

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de Chimie

Laboratoire des sciences et techniques de l'eau

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité Chimie

Intitulée

**Matériaux Hybrides à Base de Matrice Polymères
Conducteurs Renforts par l'Argile Modifiée : Synthèse,
Caractérisation et Propriétés Électroniques**

Présentée par : SOLTANI Houari

Le 16/01/2020

Devant le jury :

Président	M. YAHIAOUI Ahmed	Pr	Université M.S. de Mascara
Examineur	M. MOUFFEK Benali	Pr	Université Djillali Liabès Sidi-Bel-Abbès
Examineur	M. FERRAHI Issam Mohamed	Pr	Université d'Oran 1
Examineur	M. MEGHABAR Rachid	Pr	Université d'Oran 1
Co-Encadreur	M. BELMOKHTAR Abdelkader	MCA	Université de M.S. de Mascara
Encadreur	M. BENYOUCEF Abdelghani	Pr	Université de M.S. de Mascara

Année Universitaire : 2019-2020



DÉDICACE

*J*e dédie ce modeste travail à :

✚ *M*es très chers parents

✚ *M*es frères

✚ *M*a famille

✚ *T*ous mes amis et collègues

✚ *E*t à tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Nous aimerions tout d'abord remercier **ALLAH** le tout puissant et qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma sincère appréciation et gratitude envers mon directeur de thèse **A. BENYOUCEF** pour son soutien et son encouragement au cours de plus de trois années de travail sur ce projet. Son enthousiasme scientifique ainsi que sa prévoyance ont permis de réaliser un travail considéré impossible due à la manque de plusieurs ressources et matériels essentiels pour l'avancement de la recherche. En plus, son intuition et sa passion pour la science ont m'inspiré et ont enrichit mon esprit scientifique surtout dans le long chemin d'être un bon chercheur. Je n'oublie jamais les discussions scientifiques qui ont m'aidé à raisonner scientifiquement ainsi que sa patience. Je suis sincèrement reconnaissant pour son aide et ses conseils qu'il m'a offert. Je remercie aussi **Dr. A. BELMOKHTAR** pour son support et son aide permanent pendant ces trois années. Je remercie **Dr. GHOLLEMALLAH, Dr. MAAROUF** responsables du laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement (**LMAE**) et **Pr. BENMIMOUN** responsables du laboratoire des sciences et techniques de l'eau (**LSTE**), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et celui de **L'ESPAGNE**, ainsi que le doyen de la faculté des Sciences exacte **Pr. YAHYAQUI**. Je remercie aussi tous les membres de jury **Pr. MOUFFEK, Pr. FERRAHI et Pr. MEGHABAR** pour avoir accepté de juger ce travail.

A tous mes amis et mes collègues au **MASCARA**. Un grand merci pour mes amis au **RÉLIZANE**, Pour le support moral et pour les discussions scientifiques, philosophiques et éthiques. Je n'oublierai jamais leur support durant les périodes où j'ai voulu vraiment abandonner tout.

En fin, où pouvais-je être sans ma famille ? Mes parents méritent une appréciation sincère et une mention spéciale pour leur support et soutien durant toute ma vie. C'était leur encouragement qui m'a aidé durant ces longues années à accomplir ce que j'aime.

Merci ALLAH.

Merci ALLAH.

Merci ALLAH.

T **ABLE DE MATIÈRES**

INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
------------------------------------	-----------

CHAPITRE -I- PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

PARTIE -I- : PRÉSENTATION GÉNÉRALE SUR LES MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES

1. Introduction	11
2. Matériaux nanocomposites	11
2.1. Définitions	11
2.2. Nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées	14
2.3. Nanocomposites à renforts oxyde métallique	15
2.4. Nanocomposites à matrice céramique	15
2.5. Nanocomposites à matrice polymère	15
3. L'argile & nanocomposites polymère-argile	17
3.1. Description et propriétés des argiles	18
3.1.1. Structure lamellaire	18
3.1.2. Classification et applications	20
3.1.3. Caractéristiques physiques	20
3.1.3.1. La capacité d'échange cationique	20
3.1.3.2. La surface spécifique	21
3.1.3.3. Le gonflement	22
3.2. Morphologie des nanocomposites et caractérisation	22
3.3. Elaborations des nanocomposites polymère /argile	25
3.3.1. Mélange argile et polymère en solution	25
3.3.2. Polymérisation in situ	27
3.3.3. Mélange à l'état fondu	29
3.4. Propriétés des nanocomposites	30
3.4.1 Propriétés thermiques	30
3.4.2 Propriétés barrières	32
Comportements mécaniques	33
3.4.4 Autres propriétés des nanocomposites	33
3.4.4.1. Stabilité dimensionnelle	33
3.4.4.2. Conductivité ionique	33
3.4.4.3. Influence sur la biodégradabilité	34
3.4.4.4. Propriétés optiques	34
Références	35

PARTIE -II- : LES POLYMERES CONDUCTEURS ET NANOCOMPOSITES POLYMÈRE-ARGILE

1. Introduction	43
2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	44
2.1. Structure des PCI	44
2.2. Méthodes de dopage des PCI	44
3. Nanocomposites a base du polypyrrole / polyaniline	46
3.1. Le polypyrrole	48
3.1.1. Structure chimique du polypyrrole	48
3.1.2. Méthodes de synthèse	49
3.1.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole	53
3.1.5. Solubilité des polypyrroles	54
3.1.6. Applications	55
3.2. Le polyaniline	56
3.2. 1 Généralités	56
3.2. 2 Structures électroniques de la polyaniline	57
3.2. 3 Méthodes de synthèse	58
3.2. 4 Propriétés électroniques de la polyaniline	61
3.2. 5 Applications	62
Référence	63

CHAPITRE -II- PRÉPARATION D'ARGILES MODIFIÉES

1. Introduction	79
2. Préparation de la Maghnite-Na ⁺ et de Maghnite-Cu ²⁺	80
3. Description des expériences	81
3.1. Préparation de la Maghnite-Na	81
3.2. Préparation de la Maghnite-Cu	82
4. Analyse et caractérisation de la Maghnite modifiées	83
4.1. Analyse par fluorescence X	83
4.2. Analyse par diffraction des rayons X	84
4.3. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier FTIR	88
5. Conclusion	90
Référence	92

CHAPITRE -III- SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES : POLYMER / MAGHNITE

PARTIE -I- : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES : POLYPYRROLE /MAGHNITE

1. Introduction	95
2. Nanocomposites de polypyrrole	95
3. Préparation des Nanocomposites Polypyrrole-Maghnite	96
3.1. Polymérisation in situ	96
3.2. Description des expériences	96
4. Caractérisations du PPY/Mag-Na ⁺	97
4.1. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier FTIR	97

4.2. Analyse par diffraction des rayons X	100
4.3. Réponse électrochimique	103
5. Conclusion	106
Référence	107

PARTIE -II- : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES : POLYANILINE /MAGHNITE

1. Introduction	114
2. Préparation des nanocomposites Polyaniline-Maghnite	114
2.1. Polymérisation in situ	114
2.2. Description des expériences	114
3. Caractérisations des nanocomposites	115
3.1. Analyse par l'Infra-Rouge à transformée de fourrier	115
3.2. Analyse spectroscopie UV-VIS	119
3.3. Analyse par diffraction des rayons X	120
3.4. Microscopie électronique en transmission (TEM)	122
4. Caractérisations électrochimique : réponse électrochimique	123
5. Conclusion	125
Référence	126

CHAPITRE -IV- ÉLIMINATION DU CUIVRE (II) DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR UN MATÉRIAU HYBRIDE PANI-MAGHNITE

1. Introduction	130
2. Expériences d'adsorption	132
3. Résultats et discussion	135
3.1 Études de caractérisation des adsorbants	135
3.2 Effet de PH	139
3.3 Études d'adsorption	141
3.3.1 Effet du temps de contact	141
3.3.2 Effet des isothermes de concentration et d'adsorption de Cu (II) initiale	143
3.4 Cinétique d'adsorption	146
3.5 Caractérisation après l'adsorption	146
4. Conclusions	149
Références	151

CONCLUSION GENERALE

156

ANNEXE

160

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE -I- PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

PARTIE -I- : PRÉSENTATION GÉNÉRALE SUR LES MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES

- Figure (01): Représentations schématiques des différentes matrices et renforts.
- Figure (02): Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçant.
- Figure (03): (a) Site tétraédrique isolé et assemblage de plusieurs sites tétraédriques ; (b) projection d'un assemblage de sites T mettant en évidence la maille hexagonale.
- Figure (04): Site octaédrique isolé et assemblage de plusieurs sites octaédriques.
- Figure (05): Représentation schématique de l'assemblage des phyllosilicates : (a) TO ou 1:1 ; et (b) TOT ou 2:1.
- Figure (06): Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.
- Figure (07): Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites.
- Figure (08): Schéma d'élaboration des nanocomposites par mélange en solution.
- Figure (09): Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.
- Figure (10): Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.
- Figure (11): Tortuosité du chemin de diffusion.

PARTIE -II- : LES POLYMERES CONDUCTEURS ET NANOCOMPOSITES POLYMÈRE-ARGILE

- Figure (01): Tortuosité du chemin de diffusion.
- Figure (02): Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux « classiques »
- Figure (03): Représentation «tordue» de la structure de polypyrrole. (B) Représentation « spirale » de la chaîne de polypyrrole.
- Figure (04): Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.
- Figure (05): Mécanisme de polymérisation du pyrrole.
- Figure (06): Structure chimique de Pani (y : nombre d'unités oxydées)
- Figure (07): Structures électroniques de la polyaniline : (a) la leucoéméraldine, (b) l'éméraldine-basique, (c) l'éméraldine-sel, (d) et la pernigraniline
- Figure (08): Couleur de la polyaniline associée aux différents degrés d'oxydation et de protonation.
- Figure (09): Synthèse de la polyaniline par polycondensation de Buchwald-Hartwig à partir du 1,4-dibromobenzène et du 1,4-phénylènediamine
- Figure (10): Les étapes suivies pour la préparation de la PANI sous forme d'une poudre.
- Figure (11): Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux.
- Figure (12): Mécanisme de polymérisation de la polyaniline

CHAPITRE -II- PRÉPARATION D'ARGILES MODIFIÉES

- Figure (01): Schéma représente la distance inter-lamellaire ou espace inter-foliaire.
Figure (02): Schéma de l'échange cationique de la Maghnite traité (Mag-Na⁺) par les ions Cu⁺⁺.
Figure (03): Schéma d'augmentation de la distance interfoliaire de la Mag-Na⁺ ($d_{001}=12,89\text{\AA}$) par les ions Cu⁺⁺ ($d_{001}=19,40\text{\AA}$).
Figure (04): Diffractogramme de RX de : Mag-Pur, Mag-Na⁺, Mag-Cu⁺⁺.
Figure (05) : Spectre IRTF d'argile modifié : Maghnite Purifié, Maghnite sodique, Maghnite Cuivrique
Figure (06): Spectre IRTF d'argile modifié : Maghnite Purifié, Maghnite sodique, Maghnite Cuivrique

CHAPITRE -III- SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES : POLYMER / MAGHNITE

PARTIE -I- : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES : POLYPYRROLE /MAGHNITE

- Figure (01): Spectre FTIR de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite-Na⁺.
Figure (02): Spectre DRX de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite-Na⁺.
Figure (03): Spectre DRX de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite-Cu²⁺.
Figure (04): Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.
Figure (05): Voltamogramme cyclique des nanocomposites PPy/Mag-Na⁺.
Figure (06): Voltamogramme cyclique de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite-Cu²⁺.

PARTIE -II- : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANOCOMPOSITES : POLYANILINE /MAGHNITE

- Figure (01): Spectres IRTF de Mag-Na, PANi et Nanocomposite PANi / Mag-Na
Figure (02): Spectres IRTF de Mag-Cu, PANi et Nanocomposite PANi / Mag-Cu
Figure (03): Spectres UV-Vis de Nanocomposite : PANi / Mag-Na⁺ et PANi / Mag-Cu
Figure (04): Diffraction des rayons X de : Mag-Na, nanocomposites PANi-Mag-Na, Mag-Cu, nanocomposites PANi-Mag-Cu
Figure (05): Images TEM de PANI/Mag-Na, et PANI/Mag-Cu
Figure (06): Voltamogramme cyclique de Nanocomposite Polyaniline / Mag-Na, Nanocomposite Polyaniline / Mag-Cu.

CHAPITRE -IV- ÉLIMINATION DU CUIVRE (II) DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR UN MATÉRIAU HYBRIDE PANI-MAGHNITE

- Figure (01): Isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K de: Clay et PANI-Clay
Figure (02): FT-IR adsorption spectra of: Maghnite and PANI/Maghnite
Figure (03): Images TEM de Maghnite et PANI / Maghnite
Figure (04): Effet du pH sur l'adsorption de Cu (II) par la Maghnite et le PANI / Maghnite.
[Cu (II)] = 500 mg / L, temps d'adsorption = 4 h, quantité d'adsorbant: 100 mg

Figure (05): Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu (II), conditions: pH 6,0; T = 298 K, quantité d'adsorbant: 100 mg.

Figure (06): Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et l'isotherme d'absorption par élimination pour l'adsorption de Cu (II) par PANI / Maghnite et la Maghnite, conditions: pH 6,0, T = 298 K, durée de contact: 4 h, quantité d'adsorbant: 100 mg

Figure (07): Voltamogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de: PANI / Maghnite -Cu et PANI / Maghnite dans une solution de HClO₄ (1M). Taux de balayage 50 mV / s

Figure (08): Analyse TGA du PANI / Maghnite et la Maghnite.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE -I- PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

PARTIE -I- : PRÉSENTATION GÉNÉRALE SUR LES MATÉRIAUX NANCOMPOSITES

Tableau (1): Dimension caractéristiques des principales charges utilisées.

PARTIE -II- : LES POLYMERES CONDUCTEURS ET NANCOMPOSITES POLYMÈRE-ARGILE

CHAPITRE -II- PRÉPARATION D'ARGILES MODIFIÉES

Tableau (01): Composition chimique de la Maghnite : Mag-Pur(%), Mag-Na (%), Mag-Cu (%).

Tableau (02): Valeurs des distances inter foliaires d_{001} pour : Mag-purifié, Mag-Na, Mag-Cu.

Tableau (03): Attribution des différentes bandes d'absorption FTIR.

CHAPITRE -III- SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANCOMPOSITES : POLYMER / MAGHNITE

PARTIE -I- SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANCOMPOSITES : POLYPYRROLE /MAGHNITE

Tableau (01): Conditions des réactions pour les synthèses des composites

Tableau (02): Principales bande d'absorption d'étendue spectrale ($400-4000\text{cm}^{-1}$) IRTF.

Tableau (03): Valeurs des distances interfoliaires d_{001} pour les nanocomposites.

PARTIE -II- SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES NANCOMPOSITES : POLYANILINE /MAGHNITE

Tableau (01): conditions des réactions pour les synthèses des composites.

Tableau (02): Importantes bandes IR du Maghnite et des nanocomposites synthétisé.

Tableau (03): Pic maximal, et la distance interfoliaire $d_{(001)}$ des nanocomposites intercalés dans la Maghnite cuivrique et de la Maghnite (Na, Cu)

CHAPITRE -IV- ÉLIMINATION DU CUIVRE (II) DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR UN MATÉRIAU HYBRIDE PANI-MAGHNITE

Tableau (01): Caractérisation de la texture de: Maghnite et PANI / Maghnite

Tableau (02): Composition (% en poids) de la Maghnite et de PANI / Maghnite provenant de XRF

Tableau (03): Coefficients de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption de Cu (II) par: Maghnite et PANI / Maghnite à 298 K et pH 6,0

Tableau (04): Comparaison des constantes de vitesse d'adsorption des premier et deuxième ordres, pour les valeurs calculées ($q_{e,cal}$) et expérimentales ($q_{e,exp}$) à 298 K, de pH 2 et la concentration de pH est de 500 mg / L

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PPy :	Polypyrrole
PANI :	Polyaniline
VC :	Voltampérométrie Cyclique
DRX :	Diffraction Des Rayons X
FRX :	Fluorescence Des Rayons X
FT- IR :	Infrarouge À Transformé De Fourier
UV-Vis :	Ultraviolet-Visible
TEM :	Microscopie Électronique En Transmission
ATG :	Analyse Thermogravimétrique
Cu :	Cuivre
CMP :	Composites A Matrice Polymère
CMM :	Composites A Matrice Métallique
CMC :	Composites À Matrice Céramique
Ntsc :	Nanotubes De Carbone
CEC :	Capacité D'échange Cationique
PMMA :	Polyméthacrylate De Méthyle
PEVA:	Polyéthylène vinyle acétate
PUA:	Polyurethane Acrylate
CI25A :	Cloisite 25A
TPO :	Oléfines Thermoplastiques
POE :	Polyoxyde D'éthylène
PEC :	Polymères Conducteurs Extrinsèques
PIC :	Polymères Conducteurs Intrinsèques
Pth :	Polythiphène
PP :	Polypropylène
APS :	Persulfate D'ammonium
SDBS :	Dodécylbenzènesulfonate De Sodium
CSA :	Acide Camphosulfonique
P-TSA :	Acide P-Toluènesulfonique
Hcl :	Acide Chlorhydrique
pH :	Potentiel Hydrogène
PIR :	Proche Infrarouge
MMT :	Montmorillonite
ICP :	Spectrométrie De Masse Couplée À Un Plasma Inductif
EDX :	Détection Des Rayons X
BET :	Brunauer-Emmett-Teller
Ph _{zpc} :	Point De Charge Zéro

GC : Graphite Carbone
RHE : Reversible Hydrogen Electrode
NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone
Mag : Maghnite
Mag-Na⁺ : Maghnite sodique
Mag-Cu⁺⁺ : Maghnite cuivrique
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
SBA: Santa Barbara Amorphous
BDDT: Brunauer, Deming, Deming Et Teller
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

INTRODUCTION GENERALE

I NTRODUCTION Générale

L'eau est une des principales composantes de la vie et l'élément central de toutes les activités économiques et processus de développement (2,5% d'eau douce). À l'échelle de la planète, les estimations indiquent que la demande d'eau a augmenté deux fois plus vite que la population au cours du siècle dernier (en particulier au cours des 30 dernières années) ^[1].

En effet, La protection de l'environnement (la pollution) et de ses ressources est donc devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur lancé au niveau des Nations Unies. Il est indispensable de protéger l'eau, recycler le plus possible et limiter les rejets d'eaux usées et les problèmes de la contamination de l'eau causé par l'homme ^[2].

Une multitude d'acteurs, privés ou publics, participent à la protection de l'environnement. On trouve : des associations, des acteurs publics, des entreprises, des individus (chercheurs, agriculteurs, particuliers), Ils peuvent aujourd'hui être acteurs de la protection de l'environnement, que ce soit en prenant en compte les enjeux environnementaux dans leur cœur de métier et en limitant leur impact sur l'environnement, ou en adoptant un comportement de citoyen responsable.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation ^[3, 4] telle que l'échange d'ions ^[5-8] et l'adsorption ^[9]. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants (par exemple : les métaux lourds). Ces procédés ne nécessitent pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma ^[10, 11], électro-photon ^[12], photo-catalyse ^[13, 14], etc.

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme ^[15], entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux ^[16], des effets cancérigènes.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments environnementaux du fait de phénomènes naturels ou bien d'activités humaines. Parmi ces polluants, Le cuivre (II) est la forme la plus problématique du cuivre puisque sous cette forme le cuivre est peut toxique et soluble dans l'eau, en particulier sous ses formes oxydées (oxyde cuivrique). Cette solubilité

lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes, peuvent alors poser des problèmes environnementaux. Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par le cuivre (II) visent généralement à récupérer ce métal, afin de le réutiliser et ainsi diminuer son impact éco toxicologique ^[17]. En parallèle, des méthodes physico-chimiques tentent d'éliminer le Cu (II) ^[18, 20] et des méthodes électrochimiques ^[21, 22] tentent de réduire le cuivre (II). D'où le choix de l'adsorption sur l'argile ou nanocomposite à base d'argile, qui a prouvé son efficacité pour l'élimination de divers métaux lourds ^[23]. Ces matériaux naturelle et synthétique sont basés sur la science et la technologie de nano, ce qui permet de leur trouver de nouvelles applications (adsorption ...) ^[24-26].

Les nanocomposites à base d'argile ^[27, 28] ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou le micro et macro-composites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, l'inflammabilité ^[29], la résistance à la chaleur, la perméabilité aux gaz ^[30], et la biodégradabilité ^[31]. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile et l'interaction renforts-polymère, ...

La découverte des nanocomposites Polymères / Argile par le groupe de recherche de Toyota ^[32] a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dans la préparation de composites polymère /inorganique a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés et de nombreuses applications potentielles dans les secteurs industriels ^[33-35].

Jusqu'à présent, la majorité des recherches ont porté sur les nanocomposites polymères à base de matériaux lamellaires d'origine naturelle, comme l'argile de type montmorillonite ^[36]. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux. L'argile par structure bidimensionnelle expansible, est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques et les métaux lourds notamment le cuivre (Cu (II)) ^[37-41].

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 ^[42]. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) ont émergé comme classe fortement prometteuse des matériaux avec un large spectre d'applications technologiques vu leurs excellentes propriétés électriques et optiques ils peuvent être utilisés comme semi conducteurs organiques, Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) ^[43-46] ont attiré un intérêt particulier du fait que leurs propriétés électrique, optiques et électro-optiques et ses nombreuses applications potentielles ^[47]. La Polyaniline est la plus attrayante, car elle est moins cher et régit au dopage acide / base. Cette dernière propriété permet à la polyaniline d'être utilisée dans des capteurs de vapeurs chimiques et de gaz toxiques ou polluants ^[47], Le polypyrrole est parmi ces polymères conducteurs, il est largement utilisé en raison de sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse et sa conductivité relativement élevée. Il est constitué d'une alternance régulière de simples et doubles liaisons, sa conductivité dépend de la délocalisation des électrons le long du squelette et de son dopage par les ions métalliques.

Ce travail de thèse consiste en la synthèse par oxydation et la caractérisation du polypyrrole / magnétite échangé ; polyaniline / magnétite échangé en vue de les utiliser comme adsorbants pour le cuivre (II) en solution aqueuse. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. Tous les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), Analyse par fluorescence X (FRX), Analyse spectroscopie UV-VIS, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Microscopie électronique en transmission (TEM), l'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote, à travers cette analyse (BET), pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces électrodes échantillons (VC) et le point de zéro charge (pH_{pzc}).

Ce travail est structuré en 4 chapitres :

- *Le premier chapitre* est consacré à l'étude bibliographique. Il est divisé en deux parties :
 - ✚ *La première partie* nous ferons une description générale des nanocomposites et de leurs propriétés, morphologie, élaborations et application,
 - ✚ *La deuxième partie* aux polymères conducteurs en général au polypyrrole, la polyaniline en particulier. Nous y présentons également les propriétés et applications de ce matériau.

- *Le deuxième chapitre*, est consacré à la modification de l'argile puis la synthèse d'un nanocomposite.
- *Le troisième chapitre* est consacré à la synthèse de composite Polypyrrole / Maghnite échangé et la Polyaniline / Maghnite échangé.
- *Dans le dernier chapitre*, on a étudié aussi la cinétique de l'adsorption du cuivre par la Polyaniline / Maghnite échangé, L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, l'effet pH, seront exposés. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus, la proposition de certaines perspectives d'études.

RÉFÉRENCES

- [1]. C. Brémaud, J. Thibault. (2012). Environnement, santé, alimentation BAC Pro Module MG4 biologie-écologie, page 103.
- [2]. K.P. Hand, C.R. German. (2018). Exploring ocean worlds on Earth and beyond. *Nat Geosci* 11, pages 2–4.
- [3]. P. Minakshi, M. Ghosh, B. Brar, K. Ranjan, H. S. Patki, R. Kumar. (2020). Separation techniques with nanomaterials. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Pages 99-158.
- [4]. M.R. Esfahani, S.A. Aktij, Z. Dabaghian, M.D. Firouzjaei, A. Rahimpour, J. Eke, I.C. Escobar, M. Abolhassani, L.F. Greenlee, A.R. Esfahani, A. Sadmani, N. Koutahzadeh. (2019). Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications, *Separation and Purification Technology*, 213, Pages 465-499.
- [5]. O. Ul Haq, J.H. Choi, Y.S. Le. (2020). Synthesis of ion-exchange polyaniline-carbon composite electrodes for capacitive deionization, *Desalination*, 479.
- [6]. V.L. Martins, M.D. Ogden, M.R. Jones, S.A. Trowsdale, P.J. Hall, H.S. Jensen. (2020). Opportunities for coupled electrochemical and ion-exchange technologies to remove recalcitrant micropollutants in water, *Separation and Purification Technology*, 239.
- [7]. H. Yang, S. Fang, H.M. Song, L.J. Zhu, Z.X. Zeng. (2019). pH-responsive poly(vinylidene fluoride)/poly(acrylic acid) porous membranes prepared via an vapor induced phase separation technique for removing copper ions from water, *Materials Letters*, 260.
- [8]. L. Birnhack, O. Keller, S.C.N. Tang, N. Fridman-Bishop, O. Lahav. (2019). A membrane-based recycling process for minimizing environmental effects inflicted by ion-exchange softening applications, *Separation and Purification Technology*, 223, Pages 24-30.
- [9]. R. Mudzielwana, M.W. Gitari, P. Ndungu. (2019). Performance evaluation of surfactant modified kaolin clay in As (III) and As (V) adsorption from groundwater: adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics, *Heliyon*, 5, 11.
- [10]. R. Liang, A. Hu, M. Hatat-Fraile, N. Zhou. (2014). *Fundamentals on Adsorption*,

Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, Nanotechnology for Water Treatment and Purification, 22, pages 1-45.

[11]. B.A. Marinho, R.O. Cristóvão, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vila. (2018). As (III) and Cr (VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review, 26, 3, pages 2203–2227.

[12]. W.H. Shi, W.M. Lv, T.Y. Sun, B.S. Zhang. (2019). Optoelectronic platform and technology, Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering, 20, pages 439–457.

[13]. J. Cunningham, P. Sedlak. (1996). Kinetic studies of depollution process in TiO₂ Slurries: interdependences of adsorption and UV-intensity”, Catalysis Today, 29, 1–4, Pages 309-315.

[14]. P. Pichat. (1988). Powder Photocatalysts: Characterization by Isotopic Exchanges and Photoconductivity; Potentialities for Metal Recovery, Catalyst Preparation and Water Pollutant Removal, Photocatalysis and Environment, 237, pages 399-424.

[15]. R. Jain, A. Thakur, P. Kaur, K.H. Kim, P. Devi. (2020). Advances in imaging-assisted sensing techniques for heavy metals in water: Trends, challenges, and opportunities, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 123.

[16]. C.R. Morais, S.M. Carvalho, G.R. Araujo, H.N. Souto, A.M. Bonetti, S. Morelli, E.O.C. Júnior. (2016). Assessment of water quality and genotoxic impact by toxic metals in *Geophagus brasiliensis*, Chemosphere, 152, Pages 328-334.

[17]. M. Solioz. (2018). Copper Toxicity, Copper and Bacteria, pages 11-19.

[18]. L. Deng, Y.Li, A. Zhang, H. Zhang. (2019). Nano-hydroxyapatite incorporated gelatin/zein nanofibrous membranes: Fabrication, characterization and copper adsorption, International Journal of Bio. Macrom.

[19]. S.M. Subrata, K. Majumder. (2019). Honeycomb-like porous activated carbon for efficient copper (II) adsorption synthesized from natural source: Kinetic study and equilibrium isotherm analysis, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, 4.

[20]. M. Ben Ali, F. Wang, R. Boukherroub, W. Lei, M. Xia. (2019). Phytic acid-doped

polyaniline nanofibers-clay mineral for efficient adsorption of copper (II) ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 1, Pages 688-698.

[21]. K. Shi, K.K. Shiu. (2006). Adsorption of copper and lead species at electrochemically activated glassy carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, 51, 13, Pages 2631-2638.

[22]. Y. Zhu, W.H. Fan, K. Zhang, H.D. Xiang, X.R. Wang. (2020). Nano-manganese oxides-modified biochar for efficient chelated copper citrate removal from water by oxidation-assisted adsorption process, *Science of The Total Environment*, 709.

[23]. V.B. Yadav, R. Gadi, S. Kalra. (2019). Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review”, *Journal of Environmental Management*, 232, Pages 803-817.

[24]. J. Bhadra, A. Abdulkareem, N. Al-Thani. (2019). Nanotechnology in Decontamination, *Composite Nanoadsorbents*, Pages 119-137,

[25]. L. Liu, X.B. Luo, L. Ding, S.L. Luo. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water, *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Pages 83-147.

[26]. F. Deng, X.B. Luo, L. Ding, S.L. Luo. (2019). Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion From Wastewater, *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Pages 149-178.

[27]. D.R. Paul, L.M. Robeson. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 15, Pages 3187-3204.

[28]. A. Nasir, F. Masood, T. Yasin, A. Hameed. (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79, Pages 29-40.

[29]. K. Szustakiewicz, A. Kiersnowski, M. Gazińska, K. Bujnowicz, J. Pięłowski. (2011). Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 3, Pages 291-294.

- [30]. S. Ramesh, K. Punithamoorthy. (2019). Synthesis, characterization and gas permeability properties of a novel nanocomposite based on poly(ethylene-co-vinyl acetate)/polyurethane acrylate/clay, *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 5, Pages 4173-4181.
- [31]. M.E. Abd El-Aziz, Kholod H. Kamal, K.A. Ali, M.S. Abdel-Aziz, S. Kamel. (2018). Biodegradable grafting cellulose/clay composites for metal ions removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, Part B, Pages 2256-2264.
- [32]. Y. Fukushima, S. Inagaki. (1987). Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide”, *Journal of inclusion phenomena*, 5, pages 473–482.
- [33]. K. Clement, A. Iseli, D. Karote, J. Cremer, S. Rajagopalan. (2012). Nanostructured Materials: Industrial Applications, *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology* pages 265-306.
- [34]. C. Buzea, I. Pacheco. (2017). Nanomaterial and Nanoparticle: Origin and Activity, *Nanoscience and Plant–Soil Systems*, pages 71-112.
- [35]. F. Hadeif. (2018). An Introduction to Nanomaterials, *Environmental Nanotechnology*, 14, pages 1-58.
- [36]. A. Kenane, A.C. Galca, E. Matei, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A.M. Benkouider, C. Bartha, M. CosminIstrate, M. Galatanu, O. Rasoga, A. Stanculescu. (2020). Synthesis and characterization of conducting aniline and o-anisidine nanocomposites based on montmorillonite modified clay, *Applied Clay Science*, 184.
- [37]. M. Cox, J. R. Rus-Romero, T. S. Sheriff. (2004). The application of monmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution. Part II. The preparation of clays impregnated with commercial solvent extraction reagents and their use for the removal of copper (II), *Reactive and Functional Polymers*, 60, Pages 215-222.
- [38]. A. Florênciode, A. Neto, M.G.A. Vieira, M.G.C. Silva. (2014). Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent, *Journal of Water Process Engineering*, Pages 90-97.
- [39]. G. Qiu, Q. Xie, H. Liu, T. Chen, J. Xie, H. Li. (2015). Removal of Cu (II) from aqueous

solutions using dolomite–palygorskite clay: Performance and mechanisms, *Applied Clay Science*, Pages 107-115.

[40]. H. Han, M.K. Rafiq, T. Zhou, R. Xu, O. Mašek, X. Li. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants, *J. H. Materials*, Pages 780-796.

[41]. S. Mnasri-Ghnimi, N. Frini-Srasra. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays, *App. Clay Science*, 179.

[42]. G. Paasch. (2001). Complete electrochemical transmission line model for conducting polymers, *Synth. Met.* 119, pages 233–234.

[43]. R. Senthurchelvan, Y. Wang, S. Basak, K. Rajeshwar. (1996). Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solutions by Polypyrrole: II. Thermodynamic, Kinetic, and Mechanistic, *J. Electrochem. Soc*, 143, 1, pages 44-51.

[44]. C. Wei, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar. (1993). Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solutions by Polypyrrole, *J. Electrochem. Soc*, 140, 4, pages 60-62.

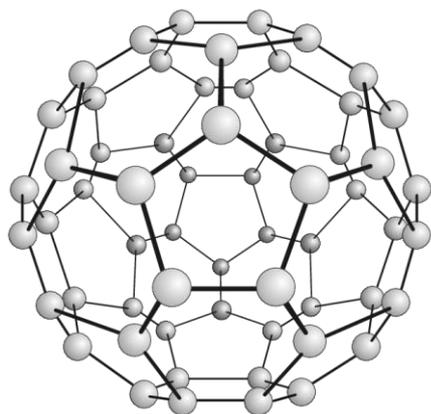
[45]. M. Bhaumika, A. Maityb, V.V. Srinivasuc, Maurice S. Onyangoa. (2012). *Chem.Eng. J.*, 181– 182, pages 323– 333.

[46]. S. Hena. (2010). Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using bio-polymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer, *J. Hazard. Mater.*, 181, pages 474–479.

[47]. M.E. Azim Araghi. M.J. Jafari. (2010). Electrical and gas sensing properties of polyaniline chloroaluminium phthalocyanine composite thin films, *The European Physical Journal Applied Physics*, 52, Pages 10401.

**CHAPITRE -I-
PRÉSENTATION GÉNÉRALE
ET DONNÉES
BIBLIOGRAPHIQUES**

PARTIE -I-
PRÉSENTATION GÉNÉRALE
SUR
LES MATÉRIAUX
NANOCOMPOSITES



PARTIE -I-

Présentation Générale Sur Les Matériaux Nanocomposites

1. Introduction	11
2. Matériaux nanocomposites	11
2.1. Définitions	11
2.2. Nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées	14
2.3. Nanocomposites à renforts oxyde métallique	15
2.4. Nanocomposites à matrice céramique	15
2.5. Nanocomposites à matrice polymère	15
3. L'argile & nanocomposites polymère-argile	17
3.1. Description et propriétés des argiles	18
3.1.1. Structure lamellaire	18
3.1.2. Classification et applications	20
3.1.3. Caractéristiques physiques	20
3.2. Morphologie des nanocomposites et caractérisation	22
3.3. Élaborations des nanocomposites polymère /argile	25
3.3.1. Mélange argile et polymère en solution	25
3.3.2. Polymérisation in situ	27
3.3.3. Mélange à l'état fondu	29
3.4. Propriétés des nanocomposites	30
3.4.1 Propriétés thermiques	30
3.4.2 Propriétés barrières	32
3.4.3 Comportements mécaniques	33
3.4.4 Autres propriétés des nanocomposites	33
Références	35



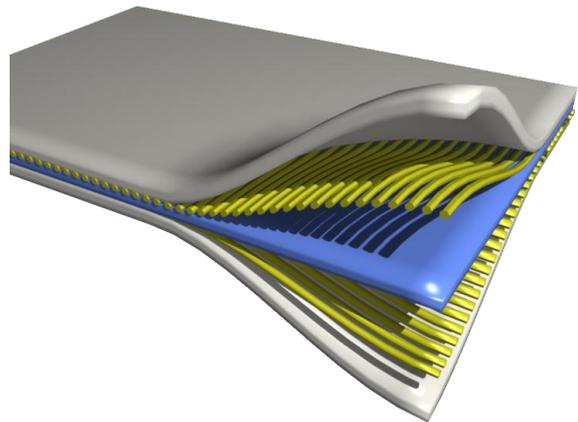
1. Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter, dans un premier temps, l'argile et son utilisation comme renfort dans le domaine de matériaux hybride nanocomposites ainsi qu'une étude bibliographique sur les techniques de leur préparation et caractérisation, Puis, sur les nanocomposites polymères / argile en présentant leurs techniques de préparation et de caractérisation, ainsi que les propriétés physico-chimiques.

2. Matériaux nanocomposites

2.1. Définitions

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des hétérogénéités (avec une taille micron) qui sont beaucoup plus grand que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique ^[1].



C'est en 1980, que le terme de nanocomposite est apparu, utilisé notamment dans les travaux de *Roy et Komarneni* ^[2,3] pour décrire l'hétérogénéité dans les matériaux élaborés par la voie sol gel (« *solution-gélification* »). Une dizaine d'années plus tard, le concept de nanocomposite est adopté par *Niihara* pour définir la structure des composites céramiques nanostructures. ^[4]

Les nanocomposites sont des composites dans lesquels au moins une des phases présente des dimensions de l'ordre du nanomètre ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Un composite étant un matériau constitué d'au moins deux phases combinant de propriétés qui ne se trouvent pas

dans les composites conventionnels. Une classification des composites peut être réalisée en fonction de la nature de la matrice :

- *Les composites à matrice polymère (Polymer matrix composites) CMP.*
- *Les composites à matrice métallique (Metalic matrix composites) CMM.*
- *Les composites à matrice céramique (Céramic matrix composites) CMC.*

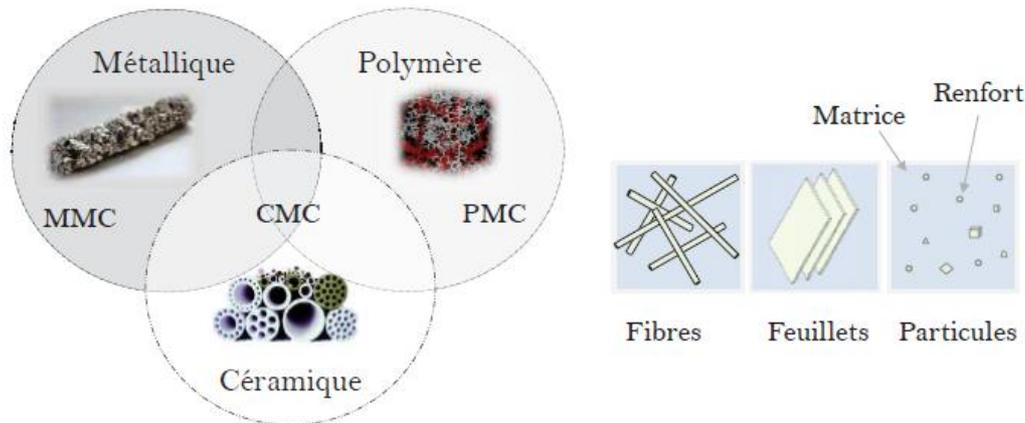
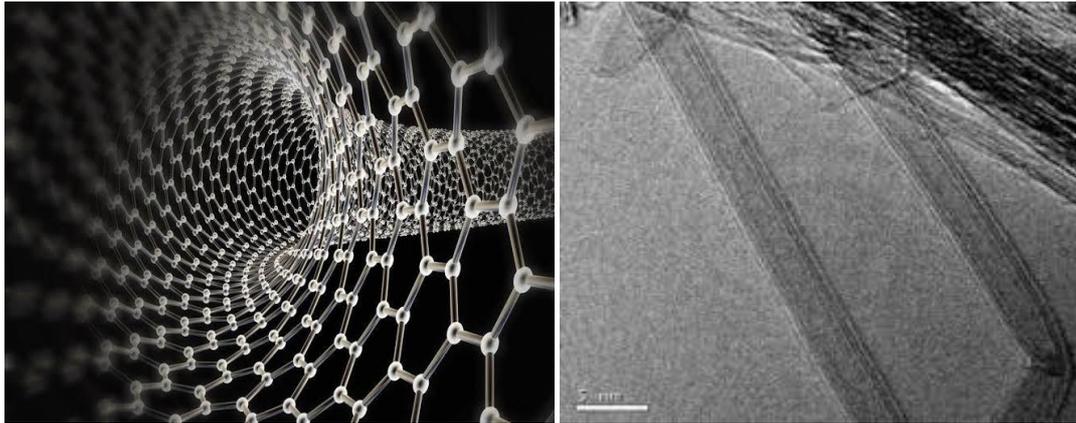


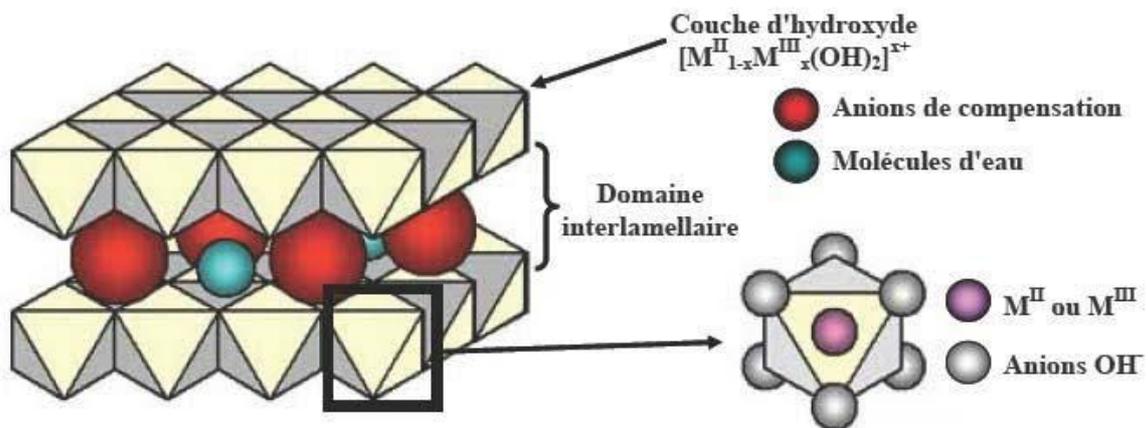
Figure (1) : Représentations schématiques des différentes matrices et renforts

Traditionnellement, le renforcement des polymères se faisait par des particules microscopiques au niveau nanométrique, le renforcement offre de nouvelles propriétés physico-chimiques, optiques, électriques qui permettent d'étendre les domaines d'applications des matériaux polymères. Parmi tous les facteurs qui peuvent intervenir dans le choix de la méthode de synthèse, le facteur dominant est le choix de la géométrie des nanocharges. En général elles sont classées en trois catégories :

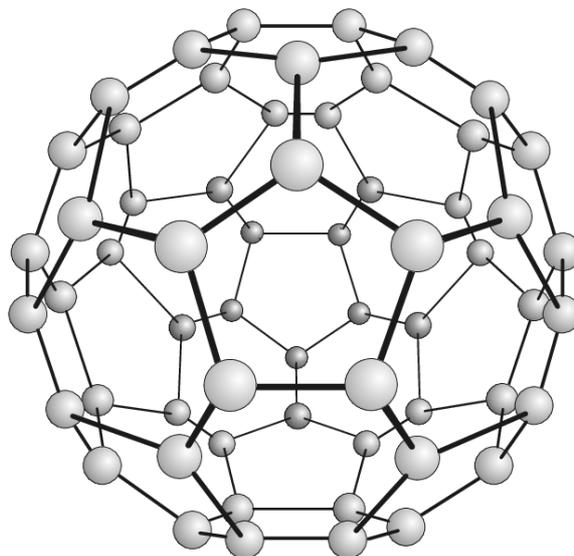
- ❖ *Une dimension (tubulaires):* Les nanotubes (La première observation réelle a 1952 par *L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich*) qui ont un diamètre inférieur à 100 nm. On peut citer dans cette catégorie les nanotubes de carbones mono feuillets (SWNT ou SWCNT, pour *Single-Walled (Carbon) Nanotubes*).



- ❖ *Deux dimensions (lamellaires)*: Ce sont en général des argiles lamellaires constitués de feuillets d'épaisseur 1 nm.



- ❖ *Trois dimensions (iso dimensionnels)*: Elles sont en général sphériques comme le fullerène et ont des tailles inférieures à 100 nm.



Le tableau 1 résume les dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Tableau 1. Dimension caractéristiques des principales charges utilisées.

Type de renfort	Forme	Dimensions typiques
Particules de silice	Sphères	Diamètre : 30-150 nm
Whiskers de cellulose	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15 nm Longueur : 1 µm
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm Longueur : 10-50 µm
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50-500 nm Épaisseur : 1 nm

Les nanocomposites présentent plusieurs intérêts remarquables par rapport aux composites classiques. Le premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, une surface beaucoup plus grande pour les particules nanométriques que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés en comparaison avec les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes au cœur de la matrice.

2.2. Nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées

Les nanotubes de carbone (NTsC) sont largement utilisés dans la fabrication de polymère nanocomposite. Depuis leur découverte en 1991 par *Sumio Iijima* ^[5] et les premiers nanocomposites polymères à base de NTsC comme charge ont été signalés en 1994 par *Ajayan et Al* ^[6]. Pour préparer des nanocomposites polymère-NTsC ^[7,8], certaines méthodes courantes sont utilisés, y compris mélange de solution ^[9], mélange à l'état fondu ^[10] et la polymérisation in situ ^[11]. Les NTsC sont très intéressants pour l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des polymères ^[12, 13, 14, 15]. À cause de leur nature hydrophobique, les nanotubes tendent à s'agglomérer, gênant leur dispersion dans des solvants. Les agrégats de nanotubes réduisent les performances mécaniques du composite final.

