dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) en utilisant le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0,1M) comme oxydant pendant 2heures, en s'inspirant des travaux d'Inamuddin et Yahya A. Ismail [3]. La polymérisation du copolymère poly(Py-co-OMA) a été conduite dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) contenant (0,1M) en pyrrole et (0,1M) en OMA. La solution oxydante est obtenue par dissolution d'une masse de chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  et de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans un volume adéquat d'acide chlorhydrique (1M) afin d'aboutir a une concentration de (0,2M). Le rapport solution oxydante/ monomère est égale a 1. L'ajout d'un volume de 100ml de la solution oxydante a été effectué goutte à goutte dans un bain à ultrason. Les 2h de synthèse sont comptées à partir de l'ajout de la dernière goutte de la solution oxydante. Un changement de couleur vers le noir qui s'enfonce au cours de la synthèse est expliqué par la polymérisation du copolymère.

La copolymérisation peut être présentée selon le schéma suivant :



**Figure (II- 1) :** Montage utilisé pour la synthèse chimique.

A : Ajout de la solution oxydante goutte à goutte, B : le Pyrrole et l'OMA dans une solution de HCL, C : bain à ultrason.

Pour la synthèse du polypyrrole et polyorthométhoxyaniline nous avons procédé de la même manière que précédemment sauf que dans les deux cas la solution monomérique est constituée soit de pyrrole ou de l'OMA à raison de 0,1M.

Les poudres des polymères ainsi obtenus sont filtrées, lavés successivement avec l'eau distillée, puis sécher à la température ambiante.

### II.1.2- Dédopage des polymères

Le dédopage des différents polymères par l'ammoniac (1M) a été effectué en s'inspirant des travaux de Potsangbam Albino Kumar et coll [4].

Les poudres formées sont dédopé dans 100 ml de la solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 1M. Après agitation pendant 30 min, ces poudres sont lavées successivement avec de l'eau distillée, filtrées puis séchées à la température ambiante.

### **II.1.3- Solution du chrome(VI) utilisée dans la réduction**

La solution du chrome est préparées par dissolution d'une masse de  $K_2Cr_2O_7$  dans l'eau distillée afin d'avoir une concentration de 1000 ppm. Cette solution est utilisée comme solution mère pour la préparation d'autres solutions diluées à différentes concentrations et à différents pH (2 -11).

Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de solution NaOH à 0.5M ou par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 0.5 M.

La réduction du chrome (VI) est effectué par ajout dans un volume de 10ml de la solution du chrome(VI) à différentes concentrations une masse appropriée du polymère. L'ensemble est soumis sous agitation magnétique pendant différents temps allant de 1min à 60 minutes. Après filtration, le filtrat est analysé par la spectroscopie UV-Visible afin de déterminer la concentration en Cr(VI) restante.

## **II-2- Méthodes expérimentales**

### **II.2.1- Spectroscopie infra- rouge (I-R)**

L'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitatives et structurale des matières organiques est la technique spectroscopique Infra- Rouge (IR).

Le principe de cette technique repose sur illumination d'une molécule par des radiations infrarouges. Certains d'entres elles sont absorbées à des longueurs d'ondes qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques fonctionnels de la molécule [5]. La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ) conduit à un spectre caractéristique de la molécule.

Cette analyse a été réalisée au niveau de l'université de Bejaia moyennant un spectromètre IRTF (IRAFFINITY-1 SHIMADZD). Des pastilles d'un mélange de KBr et 2% de polymère en masse totale ont été préparés. Cette technique va permettre, de mettre en évidence les changements structuraux dans les PC après traitement.

### **II.2.2- La spectroscopie UV-visible**

La spectrophotométrie dans le domaine l'ultra-violet – visible correspond aux transitions électroniques, des électrons, des couches externes des atomes dans différents édifices moléculaires.

➤ **Principe de fonctionnement**

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de groupement d'atomes placés sur le trajet de la lumière : des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires se sont :

**a) Loi de Lambert**

La portion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu).

La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

Avec

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieure à  $I_0$ )

$T$  : transmittance

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage :

$$\%T = (I / I_0) * 100$$

**b) Loi de Beer :**

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve.

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon . L . C$$

Une combinaison de ces deux lois (la loi de Beer –Lambert) donne la relation entre

L'absorbance ( $A$ ) et la transmittance ( $T$ ) :



$$A = \text{Log}(I_0/I) = \text{Log}(1/T) = \xi L.C$$

Avec:

A: absorbance (sans unité).

$\xi$ : Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction (l / mol cm).

C : Concentration molaire (mol/l).

L : Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Il est important de noter que  $\xi$  est une fonction de la longueur d'onde, et donc la loi de Beer – Lambert est seulement valable en lumière monochromatique.

### c) Validité de la loi de Beer – Lambert

Cette loi n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ La lumière utilisée est monochromatique.
- ✓ La concentration n'est pas trop élevée :  $C < 10^{-3}$  mol/l en général pour que les interactions entre les molécules soient négligeables.
- ✓ La solution n'est pas fluorescente : pas de réémission de lumière dans toutes les directions
- ✓ La solution n'est pas trop concentrée en sels incolores.

### d) Les avantages de cette méthode :

Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer :

- ✓ Un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie ....).
- ✓ Une sélectivité largement adaptable.
- ✓ Une grande précision
- ✓ La simplicité et la rapidité d'utilisation [6].

La concentration de Cr(VI) restante dans la solution après traitement avec le polymère est analysée par l'UV- visible en utilisant la courbe d'étalonnage présentée dans la figure II-2.

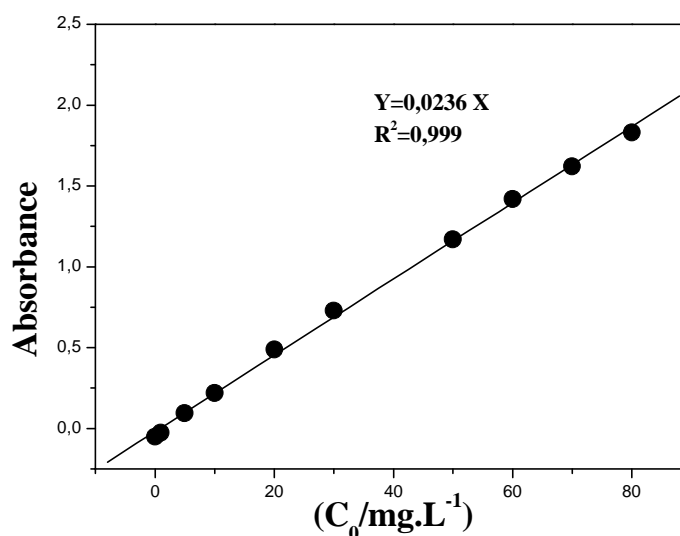


Figure II-2 : courbe d'étalonnage de l'UV-visible

### II-2-3- Caractérisation du copolymère par la BET

La méthode la plus utilisée pour la mesure de la surface spécifique est la méthode de la BET mise en point par Brunauer, Emmett et Teller en 1936. Cet essai consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz sur la surface du solide et par mesure de la quantité de gaz correspondant à une couche monomoléculaire. Le gaz adsorbé peut être l'azote (pour des surfaces de particules supérieures à  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) ou le krypton (pour des surfaces de particules inférieures à  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) introduit avec un gaz vecteur (hélium).

Pour cela on dispose d'une cellule d'adsorption contenant l'adsorbant. Le gaz est introduit dans la cellule et on mesure la pression d'équilibre. L'introduction d'une succession de dose de gaz permet alors de déterminer l'isotherme d'adsorption point par point. Cette isotherme relie le volume  $V$  de gaz adsorbé à  $X$  rapport entre la pression  $P$  du gaz et  $P_0$  sa pression de vapeur saturante. Le BET utilisé dans notre étude est du type Quantachrome NovaWin2.

❖ Détermination de la surface spécifique par BET :

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [7,8] :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (II-1)$$

Avec :

$V_{ads}$  : volume de la vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P.

$P_0$  : pression de vapeur de saturation à la température de l'essai en mm Hg.

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, il est exprimé en  $Cm^3/g$  d'adsorbant.

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption ( $E_i$ ) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat ( $E_L$ ) par la relation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_i - E_L}{RT}\right) \dots\dots\dots (II-2)$$

R: étant la constante des gaz parfait et T la température absolue.

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; on porte sur un diagramme les valeurs du premier membre de la relation (II.1) en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite dont la pente a et l'ordonnée à l'origine b permettent de déterminer les valeurs de  $V_m$  et la constante C par les relations suivantes :

$$C = 1 + \frac{a}{b} \text{ et } V_m = \frac{1}{a+b} \dots\dots\dots (II-3)$$

La valeur de  $V_m$  permet de calculer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme  $V_m$  est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique  $S_{BET}$  du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur,  $\sigma$ , multiplié par le nombre de molécules contenues dans  $V_m$ .

$$S_{\text{BET}} = \sigma \frac{V_m \cdot N}{V_M} \dots\dots\dots (II-4)$$

Avec : N : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23}$  mole<sup>-1</sup>)

$V_M$  : Volume molaire de l'azote ( $22,4 \cdot 10^{-3}$  Cm<sup>3</sup>/mol)

Pour l'azote à 77°K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  et par conséquent :

$$S_{\text{BET}} = 4,356 \cdot 10^7 * V_m \dots\dots\dots (II-5)$$

Cette technique a été adoptée dans notre étude afin de déterminer la surface spécifique ainsi que les isothermes d'adsorptions des différents polymères étudiés.

#### II-2-4- Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle ( $2 \theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre).

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical  $\theta$ - $\theta$ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatèr Slit) et une plateforme Spinner.

La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30 mA [9].

Le but visé dans cette étude, consiste à tracer les spectres DRX des poudres des différents

polymères synthétisés afin de déterminer l'influence des différentes conditions de polymérisations sur leurs structures cristallines.

### **II-2-5 Analyse par le Microscope Électronique à Balayage « MEB »**

Les matériaux sont souvent complexes de part de la composition, la texture et la surface des phases présentes. Leur analyse par microscopie électronique à balayage permet de les visualiser avec un pouvoir de résolution modulable entre  $10^{-4}$  et  $10^{-10}$  m. Le MEB est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses.

Le MEB utilisée sans notre cas est de marque FEI Quanta200 avec filament en tungstène.

L'image est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite de l'interaction électron-matière, avec une résolution d'ordre de 5 nm et un grandissement variant de 20 à 105. La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillon massif avec une très grande profondeur de champs d'où une impression de vision tridimensionnelle [10].

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électron.

**1-Synthèse du copolymère**

Addition de 0,1M du Pyrrole et de 0,1M d'OMA dans une solution de HCL à 1M

2 heures

Ajout d'un volume de 100ml de la solution oxydante goutte à goutte dans un bain à ultrason.

Formation d'un précipité noir

Filtration, lavage et séchage

Formation du copolymère

**2-Récupération du chrome(VI)**

Optimisation du pH et le temps de réduction

Optimisation de la température

Optimisation du [Cr(VI)]

Le dopage du polymère

Optimisation de la quantité de polymère

Volume de la solution 10ml.  
Solution du Cr(VI) à 50 ppm.  
0.01g de copolymère dopée.  
Température ambiante.  
pH de la solution 2-11.  
Le temps de réduction 15 min.

Volume de la solution 10ml.  
Solution du Cr(VI) 10-100 ppm.  
0.01g de copolymère dopée.  
Température ambiante.  
pH de la solution 9.  
Le temps de réduction 15 min.

Volume de la solution 10ml.  
Solution du Cr(VI) 50 ppm.  
0.001 à 0.01g de copolymère dopée.  
Température ambiante.  
pH de la solution 9.  
Le temps de réduction 15 min.

Volume de la solution 10ml.  
Solution du Cr(VI) 50 ppm.  
0.01g de copolymère dopée.  
Température 25-50°C.  
pH de la solution 9.  
Le temps de réduction 15 min.

Volume de la solution 10ml.  
Solution du Cr(VI) 50 ppm.  
0.01g de copolymère dopée et dé dopée.  
Température ambiante.  
pH de la solution 9.  
Le temps de réduction 15 min

**3- Régénération du copolymère**

NaOH à 0.5 M  
HCL à 1 M  
pH=9  
[Cr(VI)]=50 ppm  
Le temps de réduction=15min

Détermination de nombre de cycle de régénération .

**4-la sélectivité du copolymère**

Zn, Cu, Ni à 20,40, 50 ppm  
[Cr(VI)]=50 ppm  
pH=9  
0.01g de copolymère dopée  
Le temps de réduction =15min

Figure II-3: Organigramme résumant les étapes de la partie expérimentale.

**II.3- Références Bibliographiques**

- [1] S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch, Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synth. Met.* 31 (1989) 311–318.
- [2] Anuar Kassim. H.N.M. Ekarmul Mahmud, Ph.D., Lim Mei Yee, M.Sc., and Nurain Hanipah, B.Sc. Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer Composite Films, *Journal of Science and Technology*,(2006).
- [3] Inamuddin, Yahya A. Ismail. J .homepage., *Desalination*, 250 (2010) 523–529.
- [4] Majid Riahi Samania, Seyed Mehdi Borghei, Ali Olad, Mohammad Javad Chaichi., *J. Hazard. Mater.*, 184 (2010)248-254.
- [5] E.Clervil, « Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbant pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux », *Mémoire d'ingénieur*, Université Quisqueya, (2007).
- [6]:F.Rouessac, A.Roussac, « Analyse chimique, méthode et techniques instrumentales moderne », livre, Edition DUNOD, paris 2004.
- [7] J. Charpin, B. Rasneur, « Mesure des surfaces spécifiques », *Technique de l'ingénieur* (1982) 1045.
- [8] S. Lowell, J. E. Shields, « powder surface area and porosity », 3<sup>ème</sup> Edition, Chapman & Hall. (1991).
- [9] A.Bencheikh, « synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly (aniline-co-ortholuidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone», thèse de magister, Université de Bejaia, Algérie (2007).
- [10] G. Degremont, « Polyamines adsorbés sur silice, caractérisation physico -chimique. Application au traitement des eaux : étude préliminaire », *Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille*, (1996).

