



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

N° d'enregistrement
/...../...../...../.....

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Master

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

**Synthèse, caractérisation et application d'un nanocomposite
à base de polymère**

Présenté par :

HINANA Asma

BECHGAG Chaima fida

Soutenue publiquement le 03 / 06 / 2024

Devant le jury composé de :

Khaled MANSOURI	MCA	Univ. Ghardaïa	Président
Fares FENNICHE	MAB	Univ. Ghardaïa	Encadrant
Yasmina KHANE	MCA	Univ. Ghardaïa	Co-encadrant
Imane RAACHE	MCB	Univ. Ghardaïa	Examinatrice
Mohammed AOUF	MAB	Univ. Ghardaïa	Examineur

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

Dédiez cet humble travail

À qui était le lien pour moi dans la vie, cher père

À qui il a été dit que le Ciel est à ses pieds, chère mère

Aux supporter, mes frères et sœurs

À tous les membres de ma famille

Remerciez Allah pour l'effort qui a été

fait et il n'y a

de sceau de ma quête que grâce à lui



Asma

Dédicace

Allah merci, nous avons réussi à valoriser cette étape de notre
Dédiez cet humble travail

ﷻ qui Allah a fait le paradis sous ses pieds et m'a facilité l'adversité en
priant ma mère, Allah lui a plu de la santé

ﷻ celui dont je porte le nom avec fierté, à celui dont
le corps et l'âme sont décédés, nous sommes toujours
attachés à mon père, que Dieu ait pitié de lui

ﷻ qui Dieu a tendu mes bras, mon frère

ﷻ qui leur prière m'a fait rejoindre mes
grands-mères, qu'Allah prolonge leur âge

ﷻ qui j'ai eu de l'aide et du soutien pour
chaque membre de ma famille

Remerciez Allah pour la perfection et le plaisir
de l'accomplissement

Chaimaa Fidaa





Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de formation en génie des procédés 4 de la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Ghardaïa.

*Tout d'abord, nous voudrions remercier **Allah** Tout-Puissant pour le succès, la force et la patience qu'Il nous a donnés pour achever cet humble travail.*

*Nous exprimons notre gratitude et nos remerciements à notre encadrant **Fares FENNICHE** et notre Co-encadrant **Yasmina KHANE** pour la confiance qu'ils nous ont accordée, pour les efforts précieux qu'ils ont déployés pour nous, pour le soutien et le bon traitement, pour avoir assumé la responsabilité de notre travail et pour les connaissances qu'ils nous ont transmises dans le domaine de la chimie. Nous demandons à Allah de les élever en dignité.*

*Nous tenons à remercier les membres du jury, Mademoiselle **Imane RAACHE** et Monsieur **Mohammed AOUF**.*

Enfin, nous tenons à remercier sincèrement le personnel du laboratoire, les professeurs et tous les collègues du département de génie des procédés, en particulier la classe de génie chimique, pour leurs belles qualités humaines et leur esprit de coopération qui ont rendu nos journées pendant ces années scolaires inoubliables.



Liste des abréviations

CPs	Polymères conducteurs
PANI	Polyaniline
ZnO	Oxyde de zinc
PA	Polyacétylène
PPy	Polypyrrole
PTh	Polythiophène
GO	Oxyde de graphène
APS	Persulfate d'ammonium
Abs	Absorption
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
UV-Vis	Spectroscopie d'absorption ultra-violette visible
pH_{pzc}	Point de charge zéro
HOMO	Highest Occupied Molecules Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecules Orbital
VB	Valence Band
CB	Conducting Band
E_g	Énergie de gap

Liste des tableaux

Étude bibliographique

Tableau I.1 Quelques applications des polymères conducteurs 9

Tableau I.2 Applications des nanoparticules de ZnO 14

Dispositifs et techniques expérimentaux

Tableau II.1 Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés 23

Tableau II.2 Propriétés du colorant Vert brillant 33

Tableau II.3 Les concentrations des solutions filles de Vert Brillant (VB) 34

Résultats et discussion

Tableau III.1 Tableau des valeurs de point de charge zéro (pH_{pzc}) 44

Liste des figures

Étude bibliographique

Figure I.1	La formation de polymères	6
Figure I.2	Les polymères organiques conducteurs et conjugués les plus connus	9
Figure I.3	Principale structure de polyaniline ($n + m=1$), X= degré d'oxydation	10
Figure I.4	Méthode de polymérisation oxydative de la polyaniline	11
Figure I.5	Les applications de la polyaniline	12
Figure I.6	Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a) Hexagonale (wurtzite) , b) Zinc blende, c)- Rocksalt	13
Figure I.7	La structure cristallographique du ZnO (Würtzite)	13
Figure I.8	Principaux types de nanocomposites	15
Figure I.9	Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO ₂ comme photocatalyseur	16
Figure I.10	Applications du procédé photocatalytique	18

Dispositifs et techniques expérimentaux

Figure II.1	Schéma descriptif de la synthèse des nanocomposites PANI/ZnO	24
Figure II.2	Les étapes de préparation de PANI/HCl (M ₁) et PANI/H ₂ SO ₄ (M ₂)	26
Figure II.3	Les étapes de préparation de PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M ₃) et PANI/ZnO (0.1) (H ₂ SO ₄) (M ₄)	27
Figure II.4	Les étapes de préparation de PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M ₃) et PANI/ZnO (0.2) (H ₂ SO ₄) (M ₄)	28
Figure II.5	Principe de spectroscopie UV-Visible	29
Figure II.6	Illustration de la loi de Bragg	30
Figure II.7	Schéma de principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	31
Figure II.8	Appareil de MEB couplé à l'EDX	32
Figure II.9	Solution mère et les solutions filles de Vert Brillant (VB)	34
Figure II.10	Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption du VB	34

Figure II.11	La courbe d'étalonnage du VB	35
Figure II.12	Les étapes de l'étude du point de charge pH_{pzc}	35
Figure II.13	Les étapes de détermination de la masse optimale des nanocomposites	36
Figure II.14	Les étapes de détermination du temps de contact optimale des nanocomposites	37

Résultats et discussion

Figure III.1	Diffractogramme de rayons X de PANI et PANI/ZnO, (a) PANI/HCl (M_1) et (b) PANI/H ₂ SO ₄ (M_2), (c) PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3) et (d) PANI/ZnO (0.1) (H ₂ SO ₄) (M_4), (e) PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5) et (f) PANI/ZnO (0.2) (H ₂ SO ₄) (M_6), et (g) ZnO-NPs	40
Figure III.2	Images MEB PANI et PANI/ZnO, (a) PANI/HCl (M_1) et (b) PANI/H ₂ SO ₄ (M_2), (c) PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3) et (d) PANI/ZnO (0.1) (H ₂ SO ₄) (M_4), (e) PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5) et (f) PANI/ZnO (0.2) (H ₂ SO ₄) (M_6), et (g) ZnO-NPs	42
Figure III.3	Les courbes point de charge zéro de (a) PANI/HCl (M_1) et (b) PANI/H ₂ SO ₄ (M_2) et (c) PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3) et (d) PANI/ZnO (0.1) (H ₂ SO ₄) (M_4) et (e) PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5) et (f) PANI/ZnO (0.2) (H ₂ SO ₄) (M_6)	43
Figure III.4	Histogramme de la masse optimale en l'absence de lumière (dark mode)	45
Figure III.5	Histogramme de la masse optimale en présence de la lumière	46
Figure III.6	Évolution de la photodégradation du Vert Brillant (VB) par les nanocomposites synthétisés en présence et en l'absence de lumière	48
Figure III.7	Mécanisme photocatalytique de la dégradation du VB par les nanocomposites PANI/ZnO	49

Liste des matières

Liste d'abréviation

Liste des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I. Étude bibliographique

I.1 Généralité sur les polymères 7

I.1.1 Définition des polymères 7

I.1.2 Classification des polymères 7

I.1.3 Applications des polymères 8

I.2 Les polymères conducteurs et semi-conducteurs 8

I.2.1 Types de polymères conducteurs 9

I.2.1.1 Polymères conducteurs ioniques 9

I.2.1.2 Polymères conducteurs électroniques 9

I.2.2 Principaux polymères conducteurs 9

I.2.3 Applications des polymères conducteurs 10

I.3 Polyaniline 11

I.3.1 Méthodes de synthèse et préparation de la polyaniline 11

I.3.1.1 Synthèse par voie chimique 12

I.3.2 Applications de la polyaniline 12

I.4 Oxyde de zinc 13

I.4.1 Structure de ZnO 14

I.4.2 Propriétés de ZnO 15

I.4.2.1 Propriétés physico-chimiques 15

I.4.2.2 Propriétés optiques de ZnO 15

I.4.2.3 Applications de ZnO 16

I.5 Nanocomposites 16

I.5.1 Types de nanocomposites	17
I.6 Photodégradation	18
I.6.1 Mécanisme de la Photodégradation	18
I.6.2 Types de photocatalyseurs	19
I.6.3 Applications	19
I.7 Références	21

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1 Objectif du travail	26
II.2 Produits chimiques et instrumentation utilisés	26
II.3 Description générale de la méthodologie de travail	27
II.3.1 Protocole de synthèse de polyaniline	28
II.3.2 Protocole de synthèse des nanocomposites PANI/ZnO	30
II.4 Techniques de caractérisation des nanocomposites	32
II.4.1 Spectroscopie UV/visible	32
II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)	33
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
II.5 Applications des nanocomposites synthétisés à la photodégradation	35
II.5.1 Préparation de polluants modèles étudiés	35
II.5.2 Établissement de la courbe d'étalonnage du colorant	37
II.5.3 L'étude du point de charge (pH zero) des nanocomposites synthétisés	38
II.6 Étude de la photodégradation du Vert Brillant (VB) par des nanocomposites synthétisés	39
II.6.1 Détermination de la masse optimale des nanocomposites	39
II.6.2 Détermination du temps de contact optimale des nanocomposites	40
II.7 Références	41

Chapitre III. Résultats et Discussion

III.1 Caractérisation des nanocomposites PANI et PANI/ZnO	43
III.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	43

III.1.2	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	45
III.1.3	L'étude du point de charge zéro (pH_{pzc}) des nanocomposites PANI et PANI/ZnO	47
III.2	L'activité photocatalytique de PANI et des nanocomposites PANI/ZnO	48
III.2.1	Détermination de la masse optimale	48
III.2.2	Détermination du temps de contact optimal	50
III.3	Mécanisme photocatalytique de la dégradation du VB par PANI/ZnO	52
III.4	Références	54
	Conclusion générale	56
	Les annexes	59

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, la nanotechnologie est considérée comme l'une des technologies en plein essor les plus rapides. La nanotechnologie vise principalement à synthétiser et à caractériser l'échantillon dans une plage de tailles allant de 1 à 100 nm [1]. Les nanoparticules ont des caractéristiques spécifiques, comme une forme et une taille stables, et elles peuvent modifier de nombreuses propriétés par rapport aux matériaux macroscopiques [2]. Au cours des dernières années, les études ont principalement porté sur la création et la découverte de nanoparticules et nanocomposites, la construction de nanostructures et l'élaboration de nouvelles applications [3]. L'un des principaux buts des chercheurs est d'utiliser les nanomatériaux afin de combattre et de diminuer la pollution, notamment la pollution de l'eau.

L'eau couvre 71 % de la croûte terrestre. De ces eaux, 97 % sont de l'eau salée, 2 % sont gelées et seulement 1 % sont disponibles pour la consommation humaine à des fins domestiques et industrielles [4]. Aujourd'hui, la pollution ou la contamination de l'eau est devenue un enjeu majeur à l'échelle mondiale. Selon la Banque mondiale, les industries textiles sont responsables de 17 à 20% de la pollution de l'eau. En outre, les toxines et les composés organiques les plus élevés sont libérés lors des étapes de teinture et de finition [5]. Il existe une variété de polluants qui affectent la qualité des eaux, en particulier les colorants qui font partie intégrante de notre quotidien contemporain. Ils sont couramment employés dans divers domaines comme le textile, la peinture, l'encre, l'alimentation, la biologie et la pharmacie.

C'est pourquoi des recherches récentes ont porté une attention particulière à la production de nanocomposites qui contribuent à la diminution et à la détérioration des colorants et des teintures. Les matériaux novateurs tels que les polymères conducteurs (CPs) et semi-conducteurs ont vu le jour en raison de leurs avantages spécifiques qui découlent de la combinaison synergique de polymères conventionnels avec les caractéristiques électriques des métaux ou des semi-conducteurs [6], notamment leur coût peu élevé.

La polyaniline (PANI) présente de nombreuses opportunités en tant que polymère conducteur en raison de sa conductivité élevée, de sa facilité de production, de sa stabilité environnementale élevée et de ses multiples applications. À la différence des autres polymères conjugués, le PANI présente une chimie acide/base simple et réversible, ce qui lui

permet de modifier des caractéristiques comme la solubilité, la conductivité électrique et l'activité optique. [7].

Afin d'optimiser la performance et l'efficacité du PANI dans la dégradation des polluants, il est souvent associé à des nanoparticules métalliques semi-conductrices, qui sont couramment employées comme catalyseurs dans le processus de photodégradation des colorants.

Parmi les nanoparticules les plus significatives, on mentionnera par exemple l'oxyde de zinc (ZnO), qui est l'un des meilleurs photocatalyseurs employés dans la fabrication des nanocomposites et qui est largement intégré à d'autres matériaux comme les polymères, les biopolymères, les dérivés carbonés, etc.

L'activité photocatalytique du ZnO est efficace en raison de son prix abordable, de sa non-toxicité et de sa stabilité mécanique et chimique. La dégradation de l'orange de méthyle, du bleu de méthylène et du Rhodamine B à l'aide de nanoparticules de ZnO comme photocatalyseur a été rapportée dans de nombreuses études [8].

L'objectif de cette étude est de créer des nanocomposites de PANI/ZnO en utilisant la polymérisation chimique de l'aniline en présence d'oxyde de zinc, afin de dégrader photocatalytiquement un colorant vert brillant (VB) dans le processus de production d'eau. Ainsi, la structure du mémoire présentant ce travail est la suivante :

Le premier chapitre est consacré à un aperçu théorique en six parties. La première partie traite des polymères en général, leur classification et leurs principales applications. Tandis que la deuxième partie porte sur les polymères conducteurs et semi-conducteurs, la troisième partie fournit des informations sur la polyaniline (PANI) ainsi que ses différentes méthodes de synthèse et de préparation. La quatrième partie concerne l'oxyde de zinc (ZnO) en général. La cinquième partie est dédiée aux nanocomposites. Enfin, la dernière partie s'intéresse à la présentation de la photodégradation.

Le deuxième chapitre présente la méthodologie expérimentale suivie lors de ce travail, comprenant les étapes de préparation, les différentes techniques de caractérisation, ainsi que les protocoles de synthèse utilisés.

Le troisième chapitre expose les différents résultats expérimentaux obtenus, ainsi que leur discussion.

Enfin, cette mémoire se termine par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel et les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Références

- [1] A.M. Pillai, V.S. Sivasankarapillai, A. Rahdar, J. Joseph, F. Sadeghfar, K. Rajesh, G.Z. Kyzas, Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity, *J. Mol. Struct.* 1211 (2020) 128107.
- [2] U. Ulusoy, A review of particle shape effects on material properties for various engineering applications: from macro to nanoscale, *Minerals.* 13 (2023) 91.
- [3] A. Hatamie, A. Khan, M. Golabi, A.P.F. Turner, V. Beni, W.C. Mak, A. Sadollahkhani, H. Alnoor, B. Zargar, S. Bano, Zinc oxide nanostructure-modified textile and its application to biosensing, photocatalysis, and as antibacterial material, *Langmuir.* 31 (2015) 10913–10921.
- [4] R.K. Mishra, Fresh water availability and its global challenge, *Br. J. Multidiscip. Adv. Stud.* 4 (2023) 1–78.
- [5] K. Singha, P. Pandit, S. Maity, S.R. Sharma, Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice, in: *Green Chem. Sustain. Text.*, Elsevier, 2021: pp. 153–164.
- [6] S. Sharma, P. Sudhakara, A.A.B. Omran, J. Singh, R.A. Ilyas, Recent trends and developments in conducting polymer nanocomposites for multifunctional applications, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 2898.
- [7] P. Chaubisa, D. Dharmendra, Y. Vyas, P. Chundawat, N.K. Jangid, C. Ameta, Synthesis and characterization of PANI and PANI-indole copolymer and study of their antimalarial and antituberculosis activity, *Polym. Bull.* 81 (2024) 3333–3353.
- [8] J.-X. Ren, J.-L. Zhu, S.-C. Shi, M.-Q. Yin, H.-D. Huang, Z.-M. Li, In-situ structuring a robust cellulose hydrogel with ZnO/SiO₂ heterojunctions for efficient photocatalytic degradation, *Carbohydr. Polym.* 296 (2022) 119957.

Chapitre I. Étude bibliographique

I.1 Généralité sur les polymères

L'utilisation des polymères dans diverses sphères de la vie quotidienne a augmenté au cours des dernières années en raison de leurs avantages, notamment leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre et leur potentiel de recyclage. De nombreuses applications telles que l'habitat, le transport, l'habillement, l'emballage, la pneumatique, l'aéronautique, etc., peuvent être explorées avec des matériaux polymères [1]. Dans ce chapitre, nous mentionnerons des informations générales sur les polymères, leur classification et leurs domaines d'application.

I.1.1 Définition des polymères

Un polymère est une molécule de grande taille, ce qui signifie qu'elle peut contenir des milliers, voire des dizaines de millions d'atomes. Ces molécules sont composées d'une série de motifs (appelés monomères) [2]. Ils sont synthétisés à partir de composés individuels (appelés monomères, du grec « méros », représentant des parties) qui, une fois assemblés, peuvent former de grosses molécules ou polymères [3].

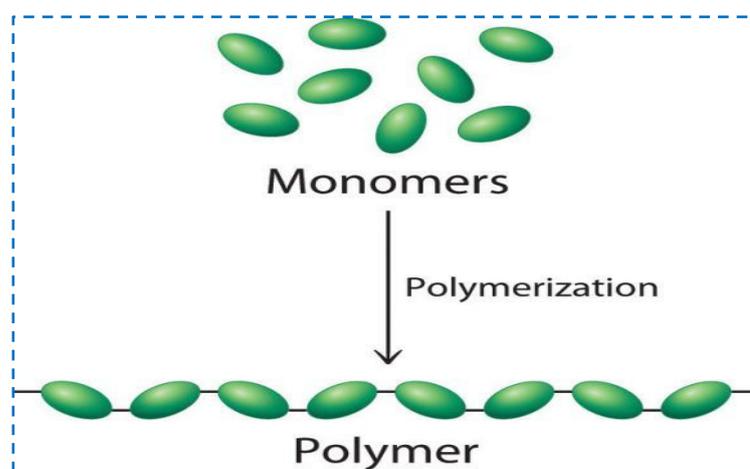


Figure I.1: La formation de polymères.

I.1.2 Classification des polymères

Il existe deux types de méthodes de classification des polymères qui peuvent être classées comme suit [4] :

Les thermoplastiques : ont une structure chimique linéaire. Ils sont constitués de chaînes macromoléculaires reliées par des forces de cohésion. Ces chaînes peuvent adopter différentes configurations :

- ✓ Linéaires et denses : dans ce cas, le polymère sera rigide, comme le polyéthylène haute densité (PEHD).
- ✓ Ramifiées : dans cette situation, le polymère sera plus souple, comme le polyéthylène bas densité (PEBD).