1.2.3. Nanocomposites à renforts oxyde métallique

Nanoparticules composite nanoparticules modifiées en surface des nanoparticules peuvent être considérées comme un type spécial de nanocomposites. Dans ce cas, le noyau inorganique peut être un métal ou un oxyde de métal, et la coque organique soit un monomère polymérisé, un détergent ou agent tensio-actif, le carbone, ou une molécule organique. Particules de ce type, constituées d'un noyau d'oxyde métallique et une coque organique polymérisable, ont été signalées dans le milieu et la fin des années 90 par *Vollath* ^[16]. La fabrication de ce type de nanocomposite ^[17,18] est devenue un aspect attrayant pour leurs applications potentielles dans des capteurs et applications photocatalytiques ^[19], (par ex ; photovoltaïques ^[20], photoluminescence ^[21] et photochromisme ^[22]).

2.4. Nanocomposites à matrice céramique

Depuis les années 1960, les céramiques à base de silicium telles que SiC, Si₃N₄, SiCN ont été élaborées à partir de polymères à base de silicium. Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « *compactage* » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nanograins sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures. Un exemple de nanocomposites à matrice céramique est celui à matrice Al₂O₃ renforcée par des nanoparticules de SiC par la thermolyse de polycarbosilanes grâce à *Fritz et Raabe* ^[23] ainsi que *Yajima et Al.* ^[24,25]

2.5. Nanocomposites à matrice polymère

La grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. Un polymère pur, très performant à température ambiante, verra souvent ses propriétés chuter lorsque la température augmente. Dans un nanocomposite, le polymère va jouer le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées. L'idée de ce mélange est de conjuguer les avantages des polymères aux propriétés d'une phase inorganique rigide et de donner naissance à des matériaux aux propriétés modifiées et améliorées.

On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous familles (les classes les plus importantes) selon le type de la nanocharge incorporée dans la matrice et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nanocomposites à base des nanocharges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel.

Les nanocomposites polymères contenant des argiles forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques.

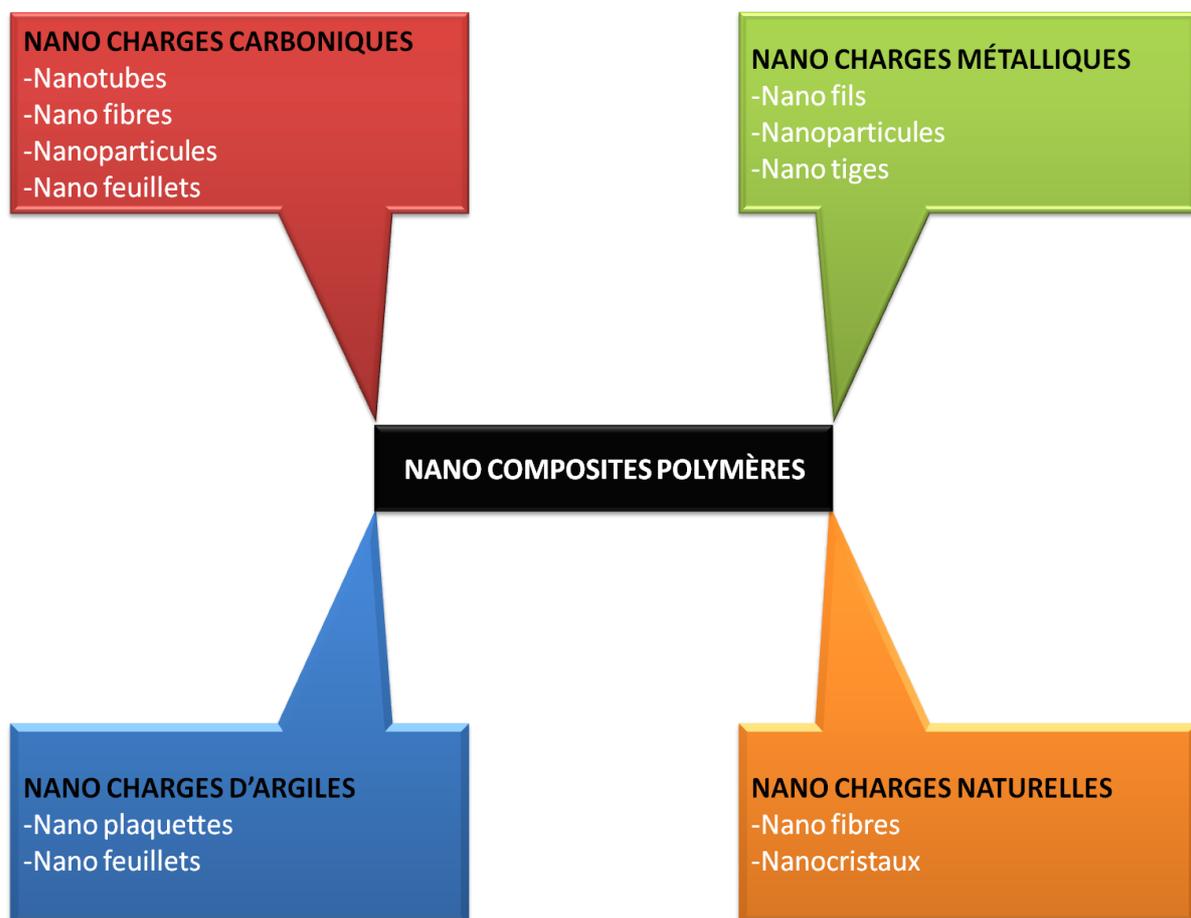


Figure (2) : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçante.

3. L'argile & nanocomposites polymère-argile

Les premiers nanocomposites, à base d'argile, semblent avoir été réalisés par *Blumstein* en 1961 par polymérisation de monomères de vinyle intercalés dans une argile de type montmorillonite. *Sumita et al.* ^{[26], [27]}, ont ainsi traité de l'influence positive de l'introduire de silice ultrafine dans des matrices thermoplastiques. A l'issue de ces travaux, il a été démontré que l'effet de renforcement est d'autant plus important que la taille de la charge est faible et que la tension de surface de la matrice est importante. De nouvelles études, plus tard, ont fait apparaître des améliorations dans d'autres secteurs que la mécanique. Il s'agit des propriétés de barrière au gaz, de résistance au feu ou bien encore de résistance aux solvants.

Aujourd'hui, un nouveau regard est porté sur ce type de matériau. Les producteurs de matériaux composites sont conscients de l'importance de la combinaison du rapport longueur/épaisseur du renfort et de la dimension nanométrique d'une des côtes. On sait par ailleurs que des liens très intimes entre la matrice et le renfort peuvent apparaître grâce aux traitements de surface appliqués aux charges, mais aussi pour des raisons structurales parce que ces charges nanométriques approchent l'échelle des macromolécules de polymère. Les interactions entre les particules de charge et la macromolécule polymère sont alors à l'origine de régions contraintes à l'interface charge-matrice qui vont restreindre la mobilité des molécules de polymère. Avec un grand nombre de nanoparticules, il est donc possible d'obtenir un pourcentage cumulé de polymère contraint important, pouvant facilement atteindre 50% de la totalité de la matrice ^[27]. Les recherches relatives à l'influence des particules submicroniques se sont ensuite portées vers d'autres charges comme les nanoparticules d'argiles synthétiques, les whiskers et microfibrilles de cellulose, les nanotubes et nanofibres de carbone, ...

Actuellement, les recherches se portent beaucoup sur deux freins au développement de ce type de matériau : la maîtrise de la dispersion des charges qui passe par la mise au point d'agents de traitement de surface des particules, et le développement de techniques et méthodes d'élaboration performantes permettant la production de ces matériaux dans des gammes de prix acceptables.

Dans ce qui suit nous décrivons plus précisément la structure et les propriétés des argiles.

3.1. Description et propriétés des argiles

Les minéraux représentent environ 45% de la masse du sol ^[28]. La dénomination « *Argile minérale* » correspond à des silicates de taille inférieure à 2 μm , généralement produits par la désagrégation chimique de roches de silicate à la surface de la terre.

3.1.1. Structure lamellaire

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates. Ils présentent une structure lamellaire, dont l'élément de base (le feuillet). Les feuillets sont constitués de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). La couche T est constituée par des tétraèdres de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Fig.3 (a)), dans lesquels l'atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres se combinent en partageant trois atomes d'oxygène, dits « basaux », et forment une maille hexagonale (Fig.3 (b)). Les atomes d'oxygène non partagés, dits « apicaux », pointent tous dans la même direction ^[29].

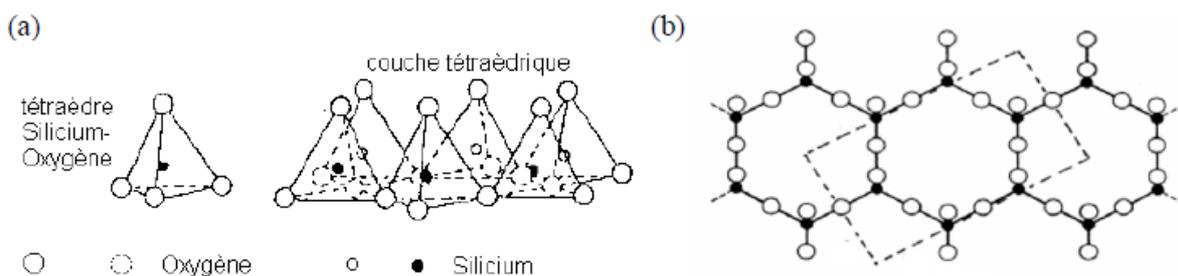


Figure (3) : (a) Site tétraédrique isolé et assemblage de plusieurs sites tétraédriques ; (b) projection d'un assemblage de sites T mettant en évidence la maille hexagonale.

La couche O est constituée d'octaèdres $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ (Fig.4), dans lesquels un atome central d'aluminium est lié aux atomes d'oxygène et aux groupements hydroxyles situés aux sommets de la structure. Cette configuration permet l'insertion de gros cations comme par exemple le Mg^{2+} , ou le $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. L'occupation des sites octaédriques est binaire, si tous les sites sont occupés, la structure sera classée dans la catégorie des argiles trioctaédriques. Si

cette condition n'est pas remplie, il y aura un site vacant pour deux occupés, dans ce cas, l'argile entre dans la catégorie des argiles dioctaédriques ^[30].

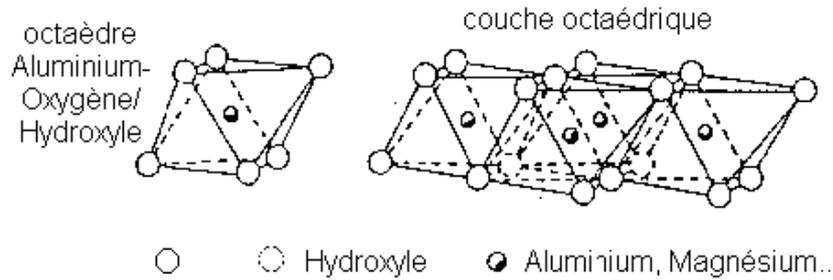


Figure (4) : Site octaédrique isolé et assemblage de plusieurs sites octaédriques.

Une couche octaédrique est constituée de deux plans d'ion OH^- (ou O^{2-}), ils s'agencent avec une couche tétraédrique et constituent des feuillets. Les assemblages les plus courants sont :

- TO ou 1:1, où un feuillet est constitué d'une couche T et d'une couche O.
- TOT ou 2:1, où un feuillet est constitué d'une couche O prise en sandwich entre deux couches T.

Ces assemblages sont représentés de manière schématique dans la (Figure (5)).

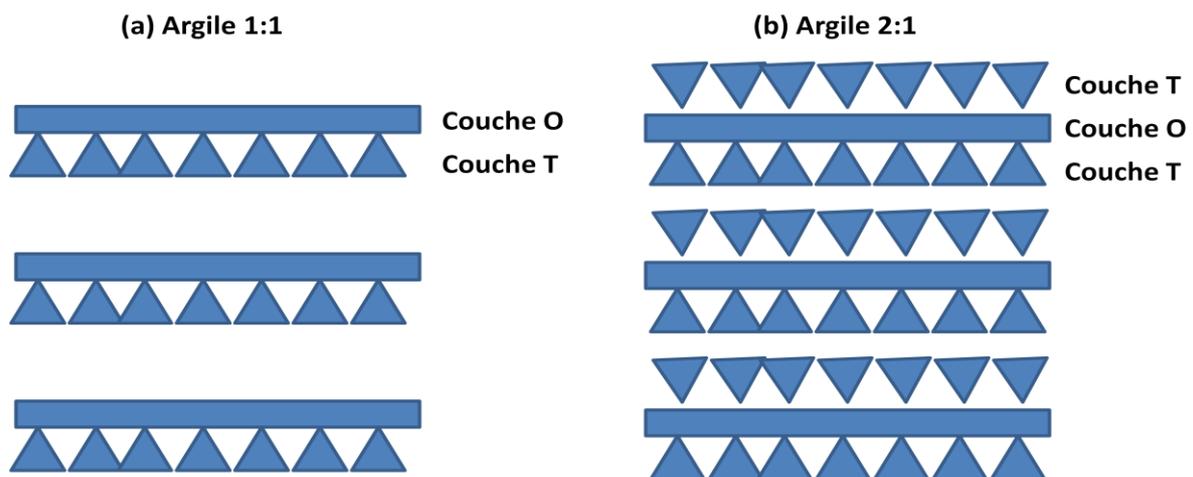


Figure (5) : Représentation schématique de l'assemblage des phyllosilicates : (a) TO ou 1:1 ; et (b) TOT ou 2:1.

Des substitutions ioniques isomorphiques ont souvent lieu. Par exemple, des cations Si^{4+} peuvent être substitués par des Al^{3+} ou Fe^{3+} dans la couche tétraédrique et les cations Al^{3+} peuvent être substitués par des cations Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans la couche octaédrique.

La charge négative n'est pas précisément localisée dans le feuillet, elle doit donc plutôt être considérée comme une moyenne répartie sur le cristal entier. Le déficit de charge positive dans les feuillets, causé par ces substitutions est compensé par des cations localisés entre les feuillets (dans l'espace interfoliaire). Les cations peuvent être des métaux alcalins ou alcalinoterreux.

Ces cations sont échangeables et peuvent être hydratés, en conséquence, les argiles possèdent une capacité d'échange cationique (CEC) et une facilité à gonfler en présence d'eau. La CEC est souvent exprimée en milliéquivalents par gramme d'argile (meq/g), et correspond à la quantité de cations échangeables retenue dans l'espace interfoliaire.

3.1.2. Classification et applications

Différents modes de classification des phyllosilicates existent. La stœchiométrie du feuillet, sa charge, ou encore le type de matériel dans l'espace interfoliaire sont autant de critères utilisés pour classer les argiles.

Les argiles exhibent des facteurs de forme très élevés, une particule seule présente typiquement des dimensions latérales comprises entre 10^3 et 10^6 Å et une épaisseur d'environ 10 Å. Leur caractère colloïdal et leur facteur de forme important leur confèrent des propriétés particulières. Les argiles sont utilisées dans plusieurs domaines industriels, par exemple le pétrolier, l'agrochimie, la cosmétique, ainsi que dans le stockage de déchets toxiques et radioactifs.

3.1.3. Caractéristiques physiques

3.1.3.1. La capacité d'échange cationique

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi

bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes.

C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent / 100 g) ^[31].

Quand plusieurs espèces cationiques sont présentes dans la solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces. La concentration va jouer un rôle important puisque, plus un cation sera présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile.

Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce. Il est possible d'obtenir de la Na-montmorillonite, c'est-à-dire de la montmorillonite ayant pour unique espèce interfoliaire des cations Na^+ , en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl. Ensuite, après rinçage, on obtient de la Na-montmorillonite. Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être également adsorbés par la montmorillonite.

D'autre recherche pour le remplacer des cations compensateurs interfoliaires par des cations organiques trouve tout naturellement son application dans les nanocomposites, puisque c'est cette propriété qui permet de rendre les argiles organophiles et ainsi d'envisager leur dispersion dans la matrice polymère ^[26].

3.1.3.2. La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation.

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires ^[31].

3.1.3.3. Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries ^[31]. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $Li^+ > Na^+ > Ca^{+2} > Fe^{+2}$.

3.2. Morphologie des nanocomposites et caractérisation

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Nous allons donc décrire, dans ce paragraphe, les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir les morphologies ou l'état de dispersion des nanocomposites.

Giannelis et Al. ^[32] et *Alexandre et Dubois* ^[33] ont défini un système comme "intercalé" quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale.

Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée. Le système est dit "exfolié" ou "délaminé" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se

retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère. Enfin, on définit le système comme "immiscible" ou "microcomposite" lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés. La (Figure 6) ^[34] présente schématiquement les différentes morphologies pour les composites à renfort d'argile.

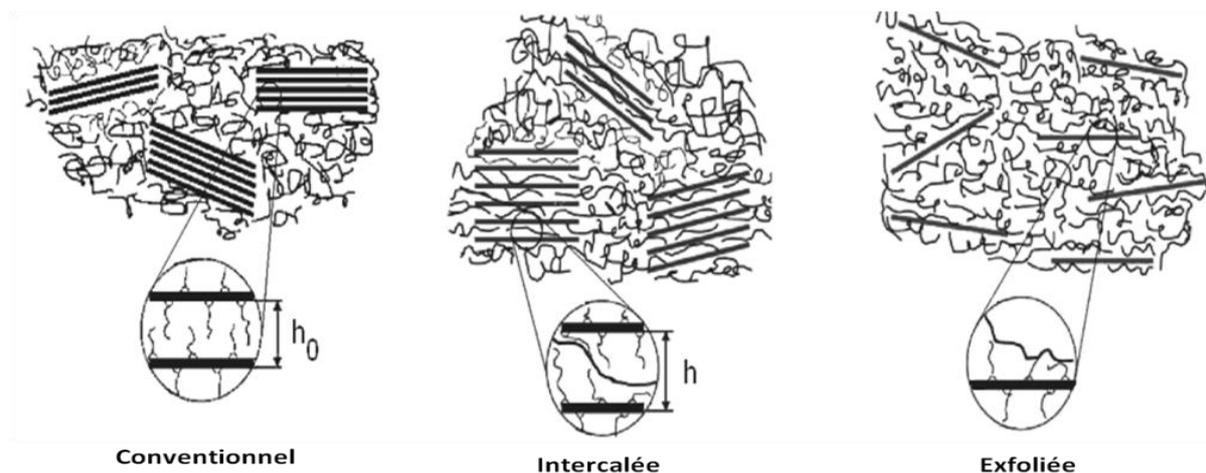


Figure (6) : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.

Les morphologies citées ci-dessus constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'"*exfoliation partielle*". En outre, il existe également la notion de morphologie "*intercalée désordonnée*" et de morphologie "*exfoliée ordonnée*" ^[35]. La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique.

La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux techniques les plus communément utilisées, pour caractériser et évaluer l'état de dispersion des argiles au sein de la matrice. En diffraction des rayons X, on peut mesurer la distance interlamellaire et évaluer le niveau d'intercalation. Elle peut être également utilisée pour étudier la cinétique d'intercalation et l'évolution de la distance inter lamellaire en temps réel ^[36]. La (Figure (7).) ^[32] présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites.

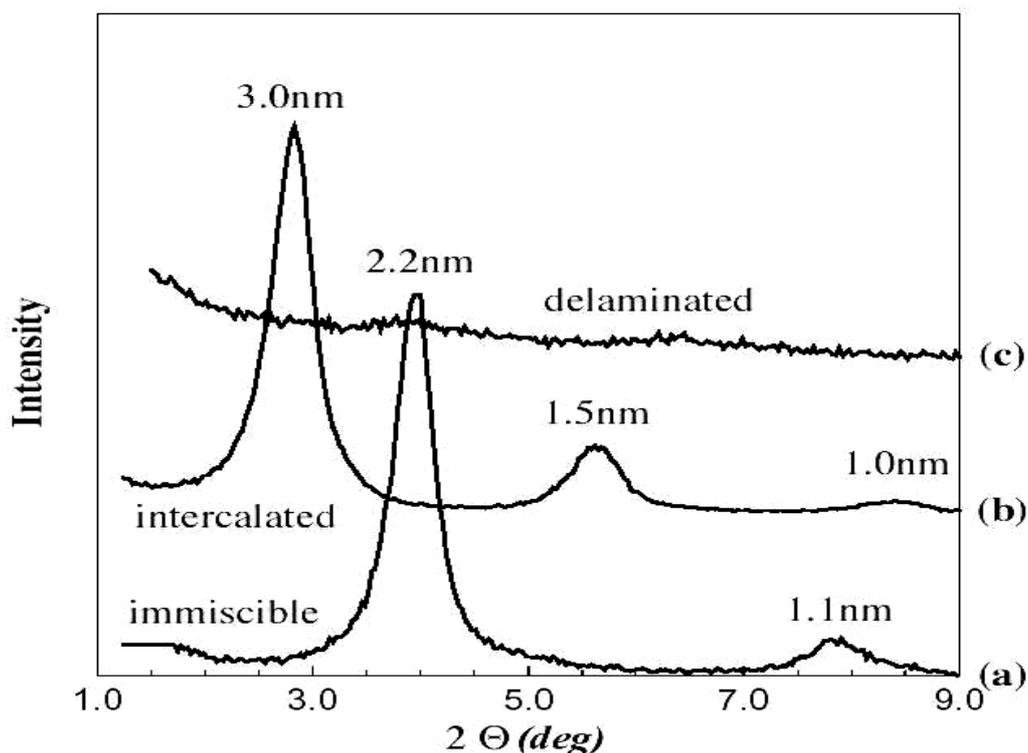


Figure (7) : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites.

Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles.

La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction. Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée.

En effet, le pic peut être indétectable aux très petits angles ou pour des nanocomposites à très faible taux de charge, qui présentent une très faible intensité. L'observation par MET est alors nécessaire, au moins pour confirmer que la disparition du pic est bien due à l'état exfoliation. Elle peut être utilisée pour observer la répartition des feuillets au sein de la matrice. Les principaux inconvénients de la MET résident dans la préparation des échantillons et dans la représentativité de l'observation, car la surface d'observation est très faible.

Les études sur le comportement rhéologique des nanocomposites apparaissent également comme une méthode indirecte permettant de caractériser globalement l'état de dispersion. Nous montrerons par la suite que les nanocomposites adoptent un comportement très particulier, comparé à celui de la matrice polymère, ce qui peut être éventuellement utilisé pour caractériser la différence d'état de dispersion.

3.3. Élaborations des nanocomposites polymère /argile

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites:

- Mélange argile et polymère en solution.
- polymérisation in situ.
- mélange à l'état fondu.

3.3.1. Mélange argile et polymère en solution (Solution Mixing)

Quelquefois appelée exfoliation / adsorption, cette méthode comporte trois grandes étapes de synthèse (Figure 8). L'argile est d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est évaporé. Il faut pour cela un solvant à la fois capable d'exfolier les plaquettes et de solubiliser le polymère.

Par exemple, *Ogata et Al.* ^[37] ont ainsi réalisé des films de polyoxyde d'éthylène et d'alcool polyvinylique contenant entre 0 et 15 % de montmorillonite en utilisant comme solvant de l'eau et du chloroforme. Cette méthode présente au moins deux inconvénients. D'une part, il y a compétition entre trois affinités : argile/solvant, argile/polymère et polymère/solvant. D'autre part, lorsque le solvant est évaporé, on obtient le plus souvent un système intercalé ou inter stratifié. On peut également intégrer dans ce mode de préparation, la polymérisation en émulsion et la polymérisation à partir de précurseurs organiques ou d'oligomères en solution. Lorsque le polymère n'est soluble dans aucun solvant organique, la polymérisation à partir de précurseurs est employée.

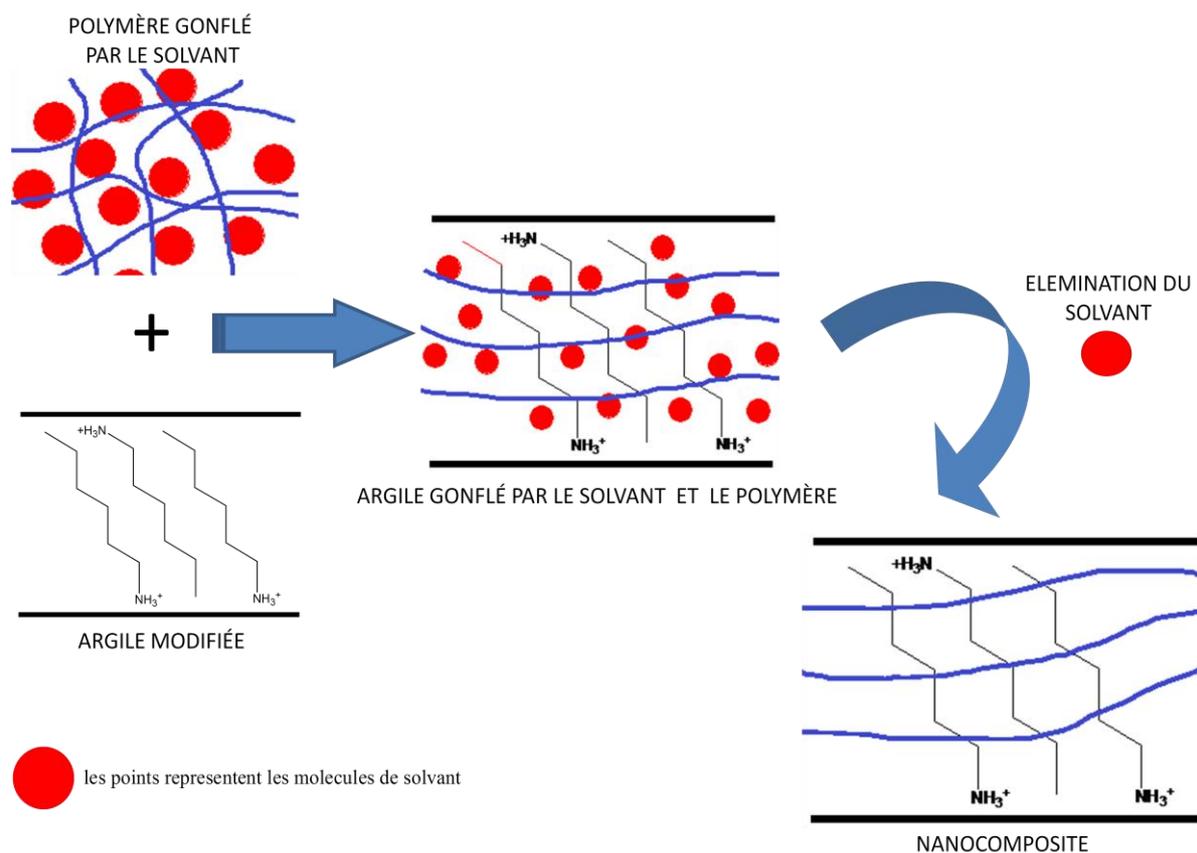


Figure (8) : Schéma d'élaboration des nanocomposites par mélange en solution.

Yano et Al. [38] fabriquent des films de polyimide selon ce principe. Ils utilisent pour cela une montmorillonite dont les ions sodium ont été échangés préalablement par des ions dodécylammonium. L'argile est dispersée dans du diméthylacétamide, puis ajoutée à une solution d'acide polyamique dans le diméthylacétamide. La polymérisation du précurseur se fait à 300 °C, pendant 2 heures. Ils obtiennent ainsi des films de polyimide contenant jusqu'à 8 % massique de montmorillonite, dispersée de façon homogène dans la matrice.

Pour la polymérisation en émulsion, plusieurs auteurs ont travaillé sur du PMMA avec l'utilisation de surfactants : Huang et Al. [39] ou Lee et Al. [40]. A la synthèse du PMMA par émulsion, procédé usuel appliqué industriellement, est simplement ajoutée une étape de mise en solution de l'argile dans un solvant approprié.

Pour la polymérisation à partir d'oligomères cycliques, on peut citer, la synthèse du polyéthylène téréphtalate chargé avec une montmorillonite modifiée par des ions triméthyloctadécylammonium effectuée dans du dichlorométhane ^[41].

3.3.2. Polymérisation in situ (In Situ Intercalative Polymerization)

Cette voie de synthèse, a contraire de la précédente, ne nécessite pas d'employer un solvant. L'argile est ajoutée au monomère (liquide ou solide). Par diffusion, le monomère pénètre entre les feuillets. Lors de la polymérisation, les chaînes de polymère se forment alors entre les feuillets. La polymérisation est amorcée avec un initiateur réactif à la chaleur ou aux ultraviolets. L'initiateur peut être ajouté au mélange ou avoir été préalablement introduit dans l'argile par échange cationique. Dans cette stratégie, pour améliorer l'affinité entre monomère et argile, cette dernière est souvent modifiée par échange cationique pour la rendre organophile, mais aussi pour faciliter la diffusion du monomère et des chaînes en croissance en augmentant la distance interfoliaire avec des molécules de taille importante. La réaction de polymérisation peut être accélérée en ajoutant au mélange des catalyseurs. Parfois, l'argile joue elle-même le rôle de catalyseur.

Parmi les nombreux travaux réalisés selon cette méthode, on peut citer l'un des premiers, celui D'*usuki et Kojima* sur la polymérisation in situ de l' ϵ -Caprolactame dans la montmorillonite. Les auteurs ont ainsi élaboré des nanocomposites Nylon 6 / montmorillonite exfoliés donnant lieu à plusieurs dépôts de brevets par *Toyota* dès 1993 ^[42,43]. Cette technique a ensuite été utilisée pour synthétiser des composites avec la plupart des polymères usuels dont le polyméthacrylate de méthyle ^[44,45] sur lesquels nous reviendrons par la suite.

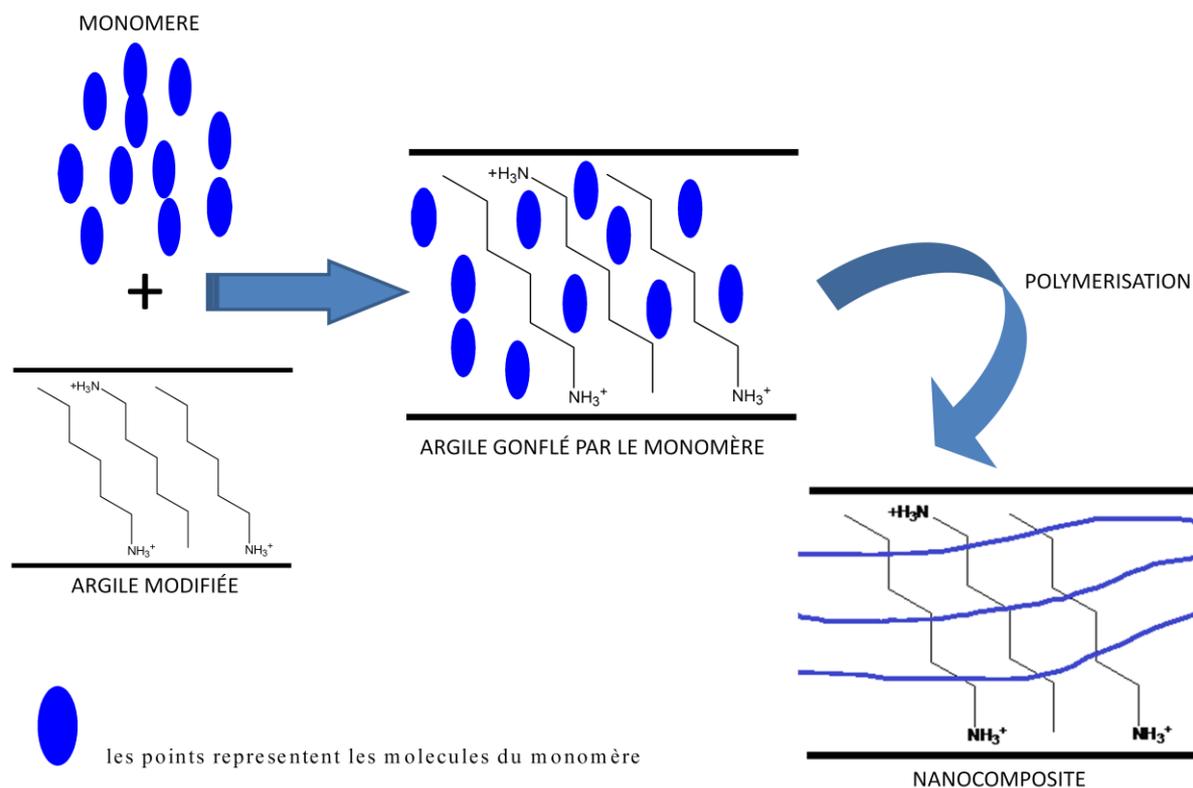


Figure (9) : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

Plusieurs groupes ont travaillé sur la polymérisation in situ du polystyrène dans la montmorillonite après fonctionnalisation de cette dernière. Des nanocomposites présentant des feuillets exfoliés ont été obtenus en échangeant l'argile avec des ions N,N-diméthyl-N-dodécyl-N-vinylbenzyl ammonium^[46] ou N-méthyl-N-dodécyl-N,N-divinylbenzyl ammonium^[47]. La liaison vinyle réagissant lors de la polymérisation du polystyrène, une partie des chaînes de polystyrène se forment à partir de l'ammonium adsorbé à la surface de l'argile.

De nombreux travaux ont été publiés sur les systèmes époxyde-amine / argile utilisant la polymérisation in situ. Dans ces matrices réticulées, la vitesse de polymérisation à l'intérieur des feuillets doit être égale ou supérieure à celle extérieure pour arriver à un ensemble exfolié. Parmi les facteurs influençant l'état de dispersion final, *Pinnavaia* et son équipe ont étudié l'influence de la capacité d'échange cationique (notée CEC) de l'argile^[48]. Ils en concluent qu'une CEC élevée empêche l'exfoliation totale : la densité de contre-ions adsorbés diminuant à la fois la diffusion des monomères dans l'espace interfoliaire et la vitesse de polymérisation entre les feuillets. Ils ont également étudié l'influence de la longueur des chaînes d'ions ammonium adsorbés^[49] : plus le nombre d'atomes de carbone n'est élevé, plus la diffusion

des espèces réactives dans l'espace interfoliaire sont favorisée. D'autre part, dans les systèmes époxy-amine,

Xiaochao Duan et al. ^[50] ont été préparés par la polymérisation in situ et polycondensation post-solide des nanocomposites nylon 66 à haut poids moléculaire / argile modifiée (Mclay) de faible viscosité apparente. Les résultats ont montré que l'incorporation d'une très petite quantité de Mclay diminuait considérablement la viscosité au cisaillement des nanocomposites et augmentait l'indice de fusion, agissant en tant que réducteur de viscosité. Plus important encore, les propriétés mécaniques et la fiabilité des nanocomposites de nylon 66 / Mclay n'étaient pas affectées par le réducteur de viscosité.

3.3.3. Mélange à l'état fondu (Melt Blending)

Ce type de mise en œuvre revêt un intérêt particulier au niveau industriel. En effet, il permet de ne pas modifier les procédés de synthèse des polymères ; il ajoute simplement une étape supplémentaire, le malaxage avec l'argile, avant la fabrication du produit. L'argile est mise en contact directement avec le polymère à l'état fondu. L'ensemble est mélangé mécaniquement par malaxage et/ou extrusion, puis recuit. Cette technique ne nécessite pas de solvants, éliminant ainsi la compétition entre solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation en solution.

Parmi les groupes les plus actifs dans cette voie de synthèse, on peut citer celui de *Giannelis* qui, dès 1993, synthétise un nanocomposite intercalé à base de polystyrène et de montmorillonite organo-modifiée ^[51]. Ce groupe développe ensuite un modèle basé sur le champ moyen ^[52] et le confronte à l'expérience ^[53].

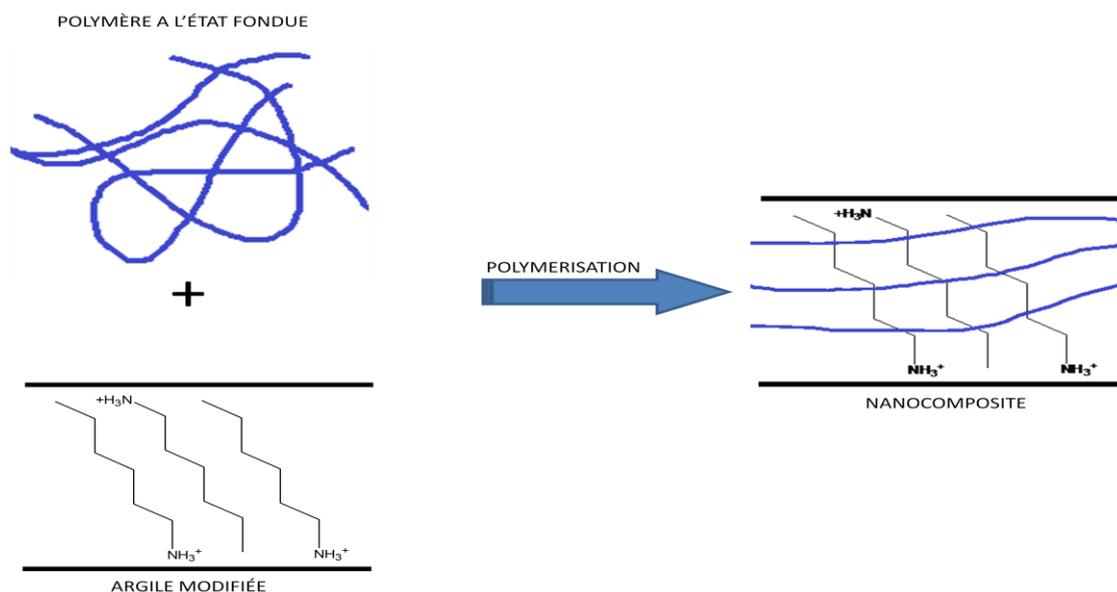


Figure (10) : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

En pratique, l'intercalation en fondu a été mise en œuvre pour la plupart des polymères usuels, par exemple le polyéthylène ^[54]. Le polypropylène requiert l'utilisation de greffons anhydride maléique sur la chaîne principale ^[55] afin d'améliorer la compatibilité avec les ions ammonium contenant des groupements hydroxyéthyle. Pour le polyméthacrylate de méthyle, l'obtention de nanocomposites requiert l'incorporation simultanée de polyoxyde d'éthylène en faible proportion (1 pour 9) ^[56] pour obtenir un nanocomposite exfolié de montmorillonite.

3.4 Propriétés des nanocomposites

Les processus de mise en œuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux, et les argiles, faciles à extraire. Ces deux phénomènes concourent donc à en faire des candidats idéaux pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques.

3.4.1 Propriétés thermiques

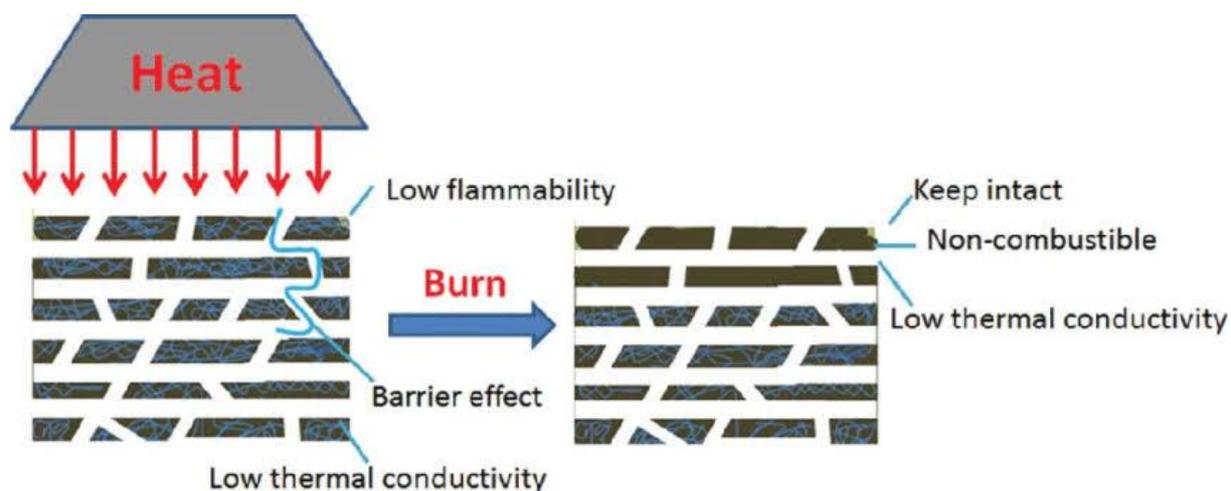
Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de montmorillonite à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

3.4.1.1. La stabilité thermique

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [57].

3.4.1.2. Propriétés de retard au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment [58].



L'addition de produits anti feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [59].

Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée, la chaleur de combustion, la

production de monoxyde de carbone et de fumée. Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre significatif de la résistance au feu ^[60,61].

3.4.2 Propriétés barrières

Le facteur de forme élevé de l'argile finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si la nanocharge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée ^[62], comme schématisé grossièrement sur la (Figure (11)).

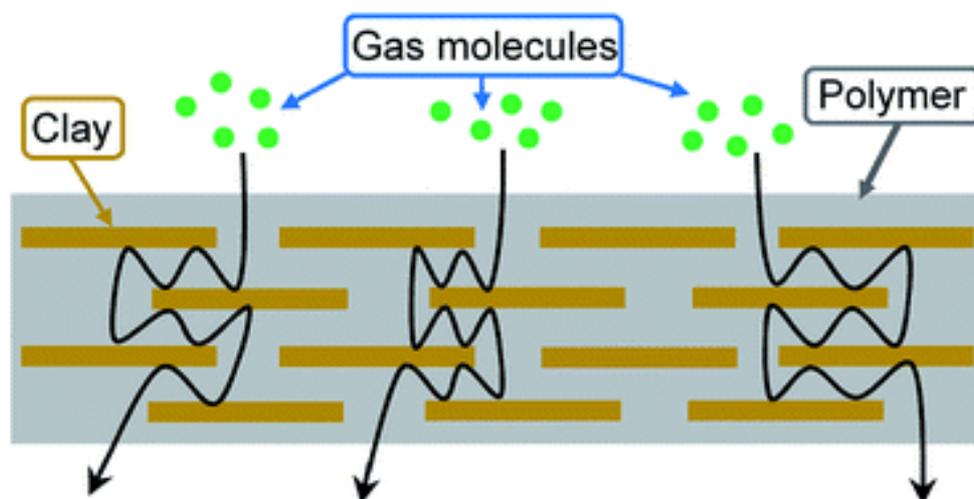


Figure (11) : Tortuosité du chemin de diffusion.

Par exemple: *Ramesh S. Punithamoorthy K.* ont étudié l'interaction entre l'argile et l'éthylène acétate de vinyle / uréthane acrylate a prouvé que le matériau composite pourrait être utilisé pour améliorer la perméabilité à l'oxygène. Les films de nanocomposites ont montré de meilleures propriétés de barrière à l'oxygène que PEVA / PUA en raison de la formation de la nanostructure exfoliée. Le coefficient de perméabilité à l'oxygène du PEVA / PUA a diminué après son incorporation à l'argile. Cette augmentation de la propriété de barrière est attribuée à la teneur en argile, qui est bien dispersée dans la chaîne du polymère et doit améliorer la perméabilité à l'oxygène de 51%. Il est conclu que l'incorporation d'argile a permis d'améliorer les propriétés de barrière des nanocomposites PEVA / PUA / C125A.

Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage ; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence puisque la distribution des tailles des renforts est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière ^[63].

3.4.3 Comportements mécaniques ^[64]

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'*Young* ^[65] et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte. *General Motors Corporation* a utilisé ces résultats pour fabriquer des marches pieds et des baguettes de protections TPO sur la *Chevrolet Impala*, ces baguettes sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules.

3.4.4. Autres propriétés des nanocomposites

3.4.4.1. Stabilité dimensionnelle

On trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion ^[66,67], facteur important lors de la mise en œuvre.

3.4.4.2. Conductivité ionique

Wu et al. ^[68] ainsi que *Vaia et al.* ^[69] ont ouvert la voie de l'utilisation des nanocomposites lamellaires pour les électrolytes solides. *Vaia et al.* Montrent une stabilité de la conductivité ionique dans le cas de mélanges POE/Montmorillonite à température ambiante comparé au POE / LiBF₄ traditionnellement utilisé.

3.4.4.3. *Influence sur la biodégradabilité* ^[70,71]

L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.

3.4.4.4. *Propriétés optiques*

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible ^[72, 73].