# Chapitre III

Synthèse chimique

&

Caractérisation du copolymère  
poly(Py-co-OMA)



## Chapitre III

### Synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly(Py-co-OMA)

Avant d'entamer le travail sur l'adsorption/réduction du Cr(VI) par le copolymère poly(pyrrole-co-o-méthoxyaniline) (poly(Py-co-OMA)), nous avons jugé utile de présenter le mode de synthèse chimique de ce matériau ainsi que ses caractéristiques physiques. La synthèse chimique des polymères polypyrrole (PPy) et polyorthométhoxyaniline (POMA) a été également effectuée à titre de comparaison.

Pour cela, différentes techniques de caractérisation sont employées (spectroscopie Infra-rouge, spectroscopie UV-visible et diffraction des rayons X ainsi que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et le BET).

#### III.1- Synthèse du copolymère poly (Pyrrole-co-orthométhoxyaniline)

La polymérisation chimique du Pyrrole et de l'O-méthoxyaniline et la copolymérisation du poly (pyrrole-co-orthométhoxyaniline) (poly(Py-co-OMA)) ont été effectuées dans une solution de HCl 1M contenant les deux monomères pyrrole et l'orthométhoxyaniline en utilisant différentes solutions oxydantes appropriées (persulfate d'ammonium et FeCl<sub>3</sub>) avec des rapports molaires oxydant/monomères est égale à 1 [1]. La polymérisation a été effectuée dans un bain à ultrason à température ambiante. Un précipité bleuâtre-noirs est déposé après deux heures de polymérisation [2, 3].

Les polymères précipités sont filtrés et lavés successivement avec de l'eau distillée puis séchés à température ambiante pendant 24 heures.

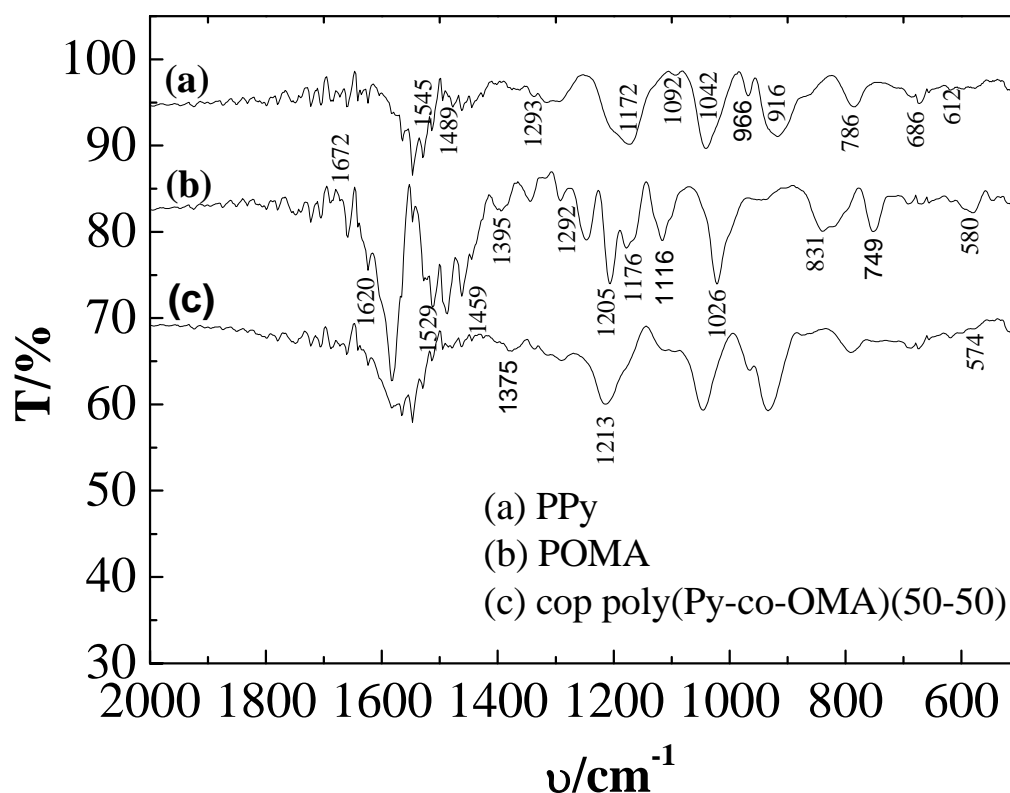
#### III.2- Caractérisation de copolymères

Afin de vérifier la synthèse du copolymère, des échantillons des poudres des copolymères synthétisées ont été caractérisés au moyen de différentes méthodes d'analyses suivantes : DRX, MEB, BET, Infra-rouge, L'UV-visible.

A titre de comparaison les poudres des deux polymères PPy et POMA sont également caractérisées.

### III.2.1- Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres IR du polypyrrole, du poly(o-méthoxyaniline) et du copolymère poly(Py-co-OMA) avec le rapport molaire Py/OMA (50/50) préparé en présence des deux oxydants  $\text{FeCl}_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans la région  $2000$  à  $500\text{ cm}^{-1}$  sont donnés dans la figure III.1.



**Figure III.1 : Spectres infrarouge de polypyrrole (a) du poly (o-méthoxyaniline) (b) et copolymère poly (Py-co-OMA) (c).**

La figure III.1(b) montre les vibrations caractéristiques du POMA enregistrées dans la gamme  $2000$ - $500\text{ cm}^{-1}$  pour confirmer la polymérisation. Les deux bandes à  $1620$  et à  $1529\text{ cm}^{-1}$  de moyennes intensités correspondent respectivement aux vibrations du système quinoïde ( $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ ) et benzoïde ( $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ ) du polymère. La bande à  $1545\text{ cm}^{-1}$  due à des vibrations de la liaison C-C du système, la bande localisée à  $1459\text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration C-N du

polymère. Nous enregistrons également l'apparition d'un pic relevé à  $1395\text{ cm}^{-1}$  attribué au groupement fonctionnel ( $-\text{OCH}_3$ ) substitué en position ortho sur le noyau aromatique. Les deux pics apparus au voisinage de  $1292$  et  $1205\text{ cm}^{-1}$  sont associés respectivement à la vibration C-N dans les unités alternatives de la structure quinoïde-benzoïde- quinoïde et C-N relatif au cycle benzoïde. Nous avons enregistré un faible pic à  $1176\text{ cm}^{-1}$  qui peut être assigné à la vibration S=O [4] de l'acide sulfonique, produit de la polymérisation du POMA en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant.

A  $1026\text{ cm}^{-1}$ , une bande intense associée à la vibration C-N est attribuée à la présence d'un groupement anisole. Une bande moyenne apparue à  $1116\text{ cm}^{-1}$  est assignée au groupement méthoxy. La bande à  $831\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la déformation de la liaison aromatique C-H hors du plan du système. Deux pics supplémentaires sont prélevés à  $749$  et  $580\text{ cm}^{-1}$  et sont dus également à la déformation de la liaison C-H [4].

Les bandes d'absorption caractérisant le PPy sont montrées sur la figure III.1 (a), les principales vibrations sont semblables à celles trouvées dans la littérature. La bande à  $1672\text{ cm}^{-1}$  de faible intensité correspond à la vibration de la liaison C=C du noyau pyrrolique. Les deux bandes  $1545$  et  $1489\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations C-C et du système benzoïde (N-B-N) du pyrrole. Le pic observé à  $1293\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation hors plan des deux liaisons C-N et C-H. Dans le spectre un pic est apparu à  $1092\text{ cm}^{-1}$  attribué à la déformation dans le plan de la vibration  $\text{N}^+\text{H}_2$  dans l'azote protoné ce qui donne la caractéristique de forte conductivité pour le pyrrole [4].

A  $1042\text{ cm}^{-1}$ , nous enregistrons un pic assigné à la vibration C-H. Les deux bandes à  $966\text{ cm}^{-1}$  et  $916\text{ cm}^{-1}$  sont associées respectivement à la di-substitution du pyrrole et à la vibration de déformation C-H. Le pic à  $786\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation C-N hors plan et les deux pics à  $686\text{ cm}^{-1}$  et  $612\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration C-Cl due au dopage de PPy par les ions  $\text{Cl}^-$  issus de l'oxydant  $\text{FeCl}_3$  utilisé dans le procédé de polymérisation chimique [5,6].

Le spectre du copolymère figure III.1 (c) est comparé avec ceux du PPy et de POMA, il diffère des deux spectres précédents et englobe toutes les bandes d'absorption relatives aux groupements fonctionnels des macromolécules de PPy et de POMA. La caractérisation la plus impressionnante est la bande d'absorption située à  $1375\text{ cm}^{-1}$ , ce pic est localisé à  $1395\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du POMA, alors qu'il n'existe pas dans le spectre du PPy. Le déplacement de ce pic peut être associé à la combinaison des noyaux de l'OMA et du Py.

Le copolymère poly (Py-co-OMA) présente également un nouveau pic d'absorption  $574\text{ cm}^{-1}$  qui n'existe pas dans les deux spectres IR du POMA et de PPy, cela confirme la formation d'un nouveau produit. D'après ces observations on constate l'existence d'une combinaison entre les unités de l'OMA et de Py avec formation d'un nouveau matériau qui est le copolymère poly (Py-co-OMA).

Nous avons également procédé à la synthèse des copolymères, de la même façon que précédemment, en faisant varier le rapport molaire des monomères pyrroles et orthométhoxyaniline. Les résultats des spectres de FT-IR des copolymères avec des rapports molaire de Py/OMA : 20/80 ,50/50 et 80/20 sont illustrés dans la figure III.2.

Les modes de vibration relatifs aux trois copolymères apparaissent aux mêmes longueurs d'onde. La comparaison de ces trois spectres montre quelques différences dans la transmittance. Aussi, nous observons que les bandes d'absorption de PPy sont prédominantes avec l'augmentation de la quantité en monomère Py, ceci devrait être du à l'unité de Py. En effet, pour le copolymère de rapport molaire de Py/OMA de 80/20, une bande d'absorption plus intense apparaît à  $1589\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration des liaisons C=C/C-C du noyau pyrrolique.

De plus, la structure quinoïde des unités de l'OMA et de PY ( $1620, 1529\text{ cm}^{-1}$ ) devient ainsi plus significative avec l'augmentation de la quantité de PY dans le copolymère. Ce fait montre une forte interaction entre les unités de Py et de l'OMA et confirme la formation du copolymère poly(Py-co-OMA).

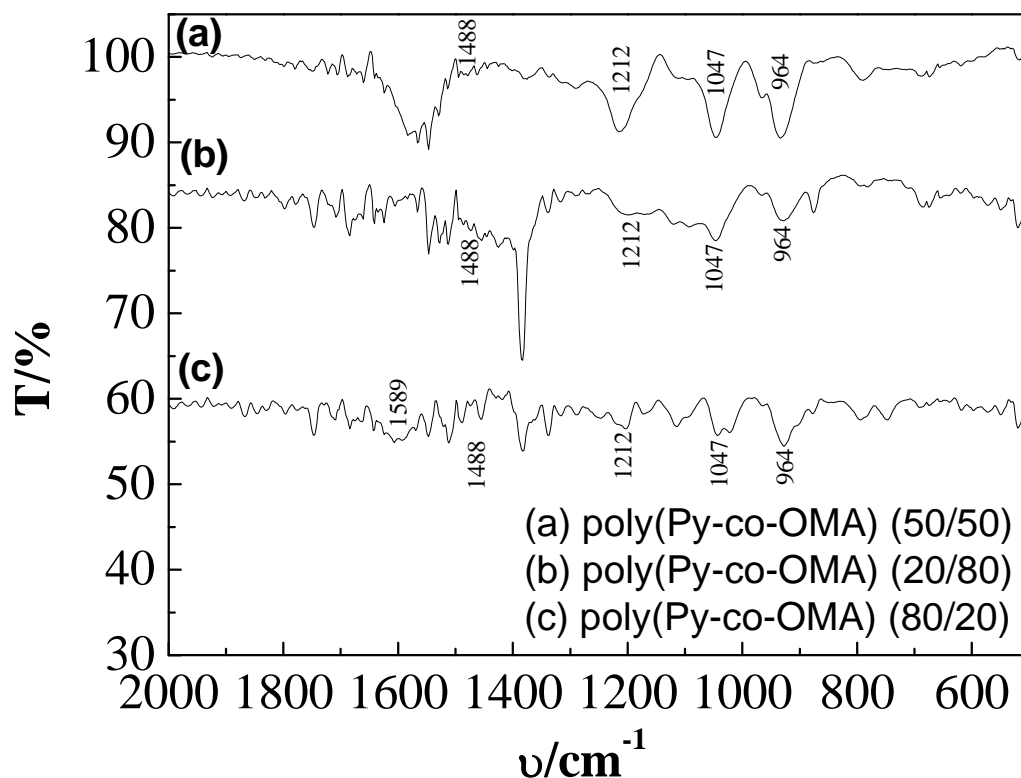
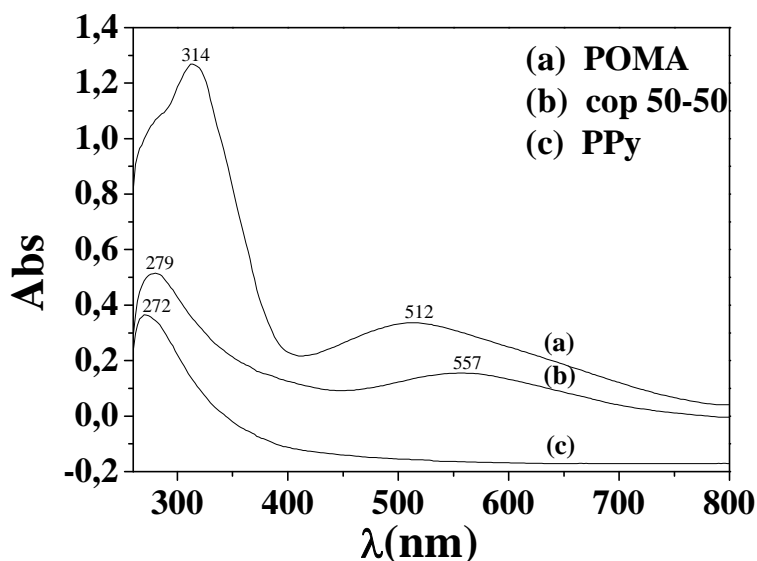


Figure III.2: Spectres infrarouge des copolymères poly (Py-co-OMA) à différents rapports molaires de Py/OMA.