Les thermodurcissables : sont transformés par la température, la pression et les produits chimiques. Pendant la polymérisation, les macromolécules subissent une réticulation. Ces transformations sont irréversibles, ce qui confère aux matériaux thermodurcissables leurs propriétés uniques.

I.1.3 Applications des polymères

Presque tous les domaines de la vie moderne utilisent des polymères. Les polymères sont présents dans les sacs d'épicerie, les bouteilles de soda et d'eau, les fibres textiles, les téléphones, les ordinateurs, les emballages alimentaires, les pièces automobiles et les jouets [5]. Les emballages et les contenants comprennent des films, des bouteilles, des emballages alimentaires et des fûts. Par exemple, les composants automobiles comprennent les pneus, les pare-chocs, les pare-brises, les essuie-glaces, les réservoirs de carburant et les sièges de voiture. Ainsi, les applications médicales incluent les poches de sang, les seringues, les gants en caoutchouc, les sutures chirurgicales, les lentilles de contact et les appareils de soins [6].

I.2 Les polymères conducteurs et semi-conducteurs

Les polymères conducteurs et semi-conducteurs sont des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges électriques (électrons ou trous). Leur particularité est qu'ils ont une structure π -conjuguée, permettant la délocalisation des électrons le long du squelette de la macromolécule [7]. Le système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et de doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre ainsi les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères aux technologies avancées. Cependant, les recherches de ces dernières années ont permis

d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [8].

I.2.1 Types de polymères conducteurs

Il existe deux types de polymères conducteurs qui peuvent être classés comme suit : les polymères conducteurs ioniques et les polymères conducteurs électroniques.

I.2.1.1 Polymères conducteurs ioniques

Généralement, ce sont des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, une bonne solvatation saline est requise, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité de la chaîne. Ils sont utilisés comme électrolytes dans les batteries rechargeables à haute densité énergétique [9].

I.2.1.2 Polymères conducteurs électroniques

Il existe deux types de polymères conducteurs électroniques :

- ✓ **Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)** sont fabriqués à partir d'une matrice polymère, un matériau isolant mélangé à une charge conductrice telle que du métal ou de la poudre de carbone. La conductivité du polymère chargé est assurée par la pénétration des particules introduites, tout en conservant une valeur de conductivité d'environ 10 S/cm. Ils conservent également les propriétés mécaniques des polymères [10,11].
- ✓ **Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)** sont des polymères conjugués qui peuvent contenir des hétéroatomes tels que O, S, N, etc., participant à la délocalisation électronique. Les PCI peuvent être dopés pour devenir conducteurs [12].

I.2.2 Principaux polymères conducteurs

Les polymères conducteurs se manifestent généralement sous la forme de chaînes qui possèdent une conjugaison complète dans chacune d'entre elles. Ce couplage leur confère des propriétés communes et engendre une structure électronique qui les rapproche d'un semi-conducteur [13]. Les polymères conducteurs les plus courants comprennent le polyacétylène (PA), le polypyrrole (PPy), le poly (p-phénylène) (PPp), le polythiophène (PTh), la

polyaniline (PANi), etc. La [Figure I.2](#) présente un résumé des polymères conducteurs, y compris leurs formules.

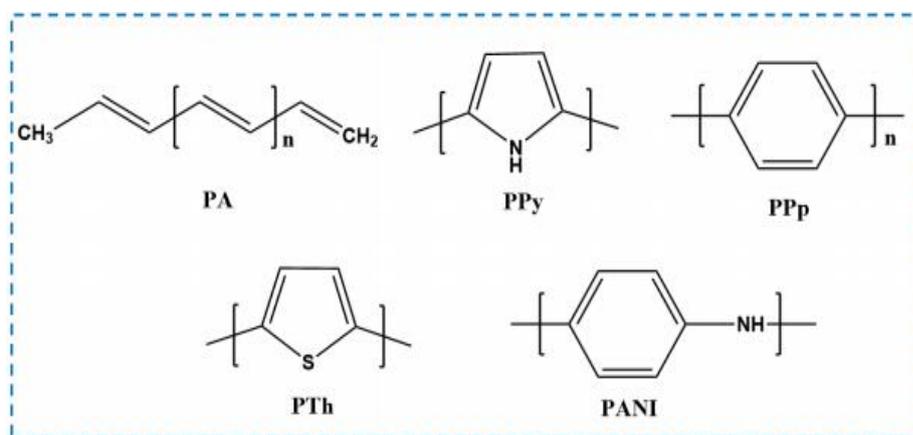


Figure I.2: Les polymères organiques conducteurs et conjugués les plus connus.

I.2.3 Applications des polymères conducteurs

Les domaines d'application des polymères conducteurs sont vastes et variés. À l'état non dopé, par exemple, les polymères conducteurs présentent une alternative organique aux semi-conducteurs inorganiques et peuvent servir de substituts dans divers dispositifs dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Les principales utilisations de ces polymères organiques peuvent être classées en fonction de leur état d'oxydation, comme suit [14].

Tableau I.1: Quelques applications des polymères conducteurs

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

I.3 Polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés, principalement en raison de son prix abordable, de sa facilité de préparation et de dopage, combinées à ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques exceptionnelles. Ces caractéristiques placent ce polymère de manière unique dans la famille des polymères conducteurs. La production de polyaniline implique une polymérisation oxydative de l'aniline et peut être préparée dans différents degrés d'oxydation, se présentant sous différentes formes avec des propriétés chimiques et physiques variées [15,16]

La structure de la PANI, indiquée par la formule illustrée à la [figure I.3](#), représente une forme polymérisée d'aniline présentant divers états d'oxydation allant de ($n = 1, m = 0$) à ($n = 0, m = 1$). Dans chaque état, la somme ($n + m$) reste systématiquement égale à un, indiquant chaque degré d'oxydation unique, car X correspond à une forme distinctive de polyaniline possédant des propriétés physiques et chimiques inhérentes. Parmi ces variantes, l'émeraude à proportion ($n = 0,5, m = 0,5$), communément appelée base émeraude ou EB, est largement utilisée, car elle reste exceptionnellement stable à température ambiante par rapport aux autres formes [13].

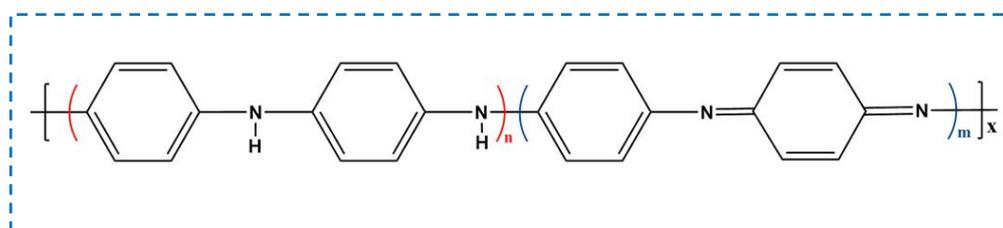


Figure I.3: Principale structure de polyaniline ($n + m=1$), X = degré d'oxydation.

I.3.1 Méthodes de synthèse et préparation de la polyaniline

La PANI peut être synthétisée par une méthode chimique ou électrochimique. L'accent est mis dans cette étude sur la méthode chimique, car elle constitue la méthode de base ciblée dans notre travail.

I.3.1.1 Synthèse par voie chimique

Dans la synthèse chimique, ou comme on le désigne autrement : polymérisation oxydative, la Polyaniline (PANI) est synthétisée à partir de l'aniline ou de ses dérivés en utilisant un acide particulier tel que l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) [17] comme dopants. De plus, l'ammonium persulfate (APS) ($(NH_4)_2S_2O_8$) et le potassium persulfate (KPS) ($K_2S_2O_8$) [18] sont utilisés comme oxydants dans un milieu aqueux. La [figure I.4](#) présente la méthode généralement employée pour préparer la polyaniline via cette méthode chimique.

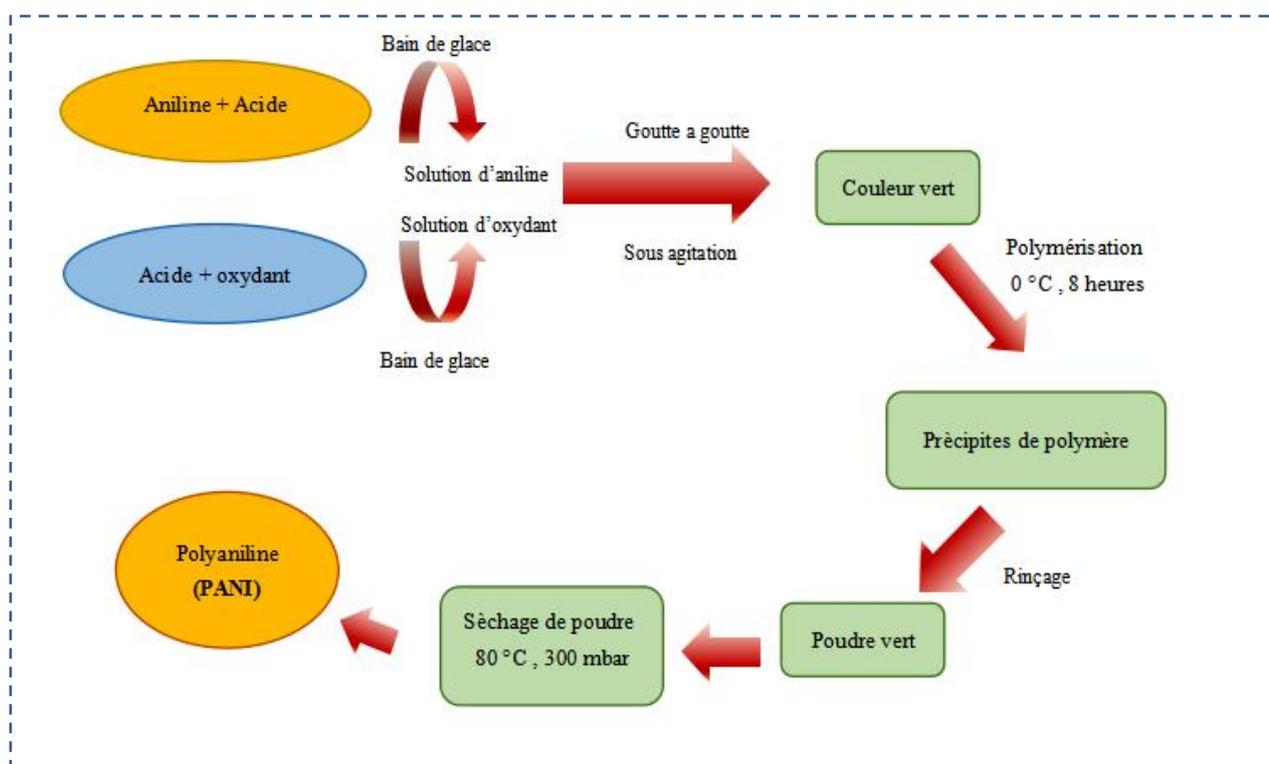


Figure I.4: Méthode de polymérisation oxydative de la polyaniline [13].

I.3.2 Applications de la polyaniline

Pendant de nombreuses années, le sujet de la Polyaniline (PANI) a été un domaine d'intérêt pour les chercheurs en raison de ses différentes méthodes de synthèse, de sa morphologie ajustable et de sa large gamme de propriétés électriques et électrochimiques, ainsi que de son coût efficace.

L'effet synergique de l'incorporation de nanostructures dans les composites expose des caractéristiques multifonctionnelles supérieures et uniques adaptées à différentes

applications. Ces attributs comprennent la réactivité pour les technologies de détection, le potentiel redox pour les fonctions catalytiques, la capacité de surface pour les processus de purification de l'eau et les propriétés optiques pertinentes pour les dispositifs énergétiques. Une illustration des applications des composites nanostructurés de PANI est présentée dans la figure I.5 suivante [13,19].

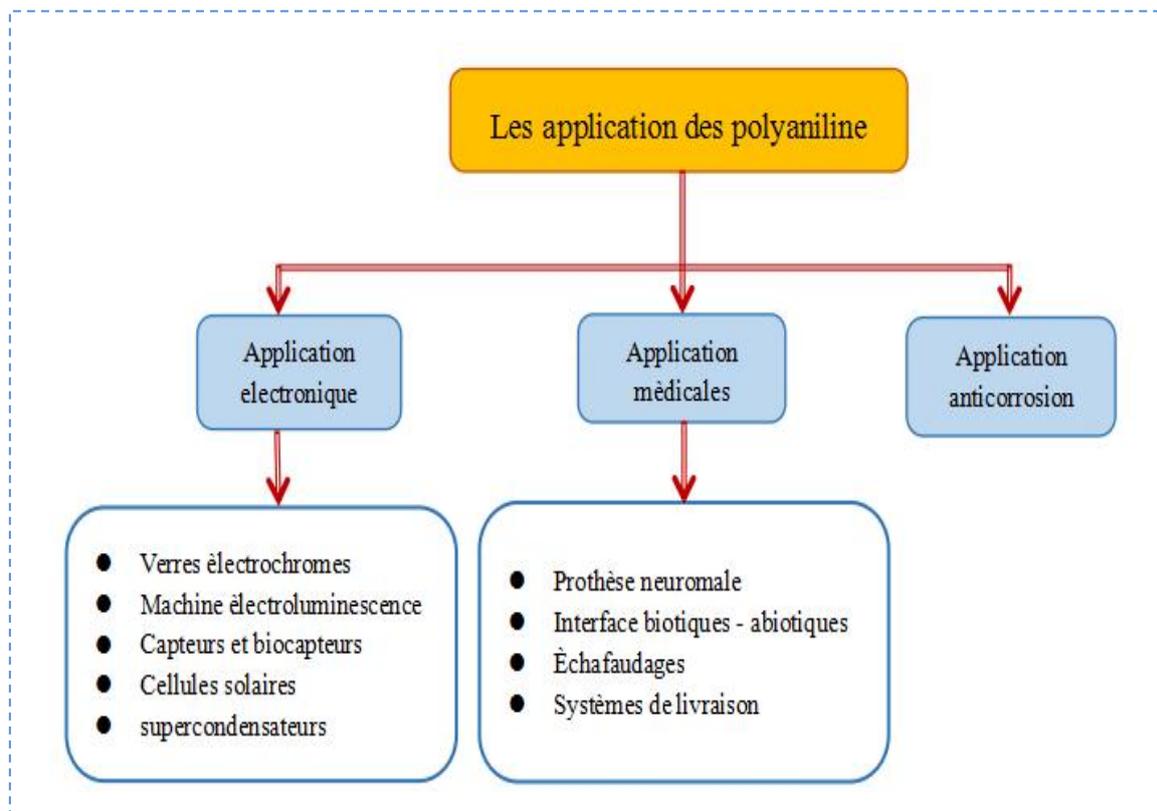


Figure I.5: Les applications de la polyaniline [13].

I.4 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé de formule chimique ZnO, présent sous différentes formes : solide, en couche mince et en nanostructure. Il possède de très bonnes propriétés physiques et chimiques, notamment en tant que semi-conducteur, transparent sur un large spectre visible, bon catalyseur, non toxique et abondant sur terre [20]. L'oxyde de zinc est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide [21].

I.4.1 Structure de ZnO

L'oxyde de zinc se présente sous trois formes cristallines distinctes, à savoir : la structure hexagonale de Wurtzite (phase β), la structure de blende (phase α), et la structure de sel gemme (phase γ) qui apparaît dans des conditions de haute pression de 10 à 15 GPa [22,23].

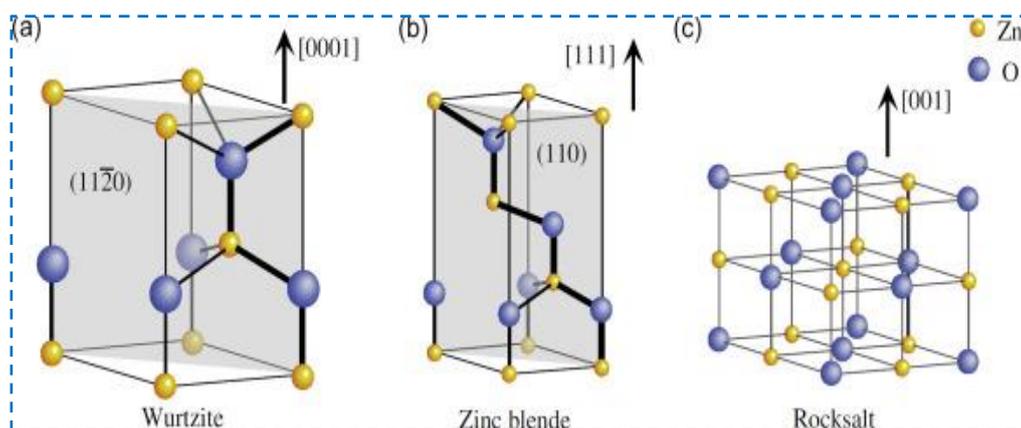


Figure I.6: Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a) Hexagonale (wurtzite), b) Zinc blende, c)- Rocksalt [24].

Cependant, l'hexagone de type Wurtzite est la structure thermodynamiquement la plus stable [25]. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a = b : 3,2499 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° et un axe $c : 5,2060 \text{ \AA}$ perpendiculaire au plan formé par a et b . Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre, mais il est déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c [26,27].

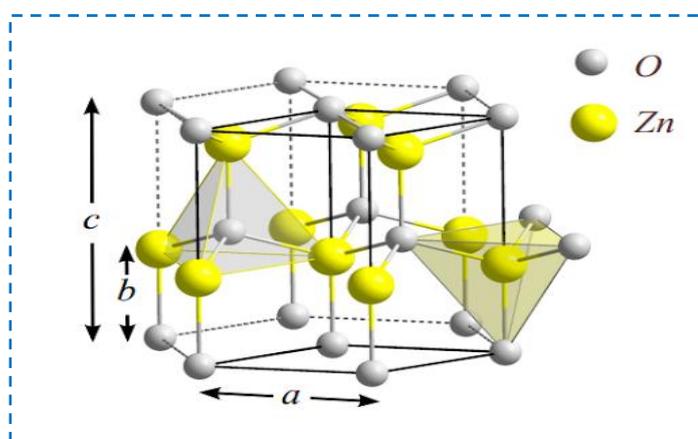


Figure I.7: La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [27].

I.4.2 Propriétés de ZnO

I.4.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes [20,28]:

- Masse molaire : $M = 81.37 \text{ g/mol}$.
- Mode de réseau : hexagonal.
- Densité : $d = 5.06 \text{ g/cm}^3$.
- Force de liaison chimique O-Zn : 66 Kcal/mol .
- Résistivité électrique : à 1073°C , $\rho = 67 \text{ } \Omega\cdot\text{m}$ et à 1623°C , $\rho = 1.2 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\cdot\text{m}$.
- Température de vaporisation : 1370°C - 1400°C .
- Pression de vapeur : à 1300°C , 200 N/m^2 , à 1400°C , 400 N/m^2 et à 1500°C , 1387 N/m^2 .
- Solubilité : ZnO n'est pas soluble dans l'eau. Il est soluble dans les acides.