RÉFÉRENCES

- [01]. A.I.P.G. Ciarlet, R.V. Kohn, M.H Wright (2004), Theory of Composites, Editeur, C.U. Press
- [02]. R. Roy (1984), Multiphasic Ceramic Composites Made by Sol-Gel Technique, In the Proceedings of the Symposium on Better Ceramics through Chemistry, Elsevier, North-Holland, Pages 347–359.
- [03]. S. Komarneni (1992), Feature article. Nanocomposites, J. Mater. Chem., 2, Pages 1219–1230.
- [04]. K. Niihara (1991), New Design Concept of Structural Ceramics Ceramic Nanocomposites, J. Ceram. Soc. Jpn., 99, Pages 974–982
- [05]. S. Iijima (1991), Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, Pages 56–8.
- [06]. P.M. Ajayan, O. Stéphan, C. Colliex, D. Trauth (1994), Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin--Nanotube Composite, Science 265, Pages 1212–14.
- [07]. A.M. Díez-Pascual, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores. (2015), Nanoindentation in polymer nanocomposites. Progress in Materials Science 67, Pages 1–94.
- [08]. M.M. Barsan, M.E. Ghica, C.M.A. Brett (2015) Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: A review. Analytica Chimica Acta, 881, Pages 1–23.
- [09]. M. El-Rhazi, S. Majid, M. Elbasri, F.E. Salih, L. Oularbi, K. Lafdi, (2018), Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors, 8, 2, Pages 79–99.
- [10]. T.K. Gupta, S. Kumar. (2018), Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites, Pages 61-81.
- [11]. C. Harito, D.V. Bavykin, B. Yulianto, H.K. Dipojono, F.C. Walsh. (2019), Polymer nanocomposites having a high filler content: synthesis, structures, properties, and applications, Nanoscale, 11, Pages 4653-4682.

- [12]. P. Jindal, M. Sain, N. Kumar. (2015), Mechanical Characterization of PMMA/MWCNT Composites under Static and Dynamic Loading Conditions. *Materials Today: Proceedings*, 2 (4-5), Pages 1364-1372.
- [13]. L.N. Fan, X.C. Xu (2015), A stable iodine-doped multi-walled carbon nanotube-polypyrrole composite with improved electrical property, *Composites Science and Technology*, 118, Pages 264–268.
- [14]. S.M. Thorat, M.V. Kulkarni, B.B. Kale. (2015), In *Physics and Technology of Sensors (ISPTS)*, 2nd International Symposium on IEEE, Pages 133-137.
- [15]. S. Noamani, S. Niroomand, M. Rastgar & M. Sadrzade (2019), Carbon-based polymer nanocomposite membranes for oily wastewater treatment, *npj Clean Water*, 20.
- [16]. D. Vollath, D.V. Szabó, (1999), Coated Nanoparticles: A New Way to Improved Nanocomposites, *J. Nanopart. Res.*, 1, Pages 235–242.
- [17]. H. Palza (2015), Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.*, 16, Pages 2099-2116.
- [18]. F. Molaei, F. Bigdeli, A. Morsali, S. W. Joo, G. Bruno, H.A. Rudbari, (2015), Synthesis and characterization of different zinc(II) oxide nano-structures from two new zinc(II)–Quinoxaline coordination polymers, *Journal of Molecular Structure*, 1095, Pages 8–14.
- [19]. U. Riaz, S.M. Ashraf, J. Kashyap. (2015), Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review. *Materials Research Bulletin*, 71, Pages 75-90.
- [20]. S. Thomas, N. Kalarikkal, J. Wu, E.M. Sakho, S.O. Oluwafemi. (2019), *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Page 760. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03432-0>
- [21]. D.V. Talapin, J.S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko, (2010), Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications, *Chem. Rev.*, 110, Pages 389–458.
- [22]. E. Kazuma, T. Tatsuma (2012), Photoinduced reversible changes in morphology of plasmonic Ag nanorods on TiO₂ and application to versatile photochromism, *Chem. Commun.*, 48, Pages 1733–1735.

- [23]. G. Fritz, B. Raabe. (1956), Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Zeitschrift anorganische und allgemeine Chemie, 286 (3-4), 149-167.
- [24]. S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, (1975), Chem., Lett., 9, Page 931
- [25]. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, (1978), Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fibre Using an Organosilicon Polymer Precursor, I. Nature, 273, pages 525–52.
- [26]. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa (1983), Effect of Reducible Properties of Temperature, Rate of Strain, And Filler Content on The Tensile Yield Stress of Nylon 6 Composites Filled With Ultrafine Particles, J. Macromol. SCI. Phys., Pages 601–618.
- [27]. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, (1984), Reducible Properties of Draw Temperature, Rate of Strain And Filler Content in Tensile Yield Stress of Polymethylmethacrylate Filled With Ultrafine Particle, Rheol. Acta, 23, 4, Page 396–400.
- [28]. M. Bonneau, B. Souchier et coll. (1979) : Pédologie; 2, Constituants et propriétés du sol, Paris.
- [29]. E. Eslinger, D. Pevear (1988), Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers, Tulsa, USA: Soc. Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course 22.
- [30]. R.T. Martin, S.W. Bailey, D.D. Eberl, D.S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D.R. Pevear, J. Środoń, F.J. Wicks, (1991), Report of the Clay Minerals Society Nomenclature committee: Revised Classification of Clay Materials, Clays and Clay Minerals, 39, 3, Page 333–335.
- [31]. L. LePluart (2002), Nanocomposites Montmorillonite / Époxyde, Influence de la Nature de la charge et de la Matrice sur les Propriétés Mécaniques, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon
- [32]. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias. (1998), Polymer-Silicate Nanocomposites: Modelsystems for Confined Polymer and Polymer Brushes, Adv. Polym. Sci., 138, Pages 107–147.

- [33]. M. Alexandre, P. Dubois (2000), Polymer-Layered Silicate Nanocomposite: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, Pages 1–63.
- [34]. R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva. (2001), Shear Response of Layered Silicate Nanocomposites, *J. Chem. Phys.*, 114, 11, Pages 4963–4973. DOI: 10.1063/1.1345908.
- [35]. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (2002), *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons.
- [36]. R. A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, (1995), Kinetics of Polymer Melts Intercalation, *Macromolecules*, 28, Pages 8080–8085.
- [37]. N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara (1997), Poly (Vinyl Alcohol)-Clay and Poly (Ethylene Oxide) Clay Blends Prepared Using Water as Solvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, Pages 573–581.
- [38]. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, (1993), Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, Pages 2493–2498.
- [39]. X. Huang, W.J. Brittain (2001), Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, 34, Pages 3255–3260.
- [40]. D.C. Lee, L.W. Jang (1993), Preparation and Characterization Of PMMA-Clay Hybrid Composite By Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, Pages 1117–1122.
- [41]. S.S. Lee, Y.T. Ma, H.W. Rhee, J. Kim (2005), Exfoliation of Layered Silicate Facilitated by Ring-Opening Reaction of Cyclic Oligomers in PET-Clay Nanocomposites, *Polymer*, 46, 7, Pages 2201-2210.
- [42]. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada (1993), synthesis of Nylon-6 Clay Hybrid, *J. Mater. Research*, 8, 5, Pages 1179–1184.
- [43]. A. Okada, A. Usuki (1995), the Chemistry of Polymer-Clay Hybrids, *Mater. Sci. Eng.*, C, 3, Pages 109–115.
- [44]. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. HoonKim, T. Kotaka, H. Tateyama (2000), Synthesis and Structure of Smectic Clay / Poly (Methyl Methacrylate) and Clay / Polystyrene Nanocomposites via in Situ Intercalative Polymerization, *Polymer*, 41, Pages 3887–3890.

- [45]. W. Zhang, Y. Liang, W. Luo, Y. E. Fang (2003), Effects of Clay-Modifying Agents on the Morphology and Properties of Poly (Methyl-Methacrylate) / Clay Nanocomposites Synthesized Via-Ray Irradiation Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 41, Pages 3218–3226.
- [46]. X. Fu, S. Qutubuddin (2001), Polymer-Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, *Polymer*, 42, Pages 807–813..
- [47]. S. Su, C.A. Wilkie (2003), Exfoliated Poly (Methyl Methacrylate) and Polystyrene Nanocomposites Occur When the Clay Cation Contains a Vinyl Monomer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 41, Pages 1124-1135.
- [48]. T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia (1995), Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 7, 11, Pages 2144–2150.
- [49]. T. Lan, T.J. Pinnavaia. (1994). Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6, 12, Pages 2216–2219.
- [50]. X. Duan, Y. Wu, Z. Chen, T. Yang, Y. Cheng, H. Yu, T. Huang (2019), In-Situ Polymerization of High-Molecular Weight Nylon 66 Modified Clay Nanocomposites with Low Apparent Viscosity, *Polymers* 11, 3, page 510.
- [51]. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis (1993), Synthesis and Properties of 2-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates, *Chem. Mater.*, 5, 12, Pages 1694–1696.
- [52]. R.A. Vaia, E.P. Giannelis (1997), Lattice Model of Polymer Melts Intercalation in Organically Modified Silicates, *Macromolecules*, 30, 25, Pages 7990–7999.
- [53]. R.A. Vaia, E.P. Giannelis (1997), Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment, *Macromolecules*, 30, 25, Pages 8000–8009.
- [54]. F. Barroso-Bujans, J. Allgaier, A. Alegria (2020), Poly (ethylene oxide) Melt Intercalation in Graphite Oxide: Sensitivity to Topology, Cyclic versus Linear Chains, *Macromolecules*, 53, 1, Page 406-416.

- [55]. M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie, (2002), Fire Retardant Halogen-Antimony-Clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14, Pages 189–193.
- [56]. W. Chen, Q. Xu, R.Z. Yuan (2001), The influence of Polymer State on the Electrical Properties of Polymer / Layered-Silicate Nanocomposites, *Compos. Sci. Tech.*, 61, Pages 935–939.
- [57]. I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, (2019), New poly(o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: A study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics, *journal of Molecular Structure*, 1178, Pages 327-332.
- [58]. C. Vovelle, J-L Delfau (1997), « Plastiques et Composites »
- [59]. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, (2000), Flammability Properties of Polymer–Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chem. Mater*, 12, 7, Pages 1866-1873.
- [60]. V. Babrauskas, R-D. Peacock (1992), Heat release rate: The single most important variable in fire hazard, *Fire Safety Journal*, 18, Pages 255–261.
- [61]. H.B. Chen, D. A. Schiraldi (2018), Flammability of Polymer/Clay Aerogel Composites: An Overview, *Polymer Reviews* 59, 1, Pages 1-24.
- [62]. T. Rosenau, A. Hofinger, A. Potthast, P. Kosma, (2003), On the conformation of the cellulose solvent N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) in solution, *Polymer*, 44, Pages 6153–6158.
- [63]. S. Ramesh, K. Punithamoorthy (2019), Synthesis, characterization and gas permeability properties of a novel nanocomposite based on poly (ethylene-co-vinyl acetate) / polyurethane acrylate / clay, *j. mater. Res. technol.*; 8, 5, Pages 4173–4181.
- [64]. S. S. Ray, M. Okamoto (2003), Polymer / Layered Silicate Nanocomposites: A Review From preparation to Processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 11, Pages 1539–1641.
- [65]. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada (1993), Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid, *J. Mater. Res.*, 85, Pages 1185–1189.

[66]. P.J. Yoon, T.D. Fornes, D.R. Paul (2002), Thermal Expansion Behavior of Nylon 6 Nanocomposites, *Polymer*, 43, 25, Pages 6727–6741.

[67]. Yong Yang, Zi-kang Zhu, Jie Yin, Xin-yu Wang, Zong-eng Qi (1999), Preparation and Properties of Hybrids of Organo-Soluble Polyimide and Montmorillonite with Various Chemical Surface Modification Methods, *Polymer*, 40, 15, Pages 4407–4414.

[68]. J. Wu, M.M. Lerner (1993), Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived From Na-Montmorillonite and Polyethers, *Chemistry of Materials*, 5, 6, page 835.

[69]. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon, E.P. Giannelis, (1995), New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly (Ethylene Oxide) in Mica-Type Silicates, *Advanced Materials*, 7, 2, Pages 154–156.

[70]. S.S. Ray, M. Bousmina (2005), Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: in *Greening the 21st Century Materials World*, *Progress in Materials Science*, 50, 8, Pages 962–1079.

[71]. M. Okamoto (2005), Biodegradable Polymer / Layered Silicate Nanocomposites: A Review, In *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and their Applications*.

[72]. K. Strawhecker, E. Manias (2000), Structure and Properties of Poly (Vinyl Alcohol) / Montmorillonite-Na Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 10, Pages 2943–2949.

[73]. D. Murima, H. Pfukwa, I. Tiggelman, P.C. Hartmann, H. Pasch, (2016), Novel Polymer Clay-Based Nanocomposites: Films with Remarkable Optical and Water Vapor Barrier Properties, *301*, 7, Pages 836-845.

PARTIE -II-

**LES POLYMERES
CONDUCTEURS ET
NANOCOMPOSITES
POLYMÈRE-ARGILE**



PARTIE -II-

Les Polymères Conducteurs ET Nanocomposites Polymère-Argile

1. Introduction	43
2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	44
2.1. Structure des PCI	44
2.2. Méthodes de dopage des PCI	44
3. Nanocomposites a base du polypyrrole / polyaniline	46
3.1. Le polypyrrole	48
3.1.1. Structure chimique du polypyrrole	48
3.1.2. Méthodes de synthèse	49
3.1.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole	53
3.1.5. Solubilité des polypyrroles	54
3.1.6. Applications	55
3.2. Le polyaniline	56
3.2. 1 Généralités	56
3.2. 2 Structures électroniques de la polyaniline	57
3.2. 3 Méthodes de synthèse	58
3.2. 4 Propriétés électroniques de la polyaniline	61
3.2. 5 Applications	62
Référence	63



1. Introduction

Pendant très longtemps, les matériaux métalliques (l'argent, le cuivre et l'aluminium, par exemple), qui présentent une conductivité électrique extrêmement élevée supérieure à 10^6 S / m, ont été utilisés pour diverses applications. Cependant, Dans plusieurs domaines, le besoin en matériaux conducteurs d'électricité est très important, parmi ses matériaux: les polymères conducteurs.

➤ *Pourquoi Les polymères conducteurs?*

Les polymères conducteurs peuvent présenter de très bonnes propriétés électriques et optiques, un rapport conductivité / poids élevé et un aspect biocompatible, biodégradable et poreux. En outre, leurs propriétés chimiques, physiques et électriques peuvent être modifiées, contrôlées et même optimisées, même après leur synthèse.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les Polyacétylènes, les Polypyrroles, les Polythiophènes, les Polyanilines Ces polymères sont obtenus par électro-synthèse, par voie chimique ou oxydative suivant les applications.

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués:

- Les polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs *extrinsèques* (PEC). Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques (PIC), soit de carbone.
- les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportés par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, est utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par *Michel Armand* dès les années 80 pour les applications batteries.

- les polymères conducteurs électroniques *intrinsèques* (PCI). Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π 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).

2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

2.1. Structure des PCI

Les polymères conjugués sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π . La structure organique de PCI est différente de celle des autres polymères: chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes et il reste un électron libre par atome de carbone. Dans les polymères conjugués les deux types de liaison coexistent (figure I-2): des liaisons simples, de type σ , assurant la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés et des liaisons doubles, de type π , responsables de la rigidité des polymères et limitant leur solubilité.

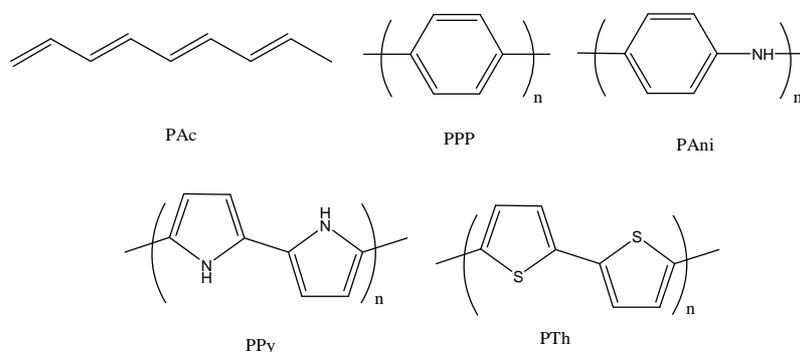


Figure (1) : Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système conjugué

2.2. Méthodes de dopage des PCI

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques (inorganiques) consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de

conduction (ou le haut de la bande de valence) des électrons (ou des trous) délocalisés. Ainsi, dans un semi-conducteur extrinsèque inorganique, la conductivité électrique σ est essentiellement liée à la densité de porteurs de charges (au dopage). Le terme « dopage » a été étendu aux polymères conducteurs puisqu'ils passent de l'état semi-conducteur à l'état conducteur à la suite de l'introduction d'« impuretés ».

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, 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. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par 10^8 (8 ordre de grandeur). La figure (2) présente la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électro-neutralité de l'ensemble.

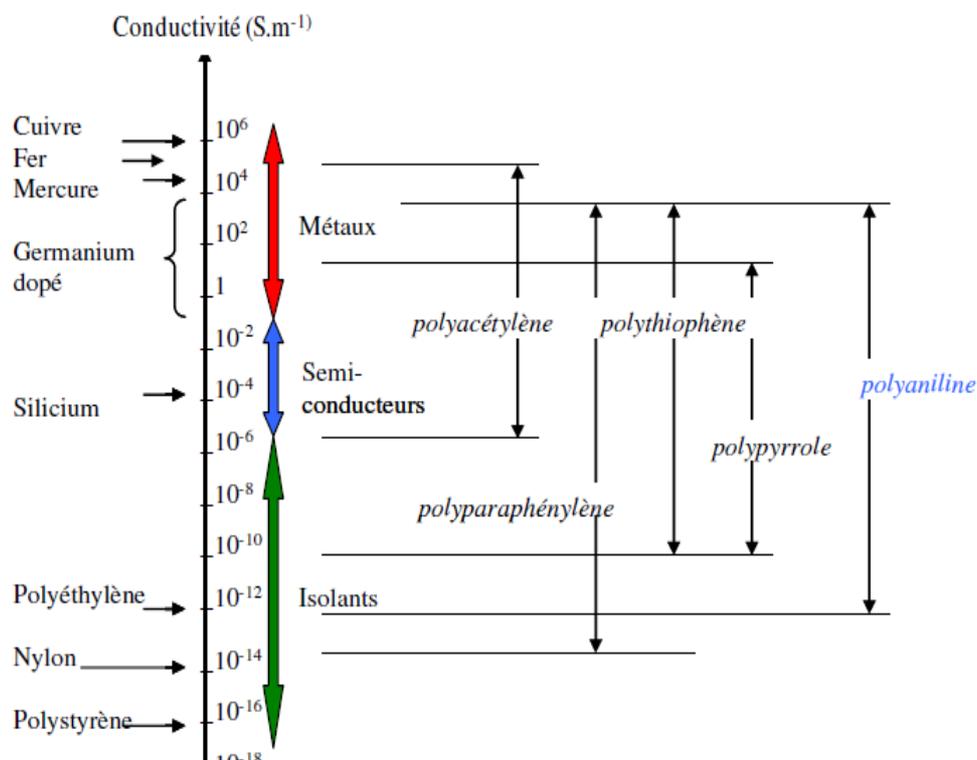


Figure (2) : Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux « classiques »

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

➤ *Dopage chimique*

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

➤ *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).

➤ *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.

➤ *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 π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les e^- sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les e^- sont éliminés de la bande π).

3. Nanocomposites a base du Polypyrrole / Polyaniline

Les matériaux polymères conducteurs, appelée polymères intrinsèquement conducteurs (PIC) a connu un véritable essor suite au prix Nobel attribué à *A.J. Heeger*, *A.G. MacDiarmid* et *H. Shirakawa* en 2000 concernant la découverte de plastique conducteur ou encore nommé « métal synthétique ». ^[1]

Le développement de ces matériaux est resté néanmoins limité par leur caractère infusible et insoluble dans les solvants usuels et leurs propriétés. Beaucoup de recherches concernent encore la mise au point et/ou l'optimisation et l'amélioration de nouveaux procédés permettant d'obtenir des PIC faciles à mettre en œuvre. Nous développerons ici dans cette thèse les deux principaux PIC : la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy), qui permettent d'obtenir en fin de synthèse un Matériaux nanocomposite renforcé par des renforts inorganique tel que l'argile (la Maghnite).

Le polypyrrole et le Polyaniline sont des polymères conducteurs peu stable ce qui limite son domaine d'utilisation, le rajout d'une petite fraction en masse du Monomère / Argile augmente sa stabilité thermique, dans ce but nous avons élaboré des nanocomposites PPy, PANI / Maghnite modifiée. La principale raison expliquant les propriétés d'améliorées les nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre le polymère et les feuillets d'argile.

En général, les polymères conducteurs sont de nature conductrice en raison de l'existence d'un système à électrons conjugués ou d'un système alternatif à liaison simple et à la double liaison dans sa structure chimique, en raison de cette propriété chimique unique, l'attention de nombreux chercheurs et scientifiques de différentes disciplines de recherche, tant du monde académique que du monde entier, a été attirée.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler la structure du polypyrrole et la polyaniline, sa synthèse et ses propriétés.

3.1. Le polypyrrole

➤ *Pourquoi le polypyrrole?*

Comme tout polymère conducteur électronique (PCE), *le polypyrrole* (PPy) est un semi-conducteur constitué des chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons.

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire pour un pyrrole est C_4H_5N , l'énergie de résonance est de 24 Kcal/mol, le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1834 par *Runge*,^[2] purifié et analysé quelque temps après par *Anderson*, puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, ainsi que la formation d'un trimère, tri-pyrrole en milieu acide.

Le pyrrole fait partis des simples hétérocycliques pentagonaux tel que le furanne et le thiophène, il manifeste des propriétés aromatiques importantes. Il possède à la fois un caractère basique (doublet sur l'azote) et acide (l'habilité de l'hydrogène), mais il se comporte comme une base très faible en perdant son aromaticité.

Le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 (*Angell et al.*) par oxydation chimique du pyrrole.^[3] il a fallu attendre 1968, pour que *Dall'olio et Coll*,^[4] réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches, et beaucoup d'articles ont été consacrés aux conditions expérimentales au cours de synthèse du polypyrrole.^[5-16]

3.1.1. Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole couplées aux positions 2 et 5 (Fig. I.16), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et par conséquent la conductivité la

plus élevée. Cependant, il existe des unités de pyrrole liées aux positions 2 et 3, ce qui introduit des défauts dans l'architecture de la chaîne linéaire et hypothétique du polymère, défauts qui réduisent la longueur des chaînes latérales et, donc la conductivité du polymère.

Les unités de pyrrole peuvent se regrouper de façon désordonnée parce que l'oxydation initiale des monomères de pyrrole produit des cations radicalaires qui sont très réactifs. Bien que les liaisons 2,5 soient théoriquement favorisées, les liaisons 2,3, qui sont moins souhaitables, ne requièrent pas beaucoup plus d'énergie.

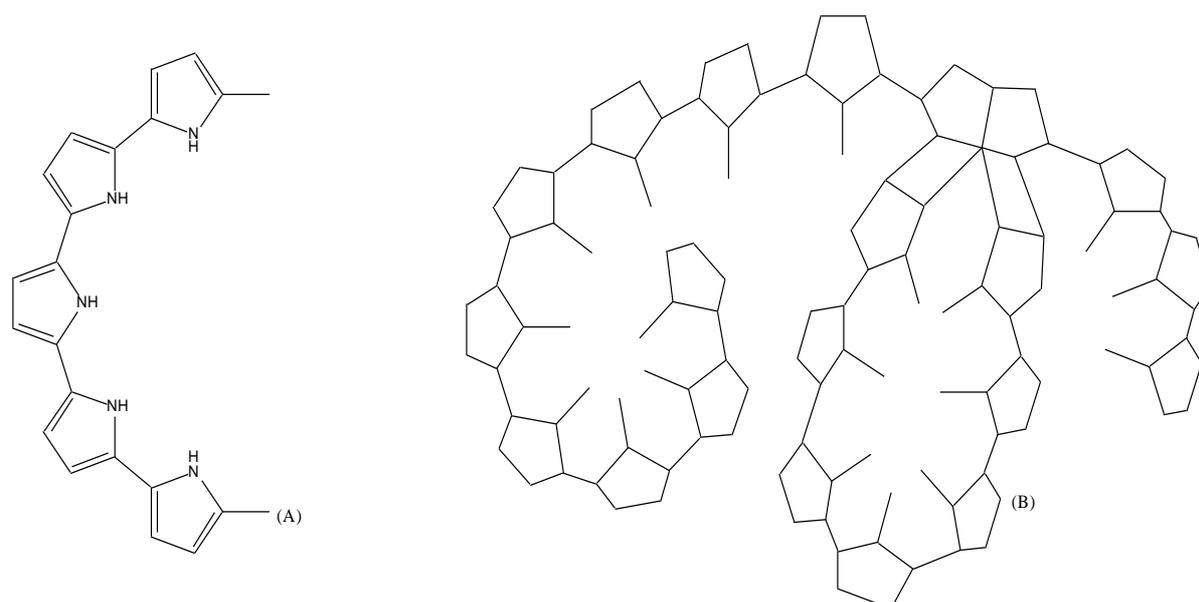


Figure (3) Représentation «tordue» de la structure de polypyrrole. (B) Représentation « spirale » de la chaîne de polypyrrole. ^[17]

3.1.2. Méthodes de synthèse

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée par différentes méthodes peuvent être utilisées pour la préparation du polypyrrole: l'oxydation chimique (*Street, 1986*) ^[18,19] ou électrochimique (*Diaz et al.1979; Waltman et Bargon, 1986*) ^[6, 20,21] dans divers solvants organiques et dans des milieux aqueux ^[22-24] ou par dépôt chimique en phase vapeur. ^[25] et par polymérisation en émulsion concentrée, polymérisation à l'état solide, polymérisation au plasma (*Hernandez et al.1984*), polymérisation par micro-ondes, etc.

La synthèse chimique conduit fréquemment utilisé en raison de la simplicité à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur (conductivité électrique inférieure, d'environ 10 S cm^{-1}) et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique qui permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres). Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. ^[26] Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, ^[27,28] acide sulfonique ^[29] ...), en y ajoutant un agent oxydant : par le persulfate d'ammonium, et par les sels ou peroxydes de fer (Fe^{3+}), de cuivre (Cu^{2+}), de cérium (Ce^{4+}) ... ^[30-34], Bien que tous ces polypyrroles aient une morphologie granulaire, leur taille de particule et leur surface spécifique sont différentes. Dans un milieu suffisamment oxydant ^[35], le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électro neutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée. La réduction de la température de réaction lors de la polymérisation du pyrrole avait un impact positif sur la conductivité résultante, ce qui pourrait s'expliquer par l'allongement de la chaîne du polymère avec un degré de conjugaison plus élevé et donc moins de défauts (*Chen et al.*, 1995) ^[36].

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, ^[37] on peut en donner un schéma simplifié ^[38] correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 dans l'eau :

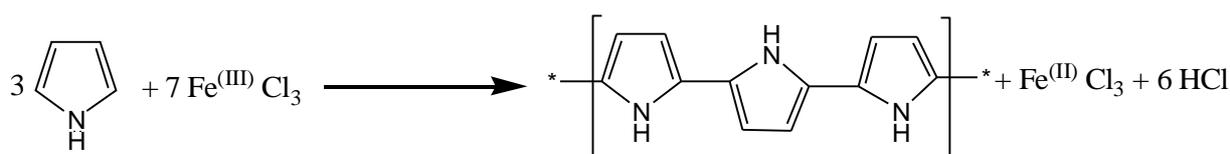


Figure (4) : Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

Cependant, l'utilisation de différents oxydants et de monomères pyrrole pour améliorer les propriétés des produits obtenus (PPy) (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) différents auteurs ont fait varier l'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le solvant, le temps de réaction ou la température et pour adapter leurs performances aux propriétés finales telles que les propriétés électriques, thermiques et morphologiques n'a pas été pleinement exploitée :

Lee et al. ^[39] ont synthétisé par voie chimique le PPy en utilisant respectivement du persulfate d'ammonium et de l'acide dodécylbenzènesulfonique comme oxydant et comme dopant.

Zhang et al. ^[40] ont étudié des nanostructures de type polypyrrole sous forme de fils, de rubans et de sphères ont été synthétisées par des méthodes de chimie de dissolution en présence de divers tensioactifs (tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques) avec divers agents oxydants [persulfate d'ammonium (APS) ou chlorure ferrique (FeCl_3)], respectivement]. Les agents de surface et les agents oxydants utilisés dans cette étude ont joué un rôle clé dans la personnalisation des nanostructures du polypyrrole au cours de la polymérisation.

Xing et al. ^[41] ont préparé et étudié la morphologie et la conductivité des composites polyaniline-polypyrrole (PANI-PPy) par polymérisation in situ de pyrrole dans une dispersion de PANI en utilisant chlorure ferrique comme oxydant et du dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) comme tensioactif.

M. T. Ramesan ^[42] a été synthétisé et étudié la conductivité d'un nanocomposite PPy / CuS par polymérisation oxydative chimique in situ en utilisant du persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ en milieu aqueux. La conductivité de CuS / PPy est supérieure à celle du PPy et l'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de CuS suggère que l'augmentation de la teneur en charge augmente le volume libre effectif dans la matrice polymère et facilite la mobilité des ions ou des molécules qu'elle contient.

Gülmen et al. ^[43] ont synthétisés le nanocomposites de chitosan / polypyrrole / sépiolite par polymérisation redox en milieu aqueux avec système d'agitation magnétique en présence de nitrate d'ammonium et de cérium (IV) (Ce^{+4}) et de sépiolite à température ambiante. Dans des applications dans l'ingénierie tissulaire, les biocapteurs, les actionneurs biologiques et de nombreuses autres applications biomédicales.

Varga et al. ^[44] ont synthétisés un nanotube de polypyrrole de diamètre 60–400 nm avec du méthyl orange comme gabarit et divers oxydants, chlorure de fer ^(III) hexahydraté, sulfate de fer ^(III) hydraté, et le peroxydisulfate d'ammonium.

Muller et al. ^[45] ont évalué l'effet de la concentration en Pyrrole sur la conductivité électrique et les propriétés physiques et morphologiques des aérogels SiO₂ / PPy, Des aérogels nanocomposites conducteurs de l'électricité ont été synthétisés par polymérisation oxydative in situ en utilisant du persulfate d'ammonium (APS) en tant qu'agent oxydant dans des gels de SiO₂.

Goel et al. ^[46] ont synthétisées une nanostructure de polypyrrole en présence de différents dopants, notamment l'acide chlorhydrique (HCl), le chlorure ferrique (FeCl₃), l'acide p-toluènesulfonique (p-TSA), l'acide camphosulfonique (CSA) et l'acide polystyrène sulfonique (PSSA), en utilisant une méthode de polymérisation oxydative interfaciale simple.

Benyakhou et al. ^[47] ont utilisé le gel de silice fonctionnalisé à l'acide chlorhydrique (SiO₂) avec succès pour le greffage de fragments de poly (2-aminophényle disulfure) (poly (2APhS)) par polymérisation in situ en présence de peroxydisulfate d'ammonium (APS) en tant qu'oxydant.

F. Chouli ^[48], *A. Bekhoukh* ^[49], *S. Benykhlef* ^[50], *I. Toumi* ^[51], *I. Radja* ^[52] et *K. Yamani* ^[53], Étudié et utilisé le persulfate d'ammonium comme un oxydant pour la synthèse des nanocomposites polymères a base d'argile au milieu aqueux.

Les auteurs utilisent en général :

- un rapport oxydant/pyrrole de 2.2 à 2.4, correspondant à 2 molécules d'oxydant par cycle de pyrrole pour permettre la polymérisation et 0.2 à 0.4 pour le dopage du polymère (sans dopant ajouté).
- Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité. Les alcools, l'éther et l'eau, ce dernier ont été utilisés. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre nous nous sommes limités à l'usage d'eau distillée ^[54].
- le temps de polymérisation compris entre 20 mn et 1 h, ce qui favorise la conductivité au dépend du rendement, d'autres travaux ont montré, que le taux de dopant diminue lui aussi avec le temps de polymérisation, la polymérisation est généralement terminée au bout de 24 h.

- la température de polymérisation influe aussi sur la réaction de polymérisation, dans l'eau on peut travailler à température ambiante ou à une température comprise entre 0 et 5°C, ce qui conduit à des polymères possédant de meilleures caractéristiques^[55].

L'électro polymérisation donne l'avantage de former des films PPy d'une forte conductivité, la possibilité de greffage direct du PPy sur un substrat conducteur et la réalisation d'une première caractérisation in situ du polymère. Les films de PPy préparés par une méthode électrochimique sont extrêmement souples et stables aussi bien dans l'air et dans l'eau.

En revanche, l'électro-polymérisation est considérablement affectée par de nombreux facteurs tels que la nature et la composition de l'électrolyte, la taille et la forme des électrodes, la géométrie de la cellule de réaction. Il est difficile d'établir une relation claire entre les conditions de synthèse et les propriétés du PPy obtenu. De plus la polymérisation in situ est limitée par la taille des électrodes ce qui présente un inconvénient pour une production de masse.

3.1.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèse font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole il s'agit d'une oxydation des unités de monomère, seule change la provenance de l'oxydant dans un cas, ce sont les électrodes qui jouent ce rôle alors que dans l'autre cas, il s'agit d'un oxydant chimique. Le mécanisme de la synthèse s'explique donc par un processus d'oxydoréduction proposé par *Diaz*^[56].

Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs^[56, 57, 58] le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère,^[56] et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatation.

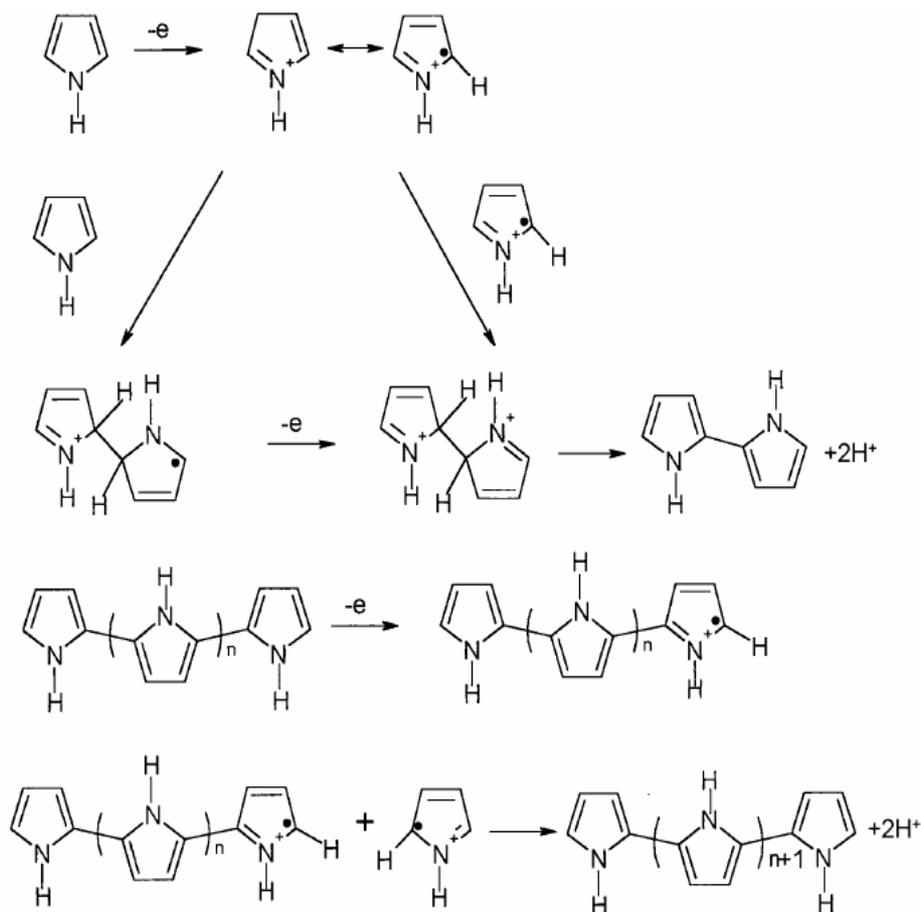


Figure (5) : Mécanisme de polymérisation du pyrrole ^[56].

Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, ^[58,59] la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constituer le composé réactif de la source.

3.1.5. Solubilité des polypyrroles

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, ^[60,61] la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel. ^[62] Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine ^[63], le

diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

3.1.6. Applications des polypyrroles

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse, sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée. Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs ^[64-65], des piles rechargeables ^[66,67], des films d'emballage antistatiques ^[68,69], des écrans électromagnétiques ^[70,71], des textiles et des tissus conducteurs ^[72,73], le plaquage électrique ^[74], et les catalyseurs ^[75-76], de plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs, représentant ainsi un substrat pour la culture cellulaire avec lequel on a la possibilité de moduler les activités cellulaires par stimulation électrique.

Plusieurs études utilisent le polypyrrole comme substrat pour la culture cellulaire couplé avec une stimulation électrique stimulant ainsi le développement des neurites de cellules PC-12 ^[77]. Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du polypyrrole et d'améliorer son potentiel pour des applications en génie tissulaire, de l'acide hyaluronique ^[78] ou de l'héparine ^[79-80] ont été incorporés au PPy. D'autres études ont été réalisées sur des tissus de polyester recouverts de polypyrrole et démontrèrent les mêmes résultats avec des tissus de polyester non recouverts ^[81]. De plus, le polypyrrole a été mélangé avec un polymère biodégradable pour former des membranes à la fois électriquement conductrices et biodégradables supportant la culture cellulaire de fibroblastes ^[82] et de cellules neurales ^[83] et modulant l'activité cellulaire à la suite d'un stimulus électrique ^[82]. Les tests de biocompatibilité et de dégradation *in vivo* démontrèrent le non toxicité (utilisant des fibroblastes NIH / 3T3 et des cellules souches embryonnaires), Le PPy peut donc aussi être appliqué en biomédecine en raison de leurs propriétés biologiques. ^[84].

3.2. La polyaniline

➤ *Pourquoi la polyaniline ?*

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal, peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge, ainsi que ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation.

3.2.1. Généralités

La polyaniline (PANI) est sans aucun doute l'un des polymères conjugués les plus étudiés. Néanmoins, ce n'est pas un matériau très récent. En effet, son existence remonte à plus de 175 ans, a été identifiée en 1835, au moment où elle a été «accidentellement» obtenue par *Runge* et décrite comme un dépôt noir indésirable formé sur l'anode pendant une électrolyse impliquant de l'aniline. Quelques années plus tard, en 1862, *Leitch et al.* rapporte la première vraie oxydation électrochimique de l'aniline en sel d'éméraldine dans l'acide sulfurique (H₂SO₄)^[85] En 1910, *Green et Woodhead* s'imposent comme les pionniers dans le domaine de la recherche concernant la polyaniline. L'intérêt de la recherche pour la polyaniline en tant que polymère conducteur important a considérablement augmenté, comme en témoigne le nombre de publications sur sa synthèse et son application ces dernières années.

On leur doit la première tentative réussie de synthèse chimique contrôlée et la différenciation des différents états redox et protonés ainsi que l'inter-conversion entre tous ces états^[86]. Néanmoins, ce n'est qu'en 1986 que *MacDiarmid* a décrit la polyaniline comme un polymère conducteur électronique^[87]. Sous l'effet d'un dopage, la polyaniline présente des transitions conducteur-isolant réversibles ainsi que des effets électro-chromes pouvant être d'une grande utilité dans le développement de dispositifs d'affichage, de capteurs, de diodes, de transistors, les supracondensateurs et On note aussi d'autres applications intéressantes de la PANI telles que les électrodes organiques pour l'élimination de pollution, ainsi de suite.. De

plus, la PANI peut être mélangée avec des polymères plastiques en utilisant des méthodes économiques et simples sous forme de solution ou par les techniques de traitement par fusion. Toutefois, la polyaniline est infusible et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, rendant sa mise en œuvre à grande échelle difficile.

3.2.2. Structures électroniques de la polyaniline

La polyaniline ou « PANI » est constituée d'unités répétitives d'aniline dont la structure générale est présentée sur la Figure (6). La PANI est formée d'unités quinoïques et des unités benzéniques.

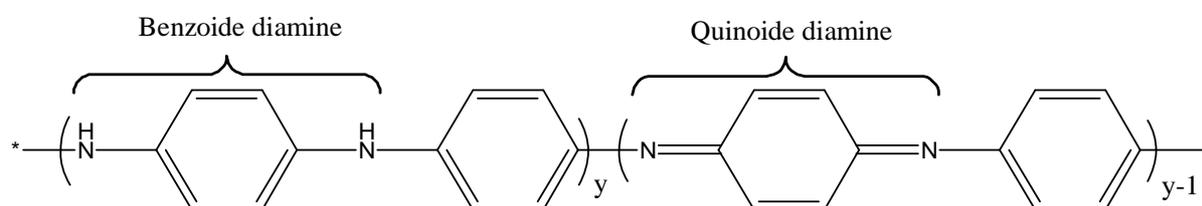


Figure (6) : Structure chimique de Pani (y : nombre d'unités oxydées)

Selon son degré d'oxydation, la polyaniline existe sous différentes formes caractérisées par le rapport amine/imine. Les trois principales formes sont :

- *La leucoéméraldine* est composé d'enchaînement à 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine, Isolant et ce solide s'oxyde facilement à l'air
- *L'éméraldine* est constitué à 50% de motifs réduits de type benzène diamine et à 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la polyaniline à l'air. et conducteur par un dopage acide ultérieur.
- *l'éméraldine-sel* est la forme conductrice de la polyaniline, obtenue par dopage de type acide de la forme éméraldine basique. Ce dopage est réversible et consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines.
- *La pernigraniline* est composé d'enchaînements à 100% de motifs oxydés de type

quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolyse en milieu acide.

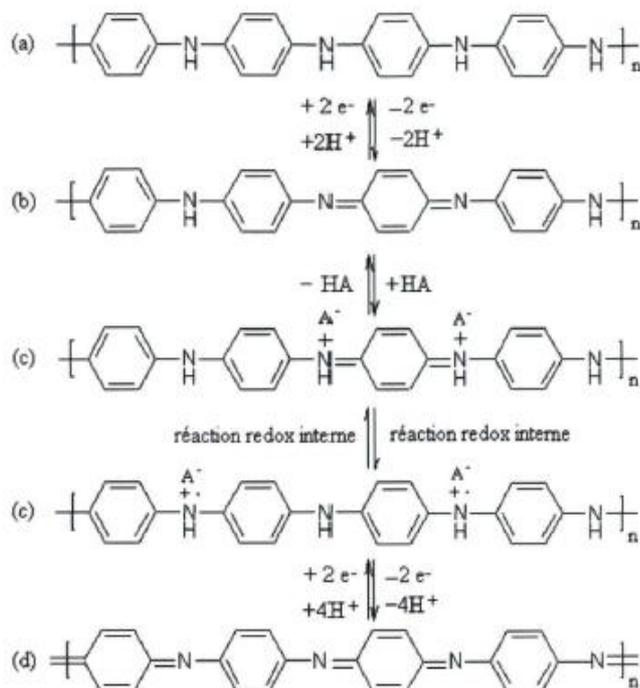


Figure (7) : Structures électroniques de la polyaniline : (a) la leucoéméraldine, (b) l'éméraldine-basique, (c) l'éméraldine-sel, (d) et la pernigraniline ^[88, 89].

De plus, selon le degré d'oxydation ou de protonation, la polyaniline présente des propriétés électrochromes très intéressantes ^[90].

3.2.3. Synthèse

La polyaniline peut être synthétisée de plusieurs stratégies; elle peut être synthétisée :

- Par polycondensation de Buchwald-Hartwig ^[91] :

À partir du 1,4-dibromobenzène et du 1,4-phénylènediamine (figure 9). Cette dernière voie de synthèse produit la forme complètement réduite de la polyaniline; la leucoéméraldine. La réaction générale d'amination de Buchwald-Hartwig est présentée au chapitre suivant.

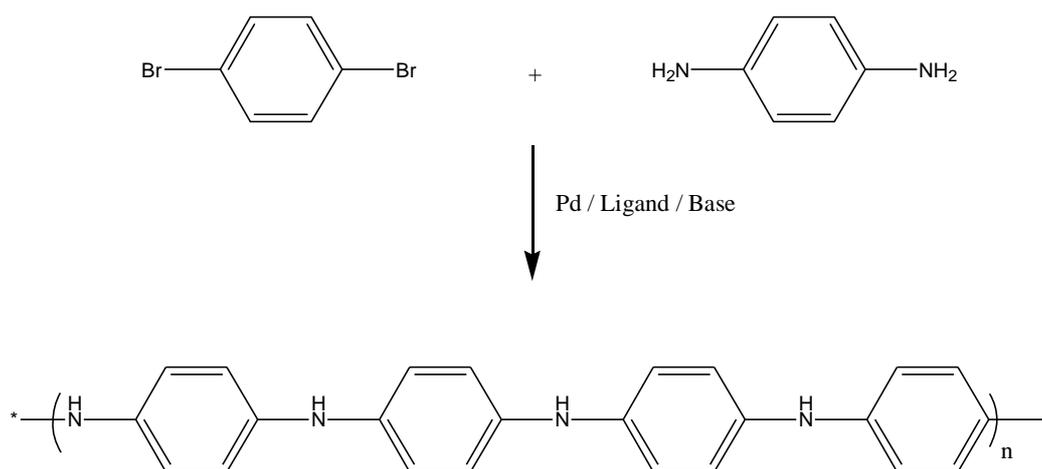


Figure (8) : Synthèse de la polyaniline par polycondensation de Buchwald-Hartwig à partir du 1,4-dibromobenzène et du 1,4-phénylènediamine ^[91].