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

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse très puissante puisqu'elle permet d'élucider la structure électronique de base des molécules; elle a été adoptée dans cette étude afin de confirmer la synthèse chimique du poly(Py-co-OMA).

Les spectres UV-Visible des solutions des polymères PPY et POMA du copolymère poly(Py-co-OMA) dissous dans le solvant diméthylsulfoxyde (DMSO) sont présentés respectivement sur la figure III.3.



**Figure III. 3: Spectre UV-visible des solutions de PPy(a), poly (Py-co-OMA) (b) et POMA(c)**

Le spectre du POMA est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption prédominantes, une bande intense à 314 nm suivie d'une bande moins intense et assez large à 512 nm assignées respectivement à la transition  $\pi-\pi^*$  du noyau benzénique [1-2] et à la transition  $n-\pi^*$  associée à la présence de site imine dans le noyau quinonique [3].

Le spectre du PPy présente une bande d'absorption caractéristique intense localisée à 272 nm attribuée à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  du noyau pyrrolique [2].

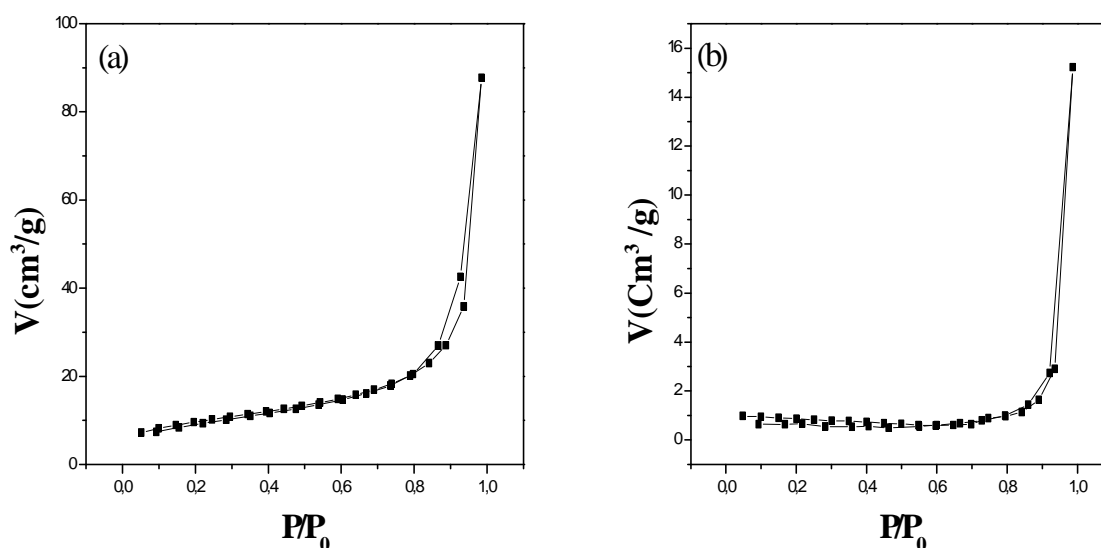
Par contre, le copolymère poly (Py-co-OMA) avec le rapport molaire de Py/OMA 50/50 présente deux bandes d'absorptions situées à 279 nm et 557 nm.

En comparant ces valeurs avec celles obtenues par les polymères PPy et POMA, nous voyons bien que le copolymère absorbe à des longueurs d'ondes différentes à ces deux polymères. Ce résultat confirme la formation d'un nouveau produit qui est le poly (Py-co-OMA) et reconforte les résultats déduits de l'analyse IR.

### III.2.3- Caractérisation par le BET

L'allure des isothermes d'adsorption est parmi les indicateurs des formes des caractéristiques texturales des matériaux solides. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont tracées, pour les polymères (POMA et poly (Py-co-OMA)), en reportant le volume adsorbé ( $V_{ads}$ ) par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4.

Les isothermes d'adsorption de gaz azote, obtenues sur les deux polymères s'apparentent au type IV de la classification de l'IUPAC. De plus, les courbes présentent une hystérésis lors de désorption.

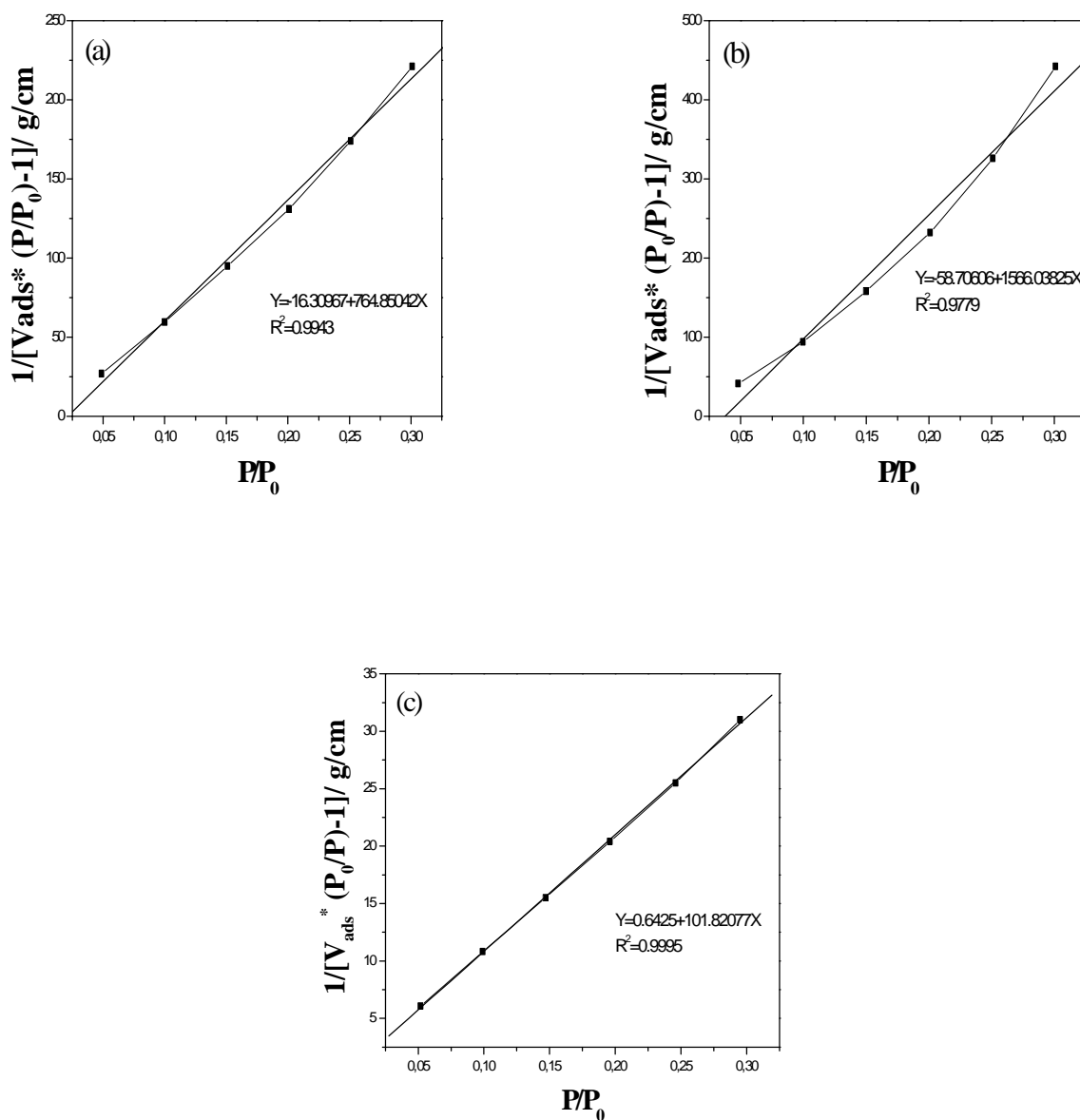


**Figure III-4 :** Isothermes d'adsorption et de désorption de poly (Py-co-OMA) avec le rapport molaire Py/OMA 50/50 (a), et de poly (o-méthoxyaniline) (b).

D'après les résultats de l'analyse BET, les rayons des pores trouvés pour les trois polymères sont différents. Ces derniers sont de  $2,147\text{Å}$  ;  $102,875\text{Å}$  et  $15,365\text{Å}$  pour le PPy ; le POMA et le copolymère, respectivement.

L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote permet de déterminer la surface spécifique des différentes poudres des polymères en appliquant l'équation transformée BET. Cette équation permet de déterminer la constante C caractéristique du système gaz-poudre du polymère et la quantité de matière nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du polymère d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

Dans le domaine  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ , la représentation graphique des données expérimentales dans le diagramme  $=f(P/P_0)$  est une droite pour les trois poudres des polymères (figure III.5).



**Figure III.5:** Equation Transformée BET de polypyrrole (a), de poly(o-méthoxyaniline) (b) et de poly(Py-co-OMA) avec le rapport molaire Py/OMA 50/50 (c).

Les pentes et les ordonnées à l'origine déduites à partir des courbes présentées précédemment (figure III.5) permettent d'accéder à C et à  $V_m$  et donc à la surface spécifique de chacun des



polymères. Les résultats BET sont présentés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Données du modèle BET

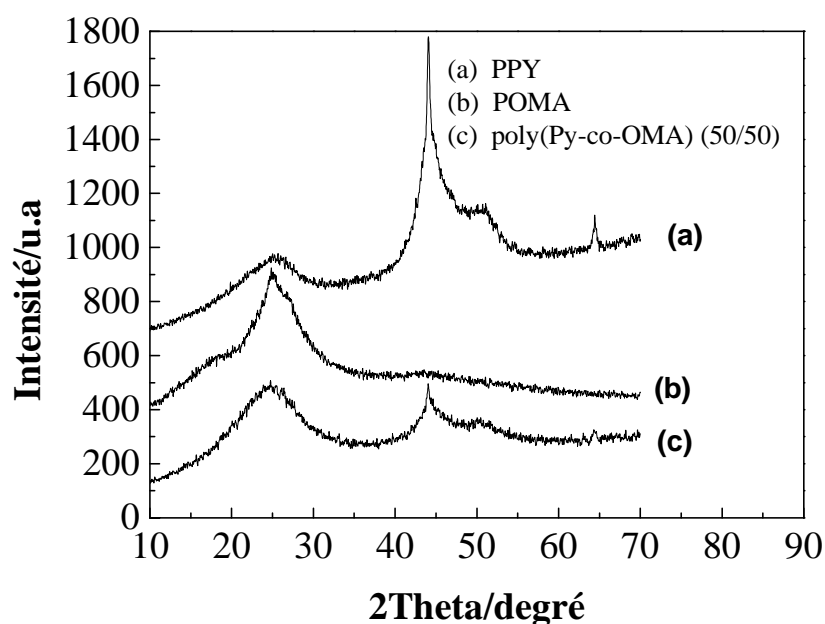
Adsorbat	Rayon des pores (Å)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g d'adsorbat)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)
PPy	2,147	0.009	4.655
POMA	102,875	0.004	2.311
Poly(Py-co-OMA) 50/50	15,365	0.059	33.954

Comparativement aux trois matériaux étudiés le copolymère poly(Py-co-OMA) possède une grande surface spécifique lui donnant un caractère adsorbant meilleur.

#### III.2.4- Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La caractérisation de l'état solide des poudres synthétisées est effectuée par diffraction des rayons X dans le but d'évaluer le degré de cristallinité de chacun des polymères.

Les diffractogrammes des deux polymères POMA, PPy ainsi que le copolymère poly(Py-co-OMA) de rapport molaire Py/OMA (50/50) sont présentés sur la figure III.6.



**Figure III.6 :** Spectres DRX de PPy , de POMA et du copolymère poly(Py-co-OMA) de rapport molaire Py/OMA de 50/50.

Nous remarquons que la poudre de POMA présente deux pics larges à  $2\theta = 25^\circ$  et à  $2\theta = 45^\circ$  caractéristique d'une structure amorphe, en accord avec les travaux de la littérature qui montrent une cristallinité moindre dans le cas des polymères substitués [7,8].

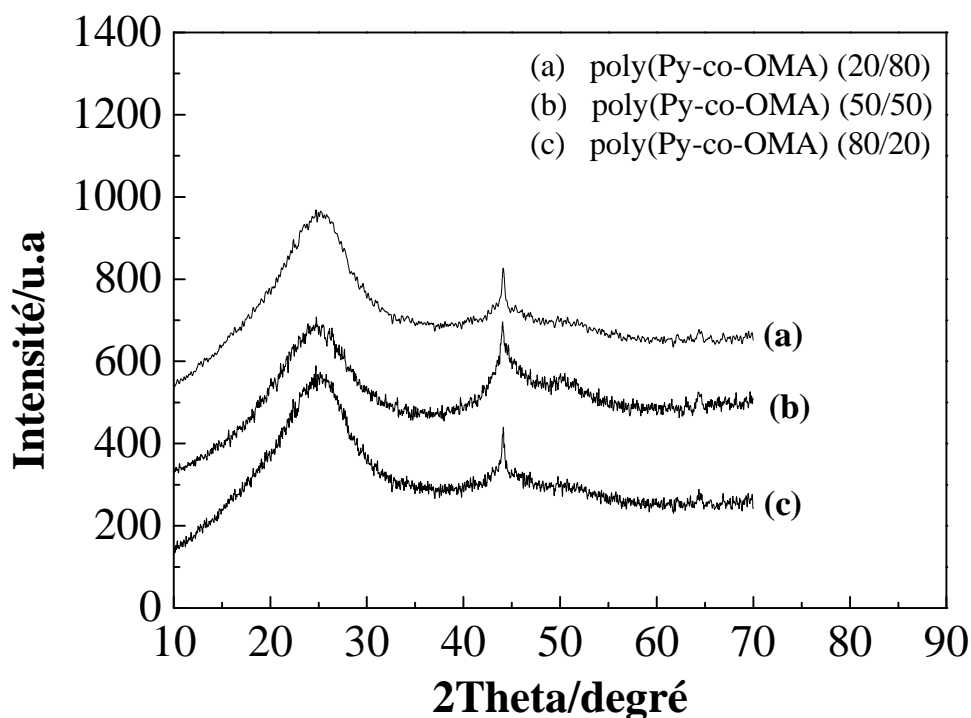
La poudre du PPy présente un pic large à  $2\theta = 25^\circ$  et autre relativement fine à  $2\theta = 45^\circ$  indiquant la structure semi-cristalline, la poudre du copolymère présente un même diffractogramme comme il est montré sur la (figure III.6).