I.4.2.2 Propriétés optiques de ZnO

La transparence optique du ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire résulte de son large bande interdite ($E_g = 3,3 \text{ eV}$), avec un indice de réfraction égal à 2 sous sa forme massive. Le seuil fondamental d'absorption du ZnO se situe dans l'UV.

En raison du coefficient d'absorption élevé, seule la forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée sur le film. Nous observons une forte augmentation du coefficient d'absorption près de 385 nm ($E_g = 3,3 \text{ eV}$) [29].

I.4.2.3 Applications des nanoparticules de ZnO

Tableau I.2: Applications des nanoparticules de ZnO [30]

Industries	Applications	Propriétés / fonctionnalités
Construction, bâtiment et travaux publics	Revêtement pour l'acier, le béton, la pierre, le verre, etc.	Autonettoyant, résistance aux UV et IR
Cosmétique, produit et équipement de soin et d'hygiène	Crème de soin (et autres produits de soin : démaquillant, nettoyant, exfoliant, etc.)	Antioxydant, Cicatrisant, absorbeur UV
Énergie et environnement	Cellule photovoltaïque	Rendement et performances élevés
Peinture, vernis et encre	Peinture (intérieure et extérieure)	Pigment, pouvoir couvrant
Pharmacie et santé	Dispositifs médicaux : fil de suture, seringue, cathéter, bande de contention, etc.	Antibactérien
Plasturgie et caoutchouc	Caoutchouc : pneumatique, semelle de chaussure, câble, joint... etc.	Résistance à l'abrasion, dureté, résistance aux UV, dépolluant
Textile, habillement, papier et carton	Habillement	Résistance aux UV, autonettoyant

I.5 Nanocomposites

Les nanocomposites représentent des matériaux comprenant des nanoparticules dispersées dans une matrice polymère ou métallique. Ces nanoparticules peuvent inclure des particules métalliques, des oxydes métalliques, des nanotubes de carbone ou d'autres formes de matériaux à l'échelle nanométrique [31].

I.5.1 Types de nanocomposites

Il existe plusieurs types de nanocomposites qui diffèrent par la nature des nanoparticules et de la matrice polymère ou métallique utilisée.

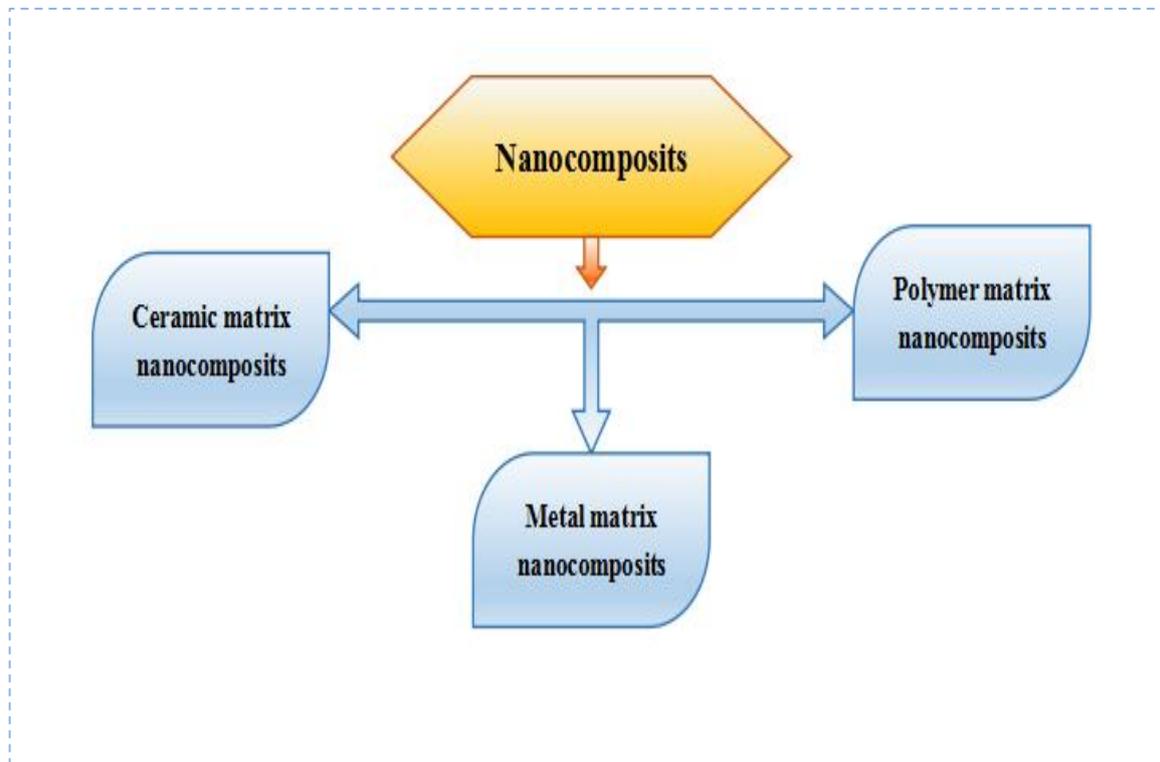


Figure I.8: Principaux types de nanocomposites.

Les principaux types de nanocomposites sont :

- Nanocomposites polymères : Ils sont composés de nanoparticules dispersées dans une matrice polymère.
- Nanocomposites métalliques : Ils comprennent des nanoparticules métalliques incorporées dans une matrice métallique.
- Nanocomposites céramiques : Ils sont constitués de nanoparticules céramiques dispersées dans une matrice céramique.

I.6 Photodégradation

La photodégradation est un processus dans lequel certains matériaux subissent une dégradation sous l'effet de la lumière. Ce phénomène est particulièrement observé dans les polymères, les produits chimiques organiques et même dans certains semi-conducteurs. Lorsque ces matériaux sont exposés à la lumière du soleil ou à d'autres sources lumineuses, les photons de lumière peuvent induire des réactions chimiques qui modifient la structure moléculaire des matériaux, entraînant ainsi une dégradation de leurs propriétés physiques et chimiques [13,32]

En ce qui concerne les semi-conducteurs, la photodégradation peut avoir un impact sur leurs performances électriques. Par exemple, dans le cas des cellules solaires photovoltaïques, les matériaux semi-conducteurs utilisés pour convertir la lumière solaire en électricité peuvent subir une dégradation progressive au fil du temps en raison de l'exposition continue à la lumière du soleil. Cette dégradation peut entraîner une diminution de l'efficacité de conversion de la lumière en électricité, ce qui réduit la durée de vie et les performances globales des cellules solaires [33,34]

I.6.1 Mécanisme de la Photodégradation

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur avec une source de lumière ultraviolette. Cette configuration entraîne des réactions physico-chimiques qui détruisent la plupart des contaminants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en dioxyde de carbone et en eau [35].

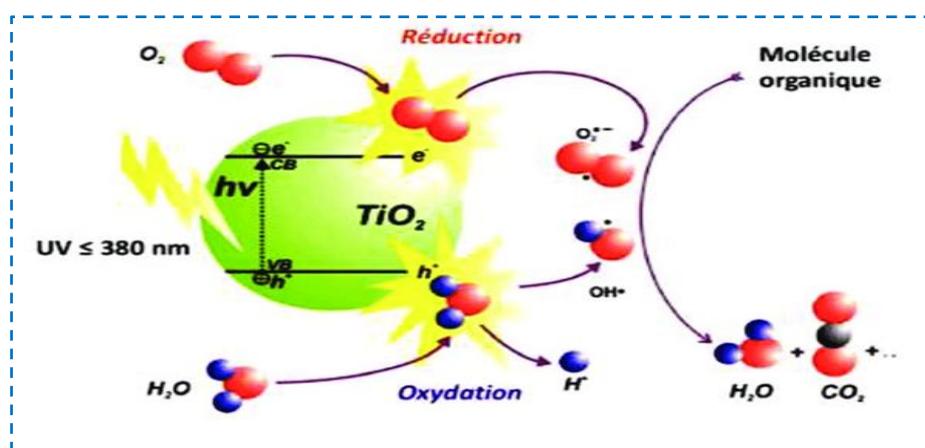


Figure I.9: Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur [36].

La photocatalyse est un mécanisme qui implique la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et d'anions superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$). Parmi ceux-ci, $\bullet\text{OH}$ possède un potentiel d'oxydation élevé et agit comme un agent oxydant important. Les radicaux hydroxyles et les anions superoxydes servent tous deux d'oxydants pour dégrader les composés organiques. Après minéralisation, le polluant organique produit par la suite du CO_2 et de l' H_2O qui sont des sous-produits moins nocifs de ce processus réactionnel [37,38].

I.6.2 Types de photocatalyseurs

En termes de mobilité, les photocatalyseurs peuvent être divisés en deux catégories : les photocatalyseurs mobiles (sous forme de poudre) et les photocatalyseurs immobilisés (couches minces). Le photocatalyseur immobilisé est non seulement rentable, mais aussi facilement recyclable après lavage par rapport au photocatalyseur en poudre. Cette distinction découle des défis de recyclage et d'accumulation associés à des charges plus élevées de photocatalyseurs en poudre [32].

I.6.3 Applications

La photocatalyse est notamment utilisée dans différents domaines [35] :

- Appliqué sur les revêtements de surface autonettoyants (verre, métal, béton, ciment, etc.)
- Purification de l'eau.
- Potabilité de l'eau.
- Purification de l'air.

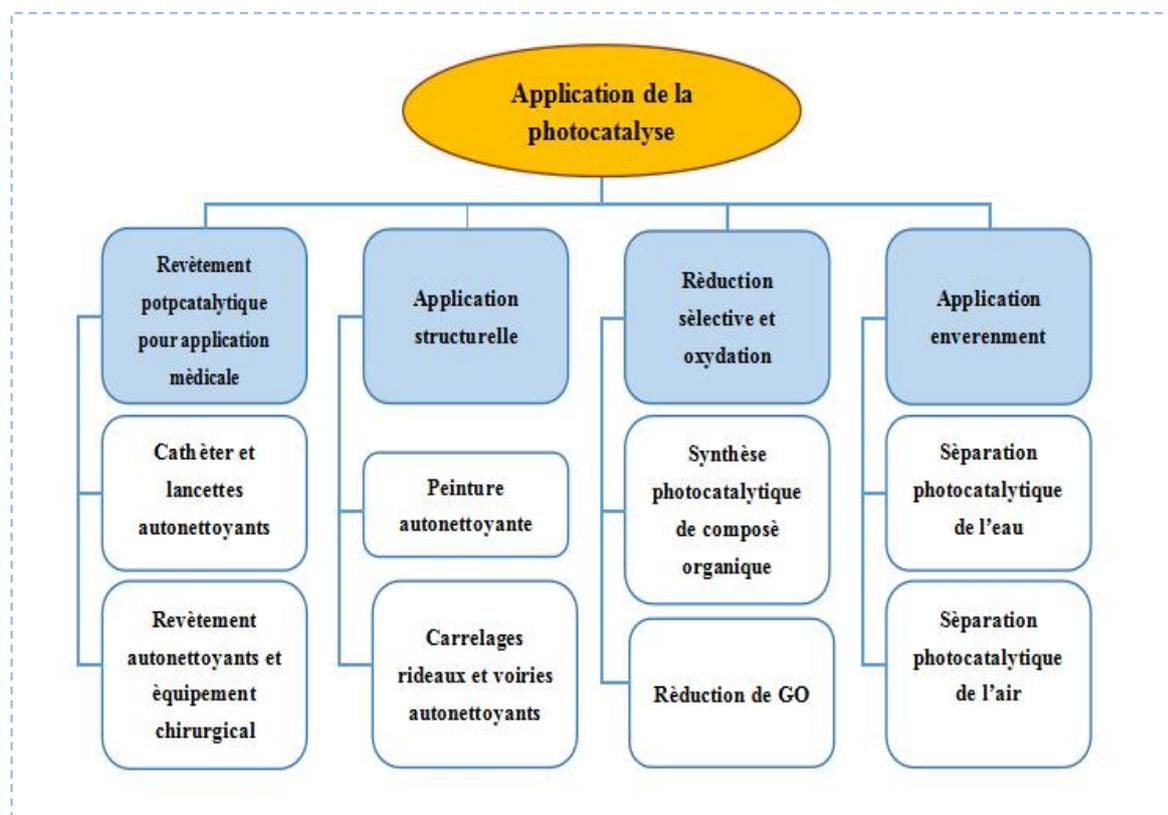


Figure I.10: Applications du procédé photocatalytique [39].

I.7 Références

- [1] A. Laachachi, Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés, (2005).
- [2] W. Ghorzi, Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acrylique., (2014).
- [3] A. Dey, A.K. Mitra, T. Alam, Natural and synthetic polymers in medicine, in: Handb. Polym. Med., Elsevier, 2023: pp. 1–31.
- [4] A. Bîrcă, O. Gherasim, V. Grumezescu, A.M. Grumezescu, Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers, in: Mater. Biomed. Eng., Elsevier, 2019: pp. 1–28.
- [5] R. Khare, S. Khare, Polymer and its effect on environment, J. Indian Chem. Soc. 100 (2023) 100821.
- [6] R. Das, K.M. Karumbaiah, Biodegradable Polyester-Based Blends and Composites: Manufacturing, Properties, and Applications, Biodegrad. Polyesters. (2015) 321–340.
- [7] J. Soloducho, D. Zajac, J. Cabaj, Semiconducting polymers-A novel trend in organic electronic chemistry, Curr. Org. Synth. 13 (2016) 861–875.
- [8] I.B. Dimov, M. Moser, G.G. Malliaras, I. McCulloch, Semiconducting polymers for neural applications, Chem. Rev. 122 (2022) 4356–4396.
- [9] Y. An, X. Han, Y. Liu, A. Azhar, J. Na, A.K. Nanjundan, S. Wang, J. Yu, Y. Yamauchi, Progress in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and Beyond, Small. 18 (2022) 2103617.
- [10] Y. Huang, S. Kormakov, X. He, X. Gao, X. Zheng, Y. Liu, J. Sun, D. Wu, Conductive polymer composites from renewable resources: an overview of preparation, properties, and applications, Polymers (Basel). 11 (2019) 187.
- [11] F. Zou, A. Manthiram, A review of the design of advanced binders for high-performance batteries, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 2002508.

- [12] N.T. Aristote, X. Deng, K. Zou, X. Gao, R. Momen, F. Li, W. Deng, H. Hou, G. Zou, X. Ji, General overview of sodium, potassium, and zinc-ion capacitors, *J. Alloys Compd.* 913 (2022) 165216.
- [13] F. FENNICHE, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de polyaniline et rGO: activité photocatalytique et antibactérienne, (n.d.).
- [14] C. Quijada, Conductive polymers: Materials and applications, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 2344.
- [15] S. Manda, Synthesis and Characterization of Polymer Composites Containing Aligned Conducting Polymers and Carbon Nanotubes, (2014).
- [16] F. Fenniche, Y. Khane, A. Henni, D. Aouf, D.E. Djafri, Synthesis and characterization of PANI nanofibers high-performance thin films via electrochemical methods, *Results Chem.* 4 (2022) 100596.
- [17] C.D. Pina, E. Falletta, Advances in polyaniline for biomedical applications, *Curr. Med. Chem.* 29 (2022) 329–357.
- [18] C. Kong, P. Opaprakasit, A. Petchsuk, Synthesis and performance of bio-based antiscalant derived from poly (itaconic acid), (2022).
- [19] P. Singh, S.K. Shukla, Advances in polyaniline-based nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 1331–1365.
- [20] F.Z. NOUASRIA, Elaboration of electrode materials based on metal-semiconductor by electrochemical method, (n.d.).
- [21] M. Faizan, S. Hayat, J. Pichtel, Effects of zinc oxide nanoparticles on crop plants: A perspective analysis, *Sustain. Agric. Rev.* 41 Nanotechnol. Plant Growth Dev. (2020) 83–99.
- [22] N. Farmer, H.S.C. O'Neill, The miscibility gap between the rock salt and wurtzite phases in the MgO–ZnO binary system to 3.5 GPa, *Eur. J. Mineral.* 35 (2023) 1051–1071.
- [23] K. Huszla, M. Wysocki, A. Zgoła-Grześkowiak, M. Staszak, M. Janczarek, T. Jesionowski, B. Wyrwas, UV-light photocatalytic degradation of non-ionic surfactants

- using ZnO nanoparticles, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2021) 1–16.
- [24] Ü. Özgür, V. Avrutin, H. Morkoç, Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy, in: *Mol. Beam Ep.*, Elsevier, 2018: pp. 343–375.
- [25] I. Gorczyca, H. Teisseyre, T. Suski, N.E. Christensen, A. Svane, Structural and electronic properties of wurtzite MgZnO and BeMgZnO alloys and their thermodynamic stability, *J. Appl. Phys.* 120 (2016).
- [26] S. Amara, *Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques*, (2018).
- [27] H. Abdelkader, *Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices*, (2016).
- [28] C. Gaeta, C. Marruganti, E. Mignosa, G. Malvicini, G. Verniani, R. Tonini, S. Grandini, Comparison of physico-chemical properties of zinc oxide eugenol cement and a bioceramic sealer, *Aust. Endod. J.* 49 (2023) 187–193.
- [29] M. Benhaliliba, ZnO a multifunctional material: physical properties, spectroscopic ellipsometry and surface examination, *Optik (Stuttg.)* 241 (2021) 167197.
- [30] التجاني, محمد, التجاني, م. العيد, Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L, (2018).
- [31] E. Omanović-Miklićanin, A. Badnjević, A. Kazlagic, M. Hajlovac, Nanocomposites: A brief review, *Health Technol. (Berl.)* 10 (2020) 51–59.
- [32] D. AOUF, *Elaboration et caractérisation des couches minces ZnS/PbS: Application antibactérienne et photocatalytique*, (2023).
- [33] M. Kumar, A. Kumar, Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 554–587.
- [34] J. Wei, Q. Wang, J. Huo, F. Gao, Z. Gan, Q. Zhao, H. Li, Mechanisms and suppression of photoinduced degradation in perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2002326.
- [35] E. Boelee, G. Geerling, B. van der Zaan, A. Blauw, A.D. Vethaak, Water and health:

- From environmental pressures to integrated responses, *Acta Trop.* 193 (2019) 217–226.
- [36] H. Chakhtouna, H. Benzeid, N. Zari, A. el K. Qaiss, R. Bouhfid, Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: Photocatalytic and bactericidal behaviors, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 44638–44666.
- [37] S. V Mohite, R. Xing, B. Li, S.S. Latthe, Y. Zhao, X. Li, L. Mao, S. Liu, Spatial compartmentalization of cobalt phosphide in P-doped dual carbon shells for efficient alkaline overall water splitting, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 1996–2004.
- [38] D. Zhu, Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 12 (2019) 100255.
- [39] R. Shwetharani, H.R. Chandan, M. Sakar, G.R. Balakrishna, K.R. Reddy, A. V Raghu, Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 18289–18308.

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les conditions expérimentales ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour ce travail de mémoire, incluant les différents dispositifs et produits chimiques utilisés, ainsi que les protocoles de synthèse. Cette partie des expériences a été réalisée au Laboratoire de formation en Génie des Procédés 4 de la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Ghardaïa (Algérie).

II.1 Objectif du travail

L'objectif de ce travail est la synthèse des nanocomposites à base d'un polymère conducteur pour élaborer une matrice de PANI/ZnO par la polymérisation chimique de l'aniline en présence d'oxyde de zinc.