➤ Par polymérisation oxydative par voie chimique ^[92-95] ou électrochimique ^[96-98] à partir de l'aniline.

Plusieurs protocoles ont été rapportés pour la synthèse de la polyaniline; le plus couramment utilisé étant *l'oxydation chimique* de l'aniline en milieu acide aqueux. Cette méthode permet d'obtenir directement la forme conductrice de la polyaniline. Pour se faire, on fait réagir en milieu acide avec un agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

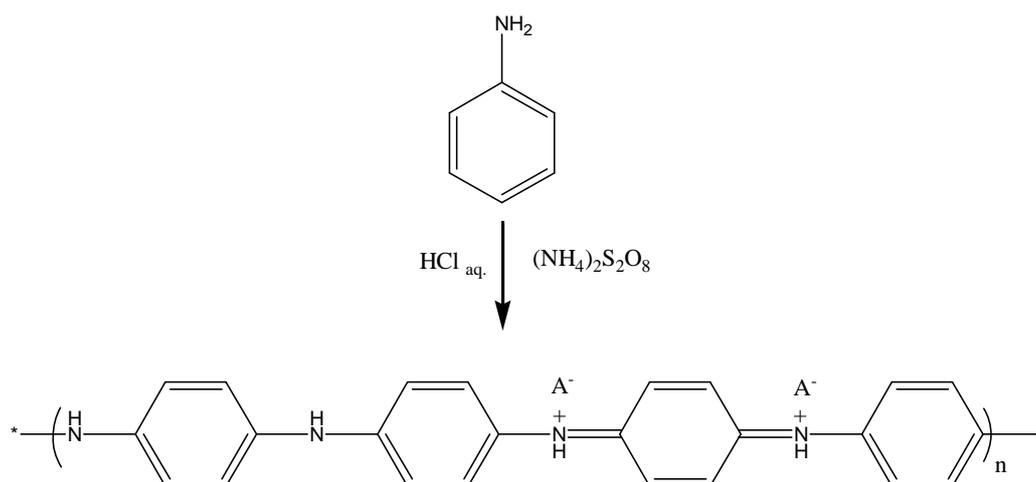


Figure (9) : Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux.

La polyaniline s'obtient, lors d'une polymérisation oxydative par voie chimique ou électrochimique, par couplage de type tête-queue de l'aniline ^[99,100]. La polymérisation débute par l'oxydation du monomère pour former un radical cation stabilisé par résonance. La polymérisation de Pani s'effectue par le couplage de radicaux-cations issus de l'oxydation du monomère ^[101, 102]. Tout d'abord, en milieu acide, la formation de l'anilinium se produit, permettant la solubilisation du sel (généralement en milieu aqueux). La présence de l'oxydant (étape 1) permet la génération d'un radical-cation qui peut adopter plusieurs formes mésomères, les radicaux-cations les plus réactifs se couplent (étape 2) pour former un dimère dication. La déprotonation (étape 3) puis réaromatisation (étape 4) génère le dimère qui s'oxyde à son tour et permet la croissance de la chaîne macromoléculaire. La polymérisation oxydative de l'aniline est une réaction exothermique ^[103]. L'oxydation de l'aniline génère un radical cation stabilisé par résonance en position ortho et para du groupement amine, Ainsi, il est possible que certaines réactions s'effectuent avec le radical cation en position ortho ^[104], générant ainsi des produits secondaires non-désirés et de la reticulation. Malgré tout, les couplages de type tête-queue sont majoritaires dû à une densité électronique supérieure sur l'atome d'azote et l'atome de carbone situé en position para ^[105].

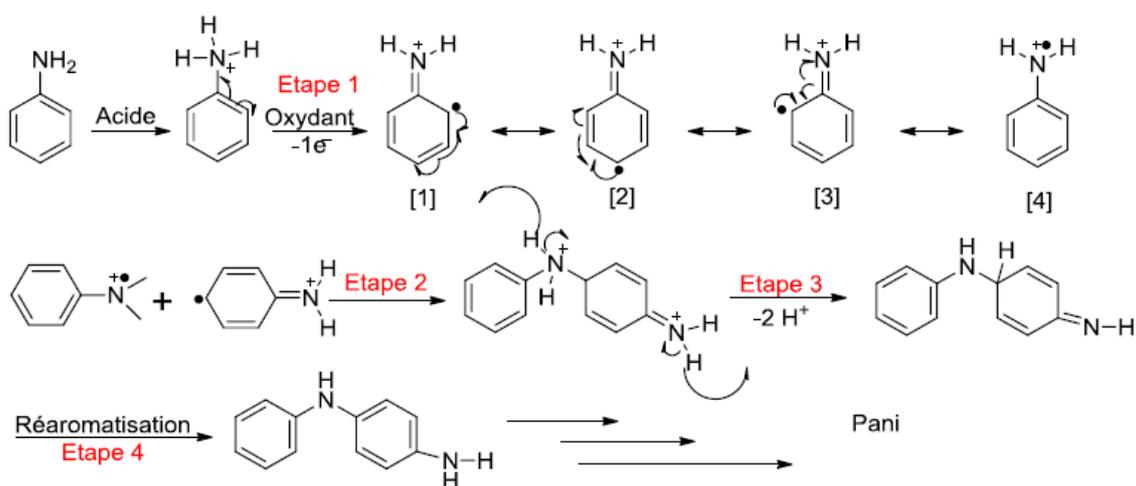


Figure (10) : Mécanisme de polymérisation de la polyaniline ^[101]

Finalement, la polyaniline peut aussi être synthétisée par catalyse enzymatique ^[106]. La polymérisation chimique de l'aniline en solution aqueuse a été étudiée en fonction d'une grande variété de paramètres de synthèse, tels que le pH du milieu de polymérisation, la concentration des réactifs, la température et le temps de polymérisation, les conditions d'agitation, la taille des anions dopants, le type d'agents oxydants etc...les conditions de préparation utilisées montrent un

effet sur les propriétés de Pani (morphologie, masse moléculaire, conductivité électrique) et, par la suite, sur leurs performances électrochimiques.

- L'influence du pH du milieu réactionnel sur les propriétés de PANI a été largement étudiée ^[107-110]. Ces études peuvent être expliquées par le fait que la chimie d'oxydation de l'aniline est sensiblement affectée par le pH ^[107]. Au cours de la polymérisation, le pH diminue du fait de la génération de proton lors de la polymérisation. Au vu de ces résultats, un milieu ayant $\text{pH} < 2$ sera utilisé comme milieu de synthèse de PANI dans nos travaux.
- La polymérisation de l'aniline dans des milieux acides donne lieu à la Pani (polyéméraldine sel) dopée avec l'acide utilisé. La plupart des études ont été effectuées sur la PANI préparée soit dans l'acide chlorhydrique soit à partir de chlorure d'anilinium ^[111-115]. D'autres types d'acide ont parfois été utilisés dans la synthèse de PANI : l'acide phosphorique ^[116], l'acide sulfonique ^[117], l'acide carboxylique ^[118]... La meilleure conductivité est obtenue dans l'acide chlorhydrique (11,9 S/cm) ^[119].
- Le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est l'agent oxydant le plus largement utilisé dans la synthèse oxydative de PANI ^[120-122]. Cependant, il est possible d'oxyder l'aniline avec d'autres agents oxydants : ions cuivrique (II) ^[123], chlorure de fer (III) (FeCl_3) ^[124], peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ^[125], iodate de potassium (KIO_3) ^[126]...
- L'agitation est une méthode courante pour homogénéiser la solution. Or dans le cas de PANI, l'agitation permet de modifier la morphologie du polymère résultant ^[127, 128].

3.2.4. Propriétés électroniques de la polyaniline

Les propriétés électroniques de la polyaniline sont régies par sa structure de bande. Sous sa forme non-dopée, les transitions électroniques découlant de cette structure se trouvent dans la région de l'ultraviolet et du visible (UV-Vis) tandis que sous sa forme dopée, elles se trouvent plutôt dans le proche infrarouge (PIR). La position et la forme des bandes découlant du dopage permettent de poser un bon diagnostic de la conductivité.

3.2.5. Applications

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes par rapport à d'autres matériaux, mais commencent à percer en ce début de millénaire. On peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées).^[129-132]
- Les afficheurs électro-chromes (écrans plats, diodes).^[132, 133]
- Blindage électromagnétique.^[134, 135]
- Les condensateurs : les condensateurs métal-oxyde.^[136, 137]
- La protection contre la corrosion^[138-142] et les Peinture conductrice.
- L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les super-condensateurs et les Cellules photovoltaïques.^[143, 144]
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution, électrodialyse).^[145-148]
- Les textiles conducteurs.^[149-152]

Malgré le fait que la polyaniline est l'un des polymères les plus prometteurs, sa mise en œuvre en dispositif utile reste cependant problématique. En effet, la polyaniline, comme la plupart des polymères conjugués non-substitués, est infusible et insoluble dans les solvants organiques usuels dû à sa structure conjuguée qui induit une rigidité significative dans la chaîne.

RÉFÉRENCES

- [01]. Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang and Alan J. Heeger. (1977), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Pages 578-580
- [02]. F.F. Runge (1834), *Annalen der Physik und Chemie (in German)*. 31. Pages 65–78.
- [03]. A. Angell, L. Alessandri (1916), *Gazzetta* 3, 283
- [04]. A. Dallolio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi (1968), Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole, *Compte Rendu C* 267, 433
- [05]. A.F. Diaz; K.K. Kanazawa, G.P. Gardini (1979), Electropolymerization of Pyrrole; *J. Chem.Soc.Chem.Commun.*, 14: Pages 635-636
- [06]. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa (1982), In *Extended Linear Chain Compounds (Edited By J. Miller)*, 3, 417, Plenum Press, New York
- [07]. G. B. Street, T. C. Clarke, K. Krounbi, P. Pfluger, J. F. Rabolt, and R. H. Geiss, (1982), *Polymer Prepr.* 23, 117
- [08]. S. Asavapiriyanon, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena and D. Pletcher. (1984), The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* 177, Pages 229-244
- [09]. A. S. N. Murthy, S. Pal, K. S. Reddy (1984), Preparation of polypyrrole in aqueous media, *J. Mater. Sci. Lett.* 3, page 745
- [10]. Xiangtong Bi, Youxin Yao, Meixiang Wan, Ping Wang, Ke Xiao, Qiyung Yang, Renyuan Qian. (1985), Studies on electrochemically prepared oxidized polypyrrole salt films, *Chem.* 186, Pages 1101-1108
- [11]. K. Hyodo, A. G. Mcdiarmid (1985), Effect of sulphate ion on the electrochemical polymerization of pyrrole and N-methylpyrrole, *Synrh. Metals* 11, Pages 167-176
- [12]. G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Naval, K. J. Wyne (1985), The Structure and Mechanical Properties of Polypyrrole, *Mol. Cryst. Liq. Cry.* 118, Pages 137-148

- [13]. S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito (1985), Morphology and conductivity of polypyrrole containing halogen counter anions, *Chem. Len.*, Pages 531
- [14]. A. J. Downard, D. Pletcher (1986), The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 206, Pages 139-145
- [15]. H. Miinstedt, H. Naarmann, G. Kghler (1985), Electrical Conductivity of Modified Poly-Acetylenes and Polypyrrole, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, Pages 129-136
- [16]. L. F. Warren, D. P. Anderson (1987), Polypyrrole Films from Aqueous Electrolytes: The Effect of Anions upon Order, *J. Electrochem. Soc.* 134, Pages 101-105
- [17]. F. T. A. Vork, L. J. J. Janssen (1988), Structural Effects in Polypyrrole Synthesis. *Electrochimica Acta*, 33, 11, Pages 1513-1517
- [18]. Z. D. Kojabad, S. A. Shojaosadati (2016), Chemical synthesis of polypyrrole nanostructures: optimization and applications for neural microelectrodes, *Materials & Design*, 96, Pages 378–384
- [19]. M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, J. Stejskal (2003), Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in International Journal of Polymer Science 7 the presence of surfactants, *Synthetic Metals*, 138, 3, Pages 447–455
- [20]. M. Wysocka-Zolopa, K. Winkler (2017), Electrochemical synthesis and properties of conical polypyrrole structures, *Electrochimica Acta*, 258, Pages 1421–1434
- [21]. J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlett (2004), Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids, *Polymer*, 45, 5, Pages 1447–1453
- [22]. S. Machida, S. Miyata (1989), Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synthetic Metals*, 31, Pages 311-318
- [23]. T.H. Chao, J. March (1988), A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions, *J. Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 26, Pages 743-753
- [24]. S. P. Armes (1987), Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution, *Synthetic Metals*, 20, Pages 365-371

- [25]. A. Mohammadi, I. Lundström, W.R. Salaneck, O. Inganäs. (1987), Polypyrrole prepared by chemical vapour deposition using hydrogen peroxide and hydrochloric acid, *Synthetic Metals*, 21, Pages 169-173
- [26]. T. Kazuyoshi, S. Tokushige; T. Michio (1989), *Synth. Met.*, 30,271
- [27]. C.W. Kwon (2002), Thèse de l'Université Bordeaux 1
- [28]. J. Lei; Z. Cai; C.R. Martin. (1992), Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer, *Synth. Met.*, 46, Pages 53-69
- [29]. Y. Shen; M. Wan (1998), In situ doping polymerization of pyrrole with sulfonic acid as a dopant, *Synth. Met.* , 96, Pages 127-132
- [30]. G. B. Street (1986), Polypyrrole from powders to plastics. In T. A. Skotheim (Ed.), *Handbook of conducting polymers*, 1, Pages 265–291
- [31]. M. M. Castillo-Ortega, M. B. Inoue, M. Inoue (1989), Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole by the use of copper (II) perchlorate as an oxidant. *Synthetic Metals*, 28, Pages C65–C70
- [32]. M. F. Planche, J. C. Thieblemont, N. Mazars, G. Bidan. (1994), Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) chloride in water. *Journal of Applied Polymer Science*, 52, Pages 1867–1877
- [33]. Mária Omastová, Katarína Mosnáčková, Miroslava Trchová, Elena N. Konyushenko, Jaroslav Stejskal, Pavol Fedorko, Jan Prokeš. (2010), Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium (IV) sulfate oxidant. *Synthetic Metals*, 160, Pages 701–707
- [34]. C. Saravanan, R. C. Shekhar, S. Palaniappan (2006), Synthesis of polypyrrole using benzoyl peroxide as a novel oxidizing agent. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, Pages 342–348
- [36]. N. Toshima; O. Ihata (1996), Catalytic synthesis of conductive polypyrrole using iron (III) catalyst and molecular oxygen, *Synth. Met.*, 79, Pages 165-172
- [37]. T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio (1989), Theoretical study of polymerization of pyrrole *Synth. Met.*, 30, Pages 271-281

- [38]. B. François (1993). Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique GFP Pages 987-135
- [39]. J.Y. Lee, K.T. Song, S.Y. Kim, Y.C. Kim, D.Y. Kim, C.Y. Kim. (1997), Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole, *Synthetic Metals*, 84, 137-140
- [40]. X. Zhang, J. Zhang, W. Song, Z. Liu (2006), Controllable Synthesis of Conducting Polypyrrole Nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 110, Pages 1158-1165
- [41]. Shuangxi Xing, Chun Zhao, Tieli Zhou, Shengyu Jing, Zichen Wang. (2007), Preparation and characterization of polyaniline–polypyrrole composite from polyaniline dispersions, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, Pages 3523–3529
- [42]. M. T. Ramesan (2012), Synthesis, characterization, and conductivity studies of polypyrrole/copper sulfide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 128, Pages 1540-1546
- [43]. S. Sezin Tarımsal Gülmen, Esin Ateş Güvel, Nilgün Kızılcın. (2015), Preparation and Characterization of Chitosan/ Polypyrrole/ Sepiolite Nanocomposites, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 195, Pages 1623 – 1632
- [44]. Martin Varga, Jitka Kopecká, Zuzana Morávková, Ivo Křivka, Miroslava Trchová, Jaroslav Stejskal, Jan Prokeš, (2015), Effect of oxidant on electronic transport in polypyrrole nanotubes synthesized in the presence of methyl orange, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 53, Pages 1147–1159
- [45]. D. Muller et al. (2015), Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*
- [46]. S. Goel, N. A. Mazumdar, A. Gupta (2010), Synthesis and characterization of polypyrrole nanofibers with different dopants, *Polym. Adv. Technol.* 21 Pages 205–210
- [47]. S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef. (2017), Development of novel hybrid materials based on poly (2-aminophenyl disulfide)/silica gel: Preparation, characterization and electrochemical studies, *Journal of Molecular Structure*, 1150, Pages 580-585
- [48]. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, (2017), A Novel Conducting Nanocomposite Obtained by p-Anisidine and Aniline With Titanium (IV) Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties”. *Polymer Composites*. 38, Pages E254-E260

- [49]. A Bekhoukh, A Zehhaf, A. Benyoucef, S Bousalem, M Belbachir (2017), Nanoparticules Mass Effect of ZnO on the Properties of Poly (4-Chloroaniline)/Zinc Oxide Nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 27, Pages 13-20
- [50]. S Benykhlef, A Bekhoukh, R Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon (2016), PANI derived polymer / Al₂O₃ nanocomposites: Synthesis, characterization and electrochemical studies. *Colloid and Polymer Science*. 294, Pages 1877-1885
- [51]. I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon (2013), Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite, *J. Alloys Compd.* 551, Pages 212-218
- [52]. I. Radja, H. Djelad, E. Morallon, A. Benyoucef (2015), Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method, *Synth. Met.* 202, Pages 25-32
- [53]. K. Yamani, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon (2018), Preparation of polypyrrole (PPy)-derived polymer / ZrO₂ nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,
- [54]. Guixia Zhao, Xiubing Huang, Zhenwu Tang, Qifei Huang, Fenglei Niu and Xiangke Wang. (2012), Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review, *J. Name.*, 00, Pages 1-3
- [55]. H. Albaris · G. Karuppasamy (2019), CuO–ZnO p–n junction enhanced oxygen sensing property of polypyrrole nanocomposite at room temperature, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.
- [56]. E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz (1983, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 149, Pages 101-113
- [57]. J. Heinze (1990). Electronically conducting polymers, *Topic in Current Chemistry, Electrochemistry*, 152, Pages 1-47

- [58]. Pierre Audebert, Jean-Marie Catel, Gerard Le Coustumer, Virginie Duchenet, Philippe Hapiot. (1995), Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms. *Journal of physical Chemistry*, 99, Pages 11923_11929
- [59]. R.J. Waltman, J. Bargon (1986). Electrically conducting polymers: a review of the Electro-polymerization reaction, of the effects of the chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canada Journal of Chemistry*, .64, Pages 76-95
- [60]. C. Y. Kim; J. Y. Lee, D. Y. Kim (1998), Soluble, electroconductive polypyrrole and method for preparing the same, *Patent*, 5, Pages 795-953
- [61]. G. J. Lee; S. H. Lee (2002), Synthesis and characterization of soluble polypyrrole with improved electrical conductivity, *J. Appl. Poly. Sci.*, 84, Pages 2583-2590
- [62]. E. J. Oh; K. S. Jang (2001), Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents, *Synth. Met*, 119, Pages 109-110
- [63]. Z. Qi, P.G. Pickup (1997), Size Control of Polypyrrole Particles, *Chem. Mater.*, 9, Pages 2934-2939
- [64]. R. Jain, N. Jadon, A. Pawaiya (2017), Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review, *Trends in Analytical Chemistry* 97, Pages 363-373
- [65]. P. Jakhar, M. Shukla, V. Singh (2019), Investigation of dopant effect on the electrochemical performance of 1-D polypyrrole nanofibers based glucose biosensor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, Pages 3563–3573
- [66]. B. Yang, D. Ma, E. Zheng, J. Wang (2019), A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 192, Pages 1–7
- [67]. Branimir N. Grgur, Marija Janačković, Branimir Z. Jugović, Milica, M. Gvozdenović. (2019), The initial characteristics of the polypyrrole based aqueous rechargeable batteries with supercapattery characteristics, *Materials Science & Engineering B* 243, Pages 175–182

- [68]. D. Stanke, M. L. Hallensleben, L. Toppare (1993). Electrically conductive poly (methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization, *Synth.Met.*55, Pages 1108-1113
- [69]. N. V Bhat. V. B. Shaikh (1994), *J. Appl. Pol. Sel*, 53, Pages 187-191
- [70]. A. Kaynak, J. Unsworth, R. Clout, A. S. Mohan, G. E. Beard. (1994), A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films, *Appl. Polym. Sci.*, 54, Pages 269-278
- [71]. E. K. Sichel (1982), *Carbon Black-Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York. USA,
- [72]. J. Lv, L. Zhang, Y. Zhong, X. Sui, B. Wang, Z. Chen, X. Feng, H. Xu, Z. Mao. (2019), High-performance polypyrrole coated knitted cotton fabric electrodes for wearable energy storage, *Organic Electronics*, 74, Pages 59-68
- [73]. Z Liu, S Shang, K Chiu, S Jiang, F Dai (2019), Fabrication of conductive and flame-retardant bifunctional cotton fabric by polymerizing pyrrole and doping phytic acid, *Polymer Degradation and Stability*, 167, Pages 277-282
- [74]. M. Björninen, K. Gilmore, J. Pelto, R. Seppänen-Kaijansinkko, M. Kellomäki, S. Miettinen, G. Wallace, D. Grijpma, S. Haimi. (2017), Electrically Stimulated Adipose Stem Cells on Polypyrrole-Coated Scaffolds for Smooth Muscle Tissue Engineering, *Annals of Biomedical Engineering*, 45, Pages 1015–1026
- [75]. G. Bidan, A. Deronzier, J.C. Moutet (1984), Redox polymeric film electrode by electropolymerization of a pyrrole-containing complex of ruthenium(II), *J. Chim.* 8, Pages 501-503
- [76]. H. Mao, P. Pickup (1989). Electronically conductive anion exchange polymers based on polypyrrole: Preparation, characterization, electrostatic binding of ferrocyanide and electrocatalysis of ascorbic acid oxidation, *J. Electrocutai. Chem.* 265, Pages 127-142
- [77]. C.E. Schmidt, V.R. Shastri, J.P. Vacanti, R. Langer (1997), Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer, *Proe. Nad. Acad. Sci. USA*, 94, Pages 8948-8953

- [78]. Zhong-Bing Huang, Guang-Fu Yin, Xiao-Ming Liao, Jian-Wen Gu. (2014), Conducting polypyrrole in tissue engineering applications, *Frontiers of Materials Science*, 8, Pages 39-45
- [79]. B. Garner, A. Georgevich, A. J. Hodgson, L. Liu, G. G. Wallace, (1999), Polypyrrole–heparin composites as stimulus-responsive substrates for endothelial cell growth, *Biomed.Mater. Res.* 44, Pages 121-129
- [80]. S. Meng, M. Rouabhia, G. Shi, Z.J. Zhang (2008), Heparin dopant increases the electrical stability, cell adhesion, and growth of conducting polypyrrole/poly(L,L-lactide) composites, *Journal of Biomedical Materials Research.* 87, Pages 332-344
- [81]. Z. Zhang, R. Roy, F.J. Dugré, D. Tessier, L.H. Dao (2001), In vitro biocompatibility study of electrically conductive polypyrrole-coated polyester fabrics, *J. Biomed. Mater. Res.* 57, Pages 63-71
- [82]. G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L. H. Dao, Z. Zhang. (2004), A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide, *Biomaterials*, 25, Pages 2477-88
- [83]. J. Mao, Z. Zhang (2018), Polypyrrole as Electrically Conductive Biomaterials: Synthesis, Biofunctionalization, Potential Applications and Challenges, *Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine*, Pages 347-370
- [84]. P. Humpolíček, V. Kašpárková, J. Pacherník, J. Stejskal, P. Bober, Z. Capáková, K. A. Radaszkiewicz, I. Junkar, M. Lehocký, (2018), The biocompatibility of polyaniline and polypyrrole: A comparative study of their cytotoxicity, embryotoxicity and impurity profile, *Materials Science and Engineering: C*, 91, 1, Pages 303-310

- [85]. H. Letheby (1862), XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc*, 15, Pages 161-163
- [86]. A. G. Green, A. E. Woodhead (1910), CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I, *J. Chem. Soc Trans.*, 97, Pages 2388-2403
- [87]. W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. Macdiarmid (1986), Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1*, 82, Pages 2385-2400
- [88] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee (2009), Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 34, Pages 783-810
- [89] G. Ćirić-Marjanović (2013), Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.* 177, Pages 1-47
- [90]. J. Stejskal, P. Kratochvil, A. D. Jenkins (1996), The formation of polyaniline and the nature of its structures, *Polymer*, 37, 2, Pages 367-369
- [91]. X. X. Zhang, J. P. Sadighi, T. W. Mackewitz, S. L. Buchwald (2000), Efficient Synthesis of Well-Defined, High Molecular Weight, and Processible Polyanilines under Mild Conditions via Palladium-Catalyzed Amination, *J. Am. Chem. Soc*, 122, Pages 7606-7607
- [92]. J. Li, H. Xie, Y. Li, J. Liu, Z. Li (2011), Electrochemical properties of graphene nanosheets/polyaniline nanofibers composites as electrode for supercapacitors, *J. Power Sources* 196, Pages 10775-10781
- [93]. Celly M.S.Izumi, Daniel C. Rodrigues, Luiz André Garrido, Pelaes Ana M. Da Costa Ferreira, Marcia L.A. Temperini (2016), Influence of different copper(II) salts on the oxidation and doping reactions of emeraldine base polyaniline, *Vibrational Spectroscopy*, 87, Pages 129-136
- [94]. Z.-F. Li, H. Zhang, Q. Liu, Y. Liu, L. Stanciu, J. Xie (2014), Covalently-grafted polyaniline on graphene oxide sheets for high performance electrochemical supercapacitors, *Carbon* 71, Pages 257-267
- [95]. Humberto Gómez, Manoj K. Ram, Farah. Alvi, P. Villalba, Elias (Lee) Stefanakos, Ashok Kumar. (2011), Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors, *J. Power Sources* 196, Pages 4102-4108

- [96]. W.-S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. Macdiarmid (1986), Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82, Pages 2385-2400
- [97]. S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir (2007), Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.* 104, Pages 1900-1904
- [98]. L. Duic, Z. Mandic, F. Kovacicek (1994), The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32, Pages 105-111
- [99]. F. Wudl Et Al. (1987), Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 12, Pages 3677-3684
- [100]. E.M. Genies, C.Tsintavis (1985), Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 195, Pages 109-128
- [101]. A. A. Syed, M. K. Dinesan (1991), Review: Polyaniline—A novel polymeric material, *Talanta* 38, Pages 815-837
- [102]. Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan (2002), Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids, *Macromolecules* 35, 15, Pages 5937-5942
- [103]. N. Gospodinova, L.Terlemezyan, P. Mokreva, K. Kossev (1993), On the mechanism of oxidative polymerization of aniline, 34, 11, 1993, Pages 2434-2437
- [104]. R. L. Hand, R. F. Nelson (1974), Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3, Pages 850-860
- [105]. R. J. Waltman, J. Bargon. (1986). Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications, *Canadian Journal of Chemistry*, 64, 76
- [106]. A. L. Cholli, M. Thiyagarajan, J. Kumar, V. S. Parmar (2005), Biocatalytic approaches for synthesis of conducting polyaniline nanoparticles, *Pures Appl. Chem.*, 77, Page 339

- [107]. I. Sapurina, J. Stejskal (2008), The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polym. Int.* 57, Pages 1295-1325
- [108]. Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith (1989), Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline, *Polymer* 30, Pages 2305-2311
- [109]. I. Y. Sapurina, J. Stejskal (2012), Oxidation of aniline with strong and weak oxidants, *Russ. J. Gen. Chem.* 82, Pages 256–275
- [110]. J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová (2010), Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science.* 35, Pages 1420-1481
- [111]. Zulkhairi Zakaria, Nurul F. A. Halim, Mubaraq H. V. Schleusingen, A. K. M. Shafiqul Islam, Uda Hashim, and Mohd N. Ahmad (2015), Effect of Hydrochloric Acid Concentration on Morphology of Polyaniline Nanofibers Synthesized by Rapid Mixing Polymerization, *J. Nanomater.* 1
- [112]. H.R. Ghenaatian, M.F. Mousavi, S.H. Kazemi, M. Shamsipur, (2009), Electrochemical investigations of self-doped polyaniline nanofibers as a new electroactive material for high performance redox supercapacitor, *Synth. Met.* 159, Pages 1717-1722
- [113]. J. Stejskal, R. G. Gilbert (2002), Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 74, Pages 857-867
- [114]. Shiow-Jing Tang, An-Tsai Wang, Su-Yin Lin, Kuan-Yeh Huang, Chun-Chuen Yang, Jui-Ming Yeh, Kuan-Cheng Chiu, (2011), Chiu, *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* 43, Pages 667–675
- [115]. J. C. Chiang, A. G. Macdiarmid (1986), ‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13, Pages 193-205
- [116]. C. O. Yoon, J. H. Kim, H. K. Sung, J. H. Kim, K. Lee, H. Lee (1996), Transport studies of emeraldine salts protonated by phosphoric acids, *Synth. Met.* 81, Pages 75-80
- [117]. M. Vijayan, D. C. Trivedi (1999), Studies on polyaniline in methane sulphonic acid (MeSA), *Synthetic metals*, 107, 57
- [118]. S. Palaniappan (2001). Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid, *Eur. Polym. J.* 37, Pages 975-981

- [119]. Jaroslav Stejskal, Drahomíra Hlavatá, Petr Holler, Miroslava Trchová, Jan Prokeš, Irina Sapurina, (2004), Polyaniline prepared in the presence of various acids: A conductivity study, *Polym. Int.* 53, Pages 294 - 300
- [120]. A. Chellachamy Anbalagan, S. N. Sawant (2016), Brine solution-driven synthesis of porous polyaniline for supercapacitor electrode application. *Polymer*, 87, Pages 129-137.
- [121]. GK Veerasubramani, K Krishnamoorthy, S Radhakrishnan, NJ Kim, (2016), In-situ chemical oxidative polymerization of aniline monomer in the presence of cobalt molybdate for supercapacitor applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 36, Pages 163-168
- [122]. J. Mu, G. Ma, H. Peng, J. Li, K. Sun, Z. Lei (2013), Facile fabrication of self-assembled polyaniline nanotubes doped with d-tartaric acid for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources* 242, 797
- [123]. C. M. S. Izumi, V. R. L. Constantino, M. L. A. Temperini (2005), Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper (II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media, *J. Phys. Chem. B* 109 (47), Pages 22131-22140
- [124]. L. Zhang, M. Wan, Y. Wei (2006), Nanoscaled Polyaniline Fibers Prepared by Ferric Chloride as an Oxidant, *Macromol. Rapid Commun.* 27, Pages 366-371
- [125]. Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang (1997), Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant, *Synth. Met.* 84, Pages 99-100
- [126]. Nan Shao, Xiao-Guang Sun, Sheng Dai, De-en Jiang, (2012), *J. Phys. Chem. C* 116, 3235
- [127]. D. Li, R. B. Kaner (2006), Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred, *J. Amer. Chem. Soc.* 128, Pages 968-975
- [128]. D. Li, J. Huang, R. B. Kaner (2009), Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications, *Acc. Chem. Res.* 42, Pages 135-145
- [129]. M. Zoran, K. R. Marijana, P. Tomislav (2009), Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology, *Electrochimica Acta*, 54, 10, Pages 2941–2950

- [130]. T. Nakajima, T. Kawagoe (1989), Polyaniline: Structural analysis and application for battery, *Synthetic Metals*, 28, 1–2, Pages 629–638
- [131]. J. Robert, J. Alzieu (2012), Polymères conducteurs, *Techniques de l'ingénieur, Traité de Convertisseurs et machines électriques*, D 3354, Pages 1–15
- [132]. R. Payerne (2004), Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, Thèse de l'Université Joseph Fourier.
- [133]. Jianhua Xu, Yajie Yang, Junsheng Yu, Yadong Jiang (2009), Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices, *Applied Surface Science*, 255, 7, Pages 4329–4333
- [134]. Oliver Schütze, Laetitia Jourdan, Thomas Legrand, El-Ghazali Talbi, Jean-Luc Wojkiewicz, (2008), New analysis of the optimization of electromagnetic shielding properties using conducting polymers and a multi-objective approach, *Polymers for Advanced Technologies* 19, 7, Pages 762–769
- [135]. Laetitia Jourdan , Oliver Schütze, Thomas Legrand, El-Ghazali Talbi & Jean Luc Wojkiewicz, (2009), An Analysis of the Effect of Multiple Layers in the Multi-Objective Design of Conducting Polymer Composites, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, 3, Pages 350 – 357
- [136]. F. Larmat, J. R. Reynolds, Q. Yongjian, (1996), Polypyrrole as a solid electrolyte for tantalum capacitors, *Synthetic Metals*, 79, 229, Pages 229-233
- [137]. Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya (1999), Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode, *Synthetic Metals*, 102, 973, Pages 973-974
- [138]. A. I. Kuestan (2013), *Arabian Journal of Chemistry*
- [139]. A. Mollahosseini, E. Noroozian (2009), Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution, *Synthetic Metals*, 159, 13, Pages 1247–1254
- [140]. J. Petitjean, J. Tanguy, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Delamar, P. C. Lacaze, (2005), Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-

ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), *Journal of Electroanalytical Chemistry* 581, 1, Pages 111-121

[141]. L.H.E. Santos, J.S.C. Branco, I.S. Guimarães, A.J. Motheo, (2015), Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials, *Surface and Coatings Technology*, 275, Pages 26-31

[142]. Fengjuan Xiao, Cheng Qian, Mingyang Guo, Junzhong Wang, Xinrui Yan, Hongli Li, Lin Yue, (2018), Anticorrosive durability of zinc-based waterborne coatings enhanced by highly dispersed and conductive polyaniline/graphene oxide composite, *Progress in Organic Coatings*, 125, Pages 79-88

[143]. Y. Seok Ha, Hong-Gyu Park, Dae-Shik Seo (2015), Conductive Polyaniline for Potential Application in Anisotropic Conductive Films, *Journal of electronic materials*, 44, 4

[144]. Sumita Goswami, Gowra Raghupathy Dillip, Suman Nandy, Arghya Narayan Banerjee, Ana Pimentel, Sang Woo Joo, Rodrigo Martins; Elvira Fortunato (2019), Biowaste-derived carbon black applied to polyaniline-based high-performance supercapacitor microelectrodes: Sustainable materials for renewable energy applications, *Electrochimica Acta* 316, Pages 202-218

[145]. Y. Tian, Ke Qu, Xiangqun Zeng (2017), Investigation into the Ring-Substituted Polyanilines and Their Application for the Detection and Adsorption of Sulfur Dioxide

[146]. Jinli Zhao, Luqin Sun, Qingbai Chen, Huixia Lu, Jianyou Wang (2019), Modification of cation exchange membranes with conductive polyaniline for electro dialysis applications, *Journal of Membrane Science*, 582, Pages 211–223

[147]. Nicolas R. Tanguy, Michael Thompson, Ning Yan (2018), A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection, *Sensors and Actuators B* 257, Pages 1044–1064

[148]. Yang Song, Saier Liu, Baoyi Wang, Minjing Shang, Liangliang Lin, Yuanhai Su, (2019), Continuous and controllable preparation of polyaniline with different reaction media in microreactors for supercapacitor applications, *Chemical Engineering Science*, 207, Pages 820–828

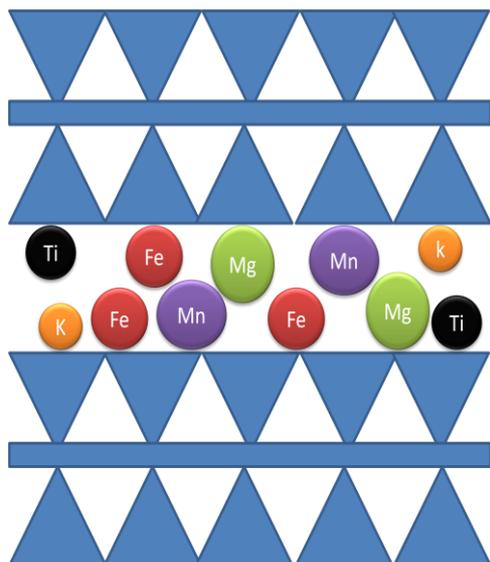
[149]. M. Teli, S. Dash, P. Desai (2014), Polyaniline Based Conductive Textiles, Journal of the Institution of Engineers (India): Series E

[150]. Ya Zhang, Aixue Dong, Qiang Wang, Xuerong Fan, Artur Cavaco-Paulo, Ying Zhang, (2014), Conductive Cotton Prepared by Polyaniline In Situ Polymerization Using Laccase, Applied Biochemistry and Biotechnology

[151]. S. Eslah, M. Nouri (2019), Fabrication of Electrically Conductive Cellulose Acetate / Polyaniline / WO₃ Nanocomposite Nanofibers with Potential Applications in Electrochemical Devices, Polymer Science, Series A

[152]. Nedal Y. Abu-Thabit, Abdel Salam Hamdy Makhlouf, (2016), Smart Textile Supercapacitors Coated with Conducting Polymers for Energy Storage Applications, Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings, Pages 437-477

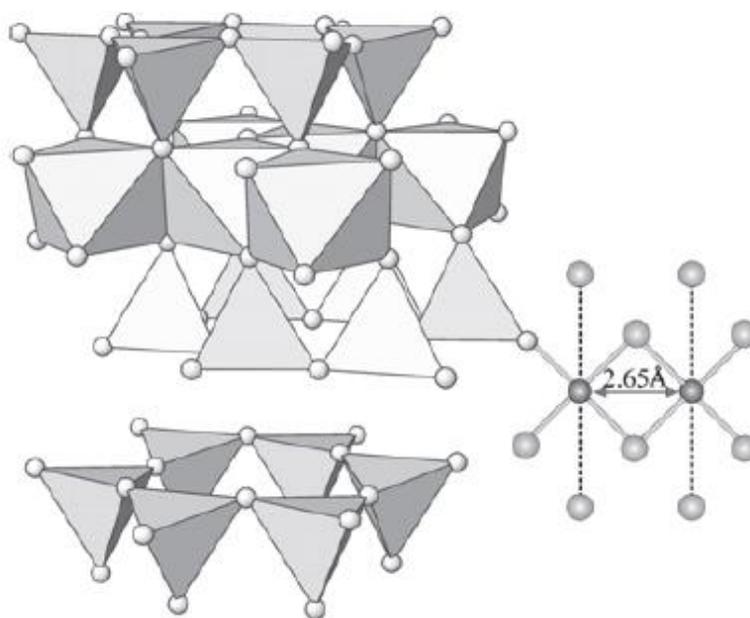
CHAPITRE -II-
PRÉPARATION D'ARGILES
MODIFIÉES



CHAPITRE -II-

Préparation d'Argiles Modifiées

1. Introduction	79
2. Préparation de la Maghnite-Na ⁺ et de Maghnite-Cu ²⁺	80
3. Description des expériences	81
3.1. Préparation de la Maghnite-Na	81
3.2. Préparation de la Maghnite-Cu	82
4. Analyse et caractérisation de la Maghnite modifiées	83
4.1. Analyse par fluorescence X	83
4.2. Analyse par diffraction des rayons X	84
4.3. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier FTIR	88
5. Conclusion	90
Référence	92



1. Introduction

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur la modification d'une argile en utilisant des ions compensateurs. En effet, l'argile étant fortement hydrophile et donc incompatible avec la majorité des matrices polymères généralement organophiles, portant des fonctions chimiques adéquates, à l'intérieur des galeries de l'argile *via* une réaction d'échange cationique. Dans cette réaction, connue depuis les années 1940. Ceci a pour effet de modifier les propriétés de surface de l'argile et d'augmenter la distance inter-couches entre les plaquettes de l'argile, facilitant ainsi l'intercalation de la matrice polymère dans l'argile.

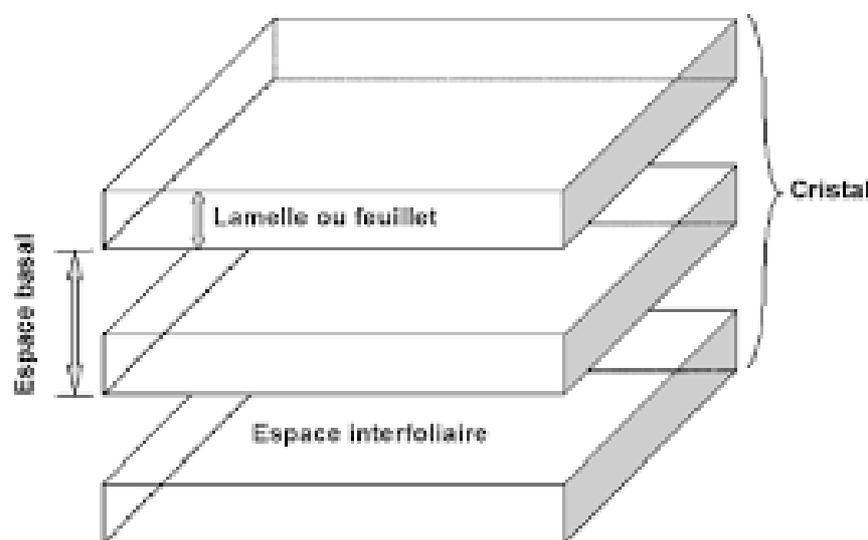


Figure (1) : Schéma représente la distance inter-lamellaire ou espace inter-foliaire.

Dans ce travail, La Maghnite été proposé comme dopant, en tant que matériau naturel, non toxique, efficace et non polluant^[1]. Les études sur l'argile de Maghnia ont montré qu'elle est composé essentiellement de matériaux de type Montmorillonite (MMT)^[2-4].

Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, par exemple : les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notant aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La MMT sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces.

Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs.

Nous avons utilisé des ions compensateurs pour modifier la Maghnite selon une procédure simple couramment utilisée dans la littérature, c'est-à-dire la préparation de la Maghnite sodique et cuivrique par l'échange cationique, puis La synthèse des nanocomposites à base de pyrrole et d'aniline dopées par Mag (Na^+ , Cu^{+2}). Pour mettre en évidence un éventuel effet de la partie polymérisable sur le processus d'intercalation. Les dispersions obtenues seront caractérisées par FT-IR, FRX et DRX.

2. Préparation de la Maghnite- Na^+ et de Maghnite- Cu^{2+}

La Maghnite, argile de type montmorillonite, provient du gisement de Roussel (Hammam Boughrara, Maghnia). Elle contient environ 75% de montmorillonite. Sa capacité d'échange cationique. Son rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieur à 2, ce qui montre que la Maghnite est très riche en argile phyllosilicatés 2-1, en particulier la montmorillonite. Elle a été très étudiée dans la polymérisation des monomères vinyliques et hétérocycliques ainsi que dans la préparation de nanocomposites à matrice polymère ^[5].

A l'état naturel, La Maghnite contient un certain nombre d'impuretés, tel que la silice, présente sous différentes formes (quartz, cristobalite...), des oxydes et des hydroxydes de fer, des matières organiques, des carbonates etc., qui sont facilement identifiables à partir de leur composition chimique par l'analyse chimique ou par leur type de cristallisation à l'aide des rayons X.

✓ *Pour une meilleure fiabilité des résultats et pour éviter des interactions secondaires il est important de la purifier avant de l'utiliser.*

3. Description des expériences

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence sur la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^{+} < \text{Li}^{+}$ [6] Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions Sodium aux ions initialement présents dans les galeries.

3.1. Préparation de la Maghnite-Na

Les ions Sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

Dans un protocole type, une quantité de la Maghnite sont dispersés dans l'eau distillée sous une agitation mécanique. On ajoute alors premièrement d'une solution aqueuse de concentration donnée de chlorure de sodium (NaCl). Le système est maintenu sous agitation pendant un temps t à une température T .

La Maghnite modifiée a été par la suite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et cela, afin d'enlever l'excédent qui n'a pas pénétré au sein des galeries de la Maghnite. Un simple test avec du nitrate d'argent (AgNO_3) permet de mettre en évidence la présence de chlore résiduels. Le lavage est arrêté si aucun précipité n'est formé lors de l'addition d' AgNO_3 au filtrat (eaux de lavage). Le solide obtenu est par la suite séché jusqu'à poids constant. Nous avons choisi de faire trois paramètres expérimentaux:

1. La concentration de la solution riche des cations compensateurs est 1M.
2. Durée de l'agitation de la suspension après addition de la solution : 24h.
3. Température d'agitation : ambiante.

3.2. Préparation de la Maghnite-Cu

L'échantillon d'argile traitée (Mag-Na⁺) est mise en forme cuivreuse par suite d'un échange d'ions avec une solution de Sulfate de Cuivre (CuSO₄) (1M) sous agitation pendant 24h et a température ambiante (environ 20°C) (Figure (2)).