La poudre du copolymère présente des diffractions de larges dispersion asymétrique entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$  qui caractérisent la structure amorphe et présente aussi un pic fin à  $2\theta = 45^\circ$  qui caractérise la structure semi-amorphe [9].

En comparant ces trois diffractogrammes (figure III.6), nous remarquons que les diffractions du copolymère diffèrent de celles des polymères PPy et POMA. Ce résultat confirme la formation d'un nouveau copolymère qui est le poly (Py-co-OMA). Ces observations permettent

de conclure l'hypothèse précédente de la synthèse du copolymère. Ces résultats corroborent ceux donnés par les analyses IR et UV-visible.

Les différents spectres relatifs aux copolymères avec des rapports molaires en Py/OMA de 20/80, 50/50 et 80/20 sont montrés sur la (figure III.7). Quelque soit les quantités en monomère pyrrole, le copolymère exhibe une large bande dans la région de  $2\theta$  comprise entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$  qui est caractéristique d'un polymère amorphe. Cette bande est en fait attribuée à l'interaction pyrrole-o-méthoxyaniline [10]. Nous enregistrons également une bande d'une intensité moindre à  $2\theta = 45^\circ$  dans les trois copolymères. Ce résultat montre que la diffraction du copolymère est légèrement influencée par la proportion des deux monomères pyrroles et o-méthoxyaniline.

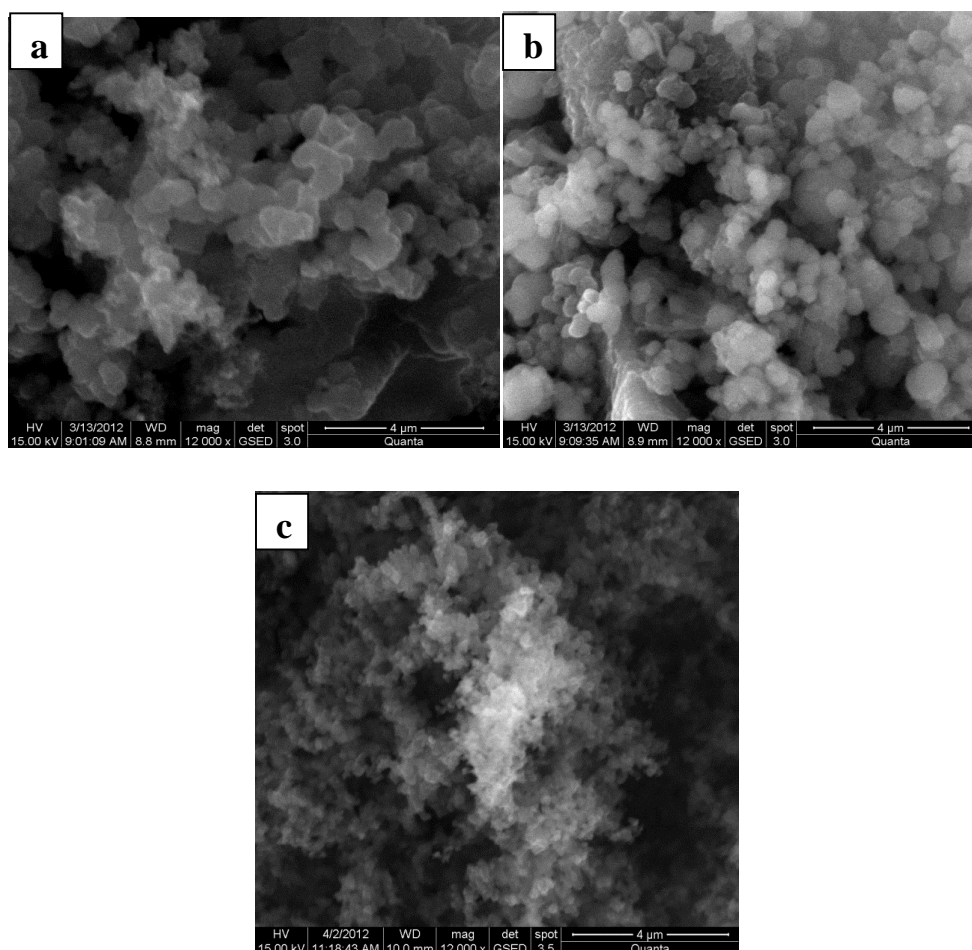


**Figure III.7 :** Spectres DRX des copolymères poly(Py-co-OMA) à différents rapports molaires Py/OMA.

### III.2.5- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres synthétisées a été observée à l'aide du Microscope Électronique à Balayage (MEB), en mode environnemental, afin d'éclaircir l'ordre de la taille des grains des polymères obtenus. Les photos des poudres de polymères, obtenues sous ultrason sont illustrées sur la figure III.8.

Il apparait que la morphologie et la structure granulaire sont typiques pour les différentes poudres polymériques; néanmoins l'aspect granulaire diffère. Les polymères synthétisés sous ultrason ont une morphologie plus fine et homogène, et cela se voit clairement sur le copolymère. Nous retrouvons que la taille des grains des poudres du copolymère, est moins importante, et d'ordre nanométrique ( $d_m \leq 180\text{nm}$ ), par rapport à celle des polymères (PPy et POMA), dont la taille des grains est respectivement de  $d_m \leq 450\text{nm}$  et  $d_m \leq 500\text{ nm}$ .



**Figure III.8** : Images MEB des poudres de : (a) polypyrrole, (b) poly(o-méthoxyaniline) et (c) poly(Py-co-OMA) obtenus par polymérisation chimique sous ultrason.

**III.3-Références Bibliographiques**

- [1] Y, CAO, P, Smith, A, J, Heeger, in: J, L, Bredas, R, R, Change (Eds) « conjugated Polymeric Materials Opportunities in Electronic », Vol, 182, Kluwer Academic, Dordercht(1990).
- [2] A, Drelinkievicz, J, Stejokol, A, Waksimdzka, J, W, Sobczac, Synth. Met, 140(2004)233-246.
- [3] K, Tzou, R, V, Gregory, Synth Met, 53 (1993)365.
- [4] logiciel, outil d'interprétation IR.
- [5] S, A, Waghuley, S, M, Yenorkar, S, S, Yawale, S, P, Yawale, Sensors and Actuators B 128 (2008) 366–373.
- [6] A, Adhikari, Thèse Ph, D, , Université de Pune, Inde, (2004) p, 86.
- [7] A, J, Milton and A, P, Monkman ; « A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR spectroscopy » ; J, Phys, D, Appl, Phys., 26(1993)1468.
- [8] N, Brinis, « application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de L'acier : synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement autocicatrisants », mémoire de magister, université de Bejaia, Algérie(2009).
- [9] A, Bencheikh, « synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly (aniline-co-ortholuidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone », mémoire de magister, Université de Bejaia, Algérie (2007).
- [10] M-K, Song, Y, -T, Kim, B, -S, Kim, K, Char, H, -W, Rhee, Synt, Met., 141(2004)315.

# Chapitre VI

Etude de l'adsorption/réduction  
des ions Cr(VI) sur le copolymère  
poly(Py-co-OMA)

## Chapitre IV

### **Étude de l'adsorption/réduction des ions Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA)**

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude cinétique et thermodynamique de la dépollution des rejets contenant l'ion toxique Cr (VI), afin de compléter un travail déjà entamé par les étudiantes Assia OUARAS et Loubna CHAABANE dans le cadre de la préparation de leur mémoire de fin d'études [1].

Les poudres de polypyrrole (PPy) et de poly(o-méthoxyaniline) (POMA) sont également utilisées à titre de comparaison. Ainsi, l'effet de quelques paramètres tel que le temps de contact, le pH de la solution, la température, la concentration initiale en ion Cr(VI) dans la solution et la quantité molaire des monomères dans le copolymère sur l'adsorption de Cr(VI) a été étudié.

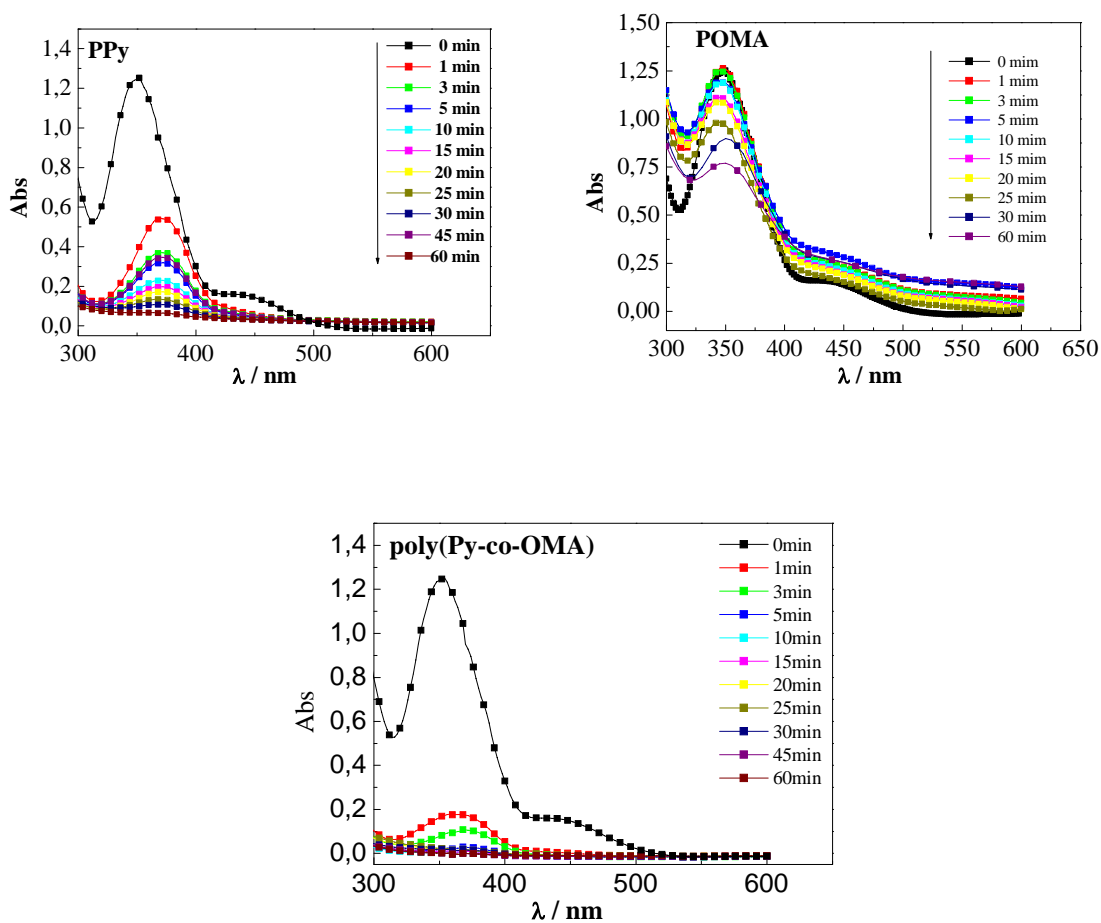
#### **IV.1- Effet du temps de contact des polymères sur la réduction du chrome Cr(VI)**

Les poudres de copolymère poly (Py-co-OMA), de PPy et de POMA à raison de 1 g/L sont introduites dans 10 ml de la solution basique (pH=9) de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) contenant  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en ion Cr(VI).

La solution du chrome Cr(VI) contenant le polymère a été mis sous agitation pendant différents temps de contact puis analysée par spectroscopie UV-visible après filtration. Les spectres d'absorption UV-visible des solutions de Cr(VI) ont été enregistrés à des intervalles réguliers entre 300 et 600 nm. Les ions Cr(VI) absorbent à une longueur d'onde de 350 nm [2] comme montré sur la figure IV. 1. Il est bien claire que l'absorbance de Cr(VI), à cette longueur d'onde, décroît avec l'augmentation du temps de contact des poudres des polymères dans la solution, ceci explique la disparition de Cr(VI) dans la solution traitée par le phénomène d'adsorption/réduction. Les analyses UV-visible montrent clairement qu'on présence du copolymère poly(Py-co-OMA), avec un rapport molaire de Py/OMA de 50/50, l'absorbance diminue d'une façon significative entre l'intervalle temps de 0 à 60 min. Une disparition presque totale de Cr(VI) dans la solution est observée après 15 min de contact,

ceci est accompagné d'un changement progressif de la couleur de la solution de dichromate de l'orange à l'incolore.

Quant à la poudre de PPy, nous observons un déplacement de l'absorbance aux alentours de 350 nm plus faible comparai au copolymère. Alors que, l'absorbance, enregistré en présence du POMA, est légèrement déplacée dû probablement au ralentissement de l'efficacité d'adsorption/réduction de ce polymère. En effet, la diminution de l'absorbance de Cr(VI) est expliquée par deux phénomènes, l'un est dû à l'adsorption et l'autre à la réduction du chrome hexavalent à l'état trivalent stable avec l'oxydation du polymère [3].



**Figure IV.1 :** Spectres UV-visible de la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Cr(VI) en fonction du temps de contact avec 1g/L de différentes poudres de polymères, pH = 9.