II.2 Produits chimiques et instrumentation utilisés

Toutes les solutions aqueuses et les réactions sont effectuées avec de l'eau distillée (DI). Le tableau suivant regroupe tous les produits chimiques et matériels utilisés dans cette étude.

Tableau II.1: Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés.

Produits	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Acide chlorhydrique(HCl) : (37 %) - Masse molaire : 36,456 g/mol. ➤ Acide sulfurique (H₂SO₄) (96 %) - Masse molaire : 98.07g/mol. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Aniline (C₆H₅NH₂) :(99 %) - Masse molaire : 93, 13 g/mol. ➤ Le persulfate d'ammonium (APS) (NH₄)₂S₂O₈: - Masse molaire : 228.18 g/mol ➤ Oxyde de zinc (ZnO): - Masse molaire : 81.4 g/mol
Matériels et verreries	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Four à moufle ➤ Etuve ➤ Centrifugeuse ➤ Chambre noire 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Balance analytique ➤ pH mètre ➤ Plaque chauffante avec agitation, ➤ Agitateur avec thermomètre ➤ UV- visible (UVILINE 9400C)

II.3 Description générale de la méthodologie de travail

Le schéma suivant présente la description générale de la méthodologie de travail avec les techniques de caractérisation. La procédure de synthèse se résume selon les protocoles suivants :

- Protocole de synthèse de polyaniline
- Protocole de synthèse des nanocomposites PANI/ZnO

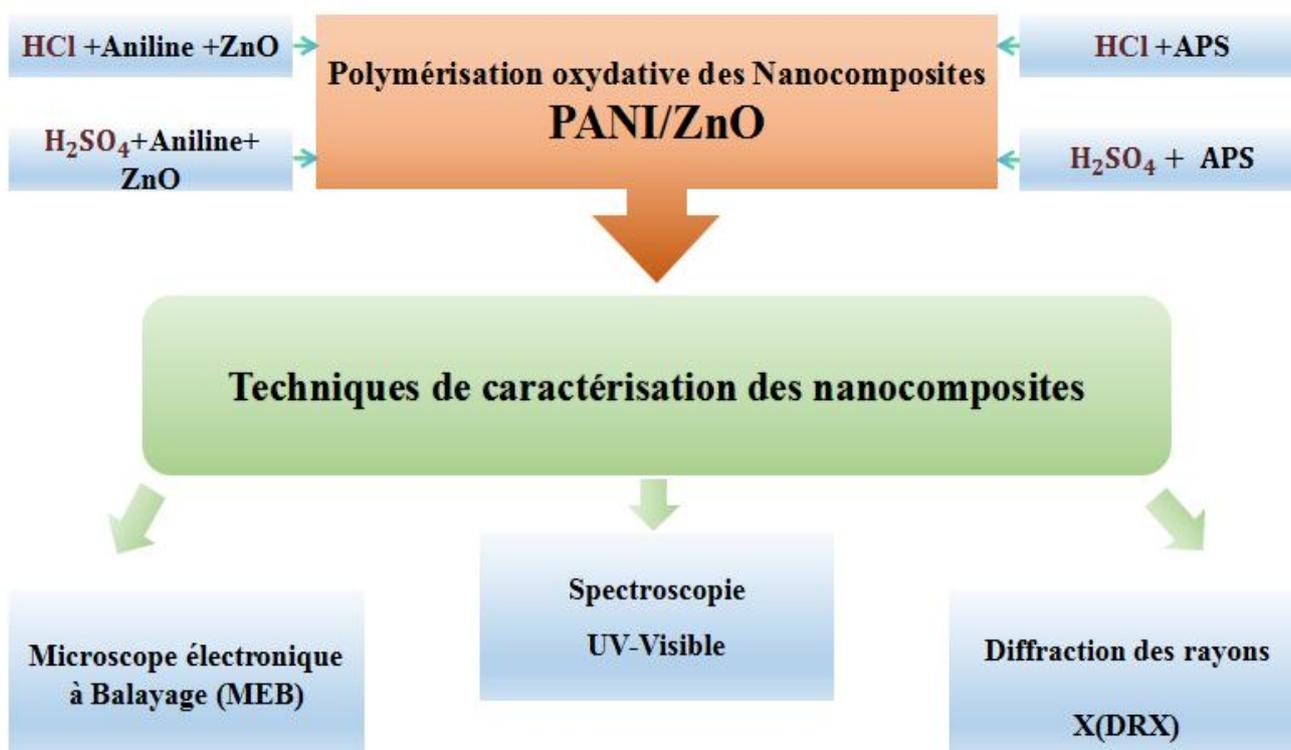


Figure II.1: Schéma descriptif de la synthèse des nanocomposites PANI/ZnO.

II.3.1 Protocole de synthèse de polyaniline

Afin d'obtenir le polymère polyaniline (PANI), nous avons procédé à la polymérisation oxydative de l'aniline :

Avec HCl :

Tout d'abord, nous avons utilisé 83 ml de solution mère d'HCl à 37% pour préparer 1000 ml d'HCl à 1M en utilisant une fiole volumétrique de 1000 ml et de l'eau distillée. Ensuite, nous avons versé 3,7 ml d'aniline dans 400 ml d'HCl à 1M pour préparer une solution d'aniline à 0,1M dans 1M d'HCl. Plus tard, nous avons versé 4,66 g d'APS dans 400 ml d'HCl à 1M pour préparer une solution d'APS à 0,05M dans 1M d'HCl.

Dans la préparation du PANI, nous avons ajouté goutte à goutte 400 ml d'APS à 0,05M dans 1M d'HCl dans 400 ml d'aniline à 0,1M dans 1M d'HCl, puis nous avons agité vigoureusement pendant 30 minutes, suivi d'un agitement continu pendant 8 heures à une vitesse modérée. Ensuite, nous avons laissé reposer toute la nuit et filtré par la suite à l'aide d'une filtration sous vide. Nous avons utilisé du méthanol pour éliminer l'aniline non réagie et de l'eau distillée pour laver le méthanol pendant la filtration. Ensuite, le PANI restant a été séché à une température de 80°C dans un four. Après cela, le PANI séché a été broyé en poudre.

Avec H₂SO₄ :

Nous avons utilisé 28 ml de solution mère d'H₂SO₄ à 96% pour préparer 1000 ml de H₂SO₄ à 0,5M en utilisant une fiole volumétrique de 1000 ml et de l'eau distillée. Ensuite, nous avons versé 3,7 ml d'aniline dans 400 ml d'H₂SO₄ à 0,5M pour préparer une solution d'aniline à 0,1M dans 0,5M d'H₂SO₄. Plus tard, nous avons versé 4,66 g d'APS dans 400 ml d'H₂SO₄ à 0,5M pour préparer une solution d'APS à 0,05M dans 0,5M d'H₂SO₄.

Dans la préparation du PANI, nous utilisons la même méthode précédente.

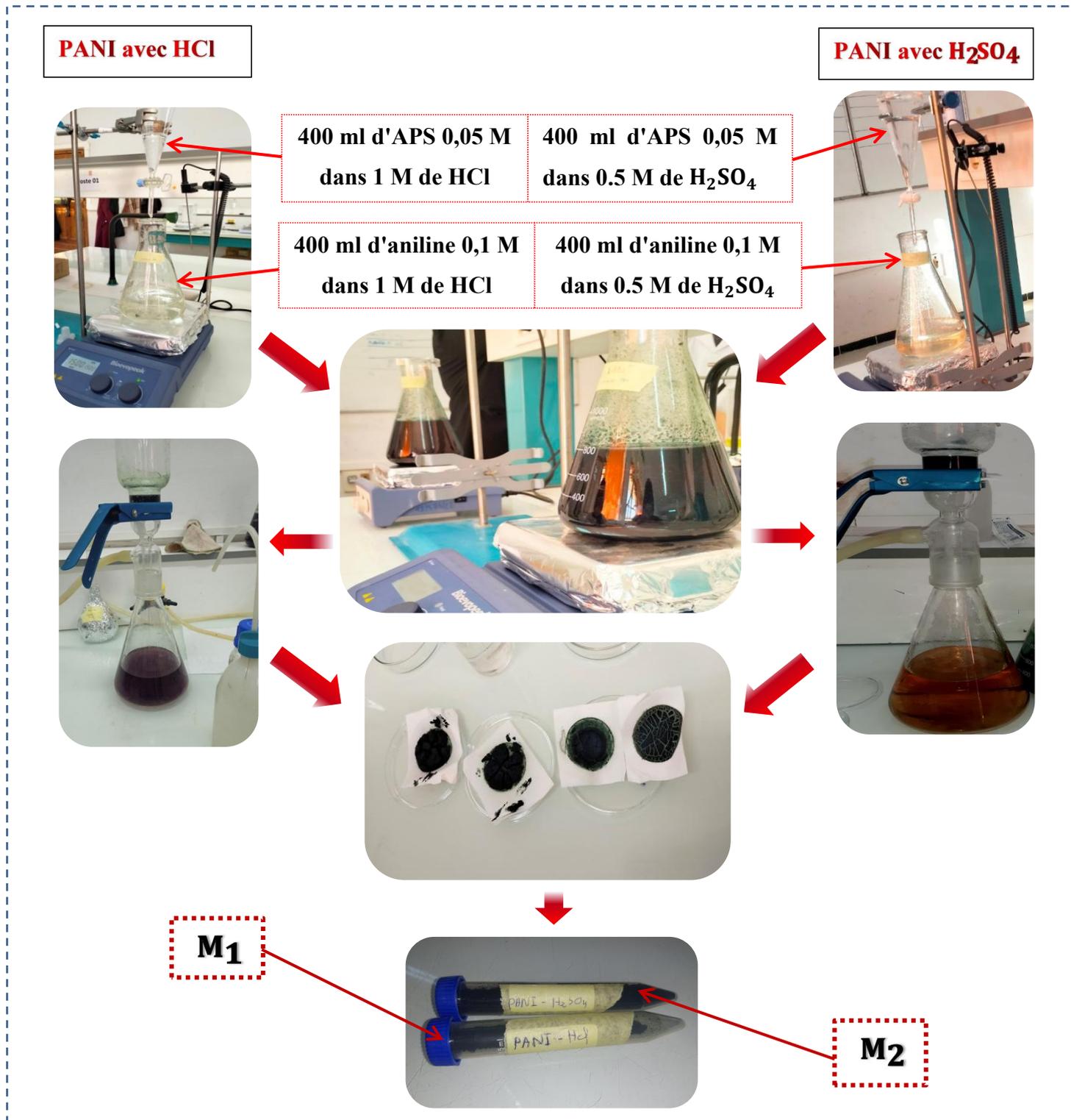


Figure II.2: Les étapes de préparation de PANI/HCl (M_1) et PANI/H₂SO₄ (M_2).

II.3.2 Protocole de synthèse des nanocomposites PANI/ZnO

Pendant notre préparation du nanocomposite PANI/ZnO, nous avons suivi les mêmes étapes que pour la préparation de la PANI, mais une étape supplémentaire a été nécessaire, à

savoir l'ajout de 0,1 g de ZnO dans les 400 ml d'aniline à 0,1 M dans 1 M de HCl, suivi d'un brassage de 30 minutes, avant d'ajouter l'APS.

La même méthode est utilisée pour la préparation du PANI/ZnO avec H_2SO_4 .

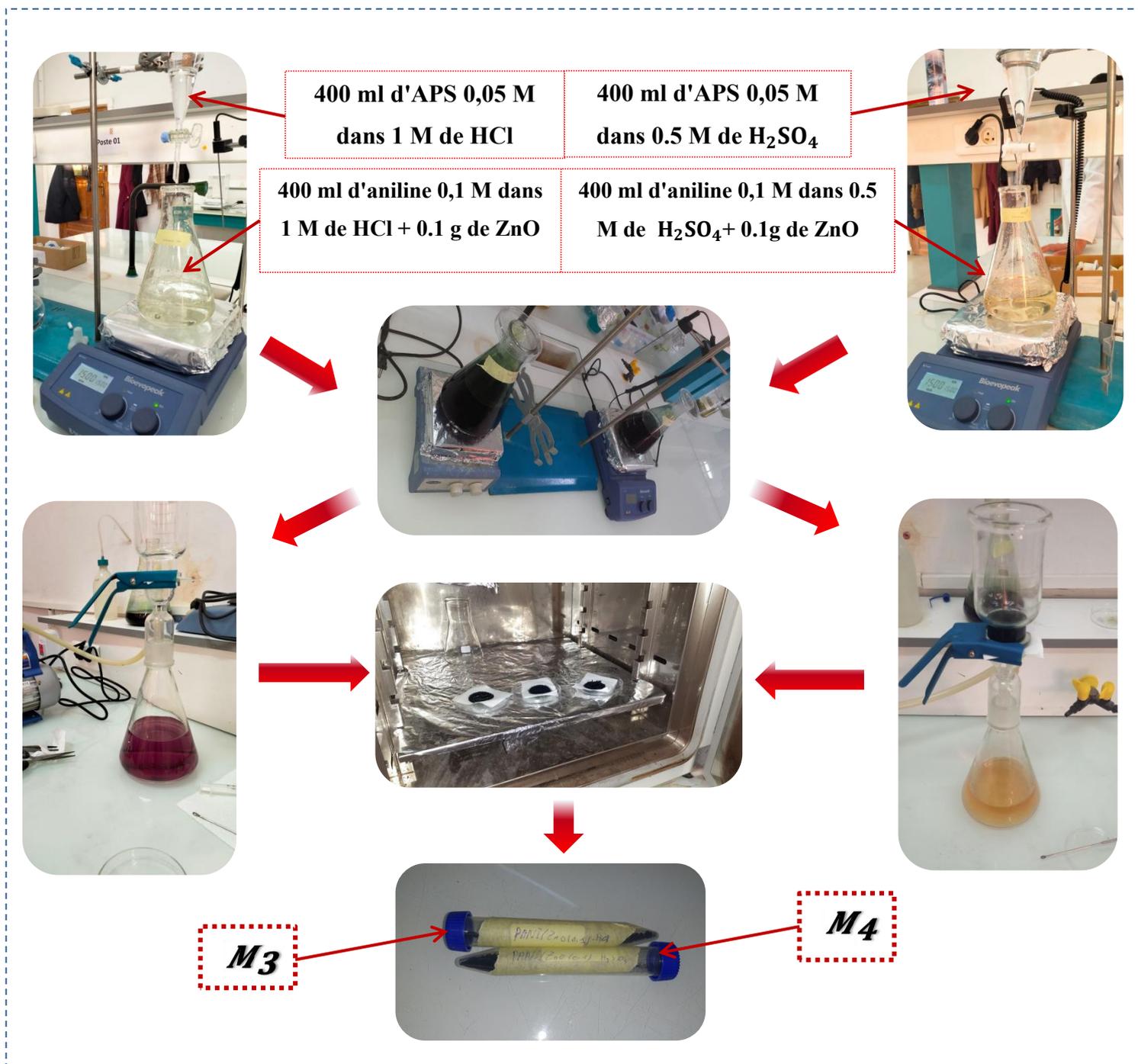


Figure II.3: Les étapes de préparation de PANI/ZnO (0.1) (HCl) (**M3**) et PANI/ZnO (0.1) (H_2SO_4) (**M4**).

Ensuite, on change la masse et on prend 0,2 g d'oxyde de zinc (ZnO). Nous répétons les mêmes étapes que précédemment.

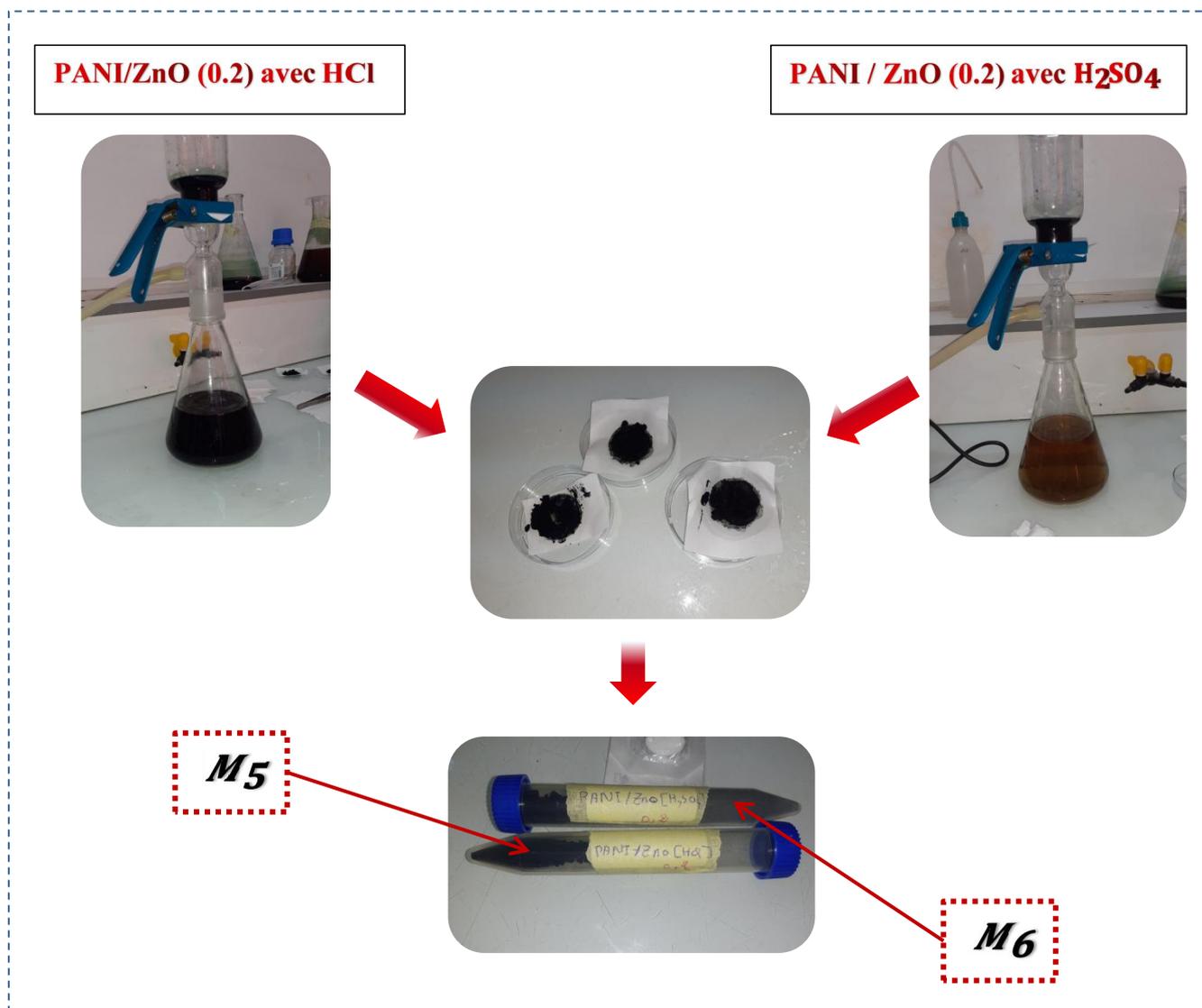


Figure II.4: Les étapes de préparation de PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M₃) et PANI/ZnO (0.2) (H₂SO₄) (M₄).