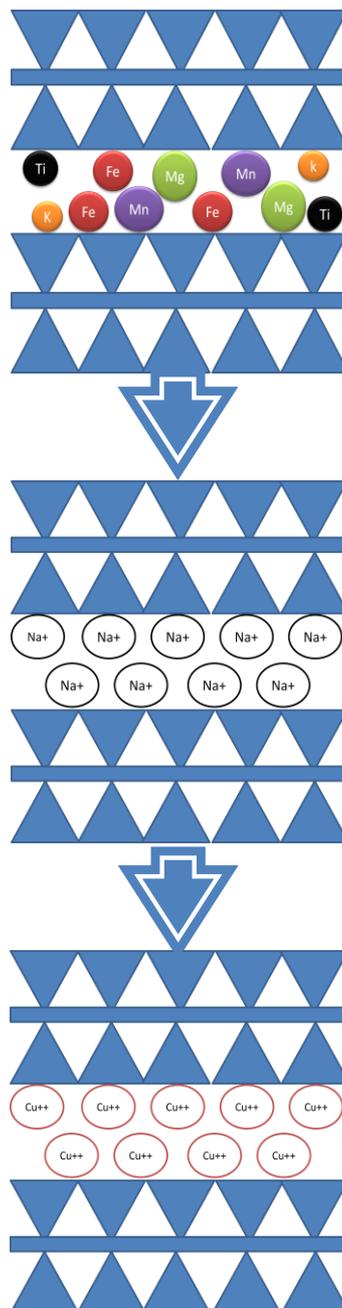


Figure (2) : Schéma de l'échange cationique de la Maghnite traité (Mag-Na⁺) par les ions Cu⁺⁺.

Après la modification, les ions SO_4^{2-} gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée la Maghnite cuivreuse recueillie est séchée dans l'étuve à 110 °C pendant 12 heures à 24 heures puis broyer et stocker.

Les différentes Maghnite modifiées obtenues ont été caractérisées successivement par FT-IR, FRX et DRX.

4. Analyse et caractérisation de la maghnite modifiées

4.1. Analyse par fluorescence X (FRX)

L'analyse par fluorescence X est basée sur l'excitation des raies spectrales X caractéristiques des atomes, et permet ainsi de les identifier et de déterminer leur concentration dans l'échantillon. La principale composition chimique de la Maghnite purifiées, sodique et cuivreuse est présentée dans le tableau (1).

D'après les résultats de la fluorescence X, on peut déduire:

Des mesures d'analyse élémentaire ont été effectuées sur nos maghnite. L'analyse n'a révélé aucune trace de sodium et le cuivre ($< 0,01$ % en masse). De plus, une quantité moyenne de 0,21 % en masse de sodium serait présente dans la maghnite modifié due à l'effet de l'échange cationique. Pour ce qui est de la modification par des ions de cuivre (Mag- Cu^{++}), la disparition totale des cations Na^+ due a protocole de rinçage constitué de +3 cycles de filtration à l'eau mis en place est donc efficace pour le lavage des particules, cela montre le teneur considérable de celle de Cu^{+2} (3.15%), ce qui prouve un bon échange ionique c'est-à-dire une bonne substitution des ions initialement présents dans les galeries par des ions de cuivre. Le protocole de rinçage constitué de 3 cycles de dispersion/centrifugation à l'eau mis en place est donc efficace pour le lavage des particules. Donc la modification de la Maghnite Cuivrique est réalisée.

Tableau (1) : Composition chimique de la Maghnite : Mag-Pur(%), Mag-Na (%), Mag-Cu (%).

Composition	Mag-Pur(%)	Mag-Na (%)	Mag-Cu (%)
Na ₂ O	0.01	0.21	-
CuO	-	-	03.15
MgO	03,37	0.80	01.80
Al ₂ O ₃	24,15	18.03	16.35
SiO ₂	67,66	76.70	74.45
SO ₃	0,306	0.34	0.098
K ₂ O	01,27	0.77	01.63
CaO	0,013	0.28	0.012
TiO ₂	0,177	0.15	0.353
Fe ₂ O ₃	02,80	0.71	2.059
ZnO	0,171	-	-
Rb ₂ O	0,034	0.013	0.0029
SrO	0,024	-	-
Y ₂ O ₃	0,013	-	-
ZrO ₂	0,013	0.010	0.0176
Nb ₂ O ₅	0,0122	-	0.011

4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le paramètre essentiel qui permet de quantifier la modification de l'argile et clarifier l'orientation des ions compensateur dans la structure de l'argile est la distance entre les couches de l'argile. Ce paramètre peut être mesuré par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant la formule de Bragg :

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

Ou :

- ✓ $d =$ distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- ✓ θ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- ✓ $\lambda =$ longueur d'onde des rayons X.

Les courbes de diffraction des argiles sodique et cuivrique sont représentées sur la figure (4). Les différentes valeurs des distances inter foliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau (2) et la figure (3) :

Tableau (2): valeurs des distances inter foliaires d_{001} pour : Mag-purifié, Mag-Na, Mag-Cu.

Échantillon	2θ (°)	d_{001} (Å°)
Mag-Pur	5.05	17.48
Mag-Na ⁺	6,85	12.89
Mag-Cu ⁺⁺	4.55	19.40

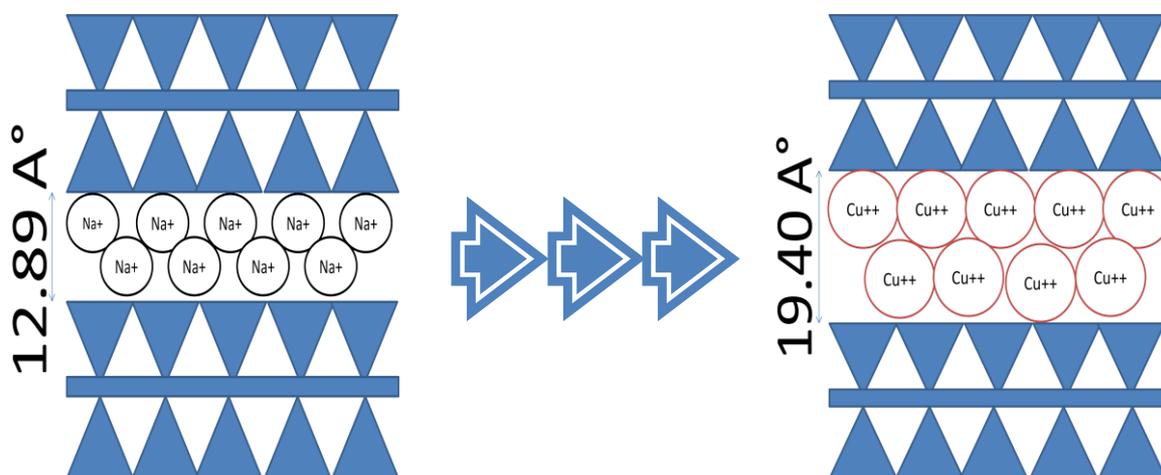


Figure (3) : Schéma d'augmentation de la distance interfoliaire de la Mag-Na⁺ ($d_{001}=12,89\text{Å}$) par les ions Cu⁺⁺ ($d_{001}=19,40\text{Å}$).

Le spectre de diffraction de la montmorillonite sodée Mag-pur, présente une réflexion (001) d'environ $2\theta = 5.05^\circ$ ce qui correspond à une distance inter-couche de $d_{001} = 17.48 \text{ Å}$.

Après modification de l'argile avec les ions Cu^{++} , nous avons noté pour l'ensemble des argiles une augmentation notable de l'espacement basal ce qui confirme, il y a une quantité suffisante des ions de cuivre dans l'espace interfoliaire de l'argile, comme qui confirme pour les analyses de FRX.

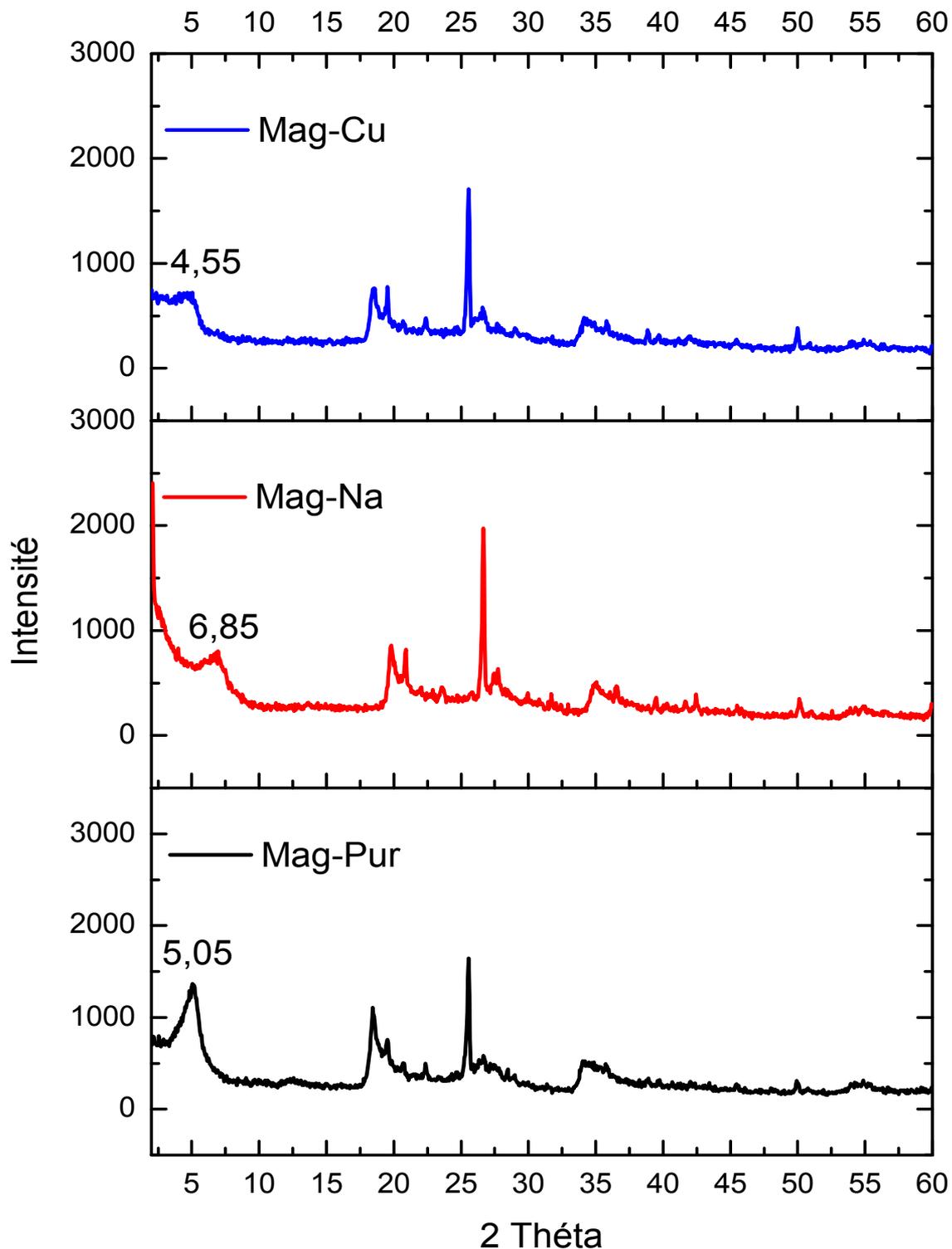


Figure (4) : Diffractogramme de RX de : Mag-Pur, Mag-Na⁺, Mag-Cu⁺⁺.

L'échange cationique a donné l'élargissement des feuillets de l'argile le plus important. nous notons la présence de pics correspondant à $d_{001} = 12.89 \text{ \AA}$ pour le Maghnite sodique (Mag- Na^+) et 19.40 \AA pour le Maghnite cuivrique (Mag- Cu^{++}).

L'effet de la taille des ions compensateurs sont influé sur l'espace interfoliaire, Il apparait clairement que l'allongement des espaces permettait d'augmenter les distances interfoliaire de la maghnite.

Les ions Sodium et de cuivre sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratables et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau, on observe donc une augmentation de la distance interfoliaire des argiles étudiées après modification aux cations ce qui est confirme :

- L'insertion des ions avec des distances interfoliaires par les différents cations intercalés dans la Maghnite.
- La Favorisation d'échange cationique.
- Une diminution des impuretés telles que le quartz, dolomite, et calcite.

Cette augmentation facilite l'intercalation des polymères au sein de la galerie de la Maghnite pour préparer différents nanocomposites par insertion de différentes matrices (Nanocomposite Polymère/ Maghnite modifier).

4.3. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier FTIR

La méthode spectroscopie IRTF est choisie pour voir les modifications apportées par la modification sodique et cuivreuse sur l'argile.

Cette technique d'analyse simple nous permet de mettre en évidence aisément la présence des ions compensateurs dans l'argile et ce, en se basant sur la comparaison des différentes bandes d'absorption des groupements fonctionnels présents dans l'argile avant et après sa modification.

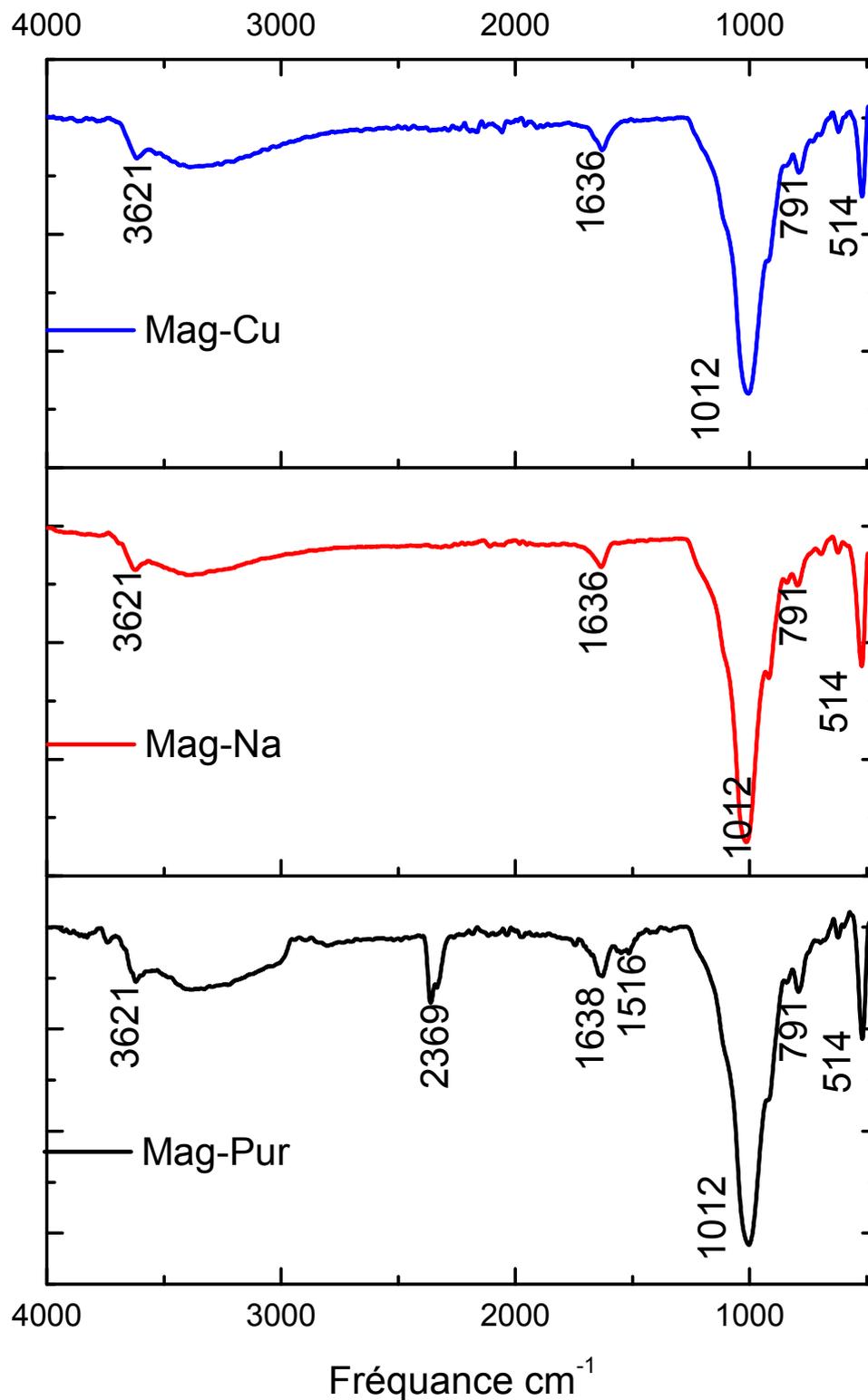


Figure (5) : spectre IRTF d'argile modifié : Maghnite Purifié, Maghnite sodique, Maghnite Cuivrique

Tableau (3) : Attribution des différentes bandes d'absorption FTIR.

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution
3621	Vibrations d'élongation dues à l'hydroxyle lié avec Al^{3+}
3385	Vibrations d'élongation de la liaison O-H de l'eau physisorbée et Si-O-H
1638	OH, vibration de déformation de l'eau d'hydratation
1012	Vibration d'élongation de Si-O-Si. Diminue après homoionisation
791	Vibration d'élongation de OH d' Al_2OH ; vibrations de déformation de OH d' AlFeOH et AlMgOH
514, 522	Vibrations d'élongation et de déformation de Si-O-Al et Si-O-Si

Nous donnons à titre d'exemple dans la figure, les spectres IR de Maghnite purifié sodée et Cuivreuse. La figure (5) montre la présence des différentes bandes caractéristiques de la Maghnite (tableau 3).

Sur les spectres de l'argile modifiée et non modifiée, nous notons une bande de déformation à $514, 522 \text{ cm}^{-1}$ est attribuées à la liaison de type Al-O-Si et Une bande de moyenne intensité à 791 cm^{-1} est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe [7-13]. Une bande intense à 1012 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons Si-O [7-13]. Les bandes larges à 1638 cm^{-1} , 3385 cm^{-1} et 3621 cm^{-1} sont attribuables aux élongations des groupements hydroxyles de l'eau liés par liaison hydrogène à l'argile [7-13].

Nous avons noté une diminution de ces bandes dans les Argiles modifie ce qui est en accord avec les données rapportées dans la littérature.

5. Conclusion

Le but de cette partie était de synthétiser et traité la maghnite à l'échelle cationique de tailles contrôlées. Pour ce faire, le procédé d'échange cationique a été utilisé car il est facile à mettre en œuvre. Les différentes méthodes de caractérisations utilisées (FT-IR, FRX, DRX) ont permis de confirmer l'obtention une purification cationique totale.

Après le traitement de la Maghnite purifié échangée par (Na^+ , Cu^{2+}), les cations de cette Maghnite sont presque totalement échangés.

La diffraction des rayons X et les analyses FT-IR ont mis en évidence que La distance augmente entre les feuillets a cause de l'insertion des cations par rapport a l'état brute.

La Maghnite échangée sera utilisée pour élaborer des nanocomposites à matrice PPY et PANI.

RÉFÉRENCES

- [01]. A. Harrane., R. Meghabar, M. Belbachir, (2002), A Protons Exchanged Montmorillonite Clay as an Efficient Catalyst for the Reaction of Isobutylene Polymerization, *Int. J. Mol. Sci.*; 3, Pages 790-800
- [02]. G Sadran, G Millot, M Bonifas (1955), *Algeria Bull.* 5, Pages 213–234
- [03]. A. Mellah, S. Chegrouche, L. Setti (1994), Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes algériennes (Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian filter aids), *Int. J. Mine process*, 41, Pages 295-303
- [04]. F. Arbaoui, M.N. Boucherit, (2014), Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study, *Applied Clay Science*, 91–92, Pages 6–11
- [05]. M. Boufatit, H. Ait-Amar, W.R. Mcwhinnie, (2003), Development of an algerian material.
- [06]. Mingzhe Xu, Yeong Suk Choi, Yoon Kyung Kim, Ki Hyun Wang, In Jae Chung, (2003), Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS, *Polymer* 44, Pages 6387-6395
- [07]. S. Sadhu, A.K. Bhowmick, (2004), Preparation and properties of styrene–butadiene rubber based nanocomposites: The influence of the structural and processing parameters, *Journal of Applied Polymer Science* 92, Pages 698-709
- [08]. C.B. Hedley, G. Yuan, B.K.G. Theng, (2007), Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Applied Clay Science* 35 (3–4), Pages 180–188
- [09]. M. Önal, Y. Sarikaya, (2008), The effect of organic cation content on the interlayer spacing, surface area and porosity of methyltributylammonium-smectite, *Colloids Surf., A* 317, Pages 323–327
- [10]. Bo Liu, Xiaoying Wang, Bin Yang, Runcang Sun (2011), Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange, *Mater. Chem. Phys.* 130, Pages 1220–1226

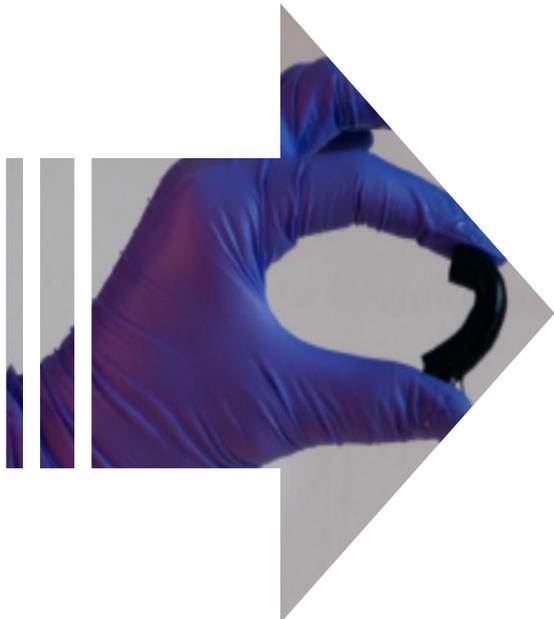
[11]. Bo Liu, Junxiang Lu, Yu Xie, Bin Yang, Xiaoying Wang, Runcang Sun. (2014), Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan, *Colloid Interface Sci.* 418, Pages 311–316

[12]. Qiang Yang, Manglai Gao, Zhongxin Luo, Senfeng Yang. (2016), Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by organo-montmorillonites modified with novel Gemini pyridinium surfactants containing long alkyl chain, *Chemical Engineering Journal* 285, Pages 27–38

[13]. F. Z. Zeggai, (2016), Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée, Thèse Doctorat LMD, Université de mascara, Algérie

CHAPITRE -III-
SYNTHÈSE,
CARACTÉRISATION ET
ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE
DES NANOCOMPOSITES :
POLYMERE / MAGHNITE

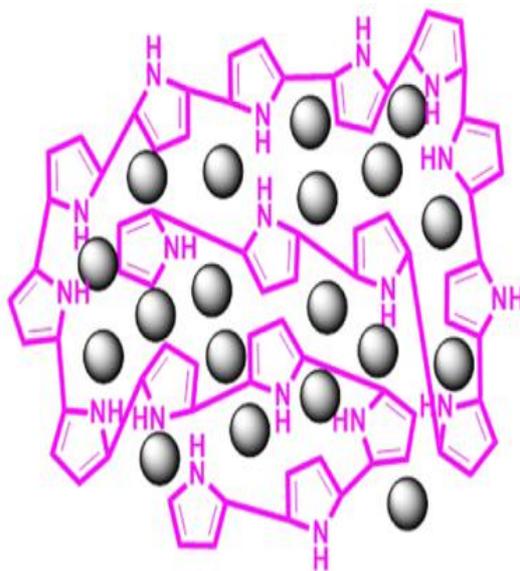
PARTIE -I-
SYNTHÈSE,
CARACTÉRISATION ET
ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE
DES NANOCOMPOSITES
POLYPYRROLE /MAGHNITE



PARTIE -I-

Synthèse, Caractérisation et Étude Electrochimique des Nanocomposites : Polypyrrole / Magnite

1. Introduction	95
2. Nanocomposites de polypyrrole	95
3. Préparation des Nanocomposites Polypyrrole-Magnite	96
3.1. Polymérisation in situ	96
3.2. Description des expériences	96
4. Caractérisations du PPY/Mag-Na ⁺	97
4.1. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier FTIR	97
4.2. Analyse par diffraction des rayons X	100
4.3. Réponse électrochimique	103
5. Conclusion	106
Référence	107



1. Introduction

Dans ce chapitre de notre projet de recherche, nous souhaitons développer le meilleur composite possible à partir d'une charge inorganique naturelle, la maghnite et une matrice organique, le polypyrrole, en matière de conductivité, tout en conservant leur propriétés. En parallèle à nos recherches portant sur les nanocomposites conducteurs, nous avons envisagé d'explorer dans la future, la possibilité d'utiliser notre composite polypyrrole nanofeuillets dans le domaine de protection de l'environnement et développement durable (l'élimination des métaux lourde).

Nous allons aussi nous intéresser à étudier les propriétés des nanocomposites obtenus sur le plan structural en utilisant la diffraction des rayons X, Spectrométrie IR et analyse électrochimique en utilisant la voltamogramme cyclique.

2. Nanocomposites de polypyrrole

Les polymères conducteurs ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs nombreuses applications technologiques : microélectroniques, électroluminescence, électromécanochimie, des inhibiteurs de corrosion et des sondes chimiques.

Parmi les polymères conducteurs, le polypyrrole est le polymère le plus intéressant vu la simplicité de sa synthèse, sa conductivité élevée et sa stabilité.

Cependant, comme pour tous les polymères conducteurs, le polypyrrole présente une stabilité thermique faible. Pour y remédier à ce problème, des structures minérales rigides doivent être incorporé dans le polymère. Par conséquent, il y a beaucoup de travaux de recherches se focalisent sur la préparation des nanocomposites de polypyrrole. ^[1-12] Ces matériaux peuvent fournir des nouvelles caractéristiques qui ne sont pas atteintes lorsque le polymère est à l'état libre. Parmi ces divers minéraux les matériaux argileux ont été intensivement étudiés parce qu'ils sont peu coûteux et très abondants dans la nature. En outre, ils présentent une surface spécifique et des propriétés d'adsorption et d'échange importantes.

3. Préparation des Nanocomposites Polypyrrole-Maghnite

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre -1-, les polymères conducteurs avec le squelette poly-aromatique comprenant le polypyrrole et la polyaniline, etc. les nanocomposites soumis à un intérêt accru, car ils combinent les caractéristiques des polymères avec les charges inorganiques telles que l'argile. Le mode de préparation des nanocomposites est un paramètre très important qui a un impact direct sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des matériaux obtenus.

Nous avons choisie la polymérisation *in situ* largement utilisée ^[13] pour la préparation de nanocomposites à base de polymère et qui a tendance à favoriser la formation de structures intercalées / exfoliées. En effet, ce mode basé sur la dispersion du monomère dans l'argile puis sa polymérisation permet une meilleure dispersion de l'argile dans le polymère obtenu.

3.1. Polymérisation in situ

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique. Nous avons choisi d'utiliser le premier procédé en raison des avantages qu'il présente par rapport au premier à savoir :

1. Facilité de synthèse.
2. Obtention de masses moléculaires élevées.
3. Procédé moins coûteux est plus simple.

Le procédé de polymérisation *in situ*, utilisé pour la préparation des nanocomposites polypyrrole-Maghnite modifiée, est basé sur des travaux antérieurs décrits dans la littérature ^[13-27].

Différents nanocomposites polypyrrole-argile ont été préparés en utilisant une quantité d'argiles modifiées par des ions compensateurs (Na^+ , Cu^{2+}).

3.2. Description des expériences

Une quantité connue d'argile modifiée est mise en contact avec l'eau distillé pour permettre le gonflement de l'argile.

Après gonflement de la Maghnite modifié (Mag (Na⁺ et Cu²⁺)), on ajoute une quantité de Pyrrole suivie de l'addition d'acide chloridrique (1M) et laisser sous agitation magnétique à température 60°C pendant 24 heures pour que le monomère puisse intercaler les feuillets de la Maghnite-sodique et cuivrique.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ dissous dans HCl aqueux (1M). La réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante. Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée et de méthanol afin d'éliminer les traces des monomère, oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat à l'étuve à 60°C pendant 24 heures.

Tableau (1) : conditions des réactions pour les synthèses des composites

Condition Produits	Température °C	Rapport molaire Oxydant : monomère	Temps de réaction (h)	La masse du renfort (g)
PPy/Mag	20°C	1 : 1	24	1

4. Caractérisations du PPY/Mag-Na⁺

Les produits obtenus sont caractérisés par :

- Spectrométrie IR
- La diffraction des rayons X,
- Analyse électrochimique en utilisant la voltamogramme cyclique.

2.1. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier FTIR

Le spectre IR obtenu pour identifier et déterminer les groupes fonctionnels et la présence de PPy et ses interactions ^[28-33] dans les échantillons caractériser de nanocomposite PPy/ Mag-Na⁺ préparé à température ambiante et les résultats sont présentes dans la figure (1), et leur principaux pics d'absorption sont indiqués dans le Tableau (1)

Le *Tableau (1)* indique l'attribution de quelques bandes d'absorption caractéristiques des liaisons présentes dans la nanocomposite PPy/ Mag-Na ^[34-40].

Tableau (2) : Principales bande d'absorption d'étendue spectrale (400-4000cm⁻¹) IRTF.

Type de vibration	H-O-H, C-H	C-C, C = C	C-N	Si-O-Si	Al-OH	Si-O-Al
V _{PPy/Mag-Na} (cm ⁻¹)	3616-1642	1545	1448	1003	786	531

Les bandes caractéristiques de PPy se trouvent à la Fig.1 les bandes d'adsorption s'attribuant aux chaînes PPy au niveau de 1545, 1448 et 1337 cm⁻¹ peut être vu clairement, Le nanocomposite de PPy/ Mag-Na⁺ présentent les bandes à 1448 et 1337 cm⁻¹ confirment la protonation de l'atome d'azote dans la liaison C-N dans le polypyrrole. Le spectre infrarouge du PPy présente une bande d'absorption à 1448 cm⁻¹, attribuée à la vibration de valence du groupement C-N. L'abaissement de la fréquence C-N, dans les spectres des PPy-Mag indique la coordination du PPy par l'atome d'azote. Le spectre IR du PPy présente aussi une bande peu intense à 1545 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation du groupement C-C et C=C. ^[11] Les bandes d'absorption correspondant à la déformation dans le plan des groupes N-H et C-H ont été positionnées. ^[34-40]. La présence de bandes d'absorption très peu intense à 1084 cm⁻¹ est attribué à une déformation dans le plan des groupes N-H et C-H, respectivement et suggère l'état dopé de PPy. ^[11] D'autre part, l'apparition d'une large bande 3380 cm⁻¹ caractérise la liaison O-H de l'eau et la liaison C-H ^[34-40]. Ces résultats indiquent les interactions entre le PPy dopé et les groupes de la magnite.

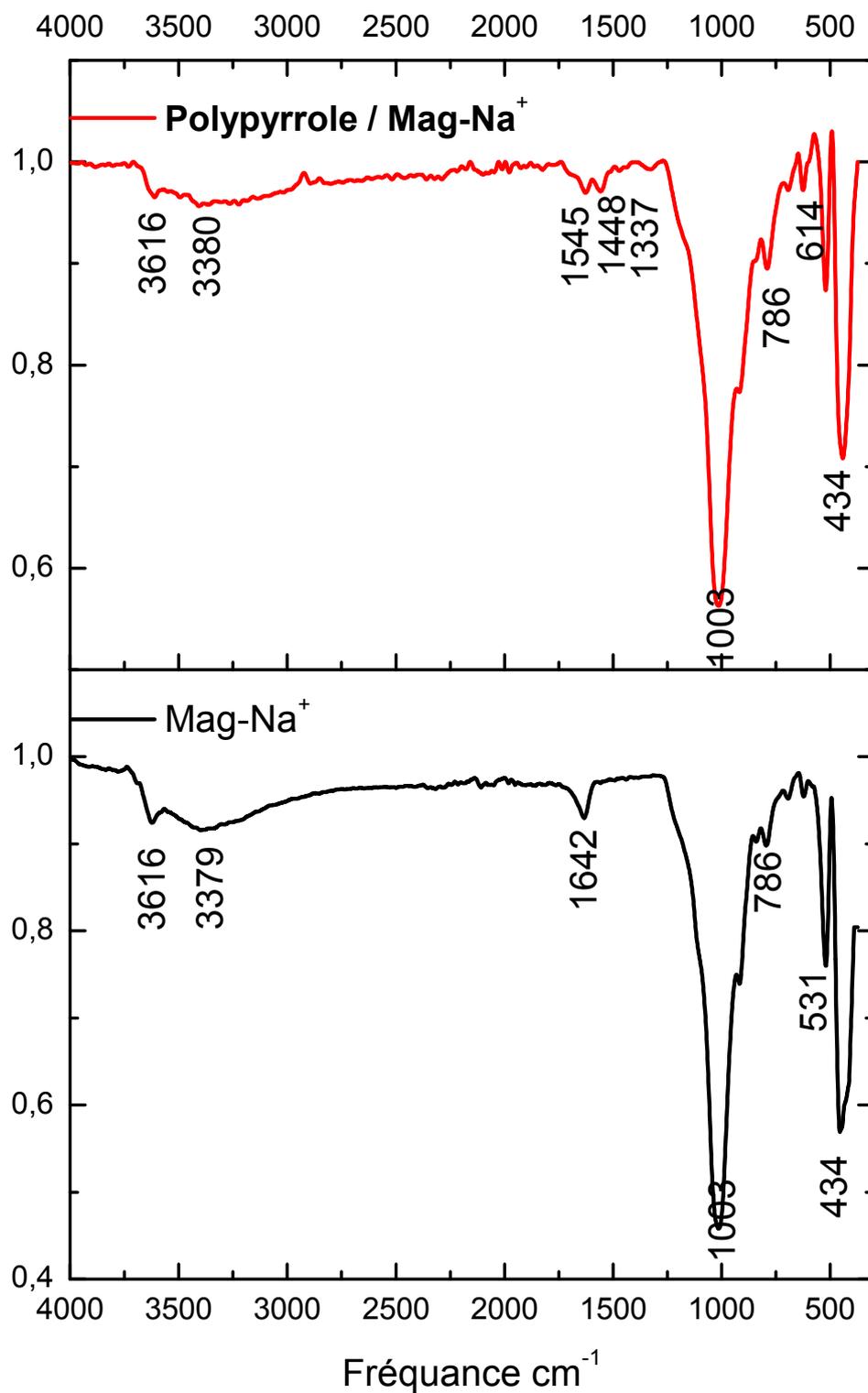


Figure (1) : Spectre FTIR de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite- Na^+ .

La figure 1 montre également les bandes larges et fortes à 3616, 3380, 1642, 1003, 786, 531 et 434 cm^{-1} sont les vibrations caractéristiques du Maghnite [41-43], et l'intensité des pics devient nette, ce qui confirme encore l'interaction entre la Maghnite et le PPy.

4.2. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet seulement d'étudier et de comparer l'état d'intercalation à travers la valeur de la distance interlamellaire. Elle ne montre pas l'état de dispersion globale, notamment pour les nanocomposites présentant une morphologie partiellement exfoliée,

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau (3) et Les spectres correspondants sont donnés par les figures (2,3) :

Tableau (3): valeurs des distances interfoliaires d_{001} pour les nanocomposites.

Échantillon	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001} (\text{Å}^{\circ})$
Mag- Na^{+}	6,85	12.89
Mag- Cu^{++}	4.55	19.40
PPy/ Mag- Na^{+}	3,84	22.98
PPy/ Mag- Cu^{++}	3.11	28.51

L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il ya une augmentation de la distance interfoliaire et cela pour tous les nanocomposites analysés. On remarque que l'utilisation de la maghnite modifier par les ions de sodium à un rôle important et aussi pour la maghnite modifié par des ions de cuivre sur la formation du nanocomposite et des preuves a la présence de polymère, de plus, un changement significatif des diagrammes de diffraction du polymère / maghnite dans la zone 2θ entre 2 à 10° . Cette modification indique qu'un changement entre les couche de la maghnite tel que le d_{001} des nanocomposite à une augmentation de 19.40 Å° à 28.51 Å° pour le nanocomposite PPy/Mag- Cu^{2+} est 12,89 Å° à 22,98 Å° pour le nanocomposite PPy / Mag- Na^{+} [44-47].

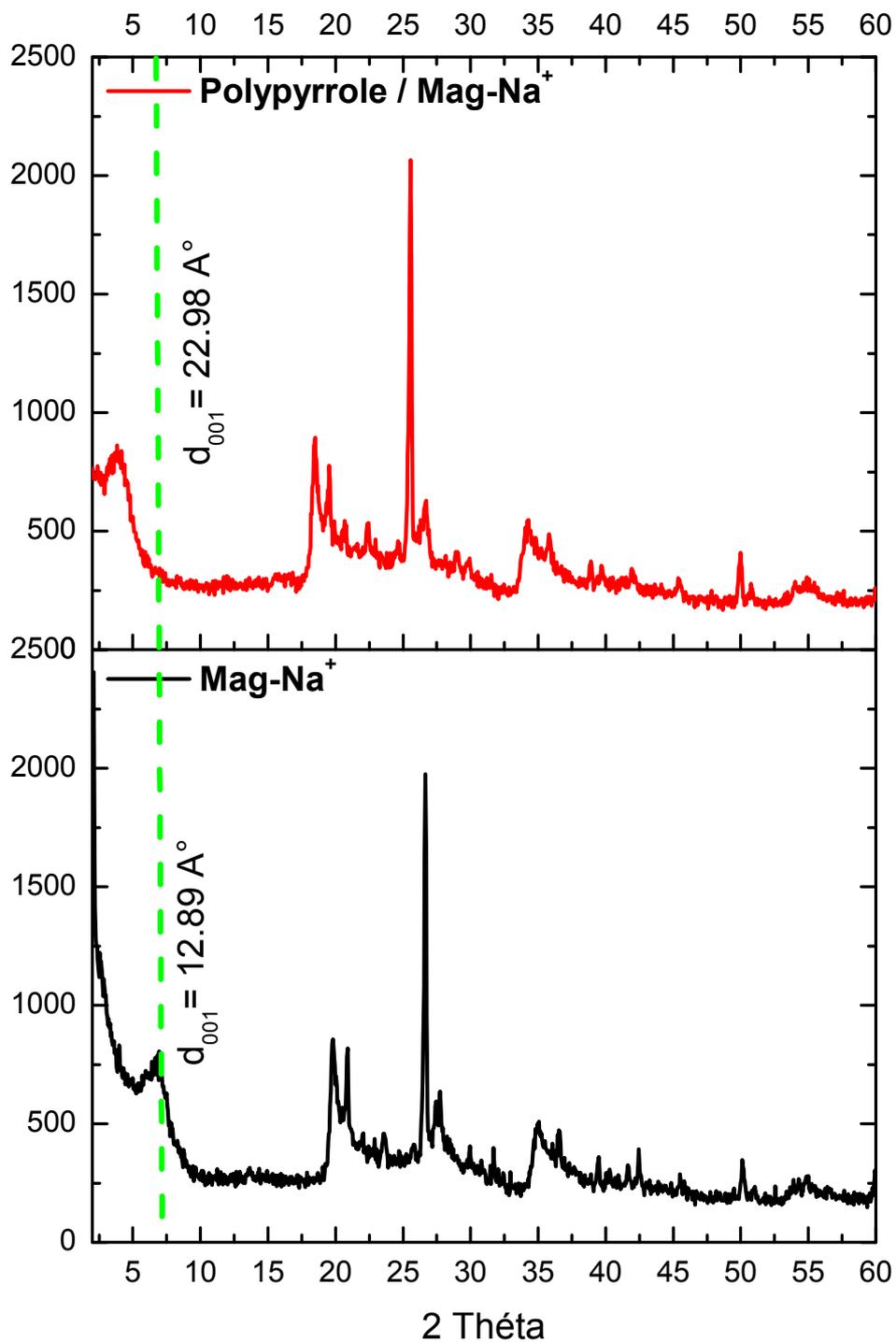


Figure (2) : Spectre DRX de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite- Na^+ .

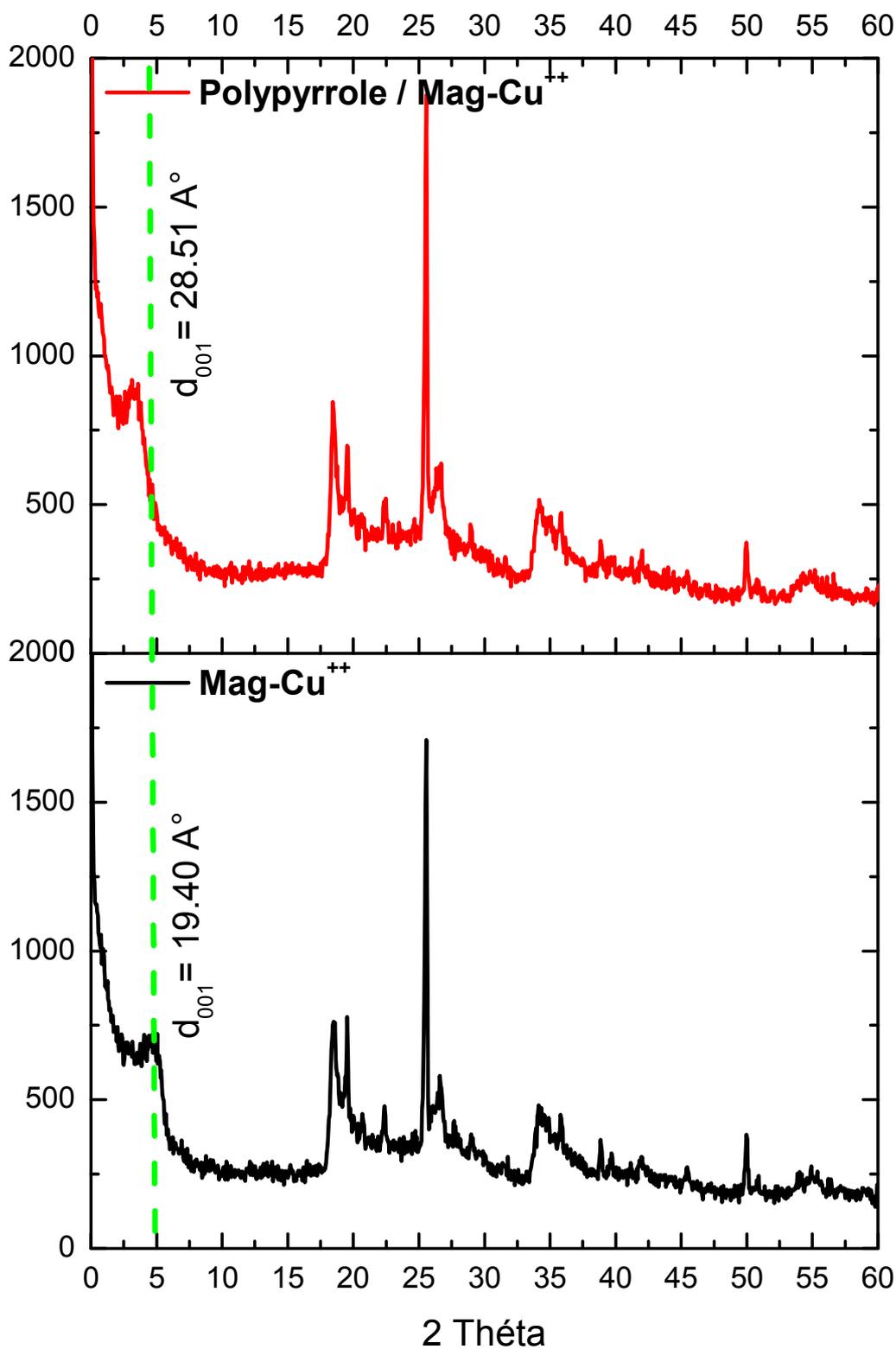


Figure (3) : Spectre DRX de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite-Cu²⁺.

Ces résultats confirment l'existence d'une interaction efficace des polymères avec la magnéte échangée. L'explication que nous avançons à ce phénomène est la probabilité de l'obtention l'état d'intercalation.

4.3. Réponse électrochimique

Afin de mener à bien cette étude, on a étudié la réponse électrochimique des produits, La figure (4) donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques.

Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:

- une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- une électrode de référence dont le potentiel est constante et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

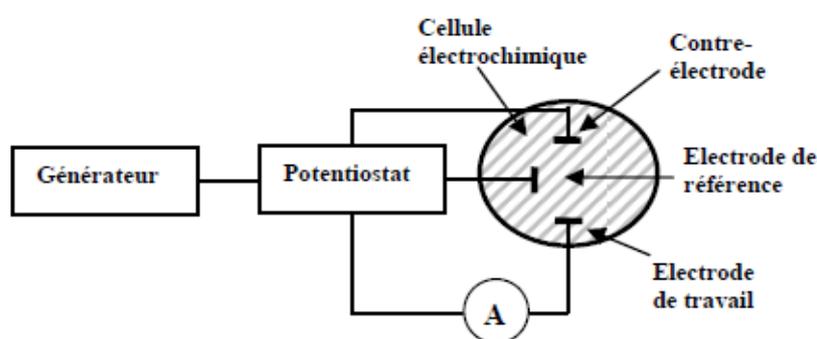


Figure (4) : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

La voltammétrie cyclique (VC) consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail au cours du temps en effectuant des allers-retours entre deux valeurs

limites. Pendant ce balayage, le potentiostat mesure le courant résultant des réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode de travail. On obtient alors un voltammogramme cyclique, qui représente la réponse en courant en fonction du potentiel appliqué. Par convention, les courants d'oxydation sont notés positivement et les courants de réduction négativement. Ainsi, l'oxydation d'un composé à la surface de l'électrode de travail donne un pic sur la partie supérieure du voltammogramme (courant positif). Par opposition, la réduction d'un composé se manifeste sous la forme d'un pic sur la partie inférieure du cycle (courant négatif).

Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires. Pour notre expérience on utilise une électrode de graphite carbone comme électrode de travail et une solution HClO_4 (1M) utilisée comme électrolyte à une vitesse de balayage 50 Mv/s a été étudiée figure (5) et (6).

Au début, on prépare l'électrode de graphite carbone seul pour analyser uniquement. Puis rince l'électrode par l'eau distillée et nous mettons par une pipette dans l'électrode une quantité de polymère/argile soluble dans NMP. Pour l'évaporation du solvant on utilise un loup rouge pendant 15 minutes, puis on fait l'analyse et les résultats comme suit :

Le nanocomposite PPy/MAG- Na^+ présente une réponse voltamétrique rectangulaire sans processus redox discernables (figure (5)).

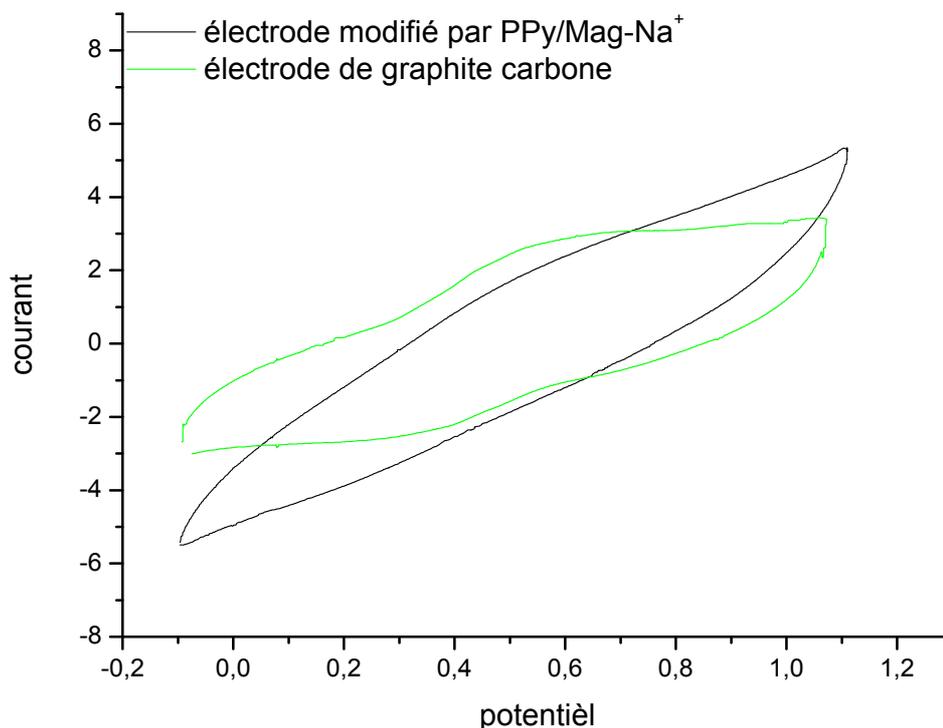


Figure (5) : voltamogramme cyclique des nanocomposites PPy/Mag-Na⁺.

La réponse électrochimique du nanocomposite PPy/Mag-Cu²⁺ est très différente de celle d'électrode de graphite carbone : le courant voltamétrique est double et on observe divers processus d'oxydoréduction contribuant à des valeurs de potentiel plus élevés de 0,52 /0,72 V observées dans le nanocomposite PPy/Mag-Cu²⁺ (Figure (6)).

Ce processus d'oxydoréduction à potentiel élevée pourrait être dû à des modifications structurales, impliquant probablement des modifications électroniques, des polymères par interaction avec la maghnite, affectant leur activité électrochimique.

Ainsi, ces résultats indiquent que les polymères modifiés par des ions compensateurs sont des nanocomposites électro-actifs.

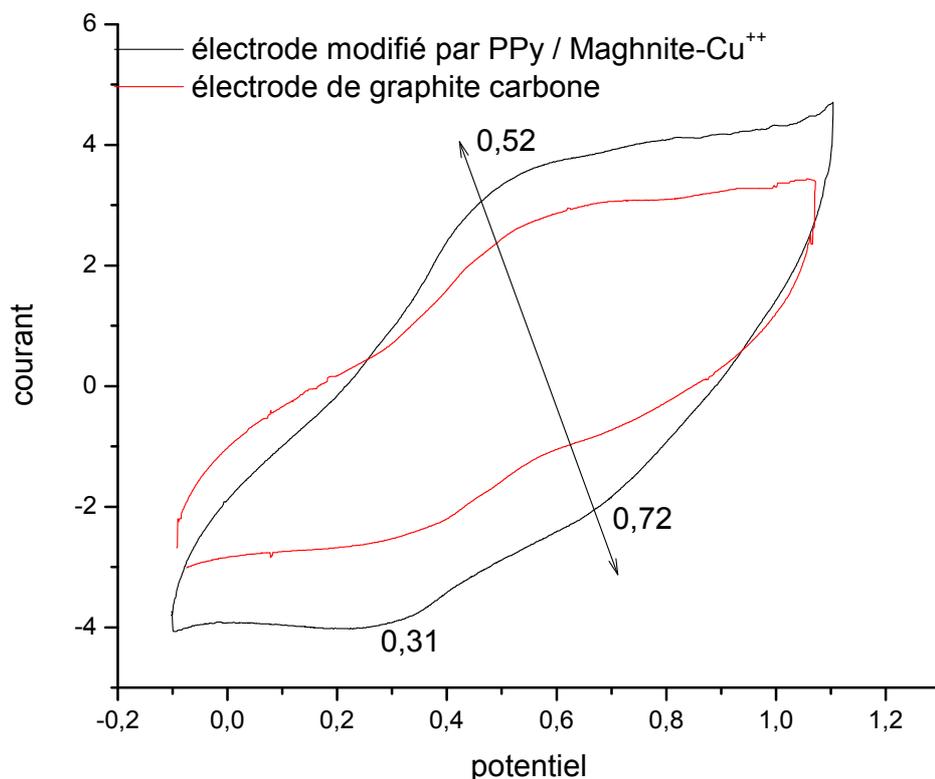


Figure (6) : Voltammogramme cyclique de Nanocomposite Polypyrrole / Maghnite-Cu²⁺.

5. Conclusion

Des Nanocomposites PPy / Mag-Na et PPy / Mag-Cu ont été préparés avec succès par polymérisation in situ par oxydation en milieu aqueux et a une température ambiante.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont confirmé l'insertion de PPy entre les couches lamellaire à l'échelle nanométrique de Mag-Na et Mag-Cu et l'augmentation de l'espacement basal (d_{001}) des nanocomposites. Les spectres IR confire aussi la présence de polypyrrole dans nos matériaux synthétisé et l'interaction de ppy avec les groupes de la maghnite.

RÉFÉRENCES

- [01]. M. Zhang, L. Chang, Y. Zhao, Z. Yu, (2018), Fabrication, characterization and adsorption behavior of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites for Eosin Y removal, *Polymer Bulletin*, 75, Pages 4881–4899
- [02]. A. Kassim, H.N.M. Ekramul Mahmud, F. Adzmi. (2007), Polypyrrole–montmorillonite clay composites: An organic semiconductor, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10, 6, Pages 246-251
- [03]. Ting Ting Zhu, Chun Hui Zhou, Freeman Bwalya Kabwe, Qi Qi Wu, Chun Sheng Li, Jun Rui Zhang. (2019). Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science* 169, Pages 48–66
- [04]. Kada Boukerma, Jean-Yves Piquemal, Mohamed M. Chehimi, Miroslava Mravčáková, Mária Omastová, Patricia Beaunier. (2006), Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites, 47, Pages 569-576
- [05]. Abdul Shakoor, Tasneem Zahra Rizvi, Hafiz Umer Farooq, Najmul Hassan, Abdul Majid, Muhammad Saeed, Muhammad Farooq. (2013). Structural and electrical properties of doped polypyrrole and its composite with montmorillonite clay, *Polymer Science, Ser. A*, 55, 4, Pages 279–284
- [06]. Abdul Shakoor, Tasneem Zahra Rizvi, Muhammad Saeed, (2012). Dielectric properties of polypyrrole / pillared clay nanocomposites, *Polymer Science, Ser. A*, 54, 5, Pages 401–406
- [07]. Katlego Zebedius Setshedi, Madhumita Bhaumik, Maurice Stephen Onyango, Arjun Maity. (2014). Breakthrough studies for Cr^(VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, Pages 2208–2216
- [08]. S.H. Hong B.H. Kim J. Joo J.W. Kim Hyung J. Choi, 2001 Polypyrrole–montmorillonite nanocomposites synthesized by emulsion polymerization, 1, Pages 447-450
- [09]. R.M.G. Rajapakse, Kenji Murakami, H.M.N. Bandara, R.M.M.Y. Rajapakse, K. Velauthamurti, S. Wijeratne. (2010). Preparation and characterization of electronically

conducting polypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potential application as a cathode material for oxygen reduction, *Electrochimica Acta* 55, Pages 2490–2497

[10]. L.F.B.L. Pontes, J.E.G. de Souza, A. Galembeck, C.P. de Melo. (2013). Gas sensor based on montmorillonite / polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous medium, *Sensors and Actuators B* 177, Pages 1115– 1121

[11]. G. Contri, G.M.O. Barra, S.D.A.S. Ramoa, C. Merlini, L.G. Ecco, F.S. Souza, A. Spinelli. (2018). Epoxy coating based on montmorillonite-polypyrrole: Electrical properties and prospective application on corrosion protection of steel, *Progress in Organic Coatings* 11, Pages 201–207

[12]. B. Boukoussa, F. Abidallah, Z. Abid, Z. Talha, N. Taybi, H. Sid El-Hadj, R. Ghezini, R. Hamacha, A. Bengueddach. (2017). Synthesis of polypyrrole / Fe-kanemite nanocomposite through in situ polymerization: effect of iron exchange, acid treatment, and CO₂ adsorption properties, *J Mater Sci*, 52 Pages 2460–2472

[12]. Yuanyuan Sun, Dedong Jia, Aitang Zhang, Jinmi Tian, Yiwei Zheng, Wei Zhao, Liang Cui, Jingquan Liu. 2019). Synthesis of polypyrrole coated melamine foam by in-situ interfacial polymerization method for highly compressible and flexible supercapacitor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 557, Pages 617-627

[13]. Kátia R. L. Castagno, Viviane Dalmoro, Raquel S. Mauler, Denise S. Azambuja. (2010). Characterization and corrosion protection properties of polypyrrole / montmorillonite electropolymerized onto aluminium alloy 1100, *J Polym Res* 17, Pages 647–655

[14]. M.G. Hosseini, M. Raghbi-Boroujeni, I. Ahadzadeh, R. Najjar, M.S. Seyed Dorraji. (2009). Effect of polypyrrole / montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000, *Progress in Organic Coatings* 66, Pages 321–327

[15]. Jing-Wei Gao, Guang Li, Yin-Fang Yao, Jian-Ming Jiang. (2011). Preparation and Characterization of Montmorillonite / Polypyrrole Nanocomposites by In-Situ Chemical Polymerization, *Journal of Macromolecular Science R, Part B: Physics*, 50, Pages 1364–1375

[16]. P Parmar, P Agrawal, R Bajpai (2012). Synthesis, Characterization and Electrical Conductivity Measurements of Polypyrrole / Montmorillonite Nanocomposites, *Advanced Materials Research*, 585, Pages 228-232

- [17]. Abdul Shakoor, Tasneem Zahra Rizvi, Muhammad Saeed. (2012). Dielectric Properties of Polypyrrole / Pillared Clay Nanocomposites, *Polymer Science*, 54, 5, Pages 401–406
- [18]. M.A. Zenasni, S. Benfarhi, B. Meroufel, M. Ragoubi, A. Merlin. (2012). Synthesis And Characterization Of Polypyrrole/Maghnite Nanocomposites By In Situ Intercalative Polymerization, *Eccm15 - 15th European Conference On Composite Materials*, Venice, Italy, Pages 24-28
- [19]. Handan Acar, Meral Karakışla, Mehmet Saçak. (2013). Preparation and characterization of conductive polypyrrole / kaolinite composites, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16, Pages 845–850
- [20]. K. Jlassi, A. Singh, D.K. Aswal, R. Losno, M. Benna-Zayani, M.M. Chehimi. (2013). Novel, ternary clay / polypyrrole / silver hybrid materials through in situ Photopolymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 439, Pages 193–199
- [21]. Seyfullah Madakbaş, Emrah Çakmakçı, Memet Kahraman, Kadir Esmer. (2013). Preparation, characterisation, and dielectric properties of polypyrrole / clay composites, *Chemical Papers*, 67, 8, Pages 1048–1053
- [22]. Katlego Zebedius Setshedi, Madhumita Bhaumik, Segametsi Songwane, Maurice S. Onyango, Arjun Maity. (2013). Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr^(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, 222, Pages 186–197
- [23]. Abdul Shakoor, Tasneem Zahra Rizvi, Hafiz Umer Farooq, Najmul Hassan, Abdul Majid, Muhammad Saeed, Muhammad Farooq. (2013). Structural and Electrical Properties of Doped Polypyrrole and Its Composite with Montmorillonite Clay, *Polymer Science, Ser. A*, 55, 4, Pages 279–284
- [24]. Sílvia D.A.S. Ramôa, Guilherme M.O. Barra, Claudia Merlini, Wido H. Schreiner, Sébastian Livi, Bluma G. Soares. (2014). Production of montmorillonite / polypyrrole nanocomposites through in situ oxidative polymerization of pyrrole: Effect of anionic and cationic surfactants on structure and properties. *Applied Clay Science*, 104, Pages 160-167

- [25]. Jun Chen, Xiaoqin Hong, Qingdong Xie, Min Tian, Ke Li, Qianfeng Zhang. (2015). Exfoliated polypyrrole / montmorillonite nanocomposite with flake-like structure for Cr^(VI) removal from aqueous solution, 41, Pages 9655–9671
- [26]. Rabii Zidi, Imene Bekri Abbes, Nasr Sdiri, Ashokanand Vimalanandan' Michael Rohwerder, Ezzeddine Srasra. (2016). Electrical and dielectric investigation of intercalated polypyrrole / montmorillonite nanocomposite prepared by spontaneous polymerization of pyrrole into Fe^(III) - montmorillonite, Materials Science and Engineering B, 212, Pages 14–23
- [27]. Petra Vilímová, Lenka Kulhánková, Pavlína Peikertová, Kateřina Mamulová Kutláková, Silvie Vallová, Hana Koničková, Tomáš Plaček, Jonáš Tokarský. (2019). Effect of montmorillonite / polypyrrole ratio and oxidizing agent on structure and electrical conductivity of intercalated nanocomposites, Applied Clay Science 168, Pages 459–468
- [28]. J. Liu, M. Wan, (2001). Synthesis, characterization and electrical properties of microtubules of polypyrrole synthesized by a template-free method, J. Mater. Chem., vol. 11, Pages 404–407
- [29]. W.K. Ford, Duke, C.B., Salaneck, W.R., (1982). Electronic structure of polypyrrole and oligomers of pyrrole, J. Chem. Phys., 77, Pages 5030
- [30]. A. Mellier (1977). Physico-Organic Properties of Pyrrole, J. Phys., 29, Pages 439-501
- [31]. S. Yoshimoto, Ohashi, F., Kameyama, T., (2005). Insertion of polypyrrole chains into montmorillonite galleries by a solvent-free mechanochemical route, Macromol. Rapid Comm., 26, Pages 461–466
- [32]. J.L. Bredas (1985). Bipolarons in Doped Conjugated Polymers: A Critical Comparison Between Theoretical Results and Experimental Data, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118, Pages 49–56
- [33]. T. Wang, W. Liu, J. Tian, X. Shao, (2004). Structure characterization and conductive performance of polypyrrole-molybdenum disulfide intercalation materials, Polym. Compos., 25, Pages 111–117
- [34]. Y. Han (2009). Synthesis and Characterization of Montmorillonite / Polypyrrole Nanocomposite, Polymer Composites, 30, Pages 66-69

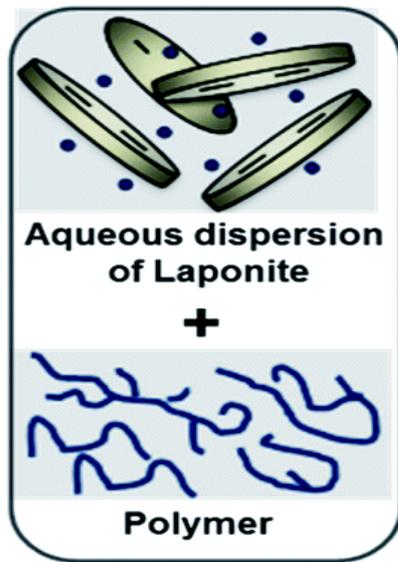
- [35]. M. Celik, M. Onal, (2011). Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/ Na-montmorillonite nanocomposites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25, 4, Pages 505–520
- [36]. A. Olad, M. Amini, A. Rashidzadeh (2012). Electrodeposition of Homogeneous and Adherent Polypyrrole / Na⁺- Cloisite Nanocomposite on Iron Electrodes, *Fibers and Polymers*, 13, 4, Pages 475-480
- [37]. L.F.B.L. Pontes, J.E.G. de Souza, A. Galembeck, C.P.de Melo. (2013). Gas sensor based on montmorillonite / polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous medium, *Sensors and Actuators B*, 177, Pages 1115– 1121
- [38]. Yan Chang, Zhihu Liu, Zhibing Fu, Chaoyang Wang, Yatang Dai, Rufang Peng, Xiaoping Hu (2014). Preparation and Characterization of One-Dimensional Core–Shell Sepiolite/ Polypyrrole Nanocomposites and Effect of Organic Modification on the Electrochemical Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, Pages 38–47
- [39]. Ren Wang, Yonggang Peng, Min Zhou, Dan Shou. (2016). Smart montmorillonite / polypyrrole scaffolds for electro-responsive drug release, *Applied Clay Science*, 134, Pages 50-54
- [40]. R Zidi, I Bekri-Abbes, E Srasra (2016). The Effect of Monomer and Clay Proportion on the Formation of Polypyrrole Clay Intercalated Nanocomposite, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52, pages 334–341
- [41]. V.C. Farmer, (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*, The Mineralogical Society, Monograph 4, London, 539,
- [42]. A. Boldirev, (1976). *Spectres infrarouge des minéraux*, Edit., Nedra, Moscou
- [43]. H.W. Vender Marel, H. Bentel Spacher, (1996). *Atlas of infraed spectroscopy of clay Minerals and their admixtures*. Amsterdam, 396
- [44] D. M. M. Krishantha, R. M. G. Rajapakse, D. T. B. Tennakoon, H. V. R. Dias. (2006). Polypyrrole–Montmorillonite Nanocomposite: A Composite Fast Ion Conductor, *Journal of Composite Materials*, 40, 11

[45]. A.U. Ranaweera, H.M.N. Bandara, R.M.G. Rajapakse. (2007). Electronically conducting montmorillonite-Cu₂S and montmorillonite-Cu₂S-polypyrrole nanocomposites, *Electrochimica Acta* 52, Pages 7203–7209

[46]. M.R. Karim, J. H. Yeum, (2008). In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, Pages 2279–2285

[47]. K.G.C. Senarathna, H.M.S.P. Randiligama and R.M.G. Rajapakse. (2016). Preparation, Characterization and Oxygen Reduction Catalytic Activities of Nanocomposites of Co^(II) / Montmorillonite Containing Polypyrrole, Polyaniline or Poly (Ethylene-dioxythiophene), *RSC Adv.*, 6, pages 112853-112863

PARTIE -II-
SYNTHÈSE,
CARACTÉRISATION ET
ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE
DES NANOCOMPOSITES
POLYANILINE MAGHNITE



PARTIE -II-

Synthèse, Caractérisation et Étude Electrochimique des Nanocomposites : Polyaniline/Maghnite

1. Introduction	114
2. Préparation des nanocomposites Polyaniline-Maghnite	114
2.1. Polymérisation in situ	114
2.2. Description des expériences	114
3. Caractérisations des nanocomposites	115
3.1. Analyse par l'Infra-Rouge à transformée de fourrier	115
3.2. Analyse spectroscopie UV-VIS	119
3.3. Analyse par diffraction des rayons X	120
3.4. Microscopie électronique en transmission (TEM)	122
4. Caractérisations électrochimique : réponse électrochimique	123
5. Conclusion	125
Référence	126

1. Introduction

La nécessité de la formation d'une forte interaction physique ou chimique qui s'établit par la polymérisation *in-situ* du polymère organique en présence des charges inorganiques. Ceci entraîne la formation des composites ayant des propriétés différentes de celles des deux matériaux précurseurs.

Dans ce chapitre, la polymérisation d'oxydation *in-situ* de l'aniline dans un renfort inorganique argileux (Maghnite) est réalisée. En outre, les propriétés optiques (spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF) et Microscopie électronique à Transmission MET, Diffraction par Rayons-X DRX) des composites sont étudiées pour montrer la forte interaction entre la Maghnite et de la PANI.

2. Préparation des nanocomposites Polyaniline-Maghnite

2.1. Polymérisation in situ

La polymérisation *in-situ* de l'aniline à l'intérieur de la Maghnite est utilisée pour la formation des composites PANi-Mag. Il a été ainsi constaté que les composites ainsi formés présentent une forte interaction entre les deux constituants. Dans ce type de polymérisation, les nanofeuillet présentent un effet d'adsorbe ce qui en résulte la formation d'une couche de la PANI dans les galeries de la Maghnite. Afin de faciliter la formation de cette structure avec la PANI, la Maghnite peuvent être protonées par un échange d'ions avec des ions compensateurs Na^+ et Cu^{++} . Une phase d'intercalation existe ainsi entre les particules organiques et inorganiques.

2.2. Description des expériences

Dans un ballon de 100 ml on met l'aniline avec la Maghnite sodique et la Maghnite cuivrique (dispersée dans l'eau) et l'acide chlorique HCl (1M), le milieu réactionnel est mise sous agitation magnétique constante à une température de 0-5 °C, après 24 heures d'agitation on ajoute dans notre mélange d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium avec HCl aqueux (1M) et on laisse sous agitation pendant encore 24 heures.

Le produit résultant sous forme de poudre noire a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillé et méthanol, et séchés dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures.

Tableau (1) : conditions des réactions pour les synthèses des composites.

Condition Produits	Température °C	Rapport molaire Oxydant : monomère	Temps de réaction (h)	La masse du renfort (g)
PANI/Mag	20°C	1 : 1	24	1

3. Caractérisations des nanocomposites

Les produits obtenus sont caractérisés par la diffraction des rayons X, Spectrométrie UV-Vis, Spectrométrie IR et analyse électrochimique en utilisant la voltamogramme cyclique.

3.1. Analyse par l'Infra-Rouge à transformée de fourrier

Cette technique d'analyse simple nous permet de mettre en évidence aisément la présence des molécules polymères dans l'argile et ce, en se basant sur la comparaison des différentes bandes d'absorption des groupements fonctionnels présents dans l'argile après sa modification.

Les spectres ont été pris sur un spectromètre dans un intervalle de 500-4000 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibration moléculaire. On sait que la vibration caractéristique de la polyaniline est comprise entre 1000 et 1500 cm^{-1} .

D'après le spectre d'infrarouge du nanocomposite (PANI /Mag- Na^+)

*** Le spectre FTIR de PANi ^[1-3] montre la vibration autour de 434, 601, 795, 1003, 1059, 1197, 1267, 1337, 1490, 1574, 1655, 3227 et 3504 cm⁻¹.

- Les pics qui se trouvent dans la région de 3227, 3504 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H, N-H des cycles.
- Le pic d'absorption à 1655 cm⁻¹ attribuable à la double liaison conjugué (C=C) ce qui prouve que notre polymère comporte une alternation entre la liaison simple et la double liaison montre que c'est un polymère conjugué.
- les pics situés à 1490 et 1574 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-C, N-H des cycles respectivement benzéniques (B) et quinoniques (Q). L'intensité des bandes à 1490 et 1574 cm⁻¹ est en accord avec la structure émeraldine de la PANI obtenue.
- Le pic situé vers 1337 cm⁻¹ correspond à l'élongation (C-N) du polymère pour des enchaînements constitués de cycles alternativement quinonique et benzénique (Q-B-Q ou B-Q-B). Le pic situé vers 1267 cm⁻¹ est associée à l'élongation C-N⁺ de la structure polaron de l'état dopé ^[4,5].
- Les pics localisés à 1003, 1059, 1197 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation de liaison C-C.
- Le pic vers 434, 601, 795 cm⁻¹ correspond quant à lui aux déformations du plan des C-H aromatique appartenant à des cycles substitué en 1,4.

*** Le spectre FTIR de nanocomposite PANi/ Mag-Na⁺ montre la vibration autour de 447, 531, 628, 781, 1018, 1309, 1490, 1601, 1629, 3365 et 3629 cm⁻¹. Les pics identifiés sont compatible avec les données précédemment publiées.

- Les pics 447, 531, 628, 781, 1018, 1629, 3365 et 3629 cm⁻¹ confirme la stabilité de la structure cristallin [6-8] de la maghnite correspond les liaisons M-O, Al, Al-OH, Si-O-Si, H-O-H a l'intérieur de nanocomposite.
- Dans les échantillons PANi / Mag-Na⁺, les pics d'absorption à 1309, 1490 et 1601 cm⁻¹ correspond respectivement à déformation et l'élongation (C-N aux 1309 cm⁻¹, C=N aux 1490 cm⁻¹ et C-C et C=C aux 1601 cm⁻¹) [9-13] des noyaux quinoniques (Q) et benzéniques (B) du polymère (PANi).

- Dans les spectres FT-IR nanocomposites PAni / Mag-Na⁺, l'intensité des pics correspondant à Si-O et Al-O sont légèrement déminée qui peut être due à des interactions telles que les forces de Vander Waal et les liaisons hydrogène.

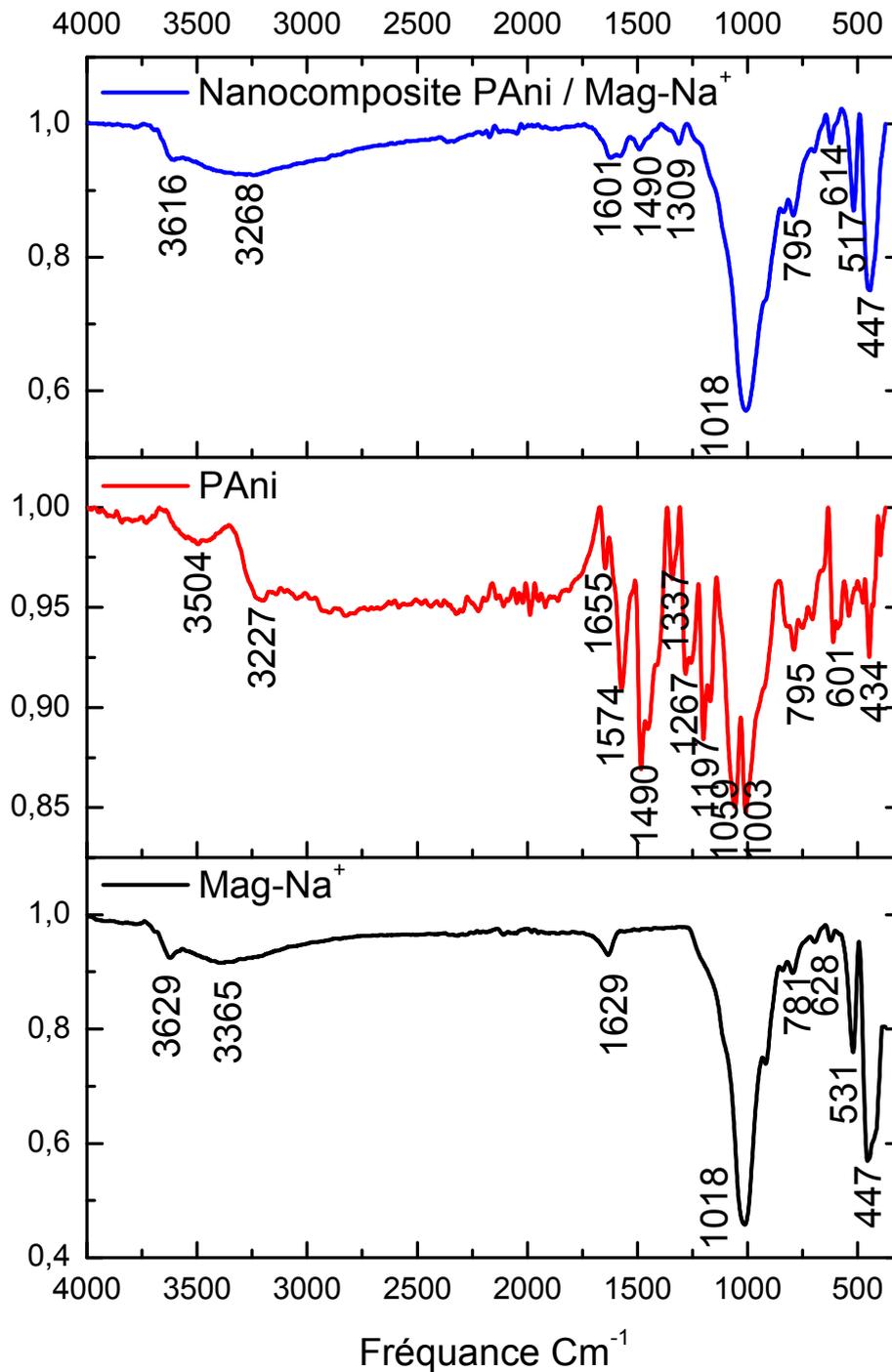


Figure (1): Spectres IRTF de Mag-Na⁺, PAni et Nanocomposite PAni / Mag-Na⁺

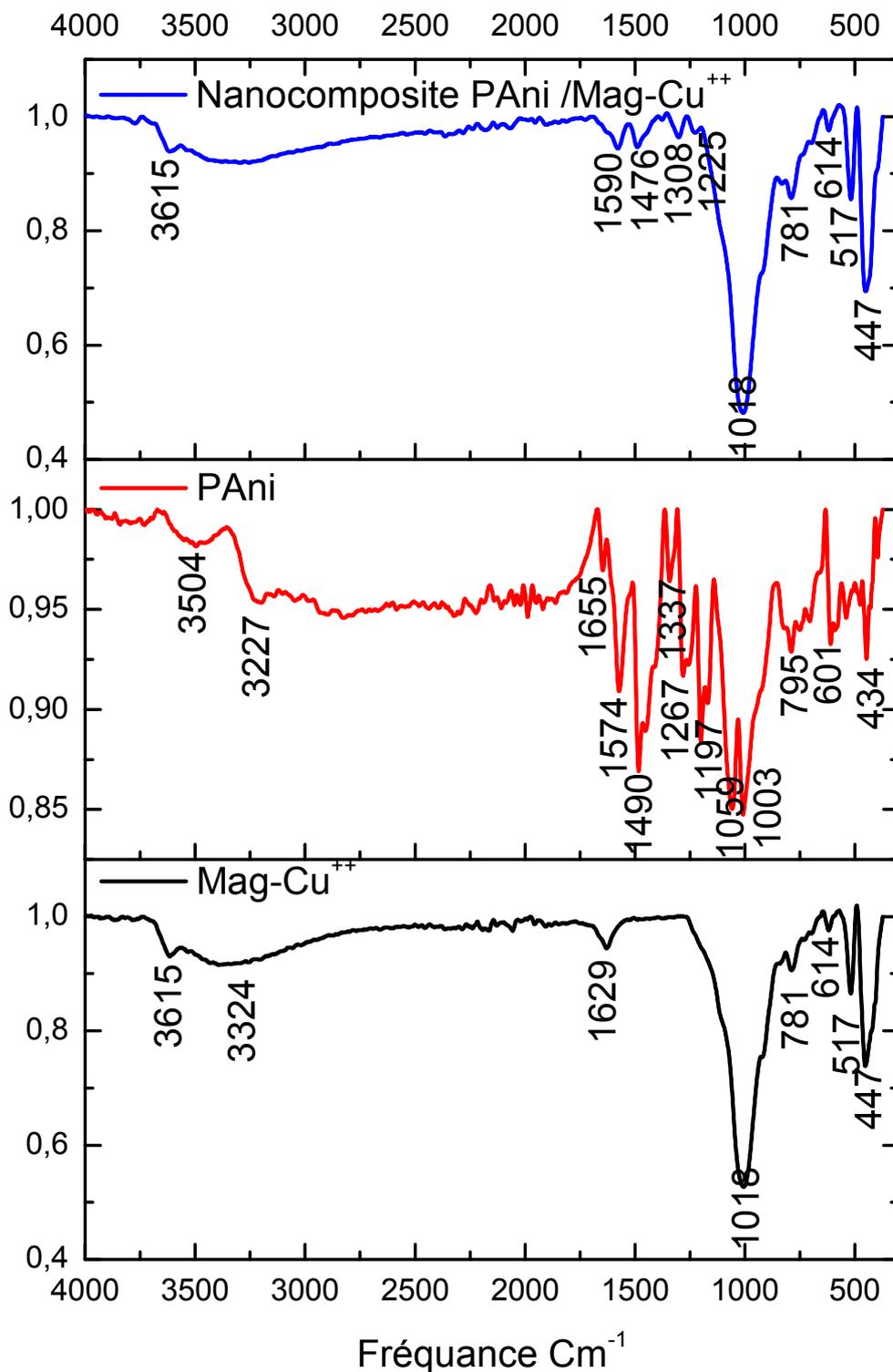


Figure (2): Spectres IRTF de Mag-Cu⁺⁺, PANi et Nanocomposite PANi /Mag-Cu⁺⁺

*** Le spectre FTIR de nanocomposite PANi/ Mag-Cu⁺⁺ montre la vibration autour de 1225, 1308 cm⁻¹ correspond la liaison (C-N) ce qui confirme la pénétration de PANi a l'intérieur d'intercouche de la Maghnite modifiée par Na⁺ et Cu⁺⁺.

Tableau (2): Importantes bandes IR du Maghnite et des nanocomposites synthétisés.

v Nanocomposites / Mag-Na, Mag-Cu (Cm ⁻¹)	Type de vibration	Référence
3365 et 3629	O-H	[14, 15]
1629	O-H	[14, 15]
1601, 1590	C=C Vibration de cycle quinoniques	[16-18]
1490, 1476	C=C Vibration de cycle benzéniques	[16-18]
1309, 1308, 1225	C-N	[4,5, 16-18]
1018	Si-O	[14, 15]
447, 531, 628	Si-O-Al Déformation	[14, 15]

3.2. Analyse spectroscopie UV-VIS

La figure (1) Affiche les spectres typiques d'UV-Vis des nanocomposite Mag-Na⁺ et Mag-Cu⁺⁺. Cependant, l'absorption dépend les conditions de polymérisation et le milieu dans lequel le produit est examiné.

En effet, le spectre de la figure (3) présente deux maxima d'absorption pour le nanocomposite PANi / Mag-Na située respectivement à 317 nm et 615 nm. Le maximum d'absorption est situé à 317 nm, Il est associé à la transition électronique (π - π^*) des électrons du système benzénoïde délocalisés sur les atomes d'azote des sites amine du polymère, tandis que la bande d'absorption à 615 nm est due à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO) du système benzénoïde et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO) du système quinoïde du polymère [19-21].

Pour le nanocomposite PANi / Mag-Cu, les intensités des bandes dans le domaine visible ont diminué et décalé. La bande 317 nm est décalé vers 284 nm, et la bande 615 nm vers 535 nm. Ce qui confirme les interactions qui déroule entre la Maghnite modifiée et la PANi.

Lorsqu'on traite le PANI avec la Maghnite protonée les sites imine du polymère, il y a une formation de polirons positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. L'interaction de Maghnite avec la PANI semble donc favoriser la conjugaison au sein du nanocomposite. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV -visible.

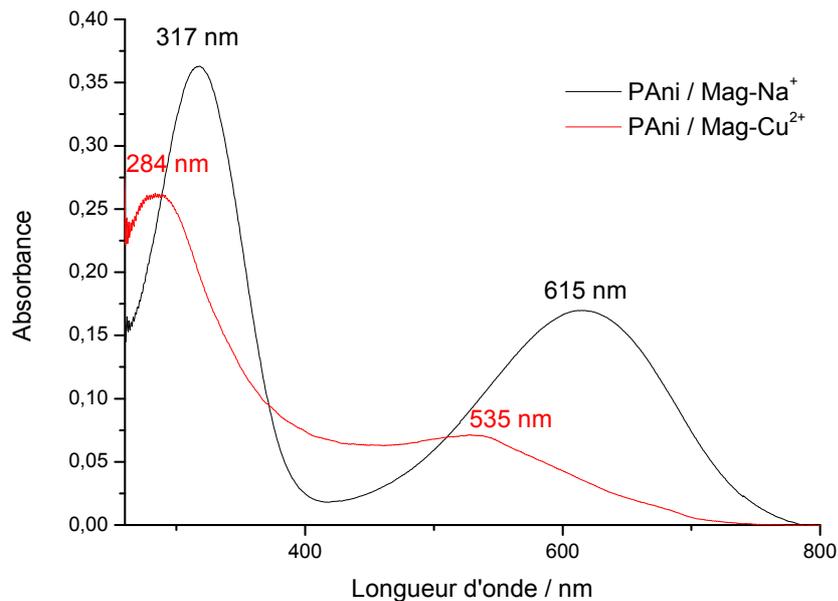


Figure (3) : Spectres UV-Vis de Nanocomposite : PANi / Mag-Na⁺ et PANi / Mag-Cu²⁺

3.3. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X donne des informations sur l'état morphologique des polymères et sur taux de cristallinité.

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons. Tout ensemble de plan ordonné avec une distance caractéristique (d) donne lieu à une diffraction qui suit la loi de Bragg : $\lambda = 2d \sin \Theta$, Où λ est la longueur d'onde faisceau de rayons X et Θ est l'angle de diffraction, en utilisant la radiation $K\alpha$ de l'anode du cuivre $\lambda (\text{Cu}) = 1,5404 \text{ \AA}$.

Le pic cristallin à une valeur 2θ de $6,85^\circ$ dans l'argile correspond à la périodicité dans la direction du plan (100) de l'échantillon d'argile [22].

La diffraction des rayons X du Mag- Na^+ , Mag- Cu^{++} et nanocomposites (PANI/Mag- Na^+ , PANI / Mag- Cu^{++}) sont présentés dans la Figure 04 et Tableau 03. La variation de l'espacement entre les couches de Maghnite après l'échange des ions Na avec Cu a été augmentée à partir de 12.89 \AA dans le Mag-Na à 19.40 \AA dans le Mag-Cu. Dans le cas des nanocomposites, la structure multicouche répétitive est bien conservée, ce qui permet à l'espacement intercouche à déterminer.

L'intercalation du PANI entre les couches de la Maghnite est évidente du fait que le pic a été déplacé vers une valeur 2θ de $5,85^\circ$ et de $4,48^\circ$ pour les nanocomposite PANi / Mag-Na, Mag- Cu respectivement.

L'intercalation des chaînes de polymère augmente l'espacement entre les couches dans le cas du nanocomposite PANi / Mag-Na vers $15,08 \text{ \AA}$ et $19,70 \text{ \AA}$ du nanocomposite PANi / Cu, ce qui confirme probablement que la PANi est intercalée de l'ordre de la taille nanométrique ($<10 \text{ \AA}$) [23].

Tableau (03) : Pic maximal, et la distance interfoliaire $d_{(001)}$ des nanocomposites intercalés dans la Maghnite cuivrique et de la Maghnite (Na, Cu)

Échantillon	$2\theta(^\circ)$	$d_{(001)} (\text{Å}^\circ)$
Mag- Na^+	6,85	12.89
PANI / Mag- Na^+	5,85	15,08
Mag- Cu^{++}	6,68	19.40
PANI/Mag- Cu^{++}	5,77	19,70

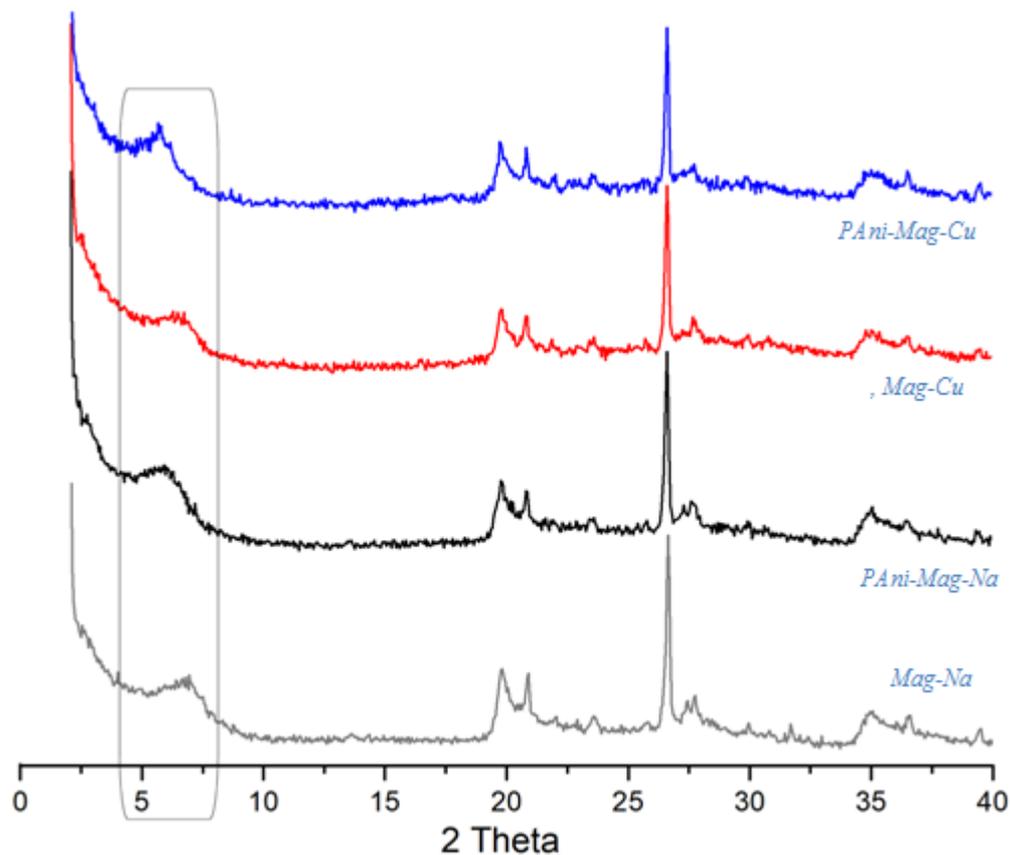


Figure (4) : Diffraction des rayons X de : Mag-Na, nanocomposites PANi-Mag-Na, Mag-Cu, nanocomposites PANi-Mag-Cu

3.4. Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les images TEM de Magnite et PANI / Magnite sont illustrées à la Fig. 5. Une structure en couches parfaite est affichée pour la Magnite.

La PANI / Magnite présente une zone de couleur la plus sombre, les régions différentes sont plus denses que celles de la Magnite, ce qui est conforme à l'intercalation de la PANI entre les intercouches de la Magnite.