La figure IV.2 (a) présente la variation de la concentration de chrome hexavalent en fonction du temps lors de sa réduction sur différentes poudres de polymères à raison de 1 g/L. Le temps d'adsorption/réduction à l'équilibre est sensiblement le même pour les trois polymères. Il est équilibre est atteint, après environ 15 minutes. On note aussi que l'élimination de Cr(VI)



sur le ploy(Py-co-OMA))POMA est plus efficace par rapport aux autres polymères (PPy, POMA).

A partir des valeurs de ces concentrations en fonction du temps, nous pouvons calculer le pourcentage de récupération de Cr(VI) en appliquant l'équation (IV.1) [4,5] :

$$\% \text{ de récupération de Cr(VI)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{IV.1})$$

Où:

$C_0$  : la concentration initiale de Cr(VI) dans la solution

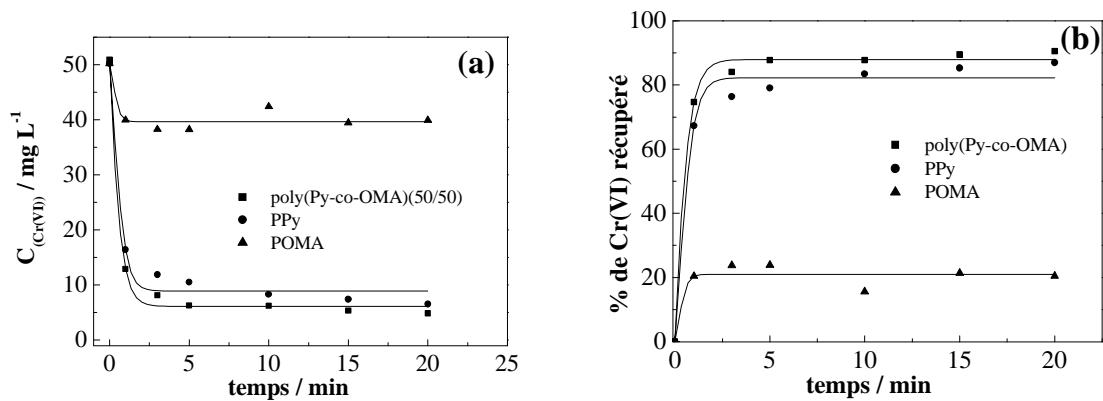
$C_t$  : la concentration de Cr(VI) restante dans la solution après un temps de contacte avec la poudre de polymère.

La variation du pourcentage de récupération de Cr(VI) en fonction du temps de contacte sur différents polymères est donnée dans la figure IV.2 (b). Cette figure confirme les résultats précédents.

Nous constatons que l'application de 1 g/L du copolymère, avec le rapport molaire Py/OMA : 50/50, est suffisant pour la réduction presque totale de Cr(VI) après 15 minutes de contacte. En effet, les rendements de réduction obtenus sur le copolymère et le PPy sont respectivement de 92% et de 88% après un temps de contacte de 15 min. Cette caractéristique est très importante du point de vue pratique, car un temps de contact court avec le polymère pourrait être utile pour le traitement à l'échelle industrielle des effluents contenant l'ion Cr(VI).

On note aussi que la réduction de Cr(VI) sur le POMA est moins efficace par rapport aux autres polymères et le pourcentage maximal de réduction atteint est seulement de 21% après une durée de 15 min.

Cette différence d'efficacité d'adsorption de Cr(VI) entre le POMA et les deux autres polymères est probablement liée à la surface spécifique que dispose chaque polymère. En effet, d'après le résultats de BET, les valeurs des surfaces spécifiques trouvées sont de l'ordre de 33,954 ; 4,655 et 2.311 m<sup>2</sup>/g pour les poudre de poly(Py-co-OMA), de PPy et de POMA, respectivement. Ceci permet de conclure que le paramètre limitant dans notre cas l'adsorption du chrome hexavalent est la surface de contacte exhibée par la poudre du polymère.



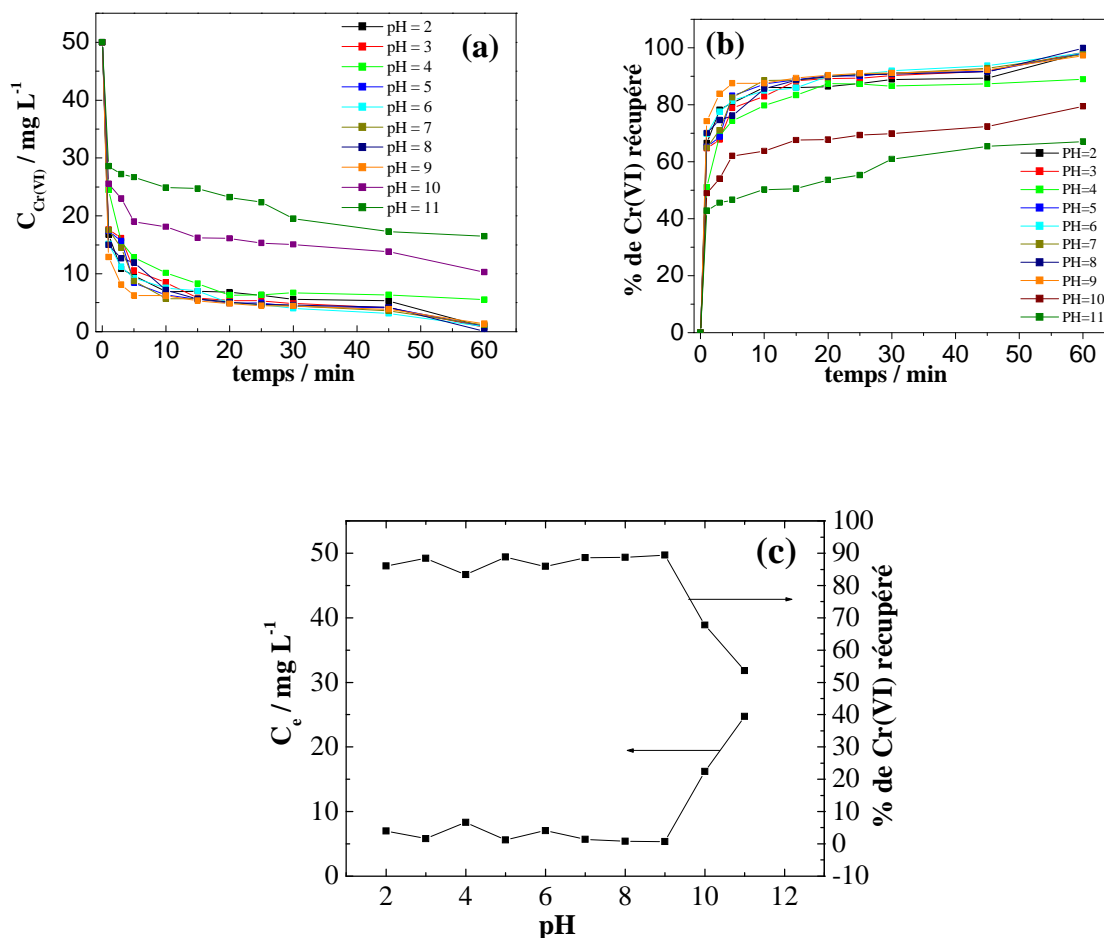
**Figure IV.2 :** Variation temporelle (a) de la concentration et (b) du % de récupération de Cr(VI) dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI) en présence de  $1 \text{ g/L}$  de différents poudres de polymères,  $\text{pH}=9$ .

#### IV. 2- Effet du pH

Inévitablement, l'élimination des métaux par adsorption dépend du pH par l'influence de ce paramètre sur la charge de surface des supports. Par conséquent, il doit être examiné en détail.

La poudre du copolymère poly (Py-co-OMA) à raison de  $1 \text{ g/L}$  est introduite dans  $10 \text{ ml}$  de la solution de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) contenant  $50 \text{ ppm}$  en ion Cr(VI). Le pH de la solution de dichromate est ajusté par ajout de HCl (pH acide) ou de NaOH (pH basique).

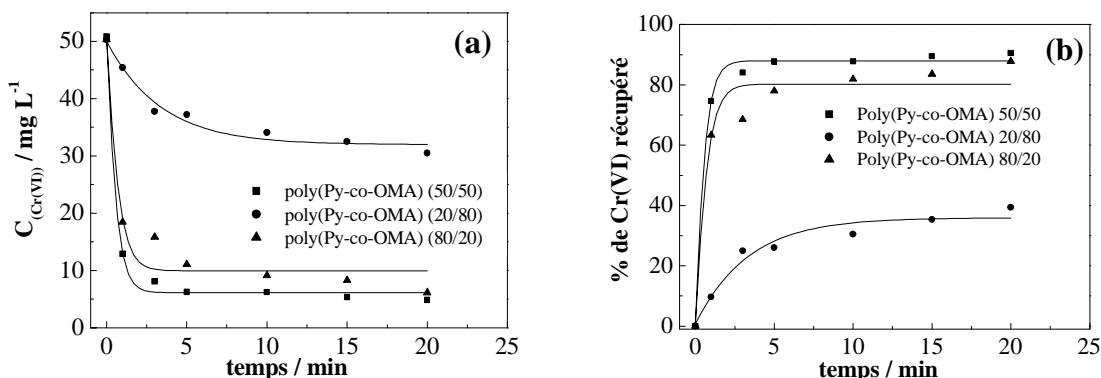
Au cours de cette étude, le pH a été varié de 2 à 11. Les résultats (figures IV.3 (a), (b), (c)) montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence marquée est observée sur le taux d'adsorption/réduction des ions Cr(VI). En effet, une forte adsorption des ions Cr(VI) est enregistrée dans la gamme de pH de 2-9. On enregistre, également, une diminution du taux d'adsorption lorsque le pH est supérieure à 9, car la surface devient charger négativement (excès des ions  $[OH^-]$ ) [6]. La figure IV.3 (c) illustre la variation de la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et du taux de récupération en fonction du pH. Nous constatons qu'un pourcentage d'adsorption considérable est enregistré (92%) pour un pH optimal de 9. Par conséquent, ce dernier est retenu pour la suite de cette étude.



**Figure IV.3 :** Effet du pH sur (a) la concentration, (b) le % de récupération de Cr(VI) en fonction du temps et (c) la concentration et le % de récupération à l'équilibre, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 mg L^{-1}$  en Cr(VI) en présence de 1g/L du copolymère poly(Py-co-OMA).

### IV. 3- Effet du rapport molaire Py/OMA dans le copolymère

Dans cette partie, la synthèse du copolymère est réalisée en faisant varier les quantités des monomères pyrrole et OMA avec des rapports molaires de Py/OMA : (50/50) ; (20/80) et (80/20). Les poudres de ces copolymères sont utilisées comme adsorbant/réducteur des ions Cr(VI). Les résultats obtenus sont présentés dans la figures IV.4 (a) et (b). La comparaison de ces trois courbes montre des différences dans les concentrations et les rendements de réduction des ions Cr(VI). Nous constatons qu'avec l'augmentation de la concentration soit de l'OMA ou du Pyrrole dans la composition du copolymère, l'efficacité d'adsorption diminue. Les meilleurs résultats de réduction sont obtenus sur le copolymère de rapport molaire de Py/OMA de 50/50.

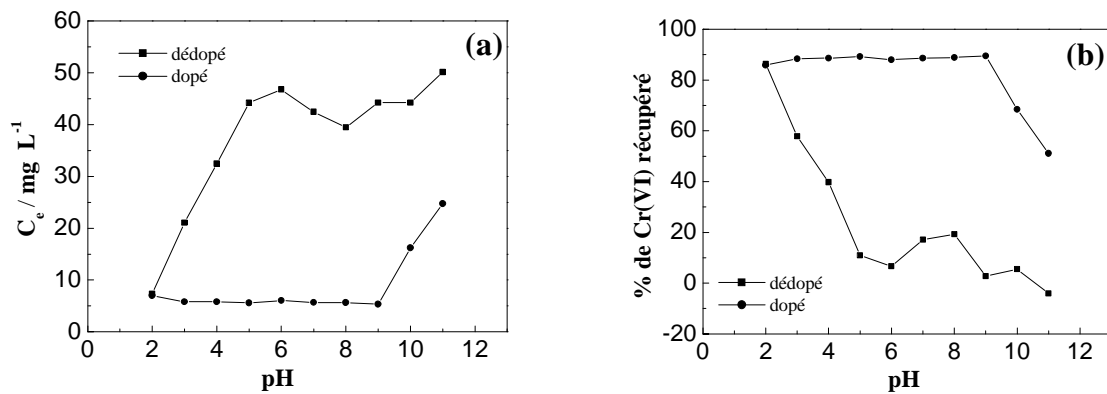


**Figure IV.4 :** Variation temporelle (a) de la concentration et (b) du % de récupération de Cr(VI) dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 mg L^{-1}$  en Cr(VI) en présence de 1g/L de différentes poudres des copolymères, pH=9.

#### IV. 4- Effet de l'état de dopage des polymères sur la cinétique de réduction du chrome Cr(VI)

Dans cette partie, on a vérifié l'effet de dopage et de dédopage des différents polymères étudiés sur l'efficacité d'adsorption de Cr(VI). Pour cela, la poudre du copolymère (50/50) est traitée par une solution ammoniacale 1 M pendant 30 minutes, pour la dédopée (déprotonation). Par la suite, la réduction de Cr(VI) sur ce polymère dédopé a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. Les figures IV.5 (a) et (b) montrent, respectivement, l'évolution de la concentration de Cr(VI) en équilibre dans la solution ( $C_e$ ) et du pourcentage d'adsorption en fonction du pH de la solution.

L'analyse de ces figures amène à déduire que le copolymère dopé est un adsorbant adéquat pour la récupération de Cr(VI) que lorsqu'il est dédopé et ceci est vérifié dans le domaine de pH (2-11). Ceci nous amène à déduire que les propriétés conductrices et redox du copolymère sont améliorées à l'état dopé.