II.4 Techniques de caractérisation des nanocomposites

Différentes techniques d'analyse doivent être utilisées, telles que la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), pour caractériser des échantillons de nanocomposites. Ces techniques permettent de comprendre les différentes propriétés des nanoparticules et nanocomposites produites, d'obtenir des informations sur les méthodes utilisées, et de déterminer les paramètres requis

pour obtenir de bons résultats. Ci-dessous, une brève description des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.

II.4.1 Spectroscopie UV/visible

La spectrophotométrie UV-Vis est une technique de caractérisation spectrale quantitative et non destructive utilisée pour mesurer la quantité de lumière absorbée et diffusée par un échantillon. Elle est appliquée aux groupes atomiques qui absorbent le rayonnement ultraviolet (200 à 400 nm) et la lumière visible (400 à 800 nm) du spectre électromagnétique. Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon, notamment la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière. L'échantillon est positionné entre la source lumineuse et le photodétecteur, et l'intensité du faisceau UV/visible est mesurée avant et après son passage à travers l'échantillon. Ces mesures sont comparées à chaque longueur d'onde pour quantifier le spectre d'extinction de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde [1].

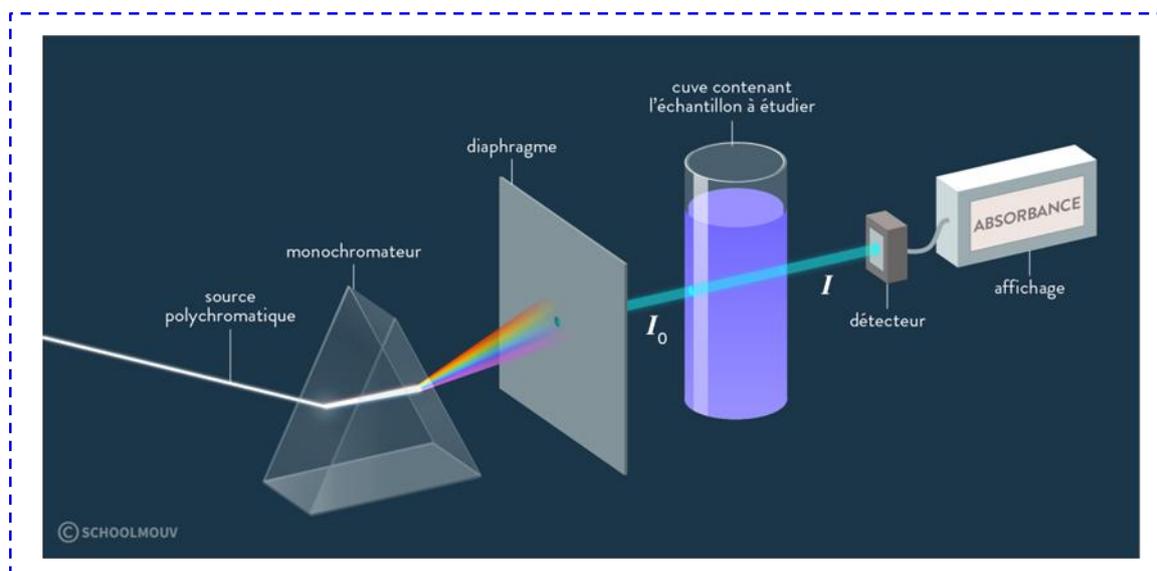


Figure II.5: *Principe de spectroscopie UV-Visible.*

II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux, car la longueur d'onde des rayons X (comprise entre 0,2 et 10 nm) est comparable à l'espacement atomique des solides cristallins. Cette méthode mesure l'espacement moyen entre les couches ou les rangées atomiques, permettant ainsi de

déterminer l'orientation des monocristaux ou des grains, ainsi que de mesurer la taille et la forme de petites régions cristallines.

En DRX, un faisceau de rayons X collimaté est diffusé par le réseau périodique de l'échantillon en raison de l'interaction des photons avec les électrons du matériau selon un processus de diffusion élastique cohérente [2]. Le phénomène de diffraction est décrit par l'équation de Bragg, qui établit la relation suivante :

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

Où θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X, d est la distance inter-plan entre les plans atomiques d'un cristal, et n est un entier correspondant à l'ordre de diffraction.

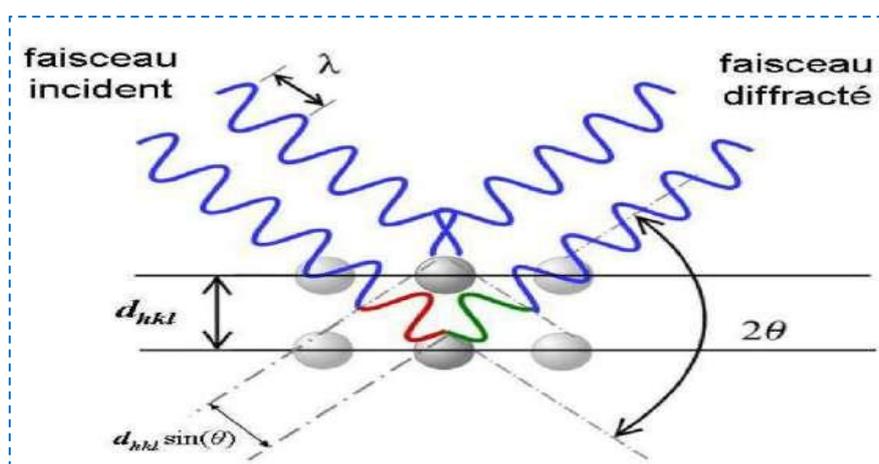


Figure II.6: Illustration de la loi de Bragg.

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique efficace utilisée pour examiner la morphologie des matériaux analysés. Ce type de microscope utilise un faisceau d'électrons focalisés pour scanner la surface d'un échantillon. L'interaction entre les électrons et les atomes de l'échantillon génère différents signaux révélateurs de sa topographie et de sa composition. Le faisceau d'électrons se déplace selon un motif de balayage défini, tandis que la position du faisceau est synchronisée avec l'intensité des signaux captés pour créer une image.

Dans les MEB les plus courants, les électrons secondaires émis par les atomes excités par le faisceau principal sont détectés à l'aide d'un dispositif spécifique, appelé le détecteur

Everhart-Thornley. La quantité d'électrons secondaires détectés, et donc l'intensité du signal, varie en fonction de la topographie de l'échantillon. Certains MEB permettent d'atteindre des résolutions inférieures à 1 nanomètre.

Les échantillons sont observés dans un environnement sous vide poussé dans un MEB conventionnel, ou dans des conditions de vide réduites ou humides dans un MEB à pression variable ou environnemental. De plus, ces observations peuvent être réalisées sur une large plage de températures, qu'elles soient très basses, très élevées ou variables, grâce à des équipements spécialisés [3].

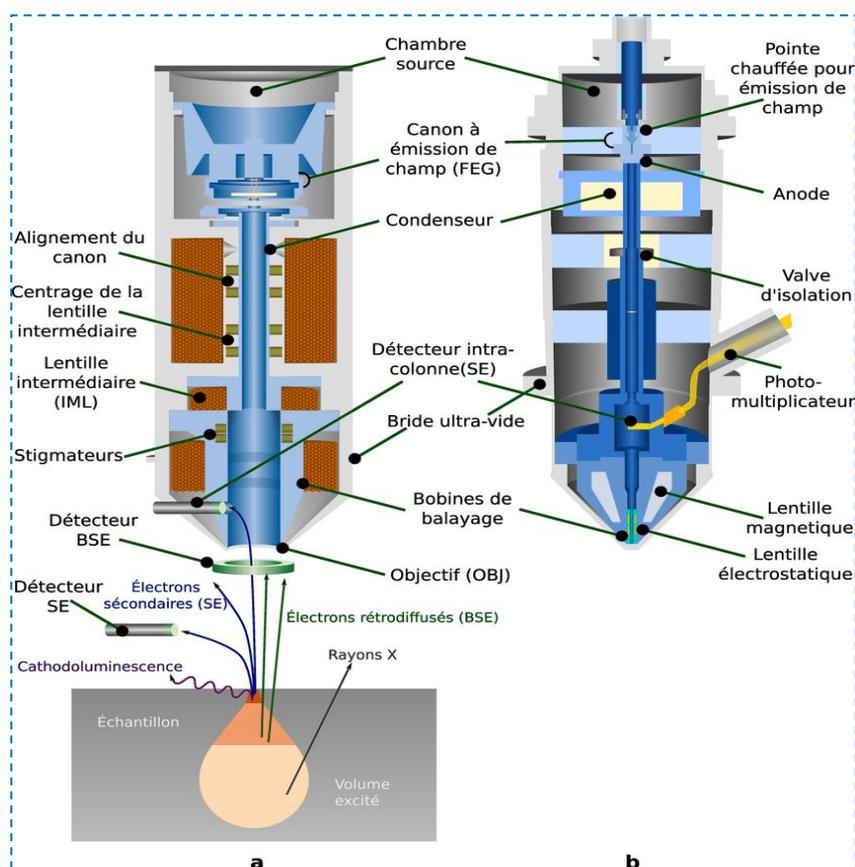


Figure II.7: Schéma de principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) en champ proche avec une tension d'accélération de 30 kV (Figure II.8) pour analyser nos échantillons, ce qui nous a permis de déterminer la forme et la taille des nanocomposites obtenus.

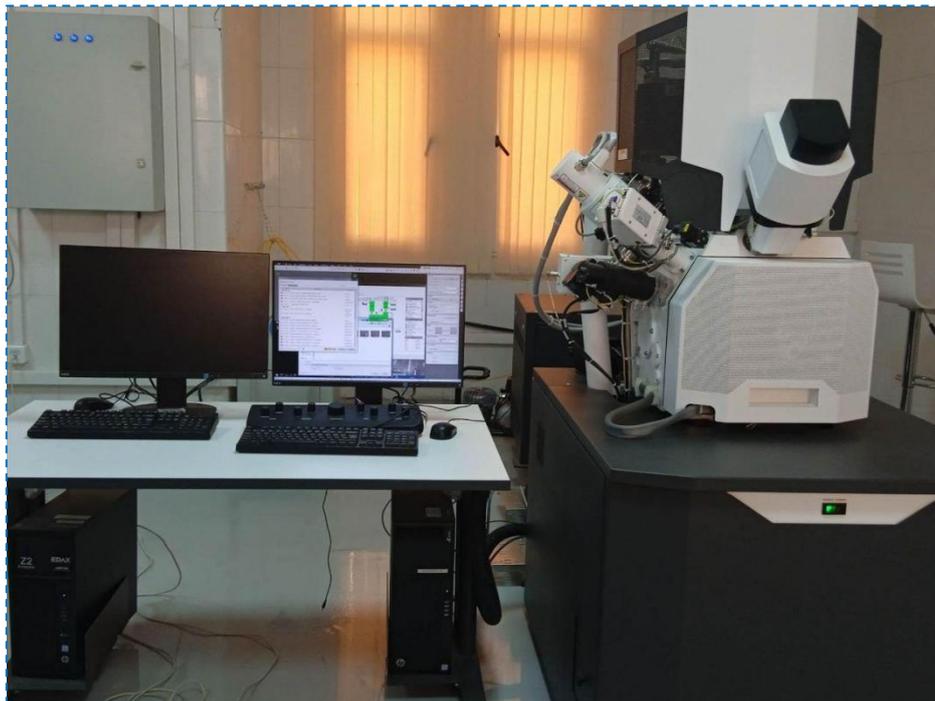


Figure II.8: Appareil de MEB couplé à l'EDX.

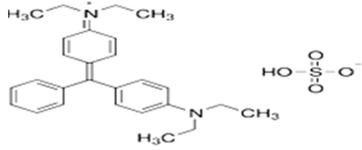
II.5 Applications des nanocomposites synthétisés à la photodégradation

II.5.1 Préparation de polluants modèles étudiés

Le vert brillant est un pigment cationique inodore utilisé à diverses fins. Par exemple, il est utilisé comme colorant biologique, agent dermatologique et il est également largement utilisé dans l'industrie textile. Le vert brillant a de nombreux effets sur les humains, notamment une irritation gastro-intestinale, des nausées, des vomissements et des irritations cutanées [4].

Le vert brillant (également connu sous le nom de vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme colorant modèle dans cette étude. Il s'agit d'un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique des triphénylméthanes.

Tableau II.2: Propriétés du colorant Vert brillant.

Colorant Vert brillant	Caractéristiques	
➤ Structure chimique		
➤ Formule chimique	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	
➤ Masse moléculaire	$482.63 \text{ g.mol}^{-1}$	
➤ Solubilité dans l'eau	Elevée	
➤ Longueur d'onde maximale λ_{max} (nm)	624	
➤ Charge	(+)	

Pour préparer des solutions aqueuses, les colorants ont été utilisés tels qu'ils ont été fournis, sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant des quantités appropriées du colorant dans de l'eau distillée pour préparer la solution mère. Pour obtenir la concentration de la solution préparée, nous utilisons l'équation de dilution suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

C_1 : Concentration de la solution mère (mg/l) ;

V_1 : Volume de la solution mère à prélever (l) ;

C_2 : Concentration de la solution fille (mg/l) ;

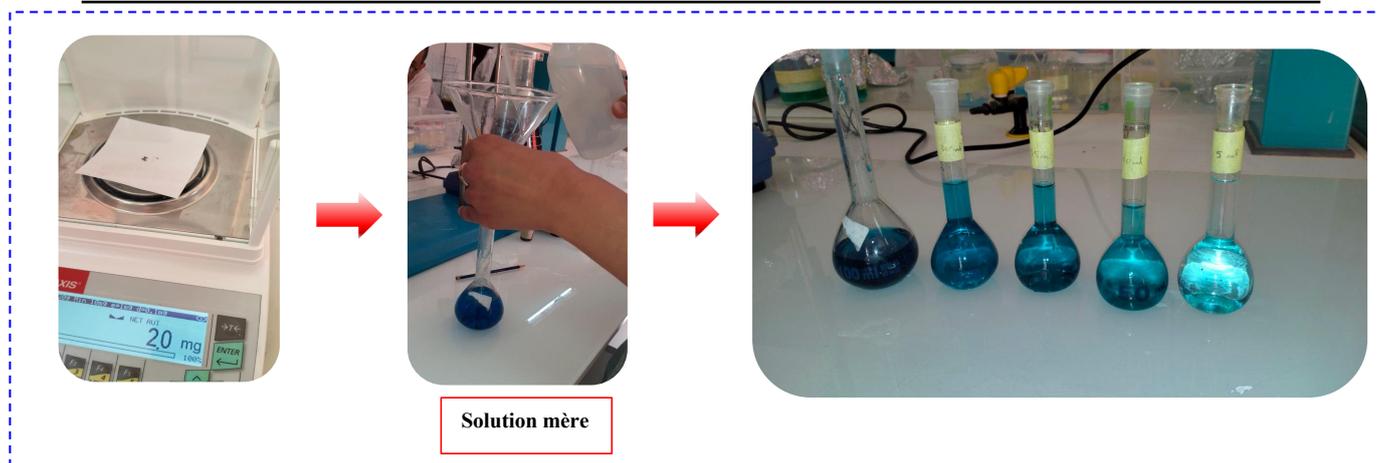


Figure II.9: Solution mère et les solutions filles de Vert Brillant (VB).

Tableau II.3: Les concentrations des solutions filles de Vert Brillant (VB).

	C_5	C_{10}	C_{15}	C_{20}
C (g/l)	0.001	0.002	0.003	0.004

II.5.2 Établissement de la courbe d'étalonnage du colorant

La réalisation de la courbe d'étalonnage s'est déroulée en deux étapes :

1. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) en établissant le spectre d'absorption après un balayage d'ondes dans l'intervalle de 300-800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde maximale d'absorption obtenue pour le Vert Brillant (VB) est $\lambda_{\max} = 627 \text{ nm}$ (Figure II.10).

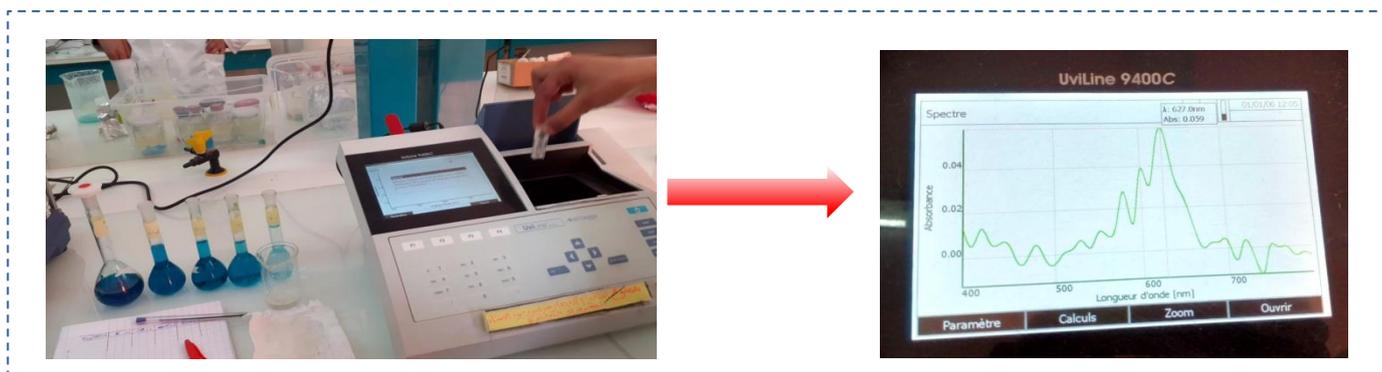


Figure II.10: Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption du VB.

2. Mesure de l'absorbance des solutions filles préparées à partir de la solution mère du colorant Vert Brillant (VB) à différentes concentrations (0,001-0,004 g/L) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible et traçage de la courbe d'étalonnage appropriée (Figure II.11).

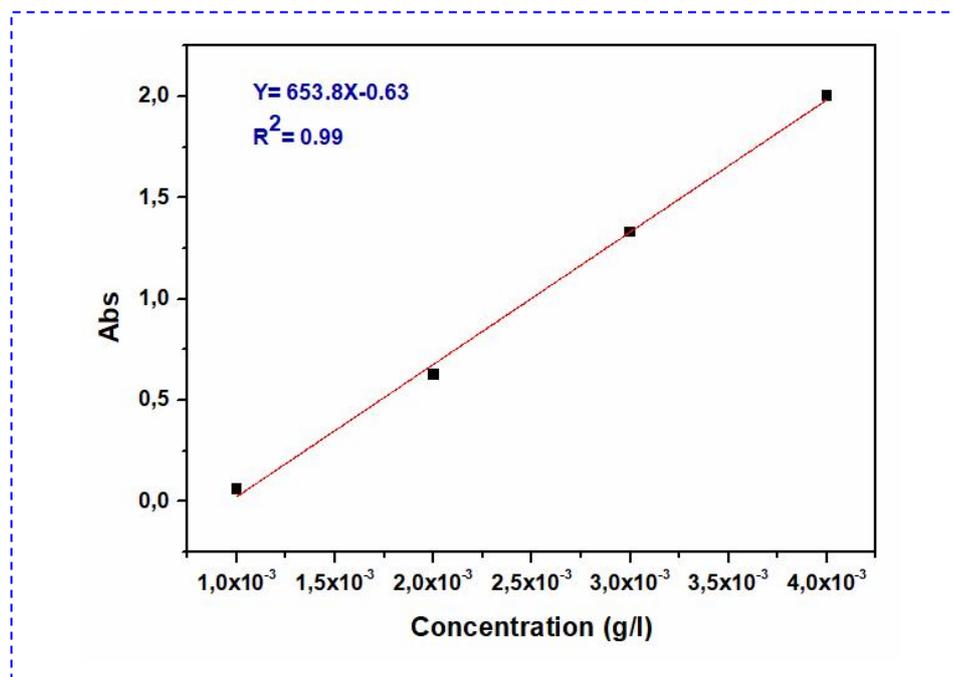


Figure II.11: La courbe d'étalonnage du VB.