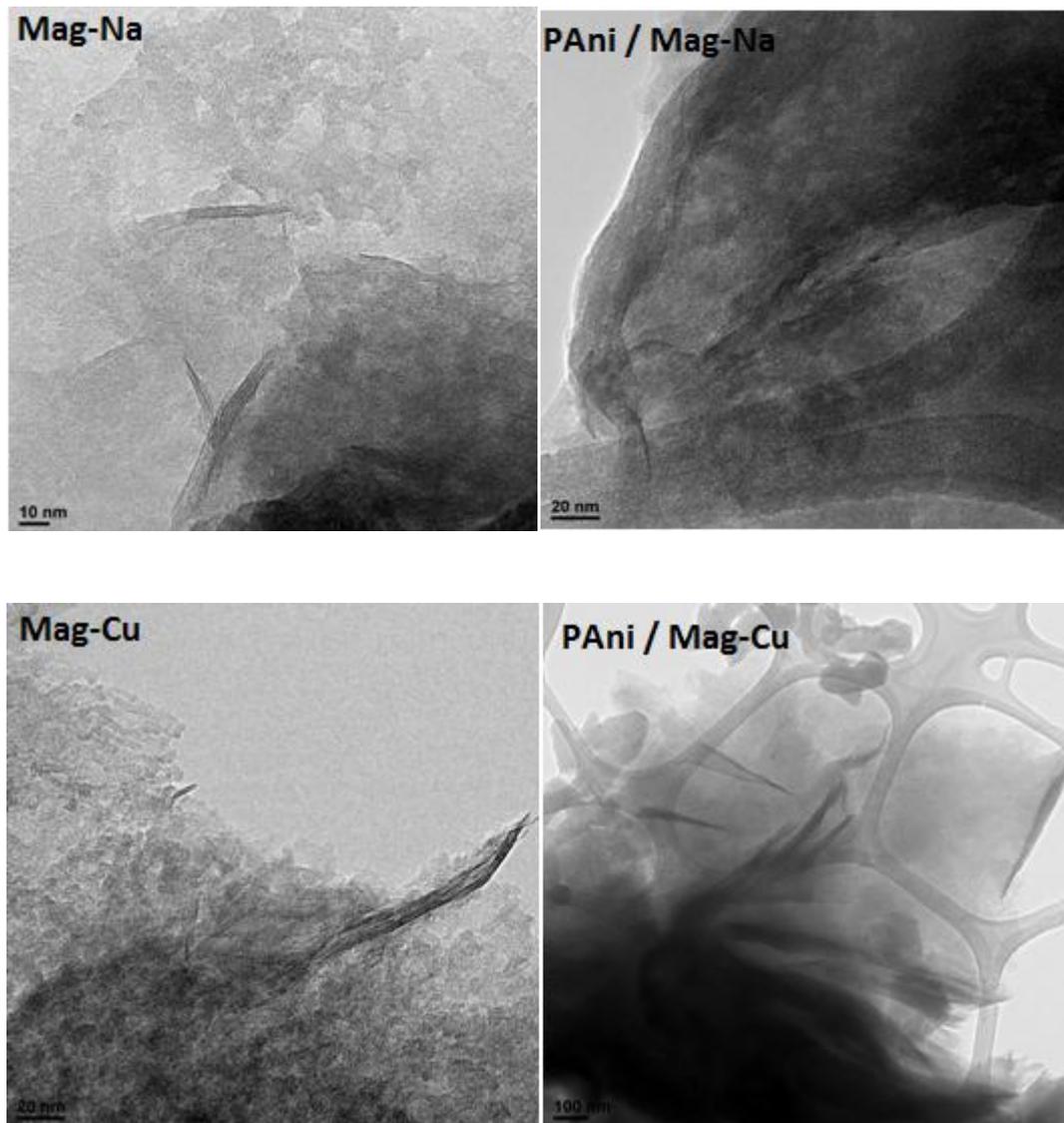


Figure (5) : Images TEM de PANI/Mag-Na, et PANI/Mag-Cu

4. Caractérisations électrochimique : réponse électrochimique

Le résultat de la diffraction DRX (Figure 04) indiquait également des modifications dans l'espacement $d(001)$ de PANI / Mag-Cu et Mag-Cu ($d_{(001)}$) ce qui correspond à un espacement de 19,70 Å et 19,40 Å, respectivement; après l'élimination du Cu (II) par PANI/Mag et la Maghnite, respectivement, ces pics se sont décalés vers un angle inférieur.

Les caractéristiques électrochimiques du PANI/Mag ont été étudiées par le voltampérométrie, comme indiqué à la Figure 6. Le voltamogramme cyclique (VC) des

échantillons dans une solution de HClO_4 (1M) affiche des paires de pics rédox (à une vitesse de balayage de 50 mV / s).

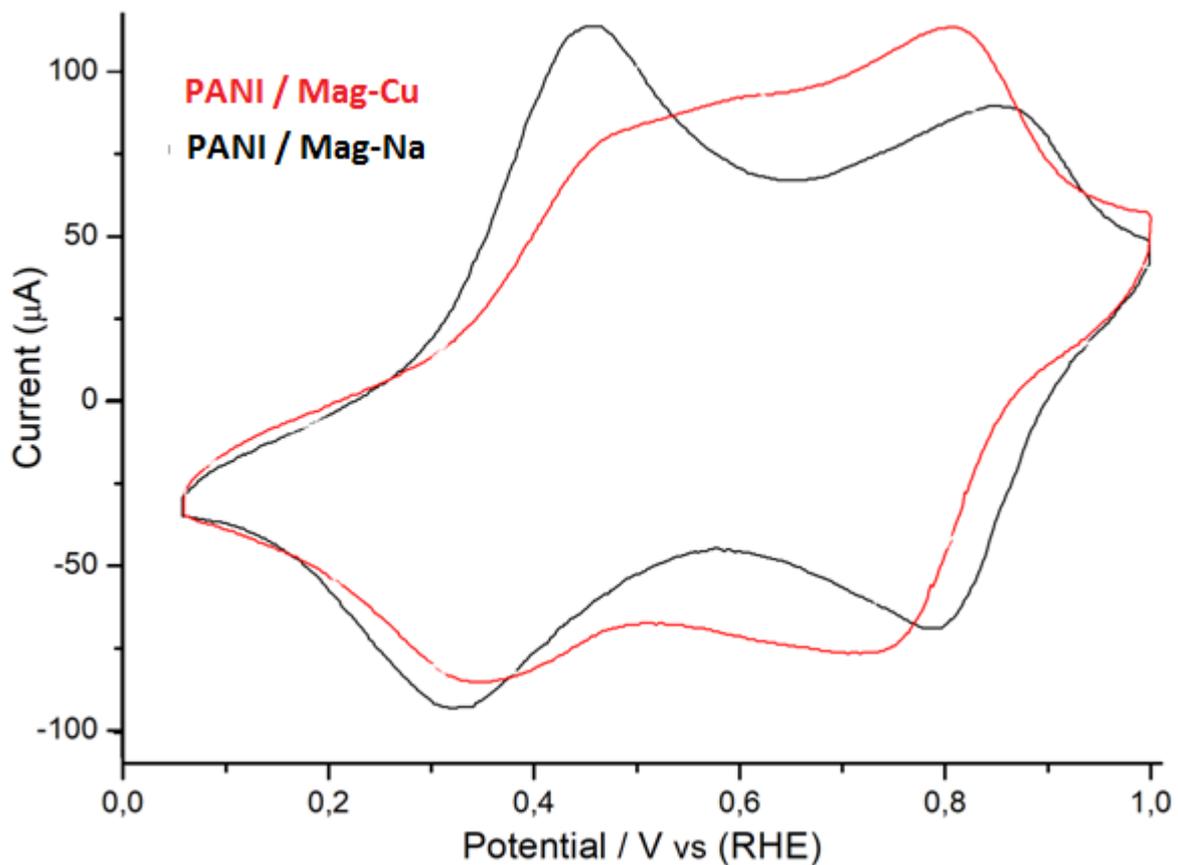


Figure (6) : Voltamogramme cyclique de Nanocomposite Polyaniline / Mag-Na ,
Nanocomposite Polyaniline / Mag-Cu.

Le premier couple rédox 0,45 / 0,32 V indique la transition leucoéméraldine-éméraldine, la séparation potentielle pic à pic de la forme (ΔE_p) est de 130 mV; alors que le second 0,85 / 0,79 V a été attribué à la transition éméraldine-pernigraniline et donne une valeur ΔE_p de 60 mV [24-26].

Un pic anodique mal défini, environ 0,45 V, pourrait être lié à la transformation de la base leucoemeraldine en sel d'éméraldine, tandis que le second pic au potentiel de 0,80 V fait référence à une oxydation plus poussée et à une transformation supplémentaire du sel d'éméraldine en sel de pernigraniline [24-26].

Le balayage inverse des VC est également caractérisé par deux pics à 0,73 V et 0,34 V liés au processus électrochimique mentionné.

La différence dans la structure des VC pour PANI/Mag avant et après l'adsorption de Cu (II) pourrait être liée à un mécanisme différent du processus d'oxydoréduction. Ce processus peut être lié à la participation de Cu (II), qui peut être adsorbé à partir de la PANI lors d'un retrait immédiat.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, les nanocomposites polyaniline (PANI) dopées par la Maghnite cuivrique ont été synthétisés avec succès par la polymérisation in situ en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant.

La diffraction des rayons X, des spectres de l'UV-Vis et FT-IR montre des pics changements, qui indiquent la formation de certaines nouvelles obligations et soutenir l'intercalation des chaînes de polymère dans l'écartement entre les couches de Maghnite (Mag-Cu).

Bonne réponse électrochimique a été observé, dans lequel le voltamogramme cyclique montre un large pic anodique qui consiste en la superposition d'un processus d'oxydo-réduction; cela indique que la polymérisation dans le Mag-Cu est électroactif.

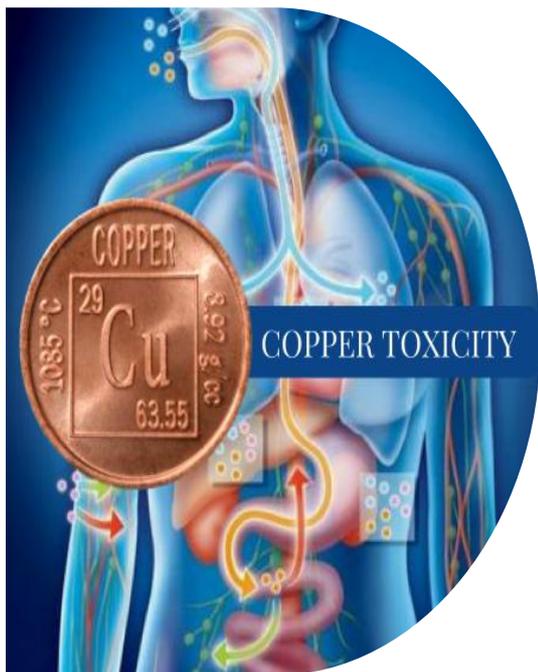
RÉFÉRENCES

- [01]. J.E.P. da Silva, M.L.A. Temperini, S.I.C. De Torresi (1999), Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy, *Electrochimica Acta.*, 44, Pages 1887-1891
- [02]. G. Louarn, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J. P. Buisson, S. Lefrant. (1996), Vibrational properties of polyaniline isotope effects, *J.Phys. Chem.*, 100, Pages 6998-7006
- [03]. E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan (1998), Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.*, 23, Pages 277-324
- [04]. M. Trchová, J. Stejskal (2011), Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 83, 10, Pages 1803–1817
- [05]. S. Quillard, G. Louam, J.P. Buisson, M. Boyer, M. Lapkowski, A. Pron, S. Lefrant. (1997), Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline, *Synth. Met.* 84, 1–3, Pages 805–806
- [06]. Somayeh Piri, Zahra Alikhani Zanjani, Farideh Piri, Abbasali Zamani, Mohamad reza Yaftian, Mehdi Davari, (2016), Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb^(II) ions from contaminated waters; kinetics and thermodynamic study, *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 14:20
- [07]. Y. Kohei Et G. Hiromasa (2018), Synthesis and Surface Observation of Montmorillonite/Polyaniline Composites, *J. Compos. Sci.*, 2, 15
- [08]. FZ Zeggai, M Belbachir, A Hachemaoui (2017), In-situ preparation of conducting polymers / copper^(II) - maghnite clay nanocomposites, *Material Sci. Res. India.* 14(2), Pages 204-211
- [09]. J. Lu, X. Zhao, (2002), Electrorheological properties of suspensions based on polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite. *Journal of materials research*, 17(06), Pages 1513-1519
- [10]. G. Niaura, R. Mazeikiene, A. Malinauskas (2004), Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy. *Synth Met* 145(2–3), Pages 105–112

- [11]. R. Mazeikiene, G. Niaura, A. Malinauskas (2006), In situ Raman spectroelectrochemical study of electrocatalytic oxidation of ascorbate at polyaniline- and sulfonated polyaniline-modified electrodes. *Electrochim Acta* 51(26), Pages 5761–5766
- [12]. M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff (2006), Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: polaron lattice and bipolaron. *Electrochim Acta* 52(2), Pages 595–603
- [13]. Gustavo M. do Nascimento, Vera R.L. Constantino, Richard Landers, Marcia L.A. Temperini, (2006), Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. *Polymer* 47(17), Pages 6131–6139
- [14]. KS Katti, D Sikdar, DR Katti, P Ghosh, D Verma (2006), Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay–polycaprolactam nanocomposites: experiments and modeling. *Polymer*, 47(1), Pages 403-414
- [15]. C. Wan, Y. Zhang, Y. Zhang (2004), Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites. *Polymer Testing*, 23(3), Pages 299-306
- [16]. J.D. Sudha; S. Sivakala; C.K. Chandrakanth; K.S. Neethu; K.N. Rohini; R. Ramakrishnan, (2014), Percolated conductive polyaniline-clay nanocomposite in polyvinyl chloride through the combined approach porous template and self-assembly. *Express Polymer Letters* 8 (2), Pages 107-115
- [17]. A.A. Ragachev, M.A. Yarmolenko, Jiang Xiaohong, Ruiqi Shen, P.A. Luchnikov, A.V. Rogachev. (2015), Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase. *Applied Surface Science*, 351, Pages 811-818
- [18]. Lirong Kong, Xiaofeng Lu, E Jin, Shan Jiang, Xiujie Bian, Wanjin Zhang, Ce Wang. (2009), Constructing magnetic polyaniline/metal hybrid nanostructures using polyaniline / Fe₃O₄ composite hollow spheres as supports. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(8), Pages 2081-2087
- [19]. J Tang, X Jing, B Wang, F Wang (1988), Infrared Spectra of Soluble Polyaniline. *Synth. Met.*, 24, 231–238

- [20]. S. Mu, J. Kan (1998), Energy Density and IR Spectra of Polyaniline Synthesized Electro-chemically in the Solutions of Strong Acids. *Synth. Met.*, 98, Pages 51–55
- [21]. M. Trchová, J. Stejskal (2011), Polyaniline: The Infrared Spectroscopy of Conducting Polymer Nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 83
- [22]. E. Igberase, P. Osifo, A. Ofomaja (2014), The adsorption of copper^(II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, Pages 362–369
- [23]. X. Xue, F. Li (2008), Removal of Cu^(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* 116, Pages 116–122
- [24]. I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon (2013), Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite. *J. Alloy. Compd.* 551, Pages 212–218
- [25]. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef (2017), A Novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium^(IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Polym. Compos.* 38, Pages 254–260
- [26]. S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef (2017), Development of novel hybrid materials based on poly(2-aminophenyl disulfide)/Silica Gel: preparation, characterization and electrochemical studies. *J. Mol. Struct.* 1150, Pages 580–585

CHAPITRE -IV-
ÉLIMINATION DU CUIVRE
(II)
DE SOLUTIONS AQUEUSES
PAR UN MATÉRIAU
HYBRIDE PANI-MAGHNITE



CHAPITRE -IV-

Élimination du Cuivre en Solutions Aqueuses par un Matériau Hybride PANI- Maghnite

1. Introduction	130
2. Expériences d'adsorption	132
3. Résultats et discussion	135
3.1 Études de caractérisation des adsorbants	135
3.2 Effet de PH	139
3.3 Études d'adsorption	141
3.3.1 Effet du temps de contact	141
3.3.2 Effet des isothermes de concentration et d'adsorption de Cu (II) initiale	143
3.4 Cinétique d'adsorption	146
3.5 Caractérisation après l'adsorption	146
4. Conclusions	149
Références	151

1. Introduction

La pollution des eaux par les métaux lourds et les composés organiques peuvent devenir de sérieux problèmes sur les Impacts Environnementaux et de sécurité publique. Les ions de métaux lourds, les composés aromatiques et les colorants sont souvent présents dans l'environnement en raison de leurs vastes utilisations industrielles ^[1, 2]. Ce sont des contaminants source courants dans les eaux usées sont connus pour être toxiques ou peuvent avoir des effets cancérogènes. Par conséquent, l'élimination des métaux lourds est une préoccupation environnementale importante pour La réduction de la pollution du sol et de l'eau ^[3]. À ce jour, plusieurs technologies ont été développées pour éliminer les polluants, notamment la coagulation (Coagulation (water treatment)) et la floculation ^[4], la membrane ^[5], l'ozonation ^[6], les procédés électrochimiques ^[7] et l'adsorption ^[8, 9]. Parmi ces méthodes disponibles, l'adsorption avait été souvent préférée car être le plus efficace pour éliminer ces polluant tels que : les métaux lourds, les colorants, les déchets radioactifs et les eaux usées industrielles, en raison de sa haute efficacité, simplicité, facilité de réalisation et insensibilité aux substances toxiques ^[10, 11]. L'un des principaux inconvénients du procédé d'absorption est le coût, faibles capacités de sorption et certains inconvénients de séparation. Par conséquent, l'exploration de nouveaux matériaux adsorbants prometteurs est toujours souhaitable de développer des matières vertes et économiques.

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur largement étudié, En plus de ses meilleures propriétés électrochimique bien contrôlée et sa bonne stabilité environnementale ^[12]. Ces dernières années, l'utilisation de matériaux composites polymère bioconducteurs /inorganique a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques, comme adsorbants a suscité une attention considérable. Par exemple, le composite de chitosane à base de polyaniline ^[13], le composite de cellulose à base de polyaniline ^[14] le composite de la Maghnite à base de polyaniline ^[15] et le composite de polyaniline / polysaccharides ^[16] ont été utilisés comme adsorbant efficace pour éliminer les émissions et rejets de polluants organiques, ainsi que le composite réticulé PANI greffé / chitosane ^[17], le composite PANI / fibre de cellulose ^[18]. Chitosane / PANI greffée (Cht-PANI) ^[19] et la Chitosane PANI-coated ^[20] ont été rapportées l'Efficacité d'élimination par le procédé d'adsorption des métaux lourds se trouvant en solutions aqueuses.

Le cuivre est donc indispensable à la vie mais des effets toxiques également appelée « Copperiedus », lui sont imputables. Plusieurs questions se posent alors : quelles sont les formes biodisponibles ?, à quoi sert-il ?, quel est son devenir dans les organismes ?, pourquoi peut il être toxique ?, quels sont ses méfaits ?, quand peut-on alors parler de toxicité ?

L'Organisation mondiale de la santé a évalué l'information disponible sur le cuivre dans le but de mettre à jour la recommandation pour la qualité de l'eau potable ainsi que le document technique sur le cuivre dans l'eau potable. Ils recommandent une concentration maximale acceptable de Cu (II) dans l'eau de boisson inférieure à $\leq 1,5 \text{ mg/L}$ ^[21] pour assurer la potabilité de l'eau.

Pour cette raison, plusieurs méthodes ont été proposées pour éliminer les ions de cuivre dans l'eau et des eaux usées, notamment l'exemple de la précipitation chimique, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'électrolyse et l'adsorption ^[22].

L'efficacité d'élimination de Cu (II) augmente remarquablement après la silice mésoporeuse SBA-15 greffée par une amine et un greffon mercapto ^[23]. Ainsi, de nombreux matériaux ont été utilisés pour augmenter la capacité de charge des nanotubes de carbone ^[24, 25].

L'introduction de certains groupes fonctionnels est à l'origine de cette amélioration ^[26]. La recherche d'un adsorbant peu coûteux et facilement disponible a conduit à l'enquête sur matériaux hybrides en tant que potentiels adsorbants métalliques ^[27-31], ont retenu l'attention dans ce type d'application.

Dans cette étude, un matériau adsorbant hautement efficace préparé par la Maghnite et le composite PANI- Maghnite a été mis au point pour étudié l'élimination des ions Cu (II) de la solution aqueuse par sorption sur le composite. La synthèse du matériau composite PANI- Maghnite a été discutée, ainsi que ses propriétés physiques et chimiques. Les caractéristiques d'adsorption et l'effet de certains facteurs expérimentaux tels que la cinétique et la capacité de sorption, le temps de contact ainsi que les effets du pH ont été étudiés en détail lors d'expériences.

2. Expériences

Des études d'adsorption en mode discontinu ont été réalisées en ajoutant 100 mg d'adsorbant à 25 ml de solutions riche d'ions Cu (II) dans l'intervalle de concentrations compris entre 20 et 1000 mg / L dans un bécher.

Le mélange a été traité par ultrasons pendant 4h dans un bain à ultrasons à une température constante pour former une suspension homogène.

Après cela, les adsorbants ont été séparés.

Enfin, la concentration à l'équilibre des ions dans la solution a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique.

La quantité éliminée (q_{eq} en mg/L) de l'adsorbat par les adsorbants a été calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$$

Les pourcentages d'élimination du Cu (II) ont été calculés à partir des équations suivantes:

$$R \% = \frac{C_0 - C_t}{C_t} 100$$

Où

- Q_t (mg/g) est la quantité de Cu (II) adsorbée sur l'adsorbant au temps t ,
- C_t et C_0 (mg / L) sont les concentrations finales et initiales de Cu (II),
- V est le volume de la solution d'ions utilisé (ml),
- m (g) est la masse de l'adsorbant
- R (%) est le pourcentage d'élimination.

Afin d'analyser les données expérimentales relatives à l'adsorption de solutés de Cu (II) à partir de solutions aqueuses, la forme linéaire de l'équation isotherme de Langmuir – Freundlich, prenant en compte l'hétérogénéité énergétique des solides ^[32], a été choisi.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l C_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée (mg / g),

C est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg / L), ainsi que Q_m (mg / g) et K_l (L / mg) sont les constantes de Langmuir, étant Q_m la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant dans une monocouche et K_l est liée à l'énergie libre de l'adsorption ^[32]. Les propriétés essentielles de l'équation de Langmuir en termes de facteur de séparation sans dimension (R_l) s'obtiennent de la manière suivante:

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l C_0}$$

Où

$-C_0$ (mg / L) est la concentration initiale la plus élevée de l'adsorbat

$-K_l$ (L / mg) est une constante de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur de séparation constant sans dimension R_l . La valeur de R_l indique que la forme de l'isotherme est soit défavorable ($R_l > 1$), linéaire ($R_l = 1$), favorable ($0 < R_l < 1$) ou irréversible ($R_l = 0$) ^[32].

Le modèle de Freundlich est souvent suggéré pour une sorption non idéale sur des surfaces hétérogènes et une sorption multicouche. La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Où Q_e est la quantité adsorbée (mg / g), C_e : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg / L), ainsi que K_f (mg^{1-1/n}L^{1/n} / g) et n sont les caractéristiques des constantes de Freundlich du système, correspondant respectivement à la capacité d'adsorption et à la force d'adsorption.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des ions, des modèles de cinétique du premier ordre et du second ordre ont été vérifiés.

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre supposait que le taux d'adsorbat occupant les sites d'adsorption était proportionnel à la quantité de sites inoccupés, principalement utilisé pour simuler les réactions à l'équilibre [32].

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre repose sur ce qui est supposé: toute l'adsorption est une réaction chimique obtenue par le partage des électrons et le gain ou la perte d'électrons. Il peut être appliqué pour décrire la réaction d'adsorption pendant toute la période d'adsorption [32, 33].

Les équations mathématiques du modèle cinétique pseudo-premier ordre et du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre sont exprimées comme suit:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Où Q_e et Q_t sont les quantités d'ions adsorbées sur l'adsorbant (mg/g), respectivement, à l'équilibre et aux instants t et k_1 , la constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}). k_2 est la constante de vitesse du second ordre (g/mg.min).

3. Résultats et discussion

3.1 Études de caractérisation des adsorbants

La figure 1 montre les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K pour les échantillons de la Maghnite et PANI / Maghnite.

Selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller) ^[34], les modèles d'isothermes d'adsorption-désorption obtenus pour la Maghnite sont de type IV, avec des boucles d'hystérésis H_2 distinctes, selon la classification IUPAC.

Selon de nombreux rapports, ce type d'hystérésis est généralement observé avec des solides constitués des particules formant des pores en forme de fente.

Ceci confirme l'isotherme pour le matériau en Maghnite en couches attribué à la formation de couches multiples et à la condensation capillaire dans les mésopores ^[35].

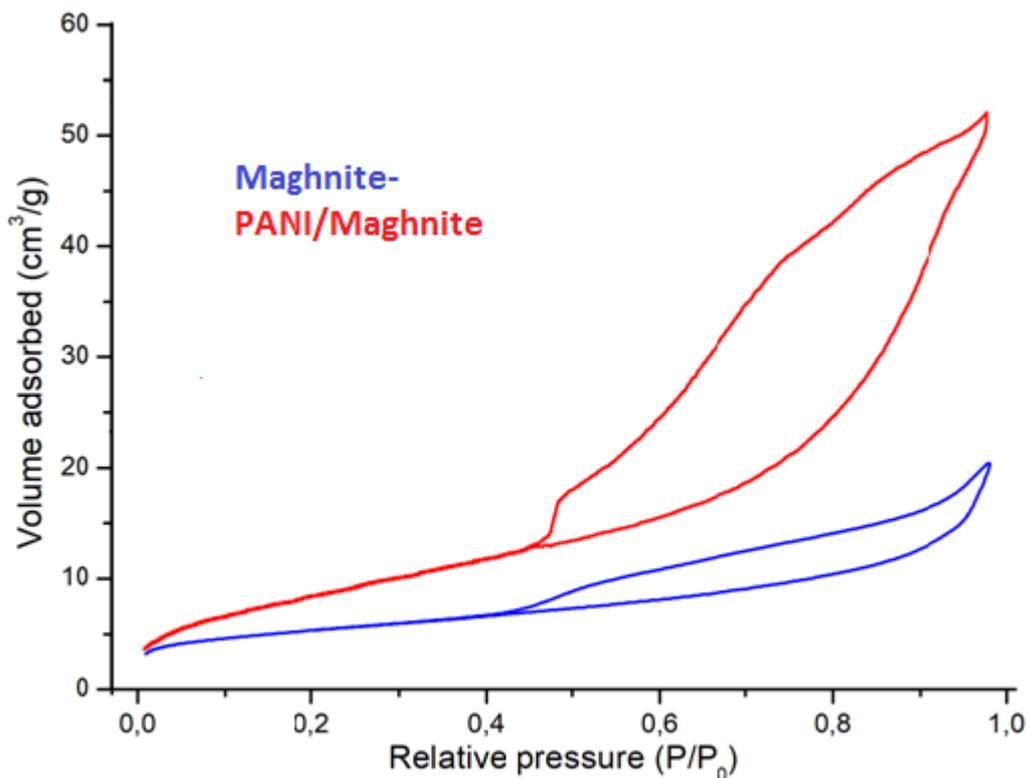


Figure (1) : Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K de: Maghnite et PANI-Maghnite

Le PANI- Maghnite affiche la boucle d'hystérésis à pression relative élevée ($P/P_0 > 0,4$), indiquant qu'ils ont une structure mésoporeuse correspondant au type IV (IUPAC).

Cependant, on peut observer qu'avec cet échantillon, la boucle d'hystérésis est beaucoup plus large, ce qui indique un volume de pores plus important que l'échantillon de la Maghnite. Ceci est probablement dû à une modification de la structure des pores de la Maghnite par PANI. La modification des structures des pores est confirmée par une représentation graphique du volume et du diamètre des pores, comme le montre le tableau 1. On peut également observer que les diamètres de pores des échantillons sont inférieurs à 4 nm, indiquant un matériau mésoporeux. Comme observé dans le tableau 1, les valeurs de la surface spécifique, déterminées par la méthode BET, ont tendance à s'augmenter avec la présence de PANI, ainsi que les valeurs du volume total des pores obtenues par la méthode BJH. Ce comportement est attribué à la polymérisation de l'aniline intercalée dans la Maghnite. Ce phénomène a probablement contribué à l'augmentation de la porosité de 20,87 à 30,52% de la Maghnite et de PANI / Maghnite, respectivement.

En outre, la taille moyenne des pores de la Maghnite et du PANI / Maghnite (1,4 et 3,8 nm, respectivement) a confirmé que les deux matériaux présentaient des structures microporeuses. On peut constater que la surface spécifique augmente de 65,82 m² / g pour la Maghnite à 182,11 m² / g pour le PANI / Maghnite.

Tableau (1) : Caractérisation de la texture de: Maghnite et PANI / Maghnite

Échantillons	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)	Porosité %
Mag	65.82	0.29	0.54	1.4	20.87
PANI/ Mag	182.11	1.64	1.58	3.8	30.52

La composition chimique obtenue par spectroscopie de fluorescence X (FRX) pour les deux adsorbants est incluse dans le tableau 2.

Une enquête minutieuse révèle que les deux échantillons étaient composés essentiellement de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et que d'autres oxydes étaient également présents.

Tableau 2 Composition (% en poids) de la Maghnite et de PANI / Maghnite Par FRX

Composition (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
Mag	76.70	18.03	0.71	0.28	0.80	0.21	0.77	0.15	0.34
PANI/ Mag	74.41	18.82	1.79	0.68	1.05	0.31	2.51	0.13	0.22

Les compositions des adsorbants ont ensuite été confirmées par FTIR.

Le spectre de PANI / Maghnite présentait des pics à 1241 cm⁻¹ et à 1304 cm⁻¹, qui sont les pics caractéristiques de la polyaniline. L'intensité relative des 1575 cm⁻¹ et 1487 cm⁻¹ indique l'état d'oxydation du matériau. Les pics observés à 500-600 cm⁻¹ et à 1012 cm⁻¹ sont dus à la présence de la Maghnite dans l'échantillon.

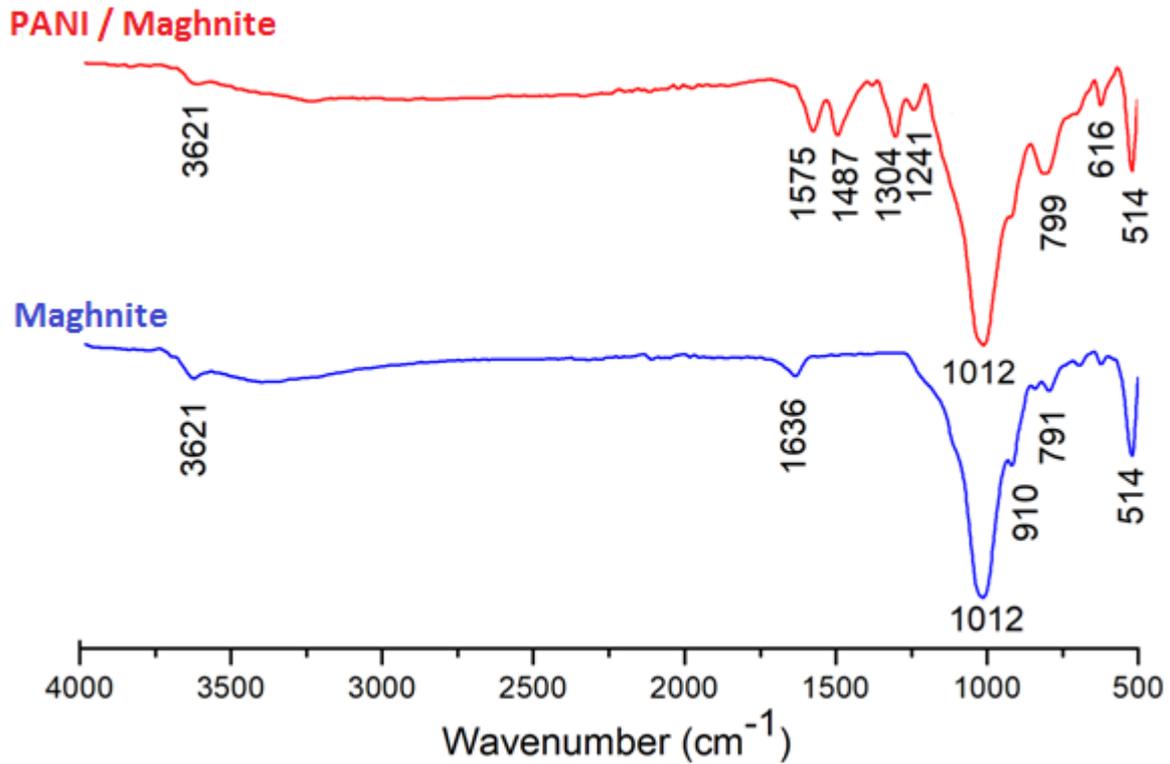


Figure (2): Spectres d'adsorption FT-IR de: Maghnite et PANI / Maghnite

Les images TEM de Maghnite et PANI / Maghnite sont illustrées à la Fig. 3. Une structure en couches parfaite est affichée pour la Maghnite.

La PANI / Maghnite présente une zone de couleur la plus sombre, les régions différentes sont plus denses que celles de la Maghnite, ce qui est conforme à l'intercalation de la PANI et de la Maghnite.

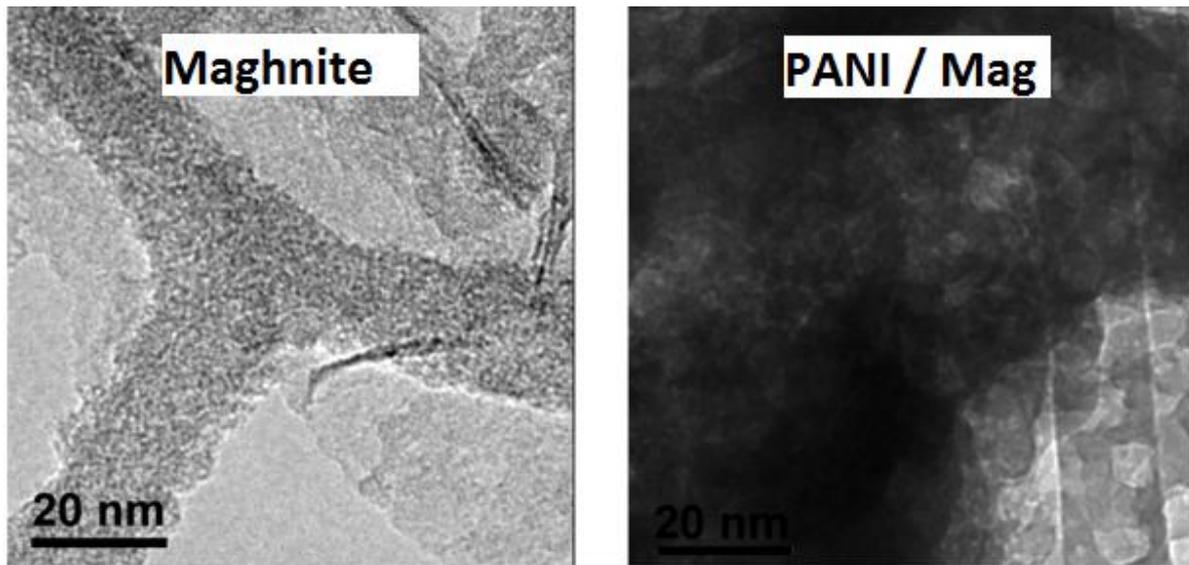


Figure (3) : Images TEM de Maghnite et PANI / Maghnite

Les profils de diffraction de la Maghnite et PANI / Maghnite sont présentés à des fins de comparaison.

Le pic cristallin à une valeur 2θ de $6,85^\circ$ dans la Maghnite correspond à la périodicité dans la direction du plan (d_{100}) de l'échantillon de la Maghnite ^[36].

L'intercalation du PANI entre les couches de la Maghnite est évidente du décalage du pic vers une valeur 2θ de $5,85^\circ$.

L'espace d de la Maghnite, qui est d'environ $9,8 \text{ \AA}$, a été porté à $13,7 \text{ \AA}$, ce qui confirme que la PANI intercalée est de l'ordre de la taille nanométrique ($<10 \text{ \AA}$) ^[37].

3.2 Effet de pH

Le pH de la solution est un facteur important dans le processus d'adsorption, qui influence non seulement de la charge de surface de l'adsorbant, mais également les propriétés physicochimiques de l'adsorbat ^[38]. Le point de zéro charge (pH_{pzc}) de la Maghnite et du PANI / Maghnite situés à 3,9 et 4,9, respectivement, suggère que la composition du PANI a modifié le potentiel zêta de la Maghnite. L'influence du pH de la solution aqueuse sur la

capacité d'adsorption de Cu (II) par la Maghnite et par PANI- Maghnite a été étudiée dans le pH de 1 à 9. Les résultats ont été présentés à la Figure 4.

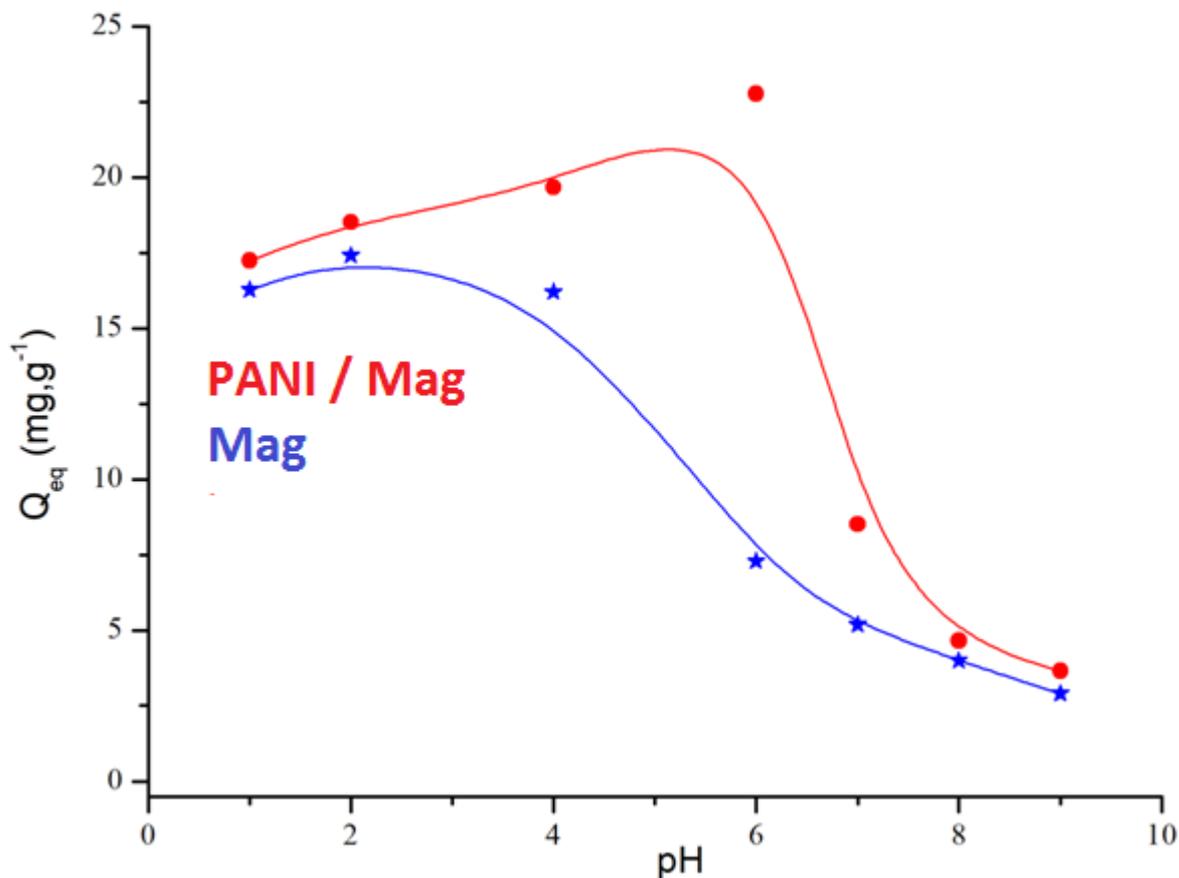


Figure (4) : Effet du pH sur l'adsorption de Cu (II) par la Maghnite et le PANI / Maghnite.

[Cu (II)] = 500 mg / L, temps d'adsorption = 4 h, quantité d'adsorbant: 100 mg

En augmentant la valeur du pH entre 1 et 6, on augmente la quantité de Cu (II) adsorbé. Le pH auquel le pourcentage d'élimination le plus élevé est atteint est pH=6,0 avec un taux d'adsorption maintenu de plus de 22,77 mg / g; lorsque le pH est supérieur à 6,0, les taux d'élimination du Cu (II) diminuent considérablement pour le PANI / Maghnite.

Alors pour le PANI / Maghnite, les groupes imine et amine de PANI situés à la surface de l'adsorbant seraient protonés à un pH faible ^[39]. Avec l'augmentation du pH de la solution, la PANI à la surface de l'adsorbant était moins protonée, ce qui entraînait une diminution de l'adsorption de Cu (II) (A pH basique, il se forme le Cu(OH)₂).

À $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant peut être chargée négativement et l'attraction électrostatique entre Cu (II) et l'adsorbant peut être autorisée à atteindre la surface de l'adsorbant, ce qui peut augmenter la quantité d'adsorption de Cu (II) sur l'adsorbant.

Pour l'étude d'adsorption sur la Maghnite, l'adsorption des ions Cu (II) était la plus élevée à $\text{pH}=2,0$. Le pourcentage d'adsorption diminue et l'efficacité d'élimination est de $7,30 \text{ mg / g}$ à $\text{pH}=6,0$.

Dans l'ensemble, l'adsorption des ions Cu (II) sur PANI / Maghnite s'est avérée extrêmement bonne à un $\text{pH}=6,0$, dépassant dans tous les cas le pourcentage d'adsorption par la Maghnite.

3.3 Études de l'adsorption

3.3.1 Effet du temps de contact

Le temps d'adsorption à l'équilibre est un paramètre important qui a révélé le temps minimum requis par les adsorbants pour atteindre leurs propres performances de saturation et d'adsorption. La détermination du temps d'adsorption à l'équilibre peut éviter l'utilisation inadéquate de l'adsorbant et la perte de temps. La figure 5 montre l'effet du temps de contact sur l'adsorption discontinu de : 50 mg / L , 100 mg / L , 500 mg / L et 1000 mg / L de Cu (II) à 25 °C .

Pour le PANI / Maghnite, il fallait 180 minutes pour que la capacité d'adsorption atteigne à l'équilibre d'adsorption avec une capacité d'adsorption de $22,77 \text{ mg / g}$. Alors que la capacité d'adsorption de la Maghnite a atteint l'équilibre environ 240 minutes avec une capacité d'adsorption de $7,30 \text{ mg / g}$. Il est évident que les capacités d'adsorption de PANI / Maghnite et de la Maghnite ont fortement augmenté au cours des 60 premières minutes, puis ont augmenté lentement pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Ceci peut être illustré par ce qui suit: il y avait beaucoup de sites d'adsorption disponibles de l'adsorbant lors du processus initial d'adsorption, et l'adsorbat en solution occuperait ces sites valides rapidement en raison du gradient de concentration entre la phase

liquide et la phase solide. Cela a donc conduit à une augmentation importante de la capacité d'adsorption.

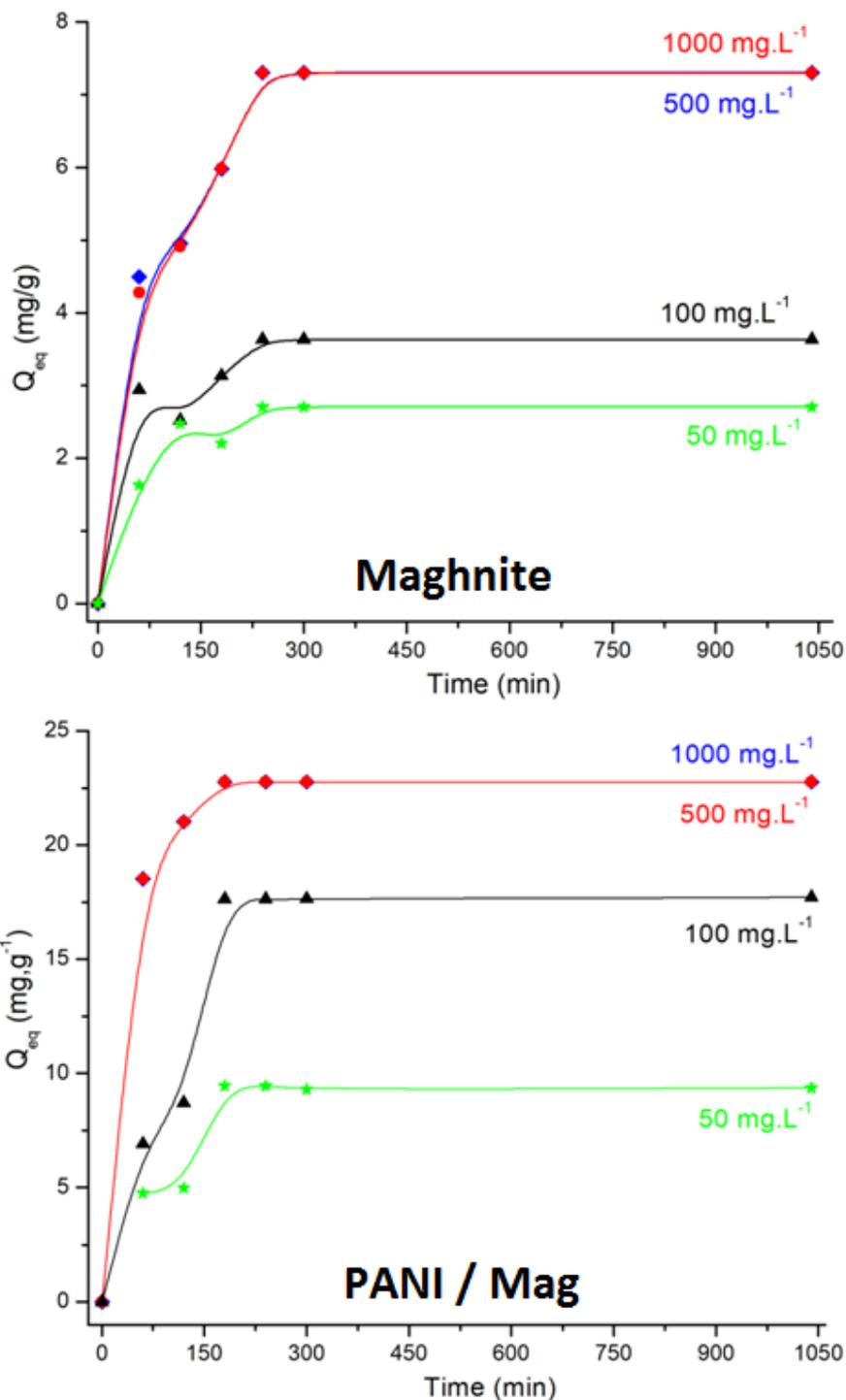


Figure (5): Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu (II), conditions: pH 6,0; T = 298 K, quantité d'adsorbant: 100 mg.