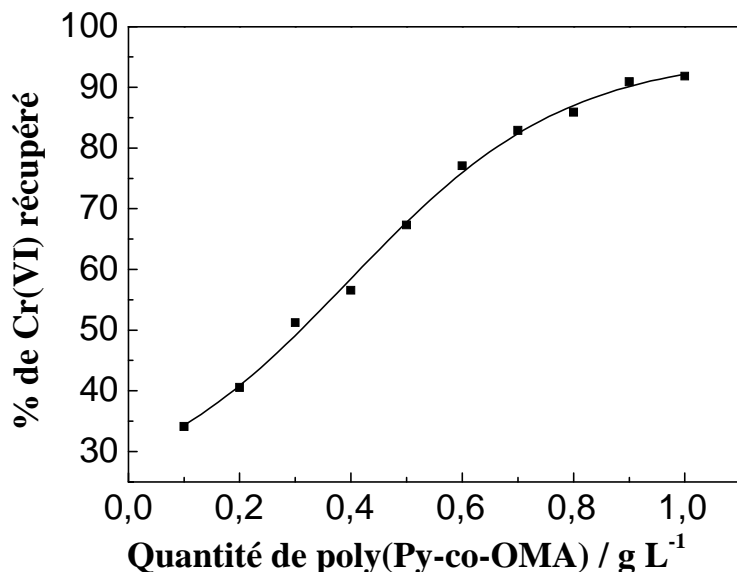
**Figure IV.5 :** Effet du dopage et de dédopage du poly(Py-co-OMA) (50/50) sur : (a) la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et (b) le % de récupération de Cr(VI) en fonction du pH, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI) en présence de  $1 \text{ g/L}$  du copolymère.

#### IV.5- Effet de la quantité des polymères

Pour aboutir à la quantité optimale des polymères étudiés nécessaire à l'adsorption efficace du chrome hexavalent (Cr(VI)), des quantités de poudres de ces polymères allant de  $0,1$  à  $1 \text{ g L}^{-1}$  sont additionnées à  $10 \text{ ml}$  de la solution basique ( $\text{pH} = 9$ ) de Cr(VI) de concentration maximale de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Le pourcentage de récupération des ions Cr(VI) en fonction de la quantité de la poudre du copolymère (50/50) est évalué après  $15 \text{ min}$  d'exposition (temps d'équilibre), et les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.6.

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration du copolymère dopé entraîne une augmentation du pourcentage de réduction du chrome.

Ces résultats laissent penser que pour de faibles concentrations en solide, il est possible que les sites disponibles pour la réduction du chrome soient tous occupés et donc qu'il n'y ait plus de place disponible pour le chrome restant en solution. Plus nous augmentons la concentration en solides, plus on augmente le nombre de sites libres pour adsorber le chrome [7,10].



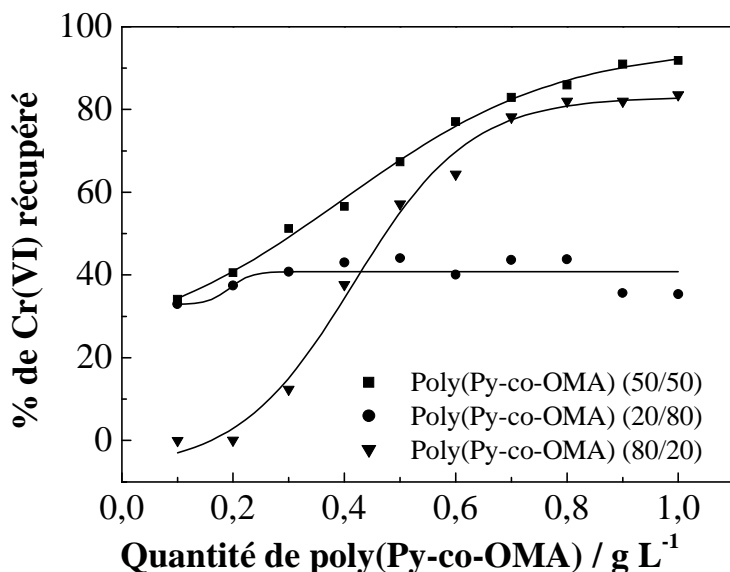
**Figure IV.6 :** Effet de la quantité du poly(Py-co-OMA) (50/50) sur le % de récupération de Cr(VI) en équilibre, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI),  $t = 15 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 9$ .

La figure IV.7 présente la variation du pourcentage de récupération de Cr(VI) en fonction de la quantité des copolymères à différents rapport en monomères Py/OMA.

Dans le cas du copolymère (50/50), les résultats obtenus montrent, qu'après 15 min de contact, le pourcentage d'adsorption du chrome est de 92% pour une concentration en copolymère de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration des copolymères (20/80) et (80/20) dans la solution engendre un accroissement continu du pourcentage de réduction de Cr(VI). Les rendements de réduction sont respectivement de 83% et de 35% pendant un temps de contact de 15 min et une concentration en copolymère de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Encore une fois, une meilleure efficacité de réduction de Cr(VI) est enregistrée sur la poudre du copolymère (50/50). Nous constatons qu'à partir de ces conclusions que la combinaison des deux monomères pyrrole et o-méthoxyaniline avec un rapport 50/50 pour former le copolymère présente des meilleures propriétés redox vis-à-vis de la réduction du chrome.



**Figure IV.7 :** Effet de la quantité des différents copolymères sur le % de récupération de Cr(VI) en équilibre, dans la solution de  $K_2Cr_2O_7$  contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI),  $t = 15 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 9$ .

#### IV.5- Effet de la concentration initiale en Cr(VI)

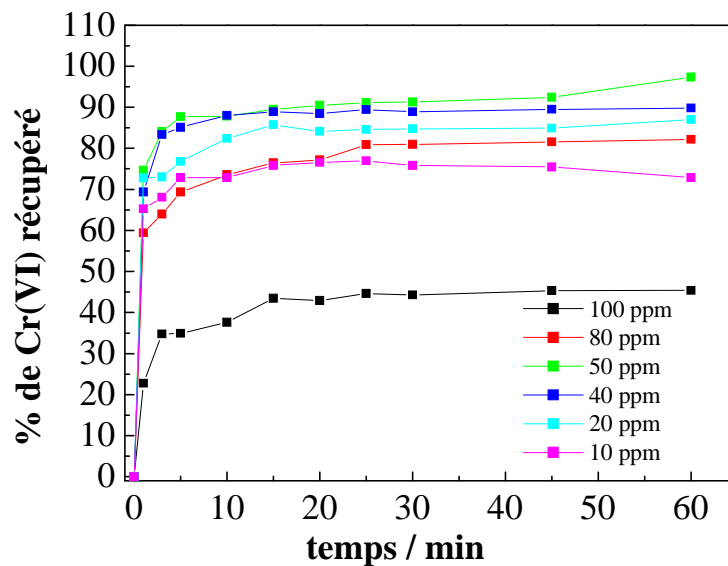
La concentration initiale du polluant peut aussi avoir une influence assez importante sur la capacité de récupération de Cr(VI) par des supports solides utilisés comme adsorbants. Pour cela, nous avons procédé à l'addition de la poudre du copolymère poly (Py-co-OMA) (50/50), à raison de  $1 \text{ g/L}$ , dans  $10 \text{ ml}$  des solutions basique ( $\text{pH} = 9$ ) de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) contenant différentes concentrations en ion Cr(VI) allant de  $10$  à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . La figure IV.8 représente l'effet du temps de contact et la concentration initiale sur le taux de récupération de Cr(VI).

Il est constaté qu'effectivement, le processus de l'adsorption du chrome (VI) par le poly (Py-co-OMA) (50/50) est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'ion Cr(VI).

La capacité d'adsorption augmente pour les valeurs de la concentration initiale de  $10$ ,  $20$ ,  $40$  et  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , mais elle diminue pour les valeurs de  $80$  et  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Cette évolution peut être expliquée par le fait que la présence d'un nombre de Cr(VI) assez important, empêche d'atteindre certains sites même vacants, et par conséquent la quantité de support devient plus importante par rapport à la quantité de polluant retenu, engendrant une diminution de la capacité d'adsorption [7, 11].

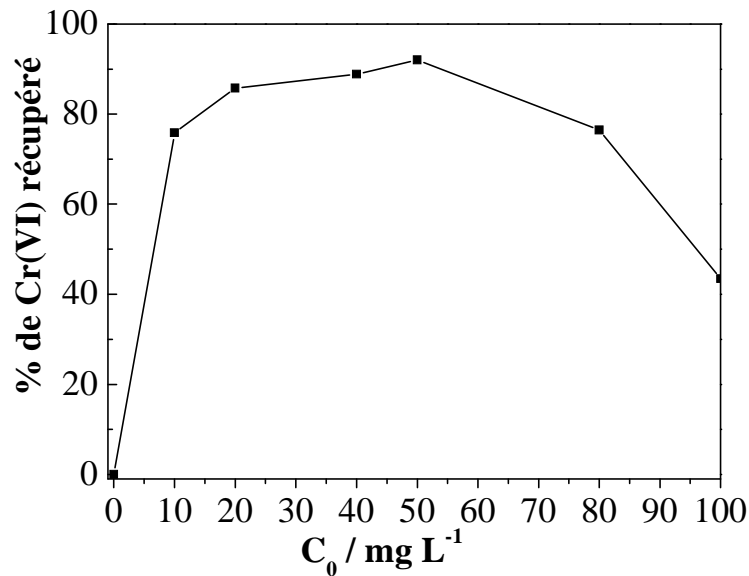
D'une façon générale, les courbes d'adsorption obtenues présentent une augmentation assez rapide du pourcentage de récupération de Cr(VI) dans la zone des faibles concentrations. Le taux de récupération continu à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale, indiquant que de fortes interactions ont lieu entre la surface d'échange et les cations. Ensuite, un plateau de saturation est montré, traduisant la saturation des sites énergétiquement actifs impliqués dans le processus d'adsorption.



**Figure IV.8 :** Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur son % de récupération en fonction du temps, dans la solution basique à pH = 9, en présence de 1g/L du poly(Py-co-OMA) (50/50).

La figure IV.9 montre l'évolution du pourcentage de récupération à l'équilibre (temps de contact est de 15 minutes) pour le poly(Py-co-OMA) (50/50) où la plus grande valeur est obtenue pour la concentration initiale de 50 mg L<sup>-1</sup>.

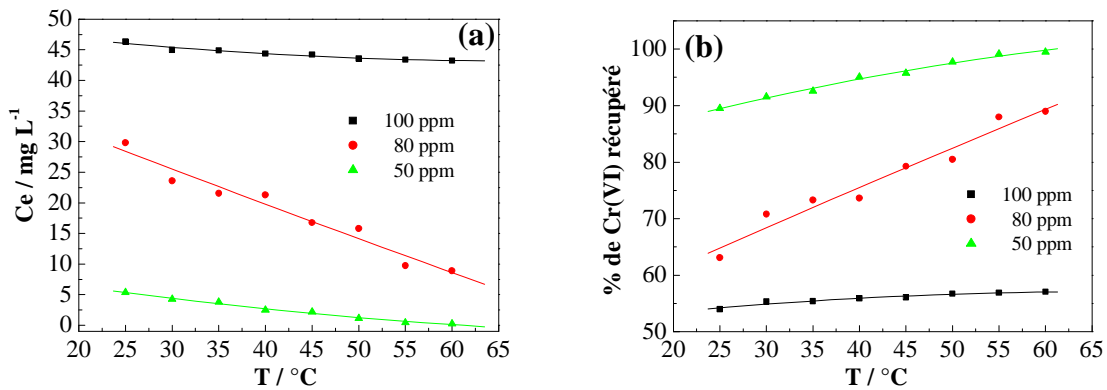




**Figure IV.9 :** Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur son % de récupération à l'équilibre obtenu en milieu basique à pH = 9, en présence de 1g/L du poly(Py-co-OMA) (50/50).

#### IV.6- Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de décrire l'interaction entre un adsorbé et un adsorbant et de concevoir et d'exploiter un système d'adsorption avec succès, l'isotherme d'adsorption est fondamentalement importante. Les isothermes d'adsorption de la récupération de Cr (VI) par le copolymère poly(Py-co-OMA) à des températures de 25°C à 50°C sont présentés dans les figures IV.10 (a) et (b). Les résultats enregistrés font état de la diminution de la concentration à l'équilibre en Cr(VI) dans la solution ( $C_e$ ) et de l'augmentation de son % de récupération avec l'accroissement de la température. On conclut que l'élévation de la température provoque une augmentation de l'adsorption de Cr(VI) sur le poly(Py-co-OMA) (50/50). Cela peut être dû à l'accroissement de l'énergie thermique de l'espèce adsorbée qui conduit à une capacité d'adsorption plus élevée. Par conséquent, l'adsorption de Cr(VI) par le copolymère est de nature endothermique.



**Figure IV.10 :** Effet de la température sur : (a) la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et (b) le % de récupération de Cr(VI) en fonction de la concentration initiale en Cr(VI), dans la solution basique (pH=9) en présence de 1g/L de poly(Py-co-OMA) (50/50).

Les études d'équilibre d'adsorption donnent la capacité d'adsorption à l'équilibre qui est souvent décrite en terme d'équation d'isotherme d'adsorption de Freundlich, ou celle, aussi bien connue, de Langmuir. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des supports solides, pour l'espèce à adsorber [7,15].

La forme linéaire la plus connue du modèle de Langmuir est exprimée par l'équation (IV.2) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{IV.2}$$

Avec :

$C_e$  : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$q_e$ : quantité de métal adsorbé par gramme de support à l'équilibre exprimé en mg de métal par gramme de support (mg/g).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times 100 \tag{IV.3}$$

Où :  $C_0$  et  $C_e$  : sont des concentrations de Cr(VI) initiale et à l'équilibre.

$m$  : masse de l'adsorbant en g.

$q_m$  : la quantité maximale du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche à la surface (mg/g).

$b$  : Constante de Langmuir (L/mg) liée à l'énergie d'adsorption.