II.5.3 L'étude du point de charge (pH zero) des nanocomposites synthétisés

Le pH joue un rôle critique dans le contrôle de la charge sur la surface de l'adsorbant, considéré comme un facteur très important qui contribue à accélérer et à modifier le processus photocatalytique. Dans ce contexte nous avons étudié de l'effet du pH, Nous avons préparé trois solutions. Chaque solution contient 50 ml d'eau pH différent (2, 7, 12) et 0,1g d'échantillon (M_1 à M_6), le pH des solutions a été ajusté au niveau requis à l'aide de HCl (0,1 M.) et NaOH (0,1 M), Nous l'avons ensuite placé pendant 4 heures à température ambiante, puis nous avons mesuré le pH pour déterminer la charge et le point de charge zéro pH_{pzc} .



Figure II.12: Les étapes de l'étude du point de charge pH_{pzc} .

II.6 Étude de la photodégradation du Vert Brillant (VB) par des nanocomposites synthétisés

II.6.1 Détermination de la masse optimale des nanocomposites

Cette étude nous permettra de déterminer la masse optimale nécessaire pour l'élimination maximale du Vert Brillant (VB). Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 20 ml de solution de VB à une concentration de 0,004 g/L, on ajoute des masses variables de matériaux (0,025 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,15 g et 0,2 g). Les béchers sont placés sous agitation pendant 30 minutes en l'absence de lumière (dans une chambre noire). Ensuite, ils sont agités pendant 30 minutes en présence de la lumière (la chambre noire contient deux lampes UV de Vilber Company, Allemagne, de 2012, avec une longueur d'onde égale à 360 nm et une intensité de radiation de 1 mW/cm²). Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde d'absorption maximale du VB ($\lambda = 627$ nm).

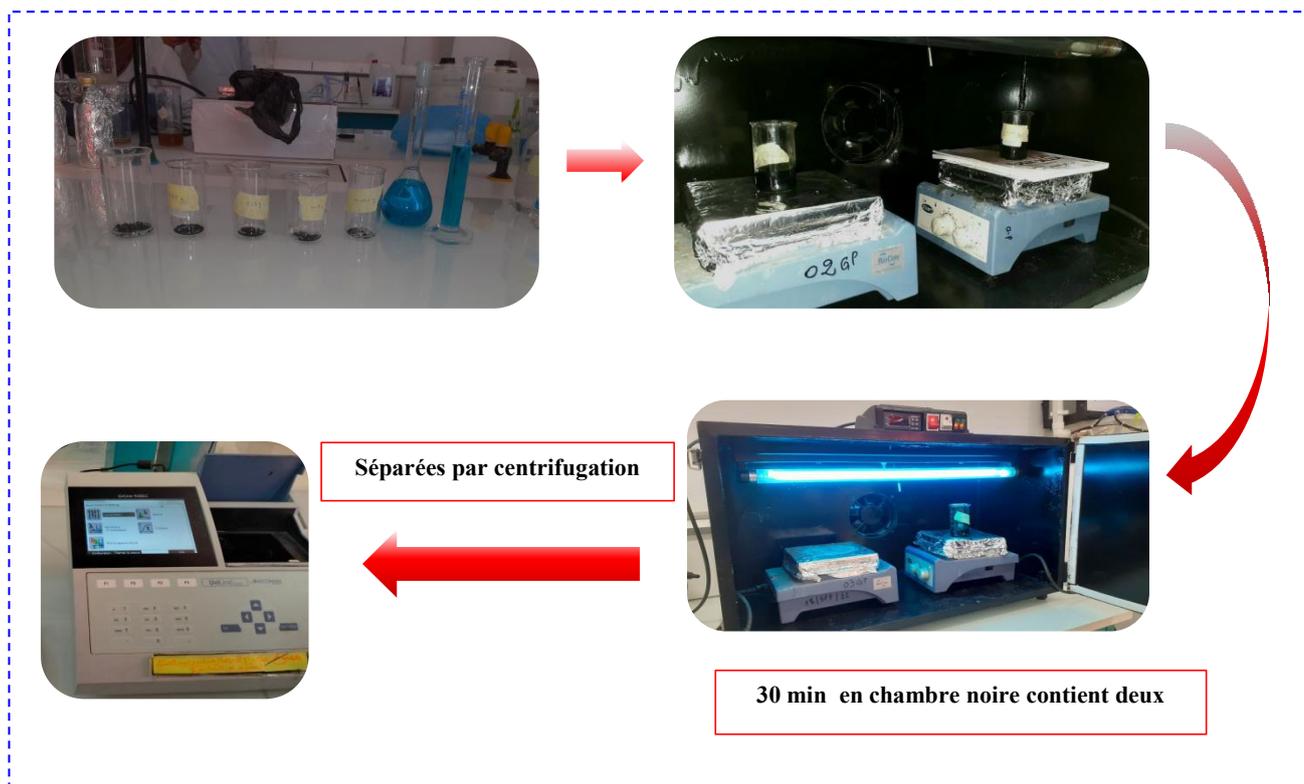


Figure II.13: Les étapes de détermination de la masse optimale des nanocomposites.

II.6.2 Détermination du temps de contact optimal optimale des nanocomposites

Après avoir fixé la masse optimale du nanocomposite, nous tentons de déterminer le temps contact optimal. Dans des béchers de 100 ml, nous ajoutons 20 ml d'une solution de VB à des concentrations de C_{10} , C_{20} et C_{30} (0,004 g/L, 0,008 g/L, 0,012 g/L) avec 0,1 g de catalyseur (M_2 , M_4 , M_6 et ZnO) et mélangeons pendant différentes périodes (10, 20, 30 minutes) dans une chambre noire, et (10, 20, 30, 50, 60 minutes) dans une chambre noire contenant deux lampes UV. Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde d'absorption maximale du VB ($\lambda = 627$ nm).

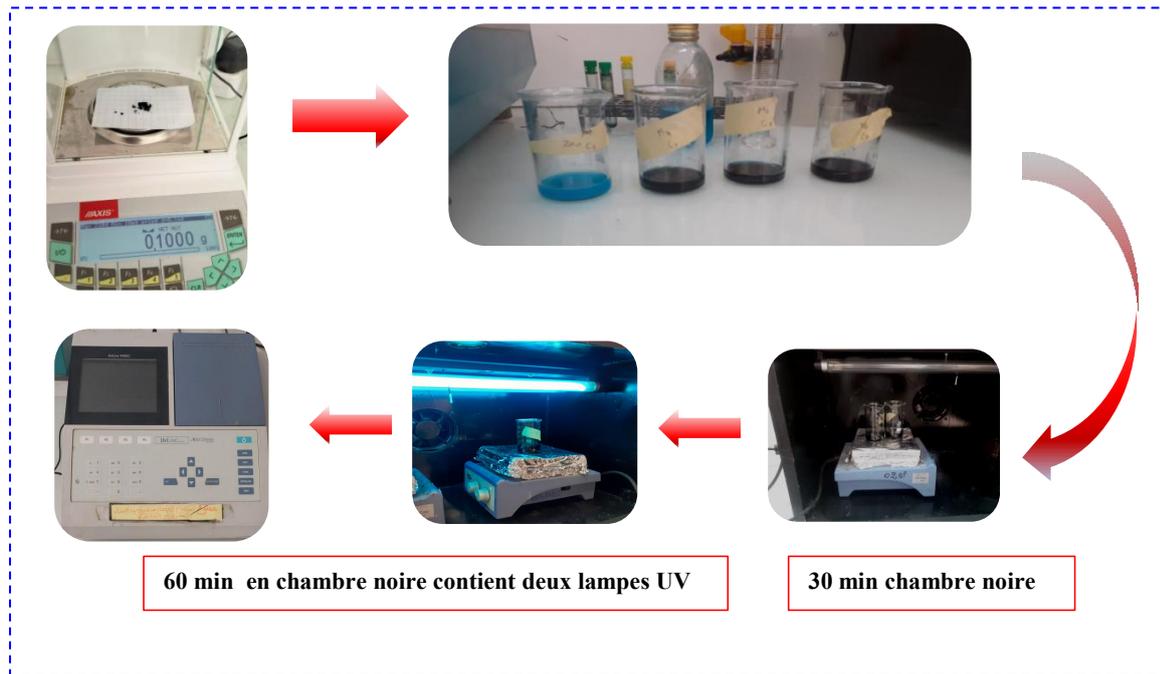


Figure II.14: Les étapes de détermination du temps de contact optimale des nanocomposites.

II.7 Références

- [1] S. MAHBOUB, Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes, (n.d.).
- [2] D.E. DJAFRI, Élaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni (OH) 2, (2023).
- [3] K.S. Al-Namshah, M. Shkir, F.A. Ibrahim, M.S. Hamdy, Auto combustion synthesis and characterization of Co doped ZnO nanoparticles with boosted photocatalytic performance, *Phys. B Condens. Matter.* 625 (2022) 413459.
- [4] S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil, J.B. Naik, P.R. Gogate, S.H. Sonawane, Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 914–923.

Chapitre III. Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats obtenus à l'issue de synthèse d'un nanocomposite PANI/ZnO et l'étude du processus de photodégradation visant à éliminer le polluant Vert Brillant (VB).

Initialement, la caractérisation de polymère PANI et des nano-composites PANI/ZnO synthétisés a été réalisée en utilisant la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (MEB), telles que mentionnées précédemment dans le deuxième chapitre. Cela a été suivi par une étude de la photodégradation du VB sous l'influence de la masse optimale, du temps nécessaire et du pH des catalyseurs déterminés en présence ou en absence de lumière. Enfin, une étude expérimentale sur l'activité photocatalytique sur le polluant (photodégradation).Caractérisation des nanocomposites PANI et PANI/ZnO.

III.1 Caractérisation des nanocomposites PANI et PANI/ZnO

III.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

On a utilisé l'analyse par diffraction des rayons X pour étudier la composition de PANI et des nanocomposites PANI/ZnO, ainsi que pour étudier l'influence des différentes quantités de ZnO sur la composition du PANI. Cela a été fait suite à la confirmation que le PANI fabriqué à partir de l' H_2SO_4 avait des performances supérieures à celles du PANI fabriqué à partir de l'HCl.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des nanocomposites de PANI et PANI/ZnO sont illustrés dans la [Figure III.1](#). La [Figure III.1 \(a, b\)](#) présente un pic large à $2\theta = 26^\circ$, correspondant au plan (200) du PANI, selon le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) du PANI. Toutefois, il indique un très faible degré de cristallinité et est perçu comme amorphe en raison de la largeur de ce pic. La présence d'un pic élevé dans le diagramme XRD du PANI suggère que le PANI est amorphe.

Le diffractogramme de la [Figure III.1\(g\)](#) représente le DRX de l'oxyde de zinc ZnO. Ce diffractogramme révèle des pics aux angles $2\theta = 32^\circ, 35.6^\circ, 37.8^\circ, 47.6^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 66.5^\circ, 68^\circ, \text{ et } 69^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), et (201) [2]. Les résultats du DRX de ZnO obtenus suggèrent une structure cristalline hexagonale [3]. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature récente [4–6].

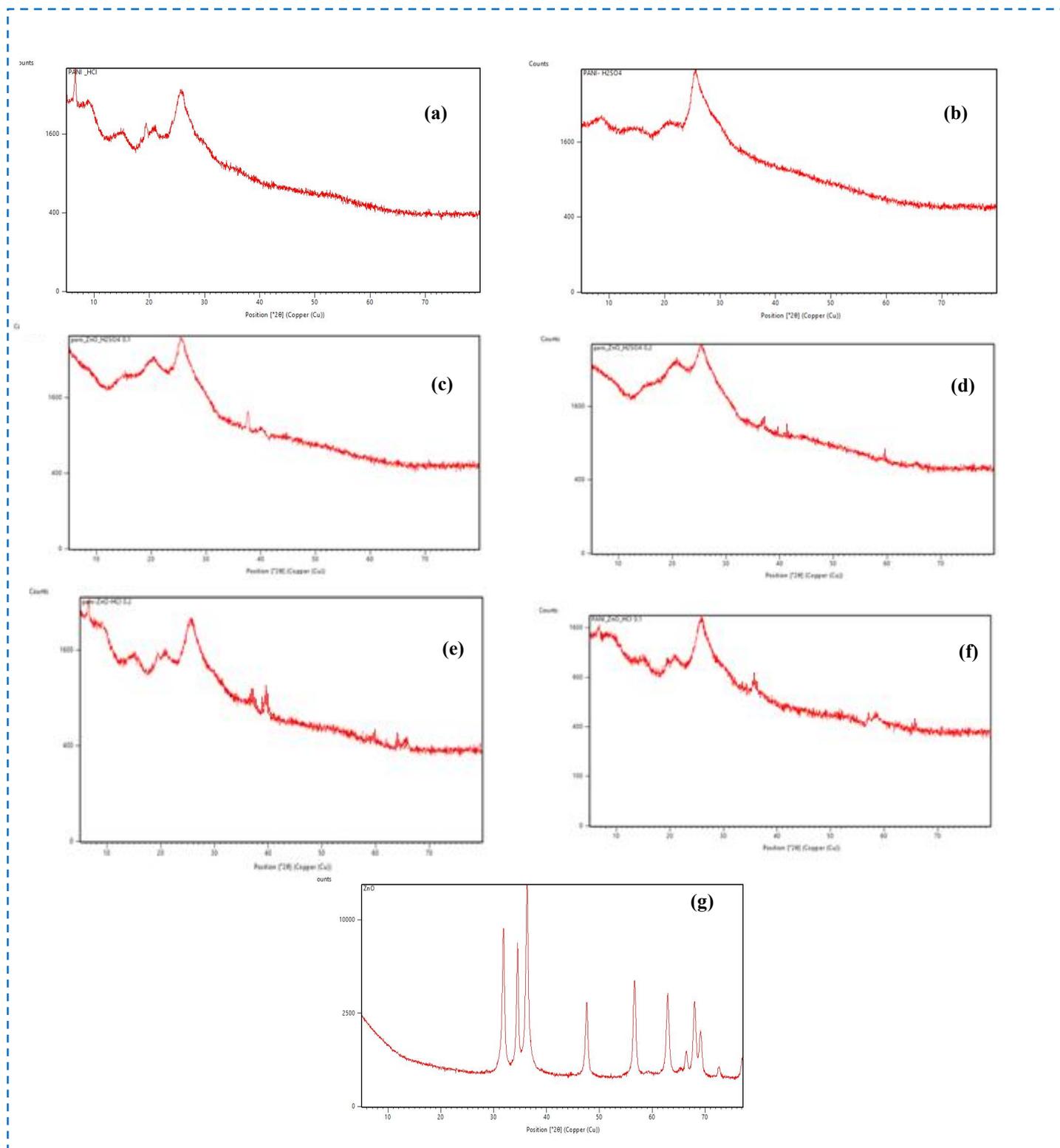


Figure III.1: *Diffractogramme de rayons X de PANI et PANI/ZnO. (a) PANI/HCl (M_1) et (b) PANI/H₂SO₄ (M_2), (c) PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3) et (d) PANI/ZnO (0.1) (H₂SO₄) (M_4), (e) PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5) et (f) PANI/ZnO (0.2) (H₂SO₄) (M_6), et (g) ZnO-NPs.*

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé la présence d'oxyde de zinc (ZnO) dans les nanocomposites PANI/ZnO. [Figure III.1 \(c, d, e, f\)](#) montre un petit pic correspondant aux plans cristallins du ZnO, confirmant son inclusion dans les nanocomposites [1]. Cependant, la caractéristique dominante des diffractogrammes est celle du polymère PANI. Cela suggère que les particules de ZnO ne sont pas uniquement réparties à la surface des nanocomposites, mais également dispersées au sein de la matrice PANI. Cette dispersion interne explique l'absence de pic ZnO significatif dans les spectres XRD des nanocomposites.

III.1.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de MEB ont été utilisées pour caractériser les morphologies des nanocomposites de PANI et PANI/ZnO élaborées, comme indiqué sur la [Figure III.2](#).

Des micrographies MEB typiques de PANI/HCl sont présentées sur la [Figure III.2\(a\)](#), où elles apparaissent sous forme de flocons irréguliers. Quant à la PANI/H₂SO₄, représentée sur la [Figure III.2\(b\)](#), elle se présente sous forme de nanofibres. Les micrographies MEB typiques des nanocomposites PANI/ZnO (0.1 g) sont présentées dans les [Figure III.2\(c, d\)](#), montrant des nanofibres.

Sur la [Figure III.2\(e\)](#), des images microscopiques montrent des feuilles régulières appartenant aux composés PANI/ZnO (0.2 g) avec HCl. Quant à la [Figure III.2\(f\)](#), elle présente une image microscopique du nanocomposite PANI/ZnO (0.2 g) avec H₂SO₄, apparaissant sous forme de nanofleurs. Des micrographies MEB typiques de nanoparticules de ZnO sont présentées sur la [Figure III.2\(g\)](#), montrant une forme sphérique et des nanofleurs. Les micrographies MEB montrent que le ZnO existe faiblement à la surface des particules de PANI, ce qui indique que les nanocomposites sont composés de particules de ZnO polycristallines et de PANI. De plus, la plupart des nanoparticules de ZnO sont dispersées à l'intérieur de la matrice PANI, ce qui est cohérent avec les résultats d'analyses DRX, et très peu de molécules sont collectées. En effet, c'est la matrice polymère qui joue le rôle de réduction de l'agrégation des nanoparticules. Les images MEB obtenues concordent avec celles présentes dans les publications scientifiques récentes [1,5,7,8].