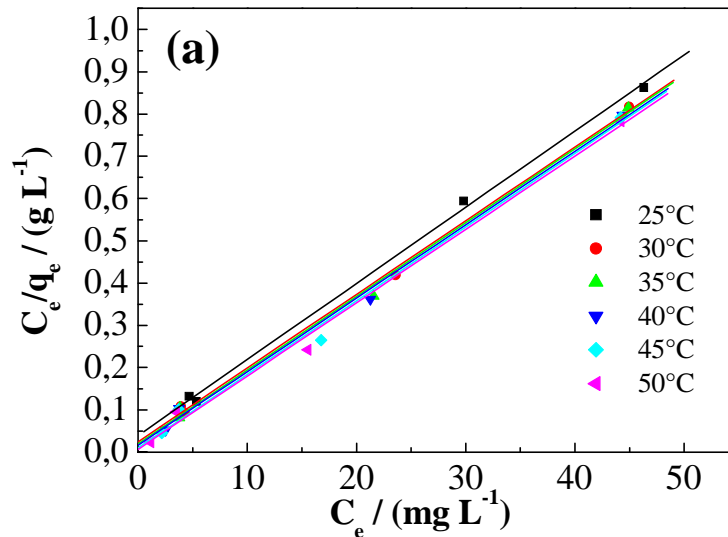
L'expression de Freundlich est une équation empirique basée sur une adsorption sur une surface hétérogène. Elle est souvent présentée par l'équation (IV.4) :

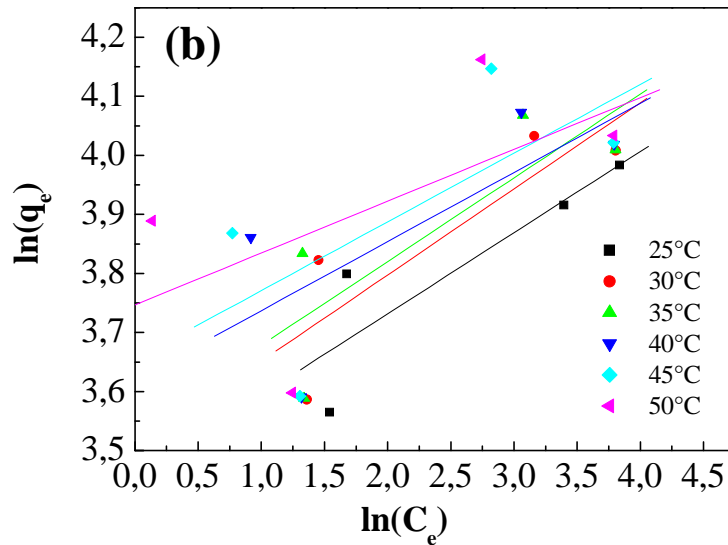
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (IV.4)$$

Avec  $K_F$  et  $n$  les constantes de Freundlich. Elles donnent une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption, respectivement. La forme linéaire du model de Freundlich est donnée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.5)$$

L'isotherme d'adsorption est réalisée en faisant varier la température de la solution initiale de 25 à 50 °C. Dans notre cas, une masse de 0.01g de la poudre du copolymère est introduite dans une solution basique (pH = 9) de 10 ml de Cr(VI) contenant 50 mg L<sup>-1</sup> en Cr(VI) pour un temps de contact de 15 min. Les figures IV.11 (a) et (b) représentent les tracés linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour différentes températures étudiées.





**Figure IV.11 :** (a) Isotherme d'adsorption de Cr(VI) à l'équilibre selon le modèle de Langmuir (b) Isotherme d'adsorption de Cr(VI) à l'équilibre selon le modèle de Freundlich.

Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich calculés à partir des pentes et les interceptions à l'axe des ordonnées des équations linéaires sont donnés dans le tableau IV.1.

Les valeurs les plus élevées de coefficient de corrélation, dans le modèle de Langmuir, révèlent que l'adsorption de Cr(VI) sur la surface du copolymère en milieu basique obéit à l'isotherme de Langmuir.

La capacité maximale d'adsorption augmente de 55,56 à 57,40 mg/g avec l'augmentation de la température de 25 à 30°C, par la suite elle devient presque stable jusqu'à 50°C.

**Tableau IV.1 :** les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA) (50/50).

Température (°C)	Constantes de Langmuir		
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
25	55,56	0,46	0,998
30	57,40	0,70	0,998
35	57,31	0,88	0,996
40	57,57	1,04	0,996
45	57,37	1,77	0,994
50	57,70	2,45	0,994

Température (°C)	Constantes de Freundlich		
	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>
25	31,72	0,137	0,77
30	33,30	0,146	0,75
35	34,35	0,142	0,68
40	37,33	0,117	0,55
45	38,65	0,116	0,45
50	42,38	0,086	0,34

#### IV.7- Étude thermodynamique

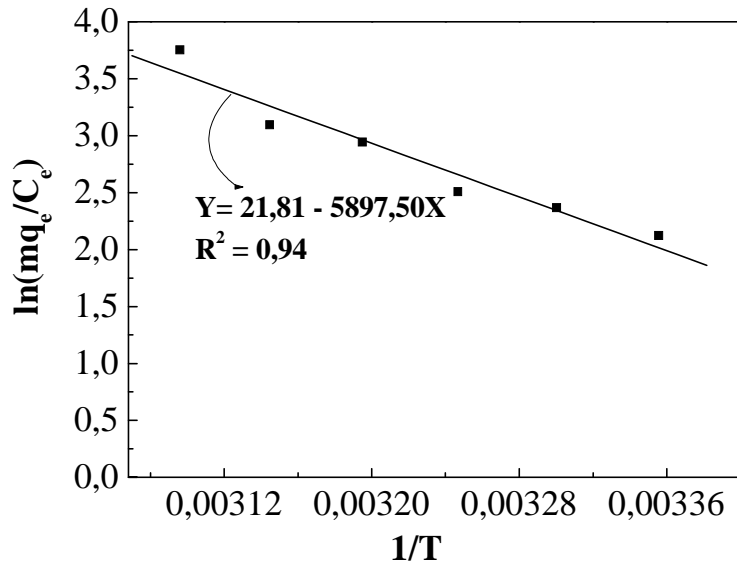
L'étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption de Cr(VI) sur le poly(Py-co-OMA) (50/50) permet de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'entropie standard  $\Delta S^\circ$ , la variation d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ). Ces derniers peuvent être déterminés en utilisant les équations suivantes [7,15] :

$$\ln \frac{mq_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{-\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.6})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{mq_e}{C_e} \right) \quad (\text{IV.7})$$

Avec m est la quantité de l'adsorbant en g L<sup>-1</sup>, R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K et T est la température en K. le rapport  $\frac{mq_e}{C_e}$  est considéré comme l'affinité d'adsorption (constante d'équilibre thermodynamique) [7,15].

La variation de  $\ln \left( \frac{mq_e}{C_e} \right)$  en fonction de l'inverse de la température (figure IV.12) est une droite décroissante, avec une pente de  $\frac{-\Delta H^\circ}{RT}$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ . Nous pouvons donc calculer les valeurs d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et d'entropie  $\Delta S^\circ$ . Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et de  $\Delta S^\circ$  déterminées sont, respectivement, de 49,01 KJ/mol et 181,24 J/mol. Le signe positif de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) reflète la nature endothermique du processus d'adsorption de Cr(VI). Tandis que la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  implique un accroissement du désordre à l'interface solide-liquide [7,15].



**Figure IV.12 :** Tracé de  $\ln\left(\frac{mq_e}{C_e}\right)$  en fonction de l'inverse de la température pour déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cr(VI).

A partir de l'équation (IV.7), la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) standard d'adsorption peut être calculée et sa variation en fonction de la température est représentée dans la figure IV.13. L'évolution de  $\Delta G^\circ$  en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (figure IV.13). Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de Cr(VI) adsorbé sur la surface du copolymère [7, 11, 13].

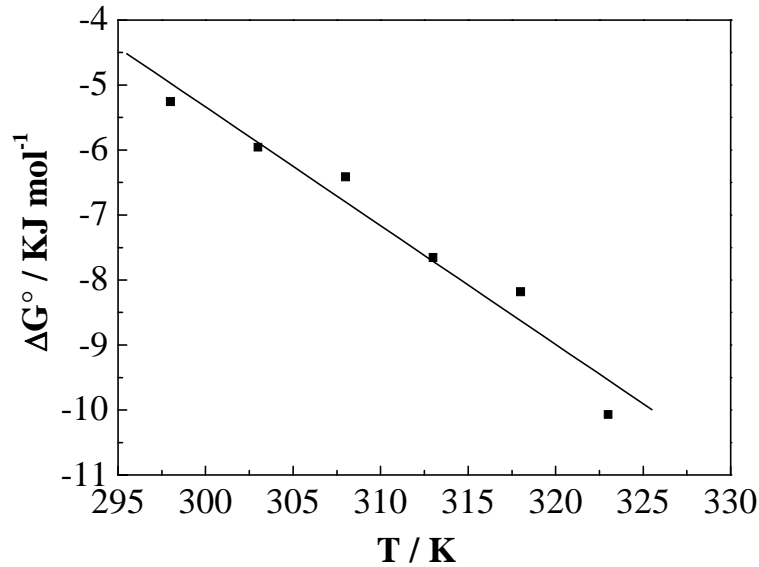


Figure IV.13 : Variation de  $\Delta G^\circ$  en fonction de la température

#### IV.8- Étude de la cinétique d'adsorption/réduction de Cr(VI)

Pour mieux comprendre le mécanisme cinétique du processus d'adsorption, des modèles du premier et second ordre sont appliqués sur les données expérimentales.

Les formes linéaires des équations du premier et du second ordre sont données par les équations (III.7) et (III.8) [7,11]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{IV.8})$$

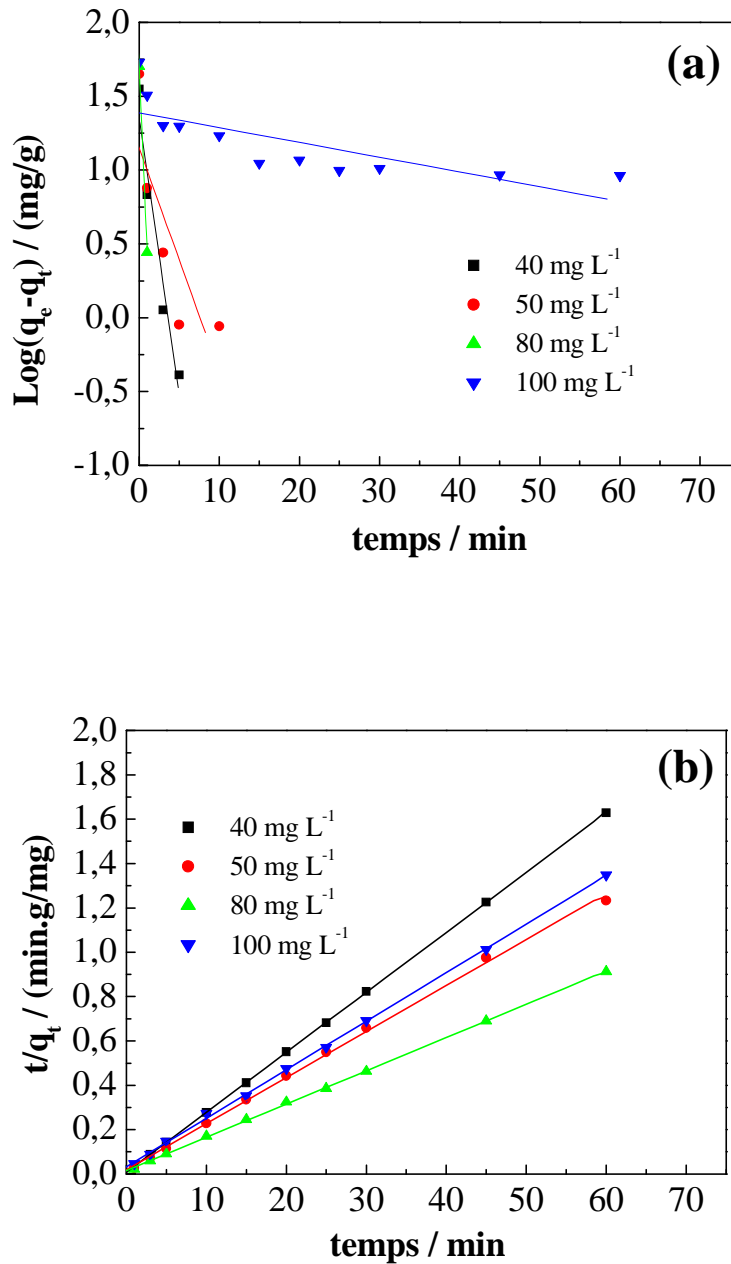
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.9})$$

Avec  $q_t$  est l'adsorption de Cr(VI) à l'instant  $t$ ,  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes de vitesse du premier et second ordre, respectivement.

$$q_t = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad (\text{IV.10})$$

Où :  $q_t$  est la quantité temporelle de Cr(VI) adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) et  $m$  est la masse d'adsorbant en g.

Les tracés linéaires des équations (IV.8) et (IV.9) sont montrés sur les figures IV.14 (a) et (b), respectivement.



**Figure IV.14 :** (a) Cinétique d'adsorption/réduction de Cr(VI) sur le poly(Py-co-OMA) selon le modèle de premier ordre (b) Cinétique d'adsorption/réduction de Cr(VI) sur le poly(Py-co-OMA) selon le modèle du deuxième ordre.