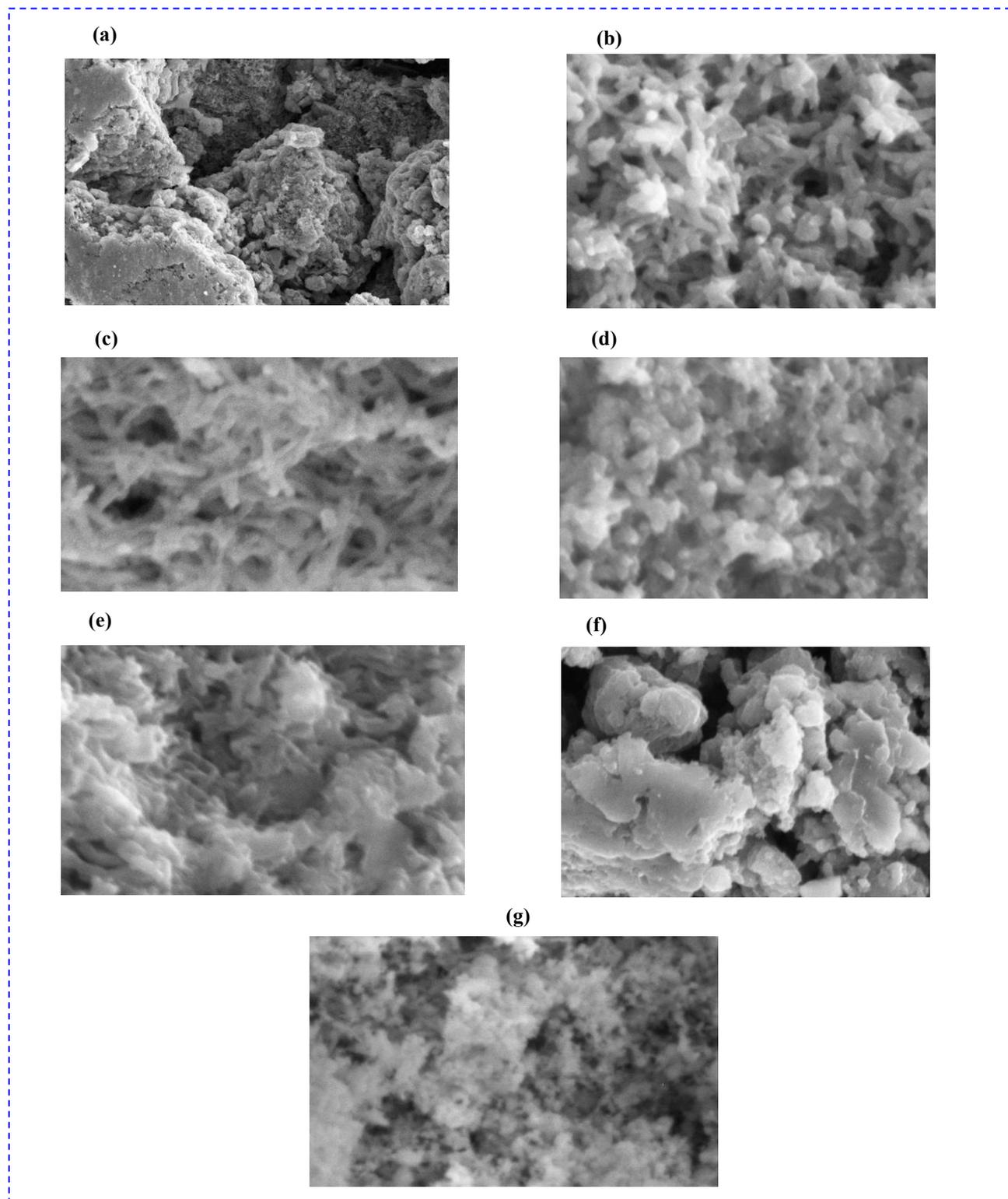


Figure III.2: Images MEB PANI et PANI/ZnO. (a) PANI/HCl (M_1) et (b) PANI/H₂SO₄ (M_2), (c) PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3) et (d) PANI/ZnO (0.1) (H₂SO₄) (M_4), (e) PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5) et (f) PANI/ZnO (0.2) (H₂SO₄) (M_6), et (g) ZnO-NPs

III.1.3 L'étude du point de charge zéro (pH_{pzc}) des nanocomposites PANI et PANI/ZnO

L'étude du point de charge zéro (pH_{pzc}) des nanocomposites synthétisés est essentielle pour examiner le processus d'absorption et de photodégradation, ainsi que pour déterminer l'effet du pH sur la photodégradation.

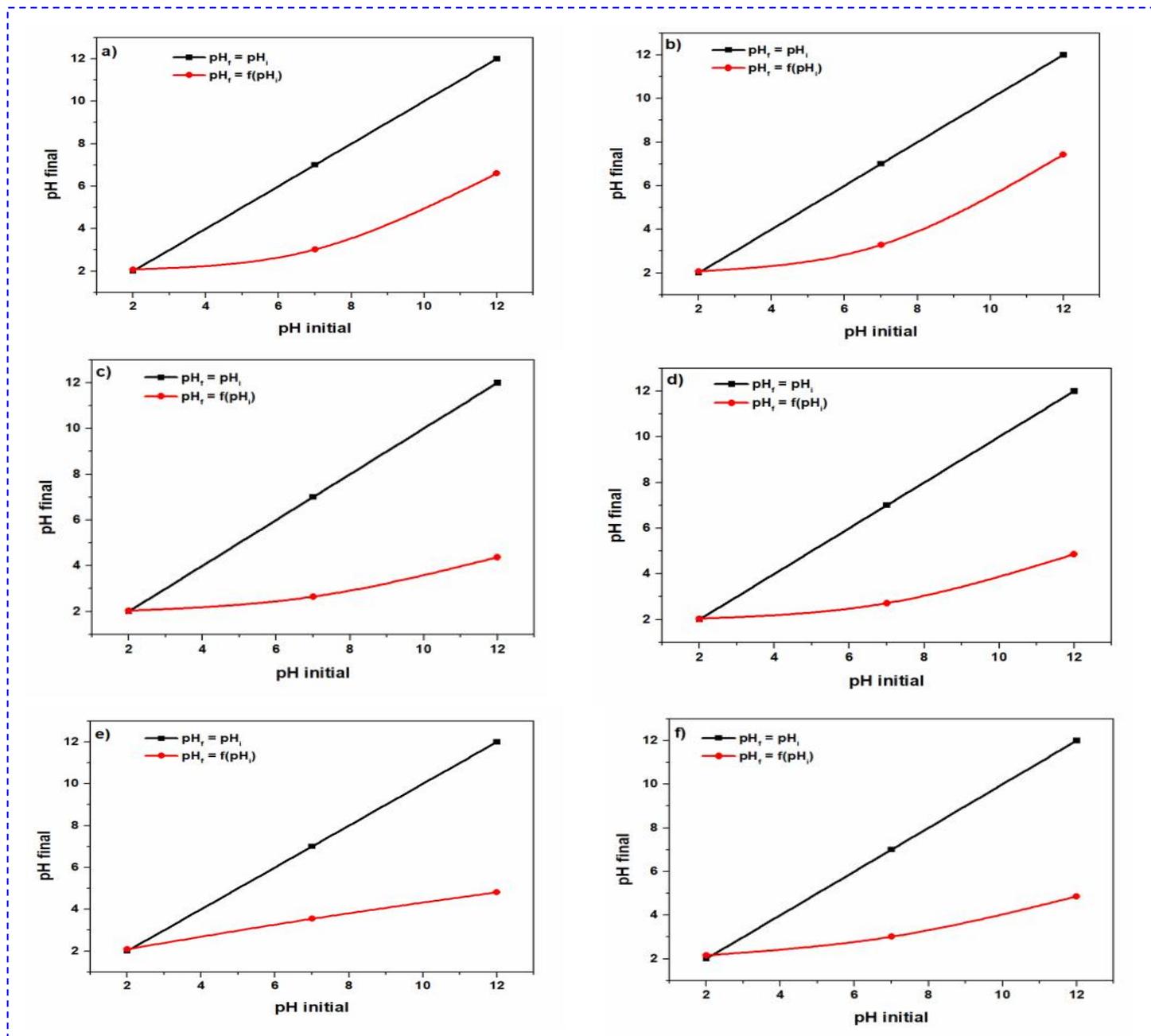


Figure III.3: Les courbes point de charge zéro de (a) PANI/HCl (M_1) et (b) et PANI/H₂SO₄ (M_2) et (c) PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3) et (d) et PANI/ZnO (0.1) (H₂SO₄) (M_4) et (e) PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5) et (f) PANI/ZnO (0.2) (H₂SO₄) (M_6)

Lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} , la surface du catalyseur est chargée négativement et attire les cations. En revanche, lorsqu'elle est chargée positivement, elle repousse les cations à un pH inférieur au pH_{pzc} . Les valeurs de pH_{pzc} pour les différents composés (M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6) sont indiquées dans le [Tableau III.1](#). Étant donné que le matériau absorbant est chargé positivement selon les résultats, il est préférable de travailler à des niveaux de pH plus élevés que le pH_{pzc} pour l'analyse VB (voir [Figure III.3](#)).

Tableau III.1: Tableau des valeurs de point de charge zéro (pH_{pzc}).

Nanocomposites	Point de charge zéro (pH_{pzc})
PANI/HCl (M_1)	2.078
PANI/H ₂ SO ₄ (M_2)	2.072
PANI/ZnO (0.1) (HCl) (M_3)	2.029
PANI/ZnO (0.1) (H ₂ SO ₄) (M_4)	2.033
PANI/ZnO (0.2) (HCl) (M_5)	2.124
PANI/ZnO (0.2) (H ₂ SO ₄) (M_6)	2.172

III.2 L'activité photocatalytique de PANI et des nanocomposites PANI/ZnO

Les colorants synthétiques représentent l'une des principales sources de pollution de l'eau. De plus, plusieurs de ces colorants sont toxiques et entraînent la destruction directe de nombreuses communautés aquatiques. Parmi eux, le Vert Brillant (VB), est un dérivé du colorant triarylméthane qui a été utilisé comme colorant pour colorer la soie et la laine.

III.2.1 Détermination de la masse optimale

Au cours de la photocatalyse, certains facteurs peuvent affecter le milieu réactionnel et donc il faut contrôler l'efficacité de l'activité photocatalytique. C'est pourquoi la recherche de la masse optimale nécessaire et suffisante pour une substance donnée afin d'adsorber un polluant spécifique est une étape essentielle dans toute étude sur la photodégradation. Ainsi,

cette étape commence avec le volume de base de vert brillant (VB), en présence et en absence de lumière. Les résultats obtenus sont représentés dans (Figure III.4, et Figure III.5).

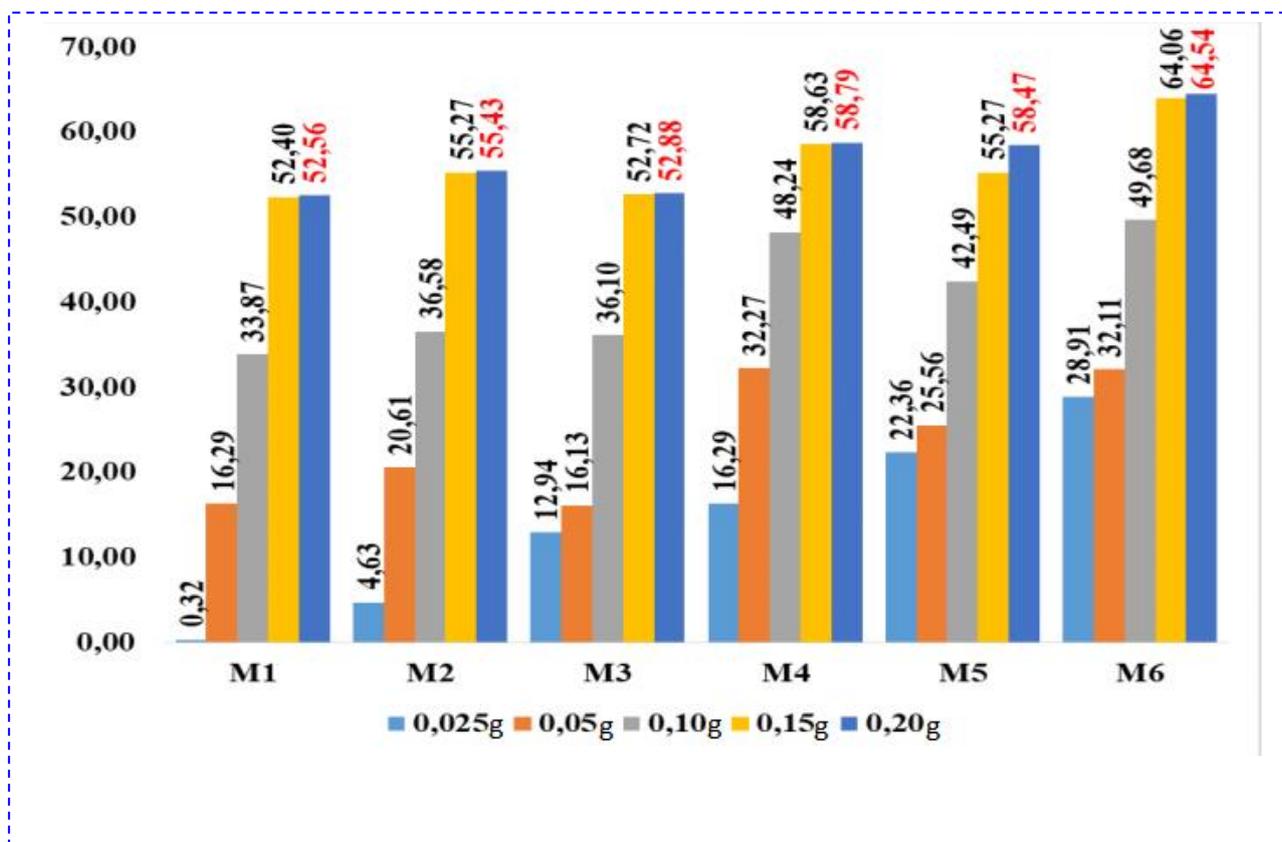


Figure III.4: Histogramme de la masse optimale en l'absence de lumière (dark mode).

L'histogramme de la Figure III.4 illustre les rendements de l'efficacité d'absorption du vert Brilliant (VB). La proportion d'absorption augmente en fonction de la masse, atteignant un maximum lorsque le nombre optimal de molécules adsorbants dispersées dans la phase liquide est atteint. Ce nombre augmente proportionnellement avec la masse du catalyseur jusqu'à ce que la solution de colorant soit épuisée au maximum après avoir atteint la masse optimale du catalyseur, évaluée à 0,2 g en l'absence de lumière. Nous pouvons ainsi observer que toutes les nanocomposites synthétisées ont une masse optimale de 0,2 g.

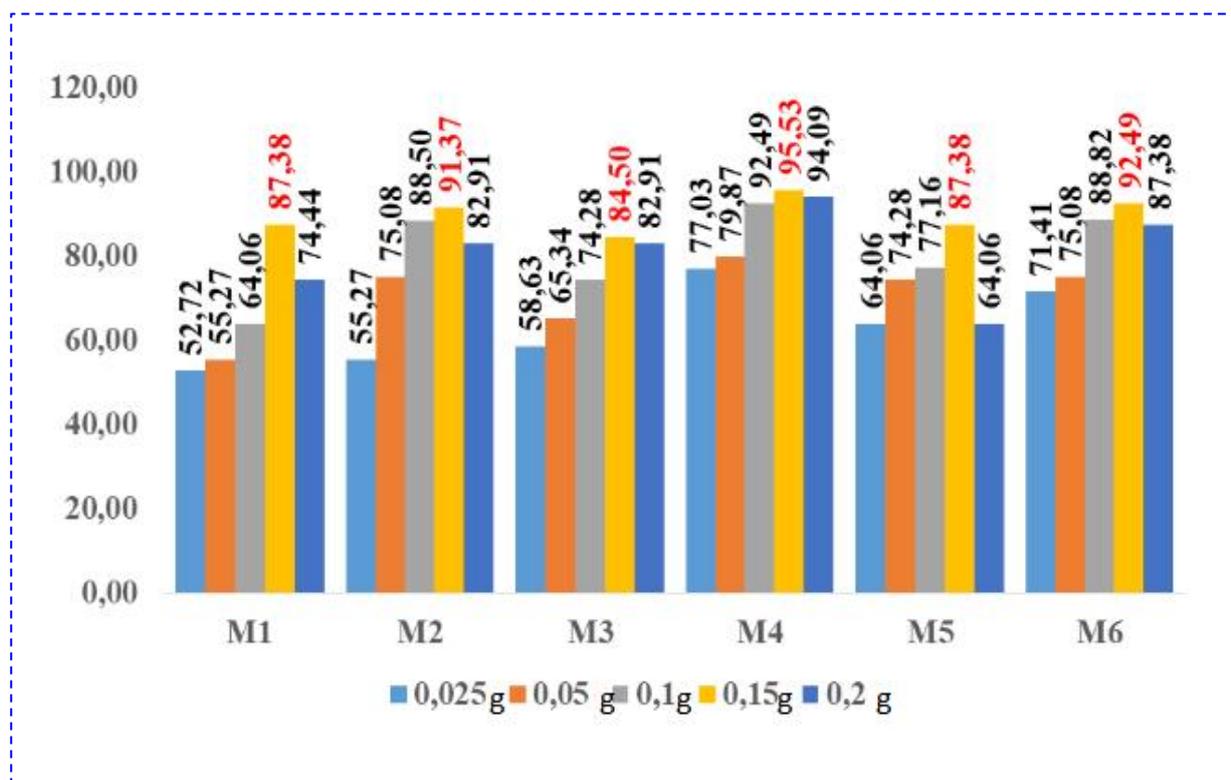


Figure III.5: Histogramme de la masse optimale en présence de la lumière

En présence de lumière, le processus d'adsorption a évolué vers un processus de photodégradation en raison de l'excitation lumineuse des trous électroniques présents dans le catalyseur. Malgré cela, la meilleure masse optimale approximative obtenue était d'environ 0,15 g en présence de lumière. Vu la différence de masse entre la présence et l'absence de lumière, nous avons choisi d'utiliser une masse uniforme de 0,1 g du catalyseur dans les deux cas afin de maintenir la stabilité de la quantité de catalyseur et d'assurer la continuité de l'étude.

III.2.2 Détermination du temps de contact optimal

Une expérience a été menée pour déterminer l'effet du temps de contact à température ambiante. Dans un volume de 20 ml, avec une concentration initiale de colorant C_{10} , C_{20} et C_{30} et une masse de 0,1 gramme de catalyseur.

Pour cette étude, nous avons sélectionné un ensemble spécifique de catalyseurs (M_2 , M_4 , M_6 , ainsi que de l'oxyde de zinc) présentant une efficacité d'absorption supérieure à d'autres en présence et en absence de lumière, démontrant ainsi une meilleure efficacité d'élimination du colorant. La validité des photocatalyseurs nanocomposites PANI/ZnO préparés a été vérifiée, et les résultats obtenus sont présentés dans la [Figure III.6](#).

La Figure II.6 illustre l'élimination du colorant VB en utilisant du PANI, de l'oxyde de zinc pur ainsi que différents nanocomposites PANI/ZnO synthétisés. Le mélange a été effectué dans l'obscurité pendant 30 minutes avant d'exposer la suspension colorée à l'irradiation pour atteindre un équilibre entre l'adsorption et l'élimination.