A partir de ces tracés, les constantes de vitesse sont déterminées en parallèle avec les coefficients de corrélation dont les résultats sont donnés dans le tableau IV.2. D'après les valeurs des coefficients de corrélation, le modèle du second ordre ( $R^2 \approx 1$ ) donne une meilleure



description de l'adsorption de Cr(VI) comparé au modèle de premier ordre ( $R^2 \approx 0,56-0,96$ ). Ces résultats montrent également que la constante de vitesse du second ordre ( $K_2$ ) décroît de 0,096 à 0,015 g/(mg.min) avec l'augmentation de la concentration initiale de 40 à 100 mg L<sup>-1</sup>. Nous remarquons également que les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle de second ordre sont proches des valeurs obtenues expérimentalement, ce qui confirme de plus que la cinétique d'adsorption de Cr(VI) est décrite par le mécanisme du second ordre. Une telle évolution a été relatée dans les travaux de M. Bhaumik et coll [7]. Lorsqu'ils ont étudié l'adsorption de Cr(VI) sur le nanocomposite PPy/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Tableau IV.2 :** les paramètres cinétiques de l'adsorption de Cr(VI) sur le copolymère poly(Py-co-OMA)

C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Modèle de premier ordre		
	K <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
40	0,867	22,86	0,96
50	0,348	14,03	0,71
80	2,896	50,18	1
100	0,023	24,39	0,59

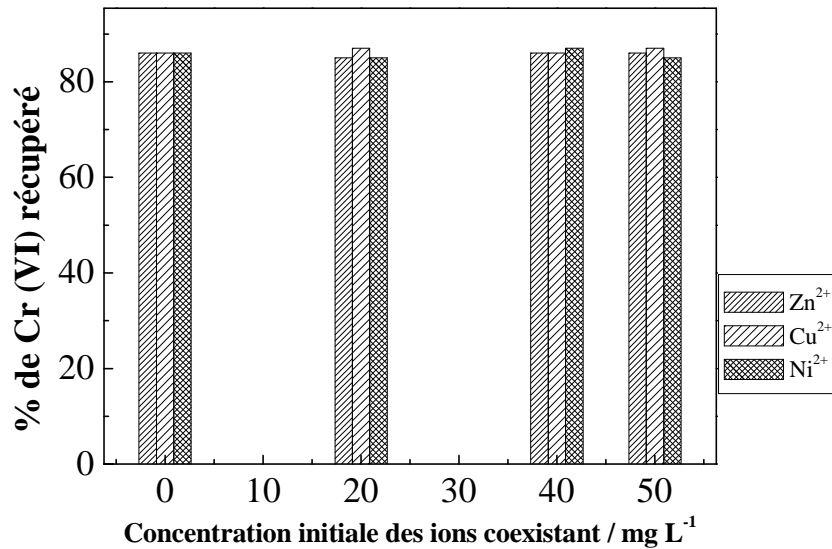
C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Modèle de deuxième ordre			
	K <sub>2</sub> (mg /min.g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	R <sup>2</sup>
40	0,097	36,97	35,33	0,999
50	0,022	48,15	44,655	0,998
80	0,007	66,67	50,18	0,999
100	0,015	45,70	55,04	0,999

#### IV.9- Étude de la sélectivité

En général, le Cr(VI) est souvent présent avec d'autres cations tels que Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> dans les eaux usées. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence concurrentielle de ces ions coexistant sur l'enlèvement de Cr (VI) par le poly(Py-co-OMA) (50/50). Dans cette partie, la récupération de Cr(VI) a été effectuée de la même manière que dans le cas de l'effet du pH, sauf que le pH de la solution est fixé à 2 pour éviter la précipitation des cations Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>, et le temps de contact est de 15 min.

La figure IV.15 présente l'influence de ces ions à différentes concentrations sur le pourcentage de récupération de Cr(VI). Il est montré que l'effet de ces cations sur l'adsorption de Cr(VI) est négligeable, du fait que les sites de sorption disponible sur l'adsorbant sont plus

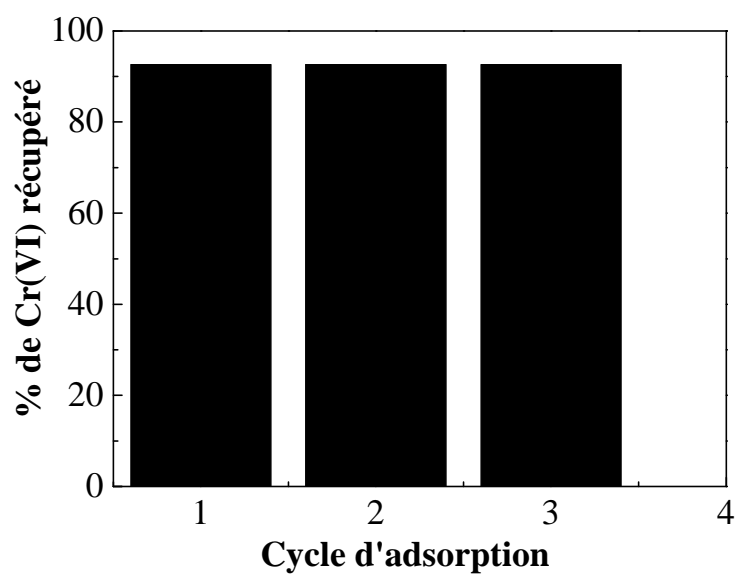
faibles pour ces cations que pour l'espèce ionique Cr(VI) [11]. Par conséquent, l'adsorption de Cr(VI) sur la surface du poly(Py-co-OMA) est de nature sélective.



**Figure IV.15 :** Effet des ions coexistant sur le pourcentage de récupération de Cr(VI) par le poly(Py-co-OMA).

#### IV.10- Étude de la régénération du poly(Py-co-OMA) (50/50)

La capacité de régénération du matériau adsorbant utilisé est un facteur important pour valoriser le procédé de dépollution par le copolymère poly(Py-co-OMA) (50/50). La désorption de Cr (VI) à partir du support a été réalisée dans une solution de NaOH 0,5M. Par la suite l'adsorbant est transféré dans une solution HCl 1M afin de désorber les ions Cr(III) (issus de la réduction de Cr(VI) en Cr(III) [7, 11]. Cette procédure permet de régénérer les sites de sorption par dopage avec les ions Cl<sup>-</sup>. Comme montré dans la figure IV.16, après trois cycles d'adsorption, le pourcentage de récupération est de 92%. Par conséquent, le copolymère peut être réutilisé avec succès pour trois cycles d'adsorption-désorption sans perte de sa capacité d'adsorption originale.



**Figure IV.16 :** Régénération de poly(Py-co-OMA) pour trois cycle, après son utilisation comme adsorbant de Cr(VI) dans la solution contenant initialement  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en Cr(VI),  $t = 15 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 9$ .

**IV.12- Références Bibliographiques**

- [1] Chaabane Loubna et Ouaras Assia, « Synthèse chimique du copolymère poly(pyrrole-co-orthomethoxyaniline) et son application à la réduction du chrome hexavalent », mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia, Algérie (2011).
- [2] Luis Augusto Martins Ruotolo, José Carlos Gubulin, Chemical Engineering Journal 110 (2005) 113–121.
- [3] K, G, Conroy, C, B, Breslin, J, Appl, Electrochem, 34(2004)191-195.
- [4] Ali Olad, Reza Nabavi, J, Hazard, Mater, 47 (2007) 845–851.
- [5] F,J Rodriguez, S, Gutierrez, J, G Ibanez, J, L, Bravo and N, Batina, Environ, Sci, Technol, 34 (2000) 2018.
- [6] Keun-Young Shin, Jin-Yong Hong, Jyongsik Jang, J. Hazard. Mater., 190(2011)36-44.
- [7] Madhumita Bhaumika, Arjun Maityb, V.V. Srinivasuc, Maurice S. Onyangoa, J. Hazard. Mater., 190 (2011) 381–390.
- [8] R. Zhang, H. Ma, B. Wang, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010)9998–10004.
- [9] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, X. Wang, J. Hazard. Mater. 162 (2009)1542–1550.
- [10] R. Ansari, N.K. Fahim, React. Funct. Polym., 67 (2007)367–374.
- [11] Madhumita Bhaumika, Arjun Maityb, V.V. Srinivasuc, Maurice S. Onyangoa, Chem. Eng. J. 181– 182 (2012) 323– 333.
- [12] Potsangbam Albino Kumara, Saswati Chakraborty, Manabendra Rayb, Chem. Eng. J., 141 (2008) 130–140.
- [13] Sufia Hena, J. Hazard. Mater., 181 (2010) 474–479.
- [14] Mehmet Emin Argun, J. Hazard. Mater., 150 (2008) 587–595.
- [15] Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, J. Hazard. Mater., 141 (2007) 77–85.

# **Conclusion**

## CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé en vue de la dépollution des eaux contaminées par des ions Cr(VI) dans l'eau. Le procédé d'élimination de cette espèce métalliques est basé sur la technique d'adsorption/réduction dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie des propriétés du copolymère poly(Py-co-OMA) utilisé comme adsorbant.

Par conséquent, à travers cette étude, nous avons abordé, d'une part, la préparation et la caractérisation des poudres du copolymère poly(Py-co-OMA) et d'autre part sa mise en application dans le domaine d'adsorption/réduction du Chrome (VI) en milieu aqueux.

Les résultats expérimentaux révèlent que le premier objectif de ce travail est la mise en œuvre de la synthèse chimique du copolymère poly(pyrrole-co-orthométhoxyaniline) à base des deux monomères pyrrole et d'ortho-méthoxyaniline. La caractérisation de ce copolymère par la spectroscopie IR, UV-visible et DRX a permis de confirmer sa synthèse, comparativement aux polypyrrole (PPy) et poly(o-méthoxyaniline) (POMA).

L'analyse BET a bien montré que la poudre de copolymère poly(Py-co-OMA) possède une grande surface spécifique lui donnant un caractère adsorbant meilleur par rapport au POMA et PPy. Ce résultat est confirmé par l'analyse par le microscope électronique à balayage (MEB), en effet, la poudre du copolymère possède une morphologie plus fine (d'ordre nanométrique) et homogène.

La deuxième partie du présent travail consiste à appliquer ce copolymère dans l'adsorption/réduction du chrome hexavalent (VI) en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont permis de définir des conditions propices à une élimination efficace du chrome hexavalent et ce, par adsorption/réduction en milieu basique sur le copolymère poly(Py-co-OMA).

Le copolymère possédant les meilleures propriétés d'adsorption, parmi ceux testés, est le copolymère poly(Py-co-OMA) avec un rapport molaire de Py/OMA de 50/50. En effet, ce dernier présente une efficacité d'adsorption de 92% alors que celles de poly(Py-co-OMA) (80/20) et de poly(Py-co-OMA) (20/80) sont, respectivement, de 83% et 35% dans la solution de Cr(VI) à 50mg L<sup>-1</sup> pendant un temps de contact de 15 min.

L'effet de dédopage du copolymère poly(Py-co-OMA) n'améliore pas leur caractère d'adsorption/réduction vis-à-vis du chrome hexavalant.

Avec l'augmentation de la concentration du copolymère, le rendement de réduction augmente au fur et à mesure en raison de l'accroissement du nombre de sites d'adsorption.

L'étude de l'adsorption du chrome(VI) sur le copolymère (50/50), par le tracé des isothermes d'adsorption à partir des deux modèles de Freundlich et de Langmuir, a montré que l'adsorption de Cr(VI) par de poly(Py-co-OMA) (50/50) suit l'isotherme de Langmuir. Ce copolymère possède une capacité d'adsorption maximale et une bonne intensité de sorption. Cette capacité maximale d'adsorption augmente proportionnellement avec la température.

L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption de Cr(VI) par le copolymère poly(Py-co-OMA) (50/50) est endothermique. L'évolution de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) en fonction de la température, fait état de la spontanéité du processus d'adsorption et de la stabilité de Cr(VI) adsorbé sur la surface du copolymère. De plus, la réaction de réduction de Cr(VI) en milieu basique sur le copolymère suit une cinétique du second ordre.

La présence d'autres ions métallique (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>) dans la solution de Cr(VI) (50mg L<sup>-1</sup>) n'influe pas sur l'adsorption de Cr(VI). Cette dernière est, dans ce cas, de nature sélective.

Enfin, le poly(Py-co-OMA) (50/50) peut être régénéré et réutilisé après trois cycles d'adsorption-désorption sans perte tout en gardant une bonne capacité d'adsorption.

Dans ce travail nous avons mis en évidence l'apport du copolymère poly(Py-co-OMA) (50/50) dans la récupération de Cr(VI) en milieu aqueux; certains points restent néanmoins à approfondir. Cette étude étant menée avec l'analyse de la concentration de Cr(VI) dans la solution par l'UV-visible. Il serait, donc intéressant de continuer cette étude en y utilisant systématiquement d'autres techniques (spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et spectroscopie de photoélectron rayon X (XPS)), afin de confirmer la présence des ions Cr(III) en solution et dans la matrice du copolymère permettant la proposition d'un mécanisme d'adsorption de Cr(VI).



## Résumé

Le procédé d'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, on a conduit une méthode moins chère pour réduire leurs quantités, est cette méthode basée sur la technique d'adsorption/réduction dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie des propriétés du copolymère poly(Py-co-OMA) utilisé comme adsorbant.

Nous avons dans un premier temps caractérisé la poudre du poly(Py-co-OMA) afin de confirmer sa synthèse. Pour cela, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées à savoir : DRX, MEB, BET, IR et l'UV-visible.

Dans un second temps, nous avons étudié l'adsorption de Cr(VI) sur ce copolymère. Le suivi de la concentration de Cr(VI) restant dans la solution pendant le traitement a été réalisé par la technique UV-visible.

Plusieurs paramètres ont été étudiés tel que l'effet de pH, le temps de contact, le dédopage, la quantité de poudre, la concentration initiale du chrome présent dans la solution, le rapport molaire des monomères utilisés pour la synthèse du copolymère.

Les résultats obtenus ont montré que le copolymère est efficace pour des rapports molaires de Py/OMA de 50/50 à l'état dopé pendant 15 minutes. En effet le rendement de réduction atteint est de 92% pour une concentration en copolymère de 1 g/L et pH=9.

L'étude de l'adsorption du chrome(VI) sur le copolymère (50/50) suivie l'isotherme de Langmuir, et la cinétique a montré que la réaction de réduction suit une cinétique de deuxième ordre.

L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption de Cr(VI) par le copolymère poly(Py-co-OMA) (50/50) est endothermique.

L'adsorption de Cr(VI) est de nature sélective le poly(Py-co-OMA) (50/50) peut être régénéré et réutilisé après trois cycles d'adsorption-désorption sans perte tout en gardant une bonne capacité d'adsorption.

Mots clés : adsorption, polymères conducteurs, poly(Py-co-OMA), Polypyrrole, POMA, réduction, Chrome