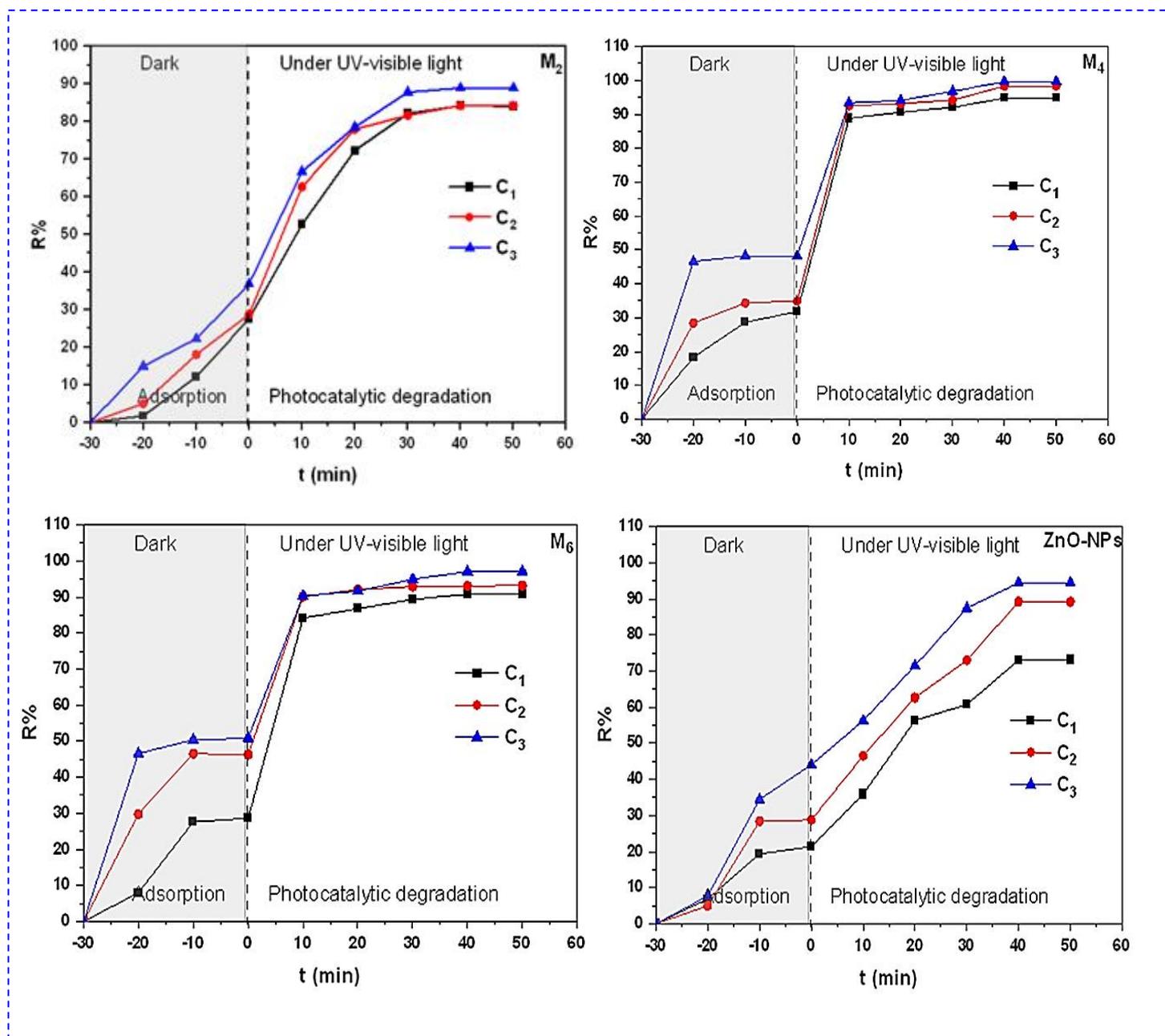


Figure III.6: Évolution de la photodégradation du Vert Brillant (VB) par les nanocomposites synthétisés en présence et en l'absence de lumière.

Au cours du processus d'adsorption, l'élimination du colorant VB avec une concentration initiale de C_1 a été de 25%, 30%, 27% et 21%. Pour C_2 , les taux de dégradation étaient de 25%, 32%, 47% et 30%. Enfin, pour la concentration C_3 , les taux étaient de 35%, 47%, 50% et 45% pour chacun des catalyseurs M_2 , M_4 , M_6 et ZnO-NPs respectivement à chaque concentration.

Ensuite, après 60 minutes de photodégradation, le PANI (M_2) a éliminé 95% des colorants aux concentrations C_1 et C_2 , et 90% à la concentration C_3 . Pour ce qui est des ZnO-NPs, l'élimination était de 57%, 94% et 95% pour les concentrations C_1 , C_2 et C_3 respectivement, tandis que les nanocomposites PANI/ZnO ont réalisé une élimination qualitative du colorant d'environ 95% à 90% à la concentration C_1 , ainsi que 98% et 95% à la concentration C_2 pour les nanocomposites M_4 et M_6 respectivement, et 99% à la concentration C_3 pour M_4 et M_6 . L'élimination du colorant VB confirme clairement la plus grande photoactivité des catalyseurs PANI/ZnO par rapport au PANI seul sous l'irradiation. On peut conclure que les ZnO-NPs ont renforcé les propriétés photocatalytiques du composite PANI/ZnO.

Les courbes des rendements d'adsorption et de photodégradation du VB en fonction du temps de contact ([Figure II.6](#)) indiquent que la diminution du colorant augmente avec l'augmentation du temps de contact, atteignant une valeur constante et maximale de la quantité absorbée et dégradée. En l'absence de lumière (adsorption), on peut conclure que le temps d'équilibre approprié est de 30 minutes pour les catalyseurs M_4 , M_6 et ZnO, tandis qu'en présence de lumière (photocatalytique dégradation), le temps d'équilibre approprié est de 45 minutes pour toutes les concentrations différentes de VB. L'augmentation de la concentration de VB accélère sa diffusion en raison de l'augmentation des forces d'attraction du gradient de concentration à l'équilibre.

III.3 Mécanisme photocatalytique de la dégradation du VB par PANI/ZnO

L'amélioration significative des performances photocatalytiques est due à l'effet synergique de la PANI nanoporeuse et du ZnO. Ces deux matériaux interagissent étroitement et forment une interface : lors de la combinaison du zinc et de la PANI sous irradiation lumineuse, le zinc absorbe les photons et produit des paires d'électrons et de trous ; La PANI absorbe également les photons et induit la transition $\pi - \pi^*$, déplaçant l'électron excité vers l'orbitale π^* .

Ainsi, les électrons excités générés par PANI sont injectés dans la bande de conduction (BC) de ZnO ; Quant aux lacunes stockées sur la bande de valence (BV) de ZnO, elles se déplacent vers l'orbitale π de PANI par le champ électrique généré entre les deux matériaux et se déposent sur la chaîne PANI. Ainsi, le rééquilibrage entre les paires d'électrons et de trous est empêché. De ce fait, la dégradation photocatalytique des polluants est significativement améliorée dans le mélange PANI /ZnO. Grâce à cette interprétation, le rôle joué par PANI peut être expliqué par la possibilité d'injecter des électrons dans la BC de ZnO sous UV et de former des radicaux superoxydes $\cdot\text{O}_2^-$ très actifs et hydroxyles $\cdot\text{OH}$ responsables de la dégradation des colorants organiques par une forte force d'oxydation. Un schéma de mécanisme suggéré de séparation et de transfert de charges photogénérées est présenté à la [Figure III.7](#).

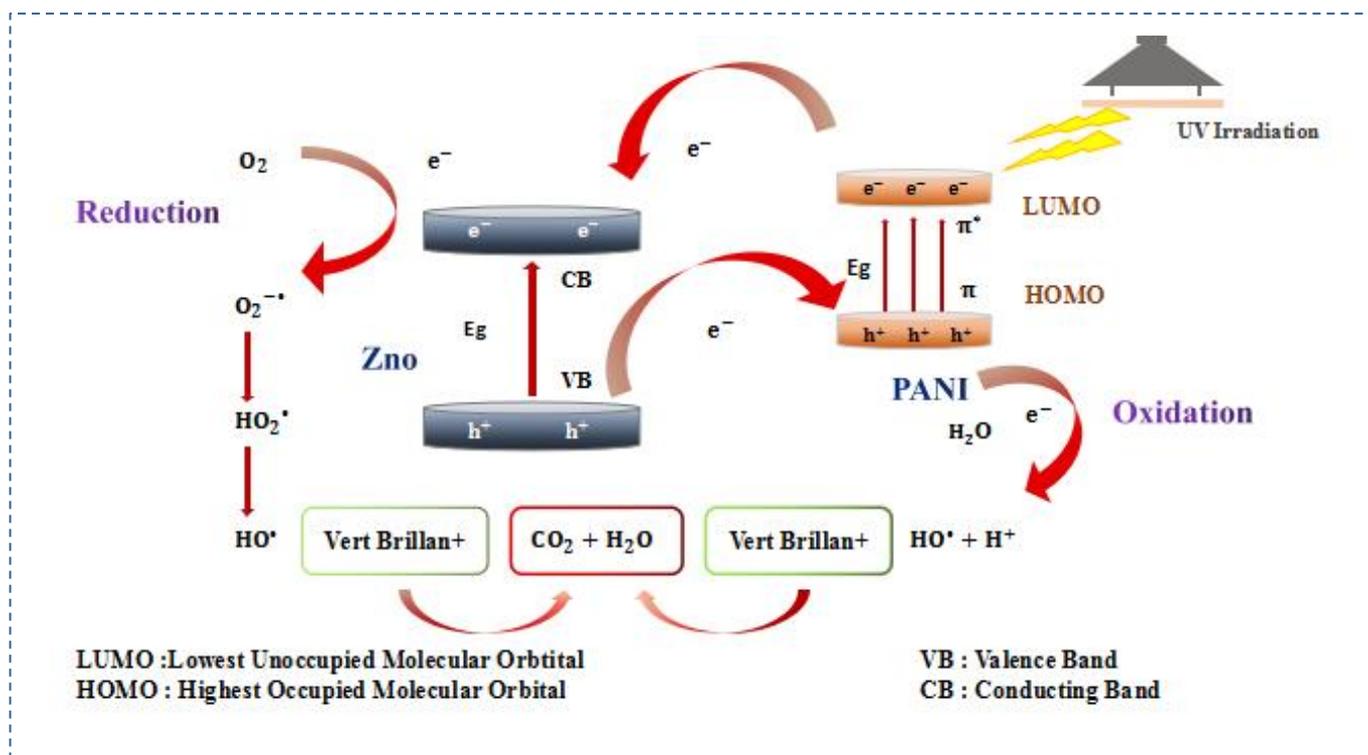


Figure III.7: Mécanisme photocatalytique de la dégradation du VB par les nanocomposites PANI/ZnO

III.4 Références

- [1] S. Vijayalakshmi, E. Kumar, M. Ganeshbabu, P.S. Venkatesh, K. Rathnakumar, Structural, electrical, and photocatalytic investigations of PANI/ZnO nanocomposites, *Ionics (Kiel)*. 27 (2021) 2967–2977.
- [2] N. Turkten, Y. Karatas, M. Bekbolet, Preparation of PANI modified ZnO composites via different methods: Structural, morphological and photocatalytic properties, *Water*. 13 (2021) 1025.
- [3] S. Kathirvelu, L. D'souza, B. Dhurai, UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles, (2009).
- [4] I. Toumi, H. Djelad, F. Chouli, A. Benyoucef, Synthesis of PANI@ ZnO hybrid material and evaluations in adsorption of congo red and methylene blue dyes: structural characterization and adsorption performance, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 32 (2022) 112–121.
- [5] Alamgeer, M. Tahir, M.R. Sarker, S. Ali, Ibraheem, S. Hussian, S. Ali, M. Imran Khan, D.N. Khan, R. Ali, Polyaniline/ZnO Hybrid Nanocomposite: Morphology, Spectroscopy and Optimization of ZnO Concentration for Photovoltaic Applications, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 363.
- [6] S.M. Alardhi, A.H. Abdalsalam, A.A. Ati, M.H. Abdulkareem, A.A. Ramadhan, M.M. Taki, Z.Y. Abbas, Fabrication of polyaniline/zinc oxide nanocomposites: synthesis, characterization and adsorption of methylene orange, *Polym. Bull.* 81 (2024) 1131–1157.
- [7] F. Fenniche, Y. Khane, A. Henni, D. Aouf, D.E. Djafri, Synthesis and characterization of PANI nanofibers high-performance thin films via electrochemical methods, *Results Chem.* 4 (2022) 100596.
- [8] F. Fenniche, A. Henni, Y. Khane, D. Aouf, N. Harfouche, S. Bensalem, D. Zerrouki, H. Belkhalifa, Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide–Wrapped Polyaniline Nanorods for Improved Photocatalytic and Antibacterial Activities, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022) 1–15.

Conclusion générale

Conclusion générale

En bref, on a réussi à réaliser une synthèse avec succès d'un nanocomposite de polyaniline (PANI) dopé à l'oxyde de zinc (ZnO) en utilisant une polymérisation oxydative chimique in situ. L'objectif était d'améliorer les caractéristiques du PANI pour les applications de photodégradation. Les résultats de l'analyse des données de diffraction des rayons X (XRD) et de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont confirmé l'ajout d'oxydes métalliques dans la matrice PANI. En général, les nanocomposites de PANI enrichis en oxyde métallique ont une stabilité thermique supérieure par rapport au PANI pur.

Les nanocomposites PANI/ZnO ont été obtenus à la fois avec des acides sulfuriques (H_2SO_4) et des acides chlorhydriques (HCl). Les résultats obtenus ont montré que le PANI synthétisé avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) est plus efficace et performant que celui synthétisé avec de l'acide chlorhydrique (HCl). L'analyse des échantillons à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) a révélé un réseau de nanofibres de PANI cohérent et bien aligné avec des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO). On a démontré que l'ajout de ZnO en PANI lors de polymérisation a un impact significatif sur la morphologie et la microstructure des nanocomposites synthétisés. La présence de ZnO dans la matrice PANI entraîne une hausse de la conductivité.

Le PANI et le ZnO ont joué un rôle synergique dans le nanocomposite, ce qui a entraîné une amélioration de l'activité photocatalytique par rapport au PANI seul, en raison de leur efficacité de séparation des paires électron-trous. En utilisant le colorant Vert Brillant (VB), on a examiné le potentiel de photodégradation et d'adsorption du PANI/ZnO préparé. En raison d'une surface spécifique plus élevée, de surfaces rugueuses et de l'effet synergique des composants, les nanocomposites ont démontré des performances remarquables en matière de réduction de la dégradation et d'adsorption de VB. Dans une étude d'équilibre de dégradation photocatalytique de 60 minutes, 95 % du colorant VB a été éliminé grâce à l'utilisation du catalyseur M_2 et M_6 , ce qui est bien supérieur aux capacités de photodégradation et d'adsorption du PANI et du ZnO purs.

Le PANI/ZnO a démontré sa capacité à être recyclé efficacement pour éliminer le colorant VB par adsorption. De cette façon, l'analyse actuelle a révélé que le nanocomposite PANI/ZnO préparé est le candidat principal qui a montré des performances exceptionnelles pour la photodégradation et les applications d'élimination par adsorption pour différents

polluants tels que les colorants. Il peut être efficacement employé pour éliminer les polluants dangereux de l'eau des eaux usées et être bénéfique dans la préservation de l'environnement.

Les annexes

Annexe 1



Figure A.1: Les principaux produits chimiques utilisés dans la synthèse du nanocomposite PANI/ZnO : à gauche, l'oxyde de zinc (ZnO), à droite, l'aniline ($C_6H_5NH_2$)

Annexe 2



Figure A.2 : Forme de PANI préparée après filtration et séchage

Annexe 3

(a)



(b)



(c)



Figure A.3 : Les appareils utilisés pour la synthèse et la caractérisation du nanocomposite PANI/ZnO : (a) UV-Visible, (b) Centrifugeuse, (c) Microscope électronique à balayage (MEB)



Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	MANSOURI Khaled	
Examineur 1	RAACHE Imane	
Examineur 2	AOUF Mohammed	
Encadrant	FENNICHE Fares	
Co-encadrant	KHANE Yasmina	

Soussigne Dr : MANSOURI Khaled

Président de jury des étudiant (s) -

- HINANA Asma

- BECHGAG Chaima fida

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Synthèse, caractérisation et application d'un nanocomposite à base de polymère

Autorise-le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le: 2024 جوان 10

Le président de jury

Le chef de département

Dr. K. MANSOURI

رئيس قسم هندسة الطرائق
بوعامر خيرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
جامعة غرداية

الملخص

يعتبر التحلل الضوئي للأصبغ من بين أهم التطبيقات للمركبات النانوية بولي أنيلين/أكسيد الزنك PANI/ZnO. تم تصنيع المركب النانوي بولي أنيلين (PANI) ومركبات PANI/ZnO عن طريق البلمرة الكيميائية المؤكسدة للأنيلين في وجود جسيمات أكسيد الزنك النانوية على التوالي. تم تغيير كتلة جسيمات أكسيد الزنك النانوية لدراسة تأثيرها على خصائص PANI. تم توصيف المركب النانوي المحضر باستخدام جهاز المسح الإلكتروني (MEB) وجهاز حيود الأشعة السينية (DRX). كشف جهاز المسح عن تكوين ألياف نانوية لمركبات PANI/ZnO وأظهرت نتائج حيود الأشعة أن توزيع جسيمات أكسيد الزنك كان داخليًا وعلى سطح مصفوفة البولي أنيلين. تم تطبيق التحلل الضوئي للأخضر اللامع VB في محلول مائي باستخدام المركبات النانوية المحضرة تحت الأشعة فوق البنفسجية. كشف النشاط التحفيزي الضوئي عن الإمكانيات الجيدة لمركبات PANI/ZnO النانوية لتحلل صبغة الأخضر اللامع VB. حيث أظهرت النتائج الحصول على إزالة فعالة بنسبة تجاوزت 95% لصبغة الأخضر اللامع في مدة لا تقل عن 45 دقيقة تحت الإشعاع.

الكلمات الرئيسية: بوليأنيلين ; أكسيد الزنك ; المركبات النانوية ; التحلل الضوئي ; نشاط التحفيز الضوئي.

Abstract

Photodegradation of dyes is considered one of the most important applications for polyaniline/zinc oxide (PANI/ZnO) nanocomposites. The nanocomposite was synthesized through oxidative chemical polymerization of aniline in the presence of zinc oxide nanoparticles. The mass of the zinc oxide nanoparticles was varied to study their effect on the properties of PANI. The prepared nanocomposite was characterized using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. SEM revealed the formation of nanofibers for PANI/ZnO composites, and XRD results indicated that the distribution of zinc oxide particles was both internal and on the surface of the polyaniline matrix. Photodegradation of brilliant green (VB) was conducted in an aqueous solution using the prepared nanocomposites under ultraviolet radiation. The photocatalytic activity showed the promising potential of PANI/ZnO nanocomposites for degrading brilliant green VB, with results demonstrating effective removal exceeding 95% of brilliant green dye in a minimum of 45 minutes under radiation.

Keywords: Polyaniline; Zinc Oxide; nanocomposites; Photodegradation; Photocatalytic activity.

Résumé

La photodégradation des colorants est considérée comme l'une des applications les plus importantes des nanocomposites poly(aniline)/oxyde de zinc (PANI/ZnO). Le nanocomposite a été synthétisé par polymérisation chimique oxydante de l'aniline en présence de nanoparticules d'oxyde de zinc. La masse des nanoparticules d'oxyde de zinc a été variée pour étudier leur effet sur les propriétés du PANI. Le nanocomposite préparé a été caractérisé à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X (DRX). MEB a révélé la formation de nanofibres pour les nanocomposites PANI/ZnO, et les résultats de la diffraction des rayons X ont indiqué que la distribution des particules d'oxyde de zinc était à la fois interne et à la surface de la matrice de poly(aniline). La photodégradation du vert brillant (VB) a été réalisée dans une solution aqueuse en utilisant les nanocomposites préparés sous lumière ultraviolette. L'activité photocatalytique a montré le potentiel prometteur des nanocomposites PANI/ZnO pour dégrader le vert brillant VB, avec des résultats démontrant une élimination efficace dépassant 95 % du colorant vert brillant en un minimum de 45 minutes sous irradiation.

Mots-clés : Polyaniline ; Oxyde de Zinc ; Nanocomposites; Photodégradation; Activité photocatalytique.