Au fur et à mesure que le processus d'adsorption se poursuivait, la quantité de sites d'adsorption vacants diminuait et la diminution de la concentration en ions Cu (II) dans la solution affaiblissait la force exercée par le gradient de concentration. Ainsi, le taux d'augmentation de la capacité d'adsorption a ralenti progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre [34]. Selon ces résultats, le temps de contact a été fixé à 4 h pour le reste des expériences.

3.3.2 Effet des isothermes de concentration et d'adsorption de Cu (II) initiale

L'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de Cu (II) et son élimination par le PANI / Maghnite et Maghnite sont présentés à la Figure 6.

Les paramètres d'équilibre associés peuvent être calculés à partir de l'ajustement linéaire et les résultats sont répertoriés dans le tableau 3.

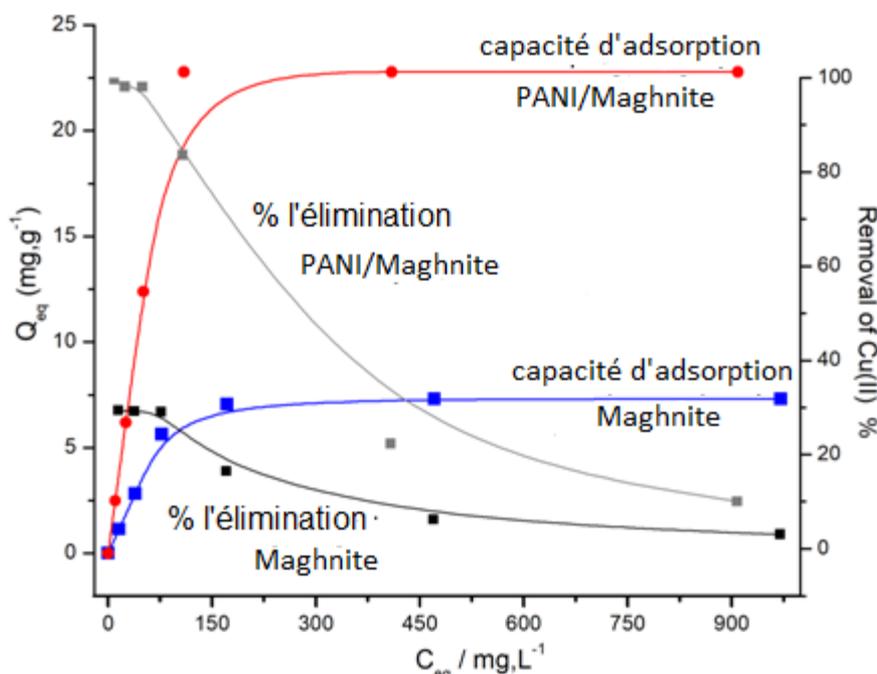


Figure (6) : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et l'isotherme d'absorption par l'élimination pour l'adsorption de Cu (II) par PANI / Maghnite et la Maghnite, conditions: pH 6,0, T = 298 K, durée de contact: 4 h, quantité d'adsorbant: 100

mg

Comme pour les autres adsorbants, les deux adsorbants ont des sites d'adsorption limités. De plus, le site d'adsorption est plus disponible sur la surface de l'adsorbant à de faibles concentrations, ce qui provoque une adsorption rapide du Cu (II) et l'augmente l'efficacité d'élimination.

Mais à des concentrations plus élevées, avec une augmentation des matériaux à adsorber sur l'adsorbant, les sites d'adsorption deviennent saturés et l'efficacité d'élimination de l'adsorbant est réduite.

Tableau (3) : Coefficients de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption de Cu (II) par: Maghnite et PANI / Maghnite à 298 K et pH 6,0

Adsorbants	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_f ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	R^2
Mag	7.30	0.06	0.03	0.999	3.03	1.46	0.818
PANI/ Mag	22.77	0.09	0.04	0.999	3.57	2.99	0.896

Les résultats obtenus dans la présente étude ont montré que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de Cu (II), probablement en raison d'une augmentation des chances de contact entre l'adsorbant et le matériau adsorbé ^[40].

En outre, un autre facteur pouvant affecter est que, dans de telles circonstances, la force de transfert de masse augmente, ce qui est le phénomène dominant de résistance à la force contre l'adsorption et provoque une force de propulsion considérable pour le transfert des polluants de la phase liquide à la surface commune : adsorbant-liquide. ^[41]

Les absorptions de Cu (II) étaient proches de 100% lorsque les concentrations initiales étaient inférieures à 75 g/L et 50 g/L en utilisant le PANI / Maghnite et la Maghnite, respectivement.

Le coefficient de corrélation plus élevé ($R_2 > 0,99$) du modèle de Langmuir indique que les données d'adsorption de Cu (II) par PANI / Maghnite et la Maghnite correspondent mieux à l'isotherme de Langmuir.

La capacité d'adsorption maximale obtenue (Q_{eq}) du PANI / Maghnite était de 22,77 mg/g, ce qui était supérieur à celui de la Maghnite (7,30 mg/g).

Fait important, Kim et al. ^[42] et Jiang et al. ^[43] ont étudié le PANI dopé (nanofibre Cl-PANI, Ph-PANI et PANI) pour l'élimination des ions cuivre et les résultats ont montré que la capacité d'adsorption de cet adsorbant était inférieure à celle de ce travail (1,28, 5,29 et 2,27 mg/g), respectivement.

Les différences de capacité d'adsorption pourraient être attribuées au mécanisme d'élimination différent du Cu (II). Lorsque la Maghnite était utilisée comme adsorbant, il existe deux attractions d'échange d'ions et d'attraction électrostatique entre Cu (II) et la Maghnite.

Cependant, trois mécanismes d'élimination existant simultanément lorsque le PANI / Maghnite était utilisé comme adsorbant :

- la chélation,
- l'échange d'ions,
- l'attraction électrostatique,

D'autre part, l'analyse FT-IR de PANI / Maghnite a montré qu'ils contiennent des groupes fonctionnels tels qu' amino, amido et imino, etc.

Ces groupes fonctionnels sont protonés à un pH bas et agissent comme des espèces chargées positivement. Le passage à des valeurs de pH plus élevées entraîne de la déprotonation de ces groupes fonctionnels, qui deviennent des espèces chargées négativement.

Maintenant, ils peuvent chélater les ions Cu (II) avec eux, ce qui augmente la capacité d'adsorption de PANI / Maghnite ^[10, 15].

3.4 Cinétique d'adsorption

Les paramètres relatifs ont été expliqués dans le tableau 4.

D'après ces résultats, la capacité de sorption à l'équilibre et le coefficient de corrélation pour le modèle de second ordre sont plus raisonnables comparés aux résultats expérimentaux que ceux du modèle de premier ordre.

De plus, il y avait un écart mineur entre les valeurs attendues et observées (Q_{eq}). Le processus de sorption peut impliquer plus d'une étape, faisant appel au transfert par une couche de diffusion, ou une interface de diffusion, et à la diffusion intraparticulaire.

Tableau (4) : Comparaison des constantes de vitesse d'adsorption des premier et deuxième ordres, pour les valeurs calculées ($q_{e,cal}$) et expérimentales ($q_{e,exp}$) à 298 K, de pH 2 et la concentration de pH est de 500 mg / L

Échantillons	$q_{e,Exp}$ (mg/g)	Modèle cinétique de premier ordre			Modèle cinétique de second ordre		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,Cal}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ads}$ (g/mg.min)	$q_{e,Cal}$ (mg/g)	R^2
Mag	7.30	0.0258	5.19	0.89	0.018	7.41	0.99
PANI/ Mag	22.77	0.0262	19.82	0.84	0.009	22.93	0.99

3.5 Caractérisation après l'adsorption

Le résultat de la diffraction DRX indiquait également des modifications dans l'espacement d (d_{001}) de l'espacement PANI / Maghnite-Cu et Maghnite-Cu ($d_{(001)}$ à $2\theta = 5,77^\circ$ et $6,68^\circ$, ce qui correspond à un espacement basal de $15,30 \text{ \AA}$ et $13,22 \text{ \AA}$, respectivement); après l'élimination du Cu (II) par le PANI / Maghnite et la Maghnite, respectivement, ces pics se sont décalés vers un angle inférieur.

Les caractéristiques électrochimiques du PANI / Maghnite synthétique ont été étudiées par voltampérométrie, comme indiqué à la Figure 7.

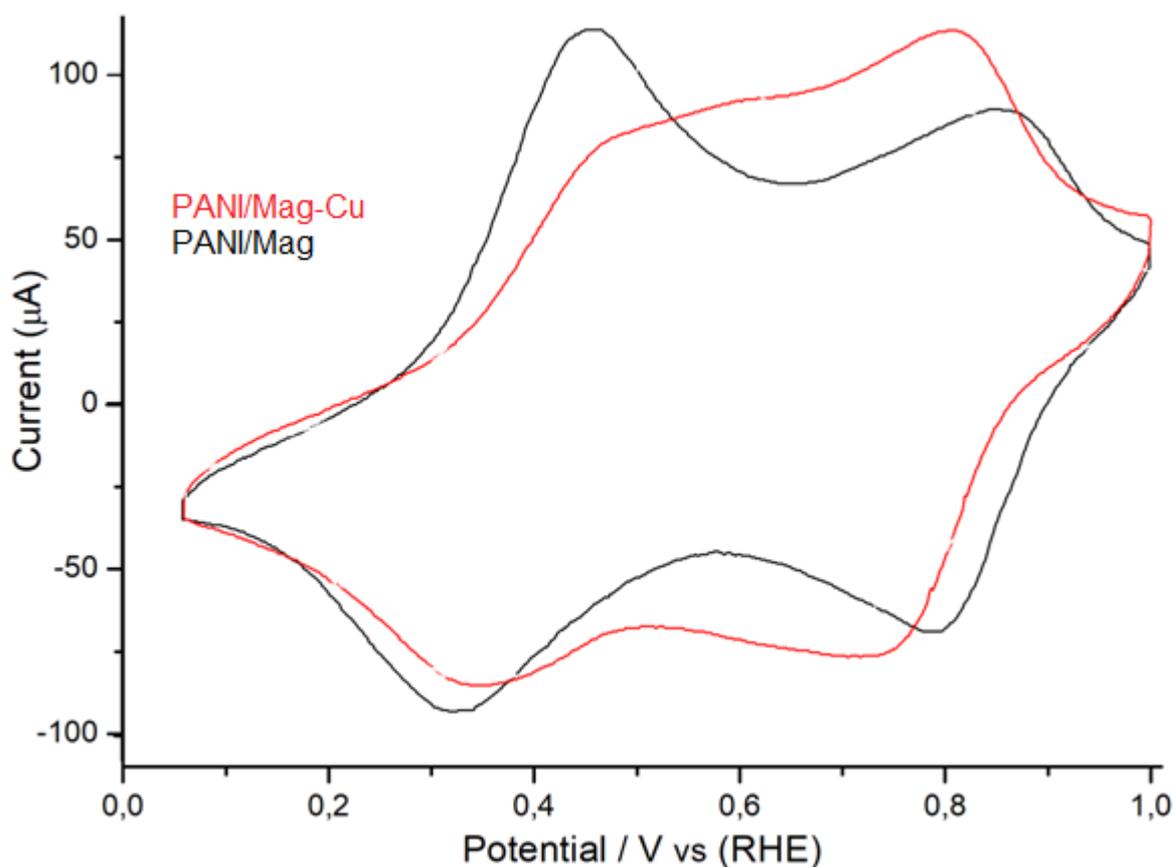


Figure (7) : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de:

PANI / Magnite -Cu et PANI / Magnite dans une solution de HClO₄ (1M). Taux de balayage 50 mV / s

Le voltammogramme cyclique (CV) des échantillons dans une solution de HClO₄ (1 M) affiche des paires de pics rédox (à une vitesse de balayage de 50 mV / s).

Le premier couple rédox 0,45 / 0,32 V indique la transition leucoéméraldine-éméraldine, la séparation potentielle pic à pic de la forme (ΔE_p) est de 130 mV; alors que le second 0,85 / 0,79 V a été attribué à la transition éméraldine-pernigraniline et donne une valeur ΔE_p de 60 mV [44, 45, 46].

Un pic anodique mal défini, environ 0,45 V, pourrait être lié à la transformation de la base leucoemeraldine en sel d'éméraldine, tandis que le second pic au potentiel de 0,80 V fait

référence à une oxydation plus poussée et à une transformation supplémentaire du sel d'éméraldine en sel de perningraniline ^[44, 45, 46].

Le balayage inverse des CV est également caractérisé par deux pics à 0,73 V et 0,34 V liés au processus électrochimique mentionné. La différence dans la forme des CV pour PANI / Maghnite «avant et après l'adsorption de Cu (II)» pourrait être liée à un mécanisme différent du processus d'oxydo-réduction.

Ce processus peut être lié à la participation de Cu (II), qui peut être adsorbé à partir de la PANI lors d'un retrait immédiat.

Les courbes ATG du PANI / Maghnite et de la Maghnite avant et après l'adsorption de Cu (II) dans une atmosphère d'azote sont illustrées à la Figure 9.

Avant l'adsorption du Cu (II), les résultats indiquent que l'efficacité accrue du PANI / Maghnite par rapport à la Maghnite non modifiée était due à la formation de chaînes de polymères d'inclusion dans les galeries intercalaires (c'est-à-dire à l'intercalation) et peut également se développer sans interaction avec d'autres espèces.

Une analyse ATG a été réalisée sur les échantillons pour identifier les modifications du pourcentage en poids par rapport à l'augmentation de la température.

La Maghnite a commencé à perdre de la masse vers 200 ° C et a perdu environ 4,0% en poids après avoir fonctionné jusqu'à 500 ° C. Comparé à PANI / Maghnite, la perte de poids est limitée à deux zones distinctes; tout d'abord, de 25 à 250 ° C en raison de la perte de molécules d'eau liées à OH par liaison H, perdant 2,07% en poids, et en second lieu, de 250 à 500 ° C en raison de la décomposition du polymère et de 13,50% de l'original le poids a été perdu dans cette région. Outre deux phases principales, il y avait aussi une troisième phase, un peu plus lente, allant de 500 à 900 ° C, perdant 2,59% du poids. Comparé à PANI / Maghnite avant l'adsorption de Cu (II), une perte de poids importante a été observée avant 200 ° C pour le PANI / Maghnite après l'adsorption de Cu (II). Cette température de dégradation plus basse peut être causée par l'incorporation d'ions métalliques Cu dans la structure PANI / Maghnite,

ce qui entraîne une stabilité thermique réduite. Un résultat similaire a été rapporté par Baroni et al. [47]

Dans ce cas, le PANI / Maghnite présente un comportement de perte de poids différent de celui du PANI / Maghnite avant l'adsorption. Un processus de dégradation distinct en deux étapes est observé pour l'échantillon PANI / Maghnite et la perte de poids augmente de 20,96% autour de 900 ° C.

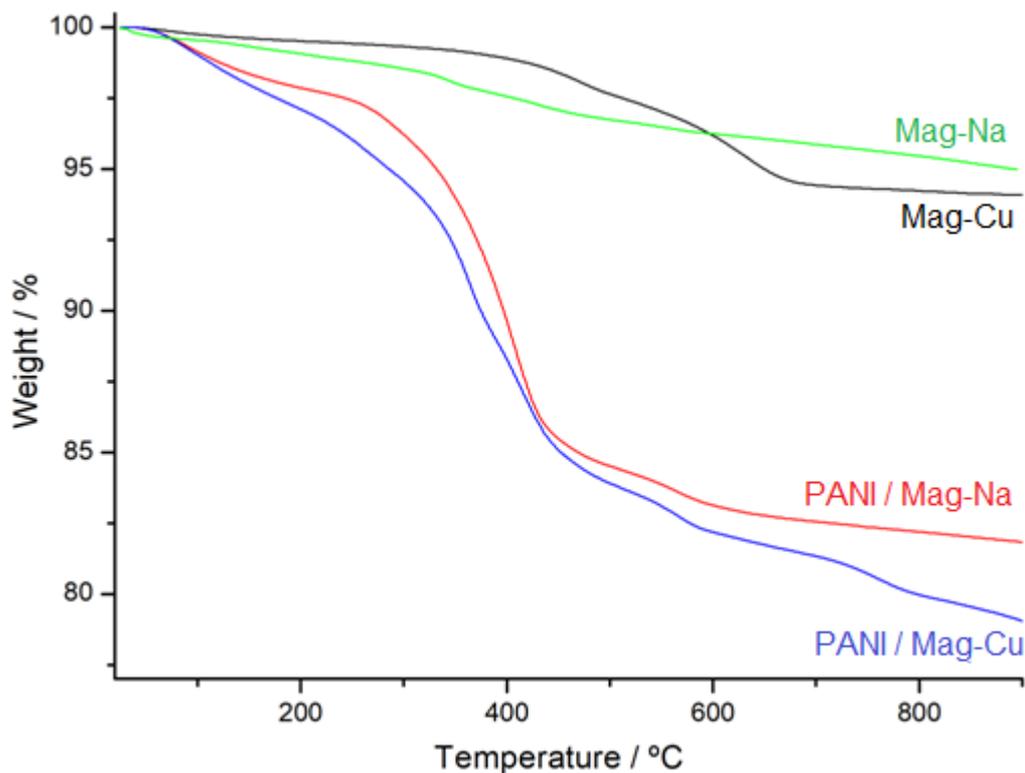


Figure (8) : Analyse ATG du PANI / Maghnite et la Maghnite.

4. Conclusions

Dans cette étude, nous avons préparé avec succès un PANI / Maghnite en utilisant une méthode de polymérisation par oxydation in situ et avons étudié l'applicabilité des sorbants obtenus (Maghnite et PANI / Maghnite) à l'élimination des ions Cu (II) dans une solution aqueuse. L'existence de PANI dans la Maghnite telle que préparée a effectivement augmenté le nombre de sites d'adsorption. Le nanomatériau synthétique a montré un moyen simple

et efficace pour d'élimination le cuivre (II). Le pH de la solution a affecté la capacité d'adsorption et l'adsorption maximale de Cu (II) a été trouvée à pH=6,0. Les données expérimentales ont été bien ajustées par le modèle de cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir.

En raison de ses performances d'adsorption et de sa préparation facile, on peut conclure que ce mécanisme d'adsorption PANI / Maghnite et des matériaux hybrides correspondants offre de grandes perspectives d'application pour le traitement des eaux usées.

RÉFÉRENCES

- [01]. P.J. Collins, M.J. Kotterman, J.A. Field, A.D. Dobson (1996), Oxidation of anthracene and benzo [a] pyrene by laccases from trametes versicolor. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, Pages 4563–4567
- [02]. A. Majcherczyk, C. Johannes, A. Hüttermann (1998), Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by laccase of trametes versicolor. *Enzym. Microb. Technol.* 22, Pages 335–341
- [03]. H. Ali (2010), Biodegradation of synthetic dyes-a review. *Water Air Soil Pollut.* 213, Pages 251–273
- [04]. E. Guibal, J. Roussy (2007), Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *React. Funct. Polym.* 67, Pages 33–42
- [05]. H. Xu, D.D.L. Liu, L. He (2015), Adsorption of Copper ^(II) from an wastewater effluent of electroplating industry by poly(ethyleneimine)- functionalized silica. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 34, Pages 73–81
- [06]. S.H. Ahmadi, P. Davar, A. Manbohi (2016), Adsorptive removal of reactive orange 122 from aqueous solutions by ionic liquid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 35, Pages 63–73
- [07]. V.K. Gupta, R. Jain, S. Varshney (2007), Electrochemical removal of the hazardous dye reactofix red 3 BFN from industrial effluents. *J. Colloid Interface Sci.* 312, Pages 292–296
- [08]. M. Ishaq, K. Saeed, I. Ahmad, S. Sultan (2014), Coal ash as a low cost adsorbent for the removal of xylenol orange from aqueous solution. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 33, Pages 53–58
- [09]. K.Y. Foo, B.H. Hameed (2011), Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: application for methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 170, Pages 338–341

- [10]. R. Wang, R. Yang, Y. Zhang (2017), A study of applying green glucosereduced graphene oxide in advanced treatment of different dyes. *Desalin. Water Treat.* 70, Pages 387–393
- [11]. Y.E. Miao, R. Wang, D. Chen, Z. Liu, T. Liu (2012), Electrospun selfstanding membrane of hierarchical SiO₂, γ -AlOOH (Boehmite) core/sheath fibers for water remediation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, Pages 5353–5359
- [12]. M.M. Ayad, A.A. El-Nasr (2010), Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base. *J. Phys. Chem. C* 114, Pages 14377–14383
- [13]. V. Janaki, B.T. Oh, K. Shanthi, K.J. Lee, A.K. Ramasamy, S.K. Kannan (2012), Polyaniline / chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synth. Met.* 162, Pages 974–980
- [14]. V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B.T. Oh, K. Shanthi, K.J. Lee, A.K. Ramasamy (2013), Synthesis, characterization and application of cellulose / polyaniline nanocomposite for the treatment of simulated textile effluent. *Cellulose* 20, Pages 1153–1166
- [15]. S. Zhang, L. Gao, L. Shan, R. Wang, Y. Min (2018), Comparative study on the adsorption of NO₂ using different clay/polyaniline composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, Pages 6897–6903
- [16]. V. Janaki, K. Vijayaraghavan, A.K. Ramasamy, K.J. Lee, B.T. Oh, S.K. Kannan (2012), Competitive adsorption of reactive orange 16 and reactive brilliant blue R on polyaniline / bacterial extracellular polysaccharides composite-A novel eco-friendly polymer. *J. Hazard. Mater.* 241–242, Pages 110–117
- [17]. R. Karthik, S. Meenakshi (2014), Facile synthesis of cross linked-chitosan- grafted polyaniline composite and its Cr^(VI) uptake studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 67, Pages 210–219
- [18]. Y. Lei, X. Qian, J. Shen, X. An (2012), Integrated reductive/adsorptive detoxification of Cr^(VI)-contaminated water by polypyrrole/cellulose fiber composite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, Pages 10408–10415
- [19]. R. Karthik, S. Meenakshi (2015), Removal of Pb^(II) and Cd^(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chem. Eng. J.* 263, Pages 168–177

- [20]. R. Karthik, S. Meenakshi (2015), Synthesis, characterization and Cr^(VI) uptake study of polyaniline coated chitin. *Int. J. Biol. Macromol.* 72, Pages 235–242
- [21]. S. Larous, A.H. Meniai (2012), Removal of copper ^(II) from aqueous solution by agricultural by-products sawdust. *Energy Proced.* 18, Pages 915–923
- [22]. E. Igberase, P. Osifo, A. Ofomaja (2014), The adsorption of copper ^(II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, Pages 362–369
- [23]. X. Xue, F. Li (2008), Removal of Cu ^(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* 116, Pages 116–122
- [24]. X. Zhang, Q. Huang, M. Liu, J. Tian, G. Zeng, Z. Li, K. Wang, Q. Zhang, Q. Wan, F. Deng, Y. Wei (2015), Preparation of amine functionalized carbon nanotubes via a bioinspired strategy and their application in Cu²⁺ removal. *Appl. Surf. Sci.* 343, Pages 19–27
- [25]. Y. Xie, Q. Huang, M. Liu, K. Wang, Q. Wan, F. Deng, L. Lu, X. Zhang, Y. Wei (2015), Mussel inspired functionalization of carbon nanotubes for heavy metal ion removal. *RSC Adv.* 5, Pages 68430–68438
- [26]. X. Zhang, Q. Huang, F. Deng, H. Huang, Q. Wan, M. Liu, Y. Wei (2017), Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects. *Appl. Mater. Today* 7, Pages 222–238
- [27]. W. Jiang, W. Wang, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, L. Lv (2014), Facile fabrication of magnetic chitosan beads of fast kinetics and high capacity for copper removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, Pages 3421–3426
- [28]. Q. Huang, M. Liu, J. Chen, K. Wang, D. Xu, F. Deng, H. Huang, X. Zhang, Y. Wei (2016), Mussel inspired preparation of functional silica nanocomposites for environmental adsorption applications. *Appl. Surf. Sci.* 387, Pages 285–293
- [29]. X. Zhang, K. Wang, M. Liu, X. Zhang, L. Tao, Y. Chen, Y. Wei (2015), Polymeric AIE-based nanoprobe for biomedical applications: recent advances and perspectives. *Nanoscale* 7, Pages 11486–11508

- [30]. Q. Wan, M. Liu, Y. Xie, J. Tian, Q. Huang, F. Deng, L. Mao, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Wei (2017), Facile and highly efficient fabrication of graphene oxide-based polymer nanocomposites through mussel-inspired chemistry and their environmental pollutant removal application. *J. Mater. Sci.* 52, Pages 504–518
- [31]. Q. Huang, M. Liu, J. Chen, Q. Wan, J. Tian, L. Huang, R. Jiang, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei (2017), Facile preparation of MoS₂ based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes. *Appl. Surf. Sci.* 419, Pages 35–44
- [32]. M. Mekhloufi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, E. Morallon (2013), Removal of 8-quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites. *Environ. Monit. Assess.* 185, Pages 10365–10375
- [33]. A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, S. Taleb, E. Morallon (2015), Algerian natural montmorillonites for arsenic ^(III) removal in aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, Pages 595–602
- [34]. S.J. Gregg, K.S.W. Sing (1982), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn. (Academic Press, London, Pages 3–12
- [35]. P.G. Ingole, R.R. Pawar, M.I. Baig, J.D. Jeon, H.K. Lee (2017), Thin film nanocomposite (TFN) hollow fiber membranes incorporated with functionalized acid-activated bentonite (ABn-NH) clay: towards enhancement of water vapor permeance and selectivity. *J. Mater. Chem. A* 5, Pages 20947–20958
- [36]. B.H. Kim, J.H. Jung, J.W. Kim, H.J. Choi, J. Joo (2001), Nanocomposite intercalated by emulsion polymerization. *Synth. Met.* 117, Pages 115–118
- [37]. A. Guinier (1994), *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (Freeman & Co., San Francisco,
- [38]. Y.P. Chang, C.L. Ren, J.C. Qu, X.G. Chen (2012), Preparation and characterization of Fe₃O₄ / graphene nanocomposite and investigation of its adsorption performance for aniline and p-chloroaniline. *Appl. Surf. Sci.* 261, Pages 504–509

- [39]. J. Wang, L. Bi, Y. Ji, H. Ma, X. Yin (2014), Removal of humic acid from aqueous solution by magnetically separable polyaniline: adsorption behavior and mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* 430, Pages 140–146
- [40]. P.D. Saha, S. Chakraborty, S. Chowdhury (2012), Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpusheterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids Surf. B* 92, Pages 262–270
- [41]. C.M. Yon, J.D. Sherman (2003), Adsorption. In *Gas Separation*. Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1, (Wiley, New York)
- [42]. H.J. Kim, S. Im, J.C. Kim, W.G. Hong, K. Shin, H.Y. Jeong, Y.J. Hong (2017), Phytic acid doped polyaniline nanofibers for enhanced aqueous copper^(II) adsorption capability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, Pages 6654–6664
- [43]. N. Jiang, Y. Xu, Y. Dai, W. Luo, L. Dai (2012), Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake. *J. Hazard. Mater.* 215–216, Pages 17–24
- [44]. I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon (2013), Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite. *J. Alloy. Compd.* 551, Pages 212–218
- [45]. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef (2017), A Novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium^(IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Polym. Compos.* 38, Pages 254–260
- [46]. S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef (2017), Development of novel hybrid materials based on poly (2-aminophenyl disulfide) / Silica Gel: preparation, characterization and electrochemical studies. *J. Mol. Struct.* 1150, Pages 580–585
- [47]. P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. Da Silva, M.M. Beppu (2008), Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *J. Hazard. Mater.* 152, Pages 1155–1163

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse était de comprendre le mécanisme d'échange cationique un renfort inorganique, c'est l'argile, et en relation avec une matrice organique, c'est comme le polymère conducteur, conduisant à l'obtention, par voie chimique un composite à l'échelle nanométrique avec des applications environnementaux par procédé d'adsorption pour éliminer les traces des métaux lourds (ML) en solution aqueuse, c'est comme le cuivre (II). Le polymère conducteur électronique étudié au cours de ces travaux de thèse est le polypyrrole (PPY) et la polyaniline (PANI).

La préparation de l'adsorbant a été étudiée de façon détaillée dans le chapitre 2. Nous avons en particulier étudié l'influence des ions compensateurs sur la morphologie structurale de la maghnite par premièrement le sodium et puis le cuivre. Après le traitement de la Maghnite purifiée échangée par (Na^+ , Cu^{2+}), les cations de cette Maghnite sont presque totalement échangés. La diffraction des rayons X et les analyses FT-IR ont mis en évidence que la distance augmente entre les feuillets à cause de l'insertion des cations par rapport à l'état brut. L'échange cationique a donné l'élargissement des feuillets de l'argile le plus important. Toutefois, nous notons la présence de pics correspondant à $d_{001} = 12.89 \text{ \AA}$ pour le Maghnite sodique (Mag-Na) et 19.40 \AA pour le Maghnite cuivrique (Mag-Cu). L'effet de la taille des ions compensateurs influe sur l'espace interfoliaire, il apparaît clairement que l'allongement des espaces permettait d'augmenter les distances interfoliaires de la maghnite. La Maghnite échangée sera utilisée pour élaborer des composites à matrice PPY et PANI.

Dans le chapitre 3, nous avons élaboré des composites PPY / Mag-Na et PPY / Mag-Cu avec succès par polymérisation in situ par oxydation en milieu aqueux et à une température ambiante. Les résultats de la diffraction des rayons X ont confirmé l'existence d'une interaction efficace des polymères avec la maghnite échangée. L'insertion de PPY entre les couches lamellaires à l'échelle nanométrique de Mag-Na et Mag-Cu et l'augmentation de l'espacement basal (d_{001}) des composites. À une augmentation de 19.40 \AA à 28.51 \AA pour le composite PPY/Mag-Cu est $12,89 \text{ \AA}$ à $22,98 \text{ \AA}$ pour le composite PPY / Mag-Na, Le spectre IR obtenu pour identifier et déterminer les groupes fonctionnels et la présence de polymère dans les échantillons caractériser de composite PPY/ Mag-Na, les bandes d'adsorption s'attribuant aux chaînes PPY au niveau de 1545 , 1448 et 1337 cm^{-1} peut être vu clairement, Le composite de PPY/ Mag-Cu présentent les bandes à 1448 et 1337 cm^{-1} confirment la

protonation de l'atome d'azote dans la liaison C-N dans le polypyrrole, L'étude électrochimique par La voltammétrie cyclique (VC) présente une réponse sur le composite PPy/Mag-Cu observe divers processus d'oxydoréduction contribuant a des valeurs de potentiel plus élevés de 0,52 /0,72 V, Ce processus d'oxydoréduction à potentiel élevée pourrait être du a des modifications structurales, impliquant probablement des modifications électroniques, des polymères par interaction avec la maghnite, affectant leur activité électrochimique.

Nous étudions aussi Dans ce chapitre, la synthèse des composite PANI/Maghnite (Na^+ , Cu^{++}), Il a été ainsi constaté que les composites ainsi formés présentent une forte interaction entre les deux constituants. Les nanofeuillet présentent un effet d'adsorbe ce qui en résulte la formation d'une couche de la PANI dans les galeries de la Maghnite. Afin de faciliter la formation de cette structure avec la PANI, la Maghnite peuvent être protonées par un échange d'ions avec des ions compensateurs Na^+ et $\text{Cu}(\text{II})$. D'après le spectre d'infrarouge du nanocomposite (PANI /Mag-Na) montre la vibration autour de 1225, 1308 cm^{-1} correspond la liaison (C-N) ce qui confirme la pénétration de PANI a l'intérieur d'intercouche de la Maghnite modifie par Na^+ et Cu^{++} . Pour le nanocomposite PANI / Mag-Cu, les intensités des bandes dans le domaine visible ont diminué et décalé. La bande 317 nm est décalé vers 284 nm, et la bande 615 nm vers 535 nm. Ce qui confirme les interactions qui déroule entre la Maghnite modifie et la PANI, les spectres typiques d'UV-Vis des nanocomposite Mag-Na et Mag-Cu⁺⁺ présente deux maxima d'absorption pour le nanocomposite PANI / Mag-Na située respectivement à 317 nm et 615 nm et Pour le nanocomposite PANI / Mag-Cu, les intensités des bandes dans le domaine visible ont diminué et décalé. La bande 317 nm est décalé vers 284 nm, et la bande 615 nm vers 535 nm. Ce qui confirme les interactions qui déroule entre la Maghnite modifie et la PANI, L'interaction de Maghnite avec la PANI semble donc favoriser la conjugaison au sein du nanocomposite. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV -visible. La diffraction des rayons X du Mag-Na, Mag-Cu et nanocomposites (PANI/Mag-Na, PANI/Mag-Cu) sont présentés l'intercalation des chaînes de polymère augmente l'espacement entre les couches dans le cas du nanocomposite PANI / Mag-Na a été augmentée à partir de 12.89 Å dans le Mag-Na à 19.40 Å dans le Mag-Cu. Dans le cas des nanocomposites, la structure multicouche répétitive est bien conservée, ce qui permet à l'espacement intercouche à déterminer. Les images TEM de Maghnite et PANI / Maghnite sont présente une zone de couleur la plus sombre, les régions différentes sont plus denses que celles de la Maghnite, ce qui est conforme probablement à

l'intercalation de la PANI et de la Maghnite. Les caractéristiques électrochimiques du PANI/Mag synthétique ont été étudiées par voltampérométrie.

Ensuite, Le dernier chapitre, nous avons étudié la cinétique d'adsorption d'une solution aqueuse des adsorbants obtenus (Maghnite et PANI / Maghnite) à l'élimination des ions Cu (II) d'une solution aqueuse. L'existence de PANI dans la Maghnite telle que préparée a effectivement augmenté le nombre de sites d'adsorption. Le nanomatériau synthétique a montré d'excellentes performances d'élimination du Cu (II). Le pH de la solution a affecté la capacité d'adsorption maximale de Cu (II) a été trouvée à pH 6,0. Les données expérimentales ont été bien ajustées par le modèle de cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir. On peut conclure que ce mécanisme d'adsorption PANI / Maghnite et des matériaux hybrides correspondants offre de grandes perspectives d'application pour le traitement des eaux usées.

L'intérêt des nanocomposites développés réside dans la facilité de la fabrication des membranes. Les travaux menés à bien au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant ainsi la voie à plusieurs perspectives pour la synthèse de polymères conducteurs électroniques nanostructurés et leurs applications. Il serait intéressant dans un premier temps de coupler les méthodes de synthèse par chimie et voie électrochimique dans le but de synthétiser d'autres types de nanostructures de polypyrrole et de polyaniline. Dans un deuxième temps il faudrait envisager la synthèse des films de polypyrrole (Différents types de nanostructures) en présence d'un autre renfort comme les nanoparticules, le nanotubes de carbone et le graphène dans la solution de pyrrole/aniline dans le but d'améliorer les propriétés des polymères ainsi synthétisés, notamment leur conductivité électronique.

Enfin il serait intéressant d'utiliser les nanostructures de polymère conducteur. En effet les nanostructures alignées verticalement sont particulièrement efficaces en raison de leur structure orientée et de leur grande surface spécifique permettant ainsi une diffusion ionique optimale. Des expériences ont été menées dans ce sens, les résultats préliminaires de cette étude, présentés, semblent très encourageants.

Les minéraux d'argile et les polymères sont utilisés pour préparer des nanocomposites de polymère d'argile presque sur mesure, dotés de propriétés physiques intéressantes, utilisés

dans certains cas pour des applications commerciales. Les nanocomposites actuellement disponibles doivent être optimisés pour leurs performances mécaniques et fonctionnelles, car ils pourraient encore être augmentés. À cet égard, la connaissance des minéraux argileux (chimie), ainsi que leur modification, la chimie des polymères et leur traitement, c'est-à-dire le mélange, est de la plus haute importance pour le développement de nanocomposites d'argile-polymère.

ان شاء الله



ANNEXE

Techniques de caractérisation et Conditions expérimentales

Introduction

Annexe A : Partie Expérimentale

1. Produits chimiques
- 2.1. Traitement de l'argile
- 2.2. Synthèse des adsorbants et des nanocomposites par polymérisation in-situ

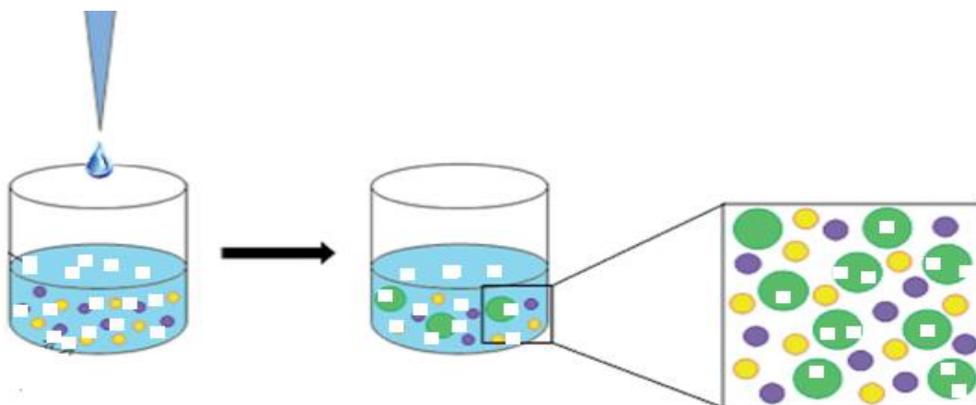
Annexe B : Techniques générales de caractérisation

1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)
2. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR)
3. Diffraction des rayons x (DRX)
4. Spectroscopie UV-vis
5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)
6. La microscopie électronique en transmission (MET)
7. Autre caractérisations

Annexe C : Étude électrochimique

1. La voltampérométrie cyclique

Références



INTRODUCTION

Nous décrirons dans ce chapitre la nature des produits chimiques utilisés au cours de ce travail, La réalisation des nanocomposites nécessite différentes étapes dont les principales sont les suivantes :

- Préparation et purification d'argile, C'est la raison principale pour laquelle nous avons choisi d'utiliser une argile lamellaire de synthèse, dont les principales caractéristiques structurales et physiques ont été très largement étudiées et discutées.
- Mélange des composants pour former les nanocomposites qui sera étudié.
- Application sur l'élimination du cuivre (II) à partir d'une solution aqueuse par le nanocomposite PAni-Argile.

Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qu'ils sont:

- ✓ la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR),
- ✓ la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis),
- ✓ la diffraction des rayons X (XRD),
- ✓ la spectroscopie de fluorescence de rayons X,
- ✓ Microscopie électronique en transmission (TEM),
- ✓ la voltampérométrie cyclique (VC),

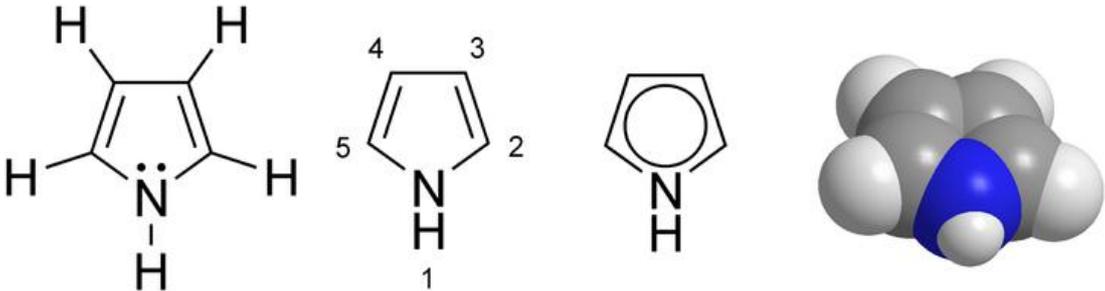
ANNEXE A : PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Produits chimiques

Lors de toutes les études au cours de ces expériences, les produits utilisés sont détaillés :

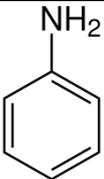
➤ Les Monomères utilisés : Pyrrole / Aniline

Le Pyrrole, connue également sous les noms d'Azole, est un composé hétérocyclique simple, constitué d'un cycle aromatique de 5 atomes dont un atome d'azote. Elle présente les caractéristiques suivantes.

			
Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	C_4H_5N	Température d'ébullition	129,7 °C.
Masse Molaire	67,1 g/mol.	Solubilité	Dans l'eau, sol. Dans l'alcool, l'éther et les acides dilués.

L'Aniline est une base faible et un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$, c'est une amine aromatique primaire dérivée du benzène. , toxique pour l'homme et l'environnement.

Propriétés chimiques			
Structure	Apparence	Formule Brute	Masse molaire

de l'aniline			
	liquide incolore, huileux, d'odeur caractéristique. Devient brun lors d'exposition à l'air ou la lumière	C_6H_7N	93,1265 g/mol
Propriétés physiques			
T° fusion	T° ébullition	Solubilité	
-6,0 °C	184,1 °C	Soluble dans l'eau, miscible avec le chloroforme, l'éthanol, l'éther éthylique, le benzène, l'acétone, les lipides; sol. dans HCl dilué	

Renfort inorganique Utilisé:

L'argile brute utilisée a été prélevée du gisement de Hammam Boughrara, est une Montmorillonite de forage de Maghnia (Ouest de l'Algérie).

Chlorure de sodium : utilisé pour la mise en forme sodique de la Maghnite par échange d'ions.

- Formule chimique : NaCl.
- Masse moléculaire : M= 58.44 g/mol.
- Aspect : cristaux blancs.

Sulfate de cuivre : utilisé dans la modification cationique de la Maghnite.

- Formule brute : CuSO₄
- Masse moléculaire : M= 159.609 g/mol.

- Les oxydants utilisé : Persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈).
- Les Acides utilisé (le dopant) : Acide Chlorhydrique (HCl).

- Dédopant : hydroxyde d'ammonium (NH_4OH).
- Milieu réactionnelle / Purification : l'Eau distillée (H_2O). est utilisée pour la préparation des solutions et pour la purification des différents produits résultants
- Les solvants utilisés: Éthanol.

2. Synthèse des adsorbants

2.1. Traitement de l'argile

Le cation inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ou Mg^{+2} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20Angstroms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique: $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. Nous avons donc procédé à l'enrichissement de l'argile brute en ions Sodium Na^+ et Cu^{2+} .

Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions sodium et cuivre aux ions initialement présents dans les galeries. Les ions sodium et cuivre sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de l'argile dans l'eau.

Protocole :

Dans cette étude, nous rapportons l'échange de cations dans l'espace interlamellaire de l'argile (La Maghnite = MMT) en utilisant des cations de sodium et de cuivre (II). Cette Maghnite modifiée est également utilisée pour préparer les Nanocomposites selon la littérature. [1-13]

La modification de la Maghnite (Maghnite- Na^+) : la Maghnite brute a été broyée puis séchée pendant 24h et stockée pour une utilisation ultérieure. Maghnite- Na^+ a été préparé par une réaction de Na^+ . La Maghnite traitée a été dispersée dans une solution de NaCl (1M), le mélange a été agité pendant 3 jours, ce produit a ensuite été filtré et soumis à plusieurs lavages avec de l'eau distillée. Le produit a été séché dans l'étuve pendant 24h à une température de 60°C.

2.2. Synthèse des adsorbants et des nanocomposites par polymérisation in-situ

La technique de polymérisation in situ est la troisième méthode traditionnelle de traitement des nanocomposites polymères. Le principe général de ce procédé de fabrication implique le mélange du renfort inorganique nanochargé avec une matrice organique dans un solvant, suivi d'une polymérisation in situ. Il a été utilisé avec succès pour produire des nanocomposites PPy, PAni / Argile à structure exfoliée et intercalée.

Protocole :

Les échantillons Polymères-Maghnite ont été synthétisés conformément à la méthode décrite dans la littérature avec quelques modifications [5, 6,10] :

Une quantité connue de la Maghnite modifiée (1,0 g) est mise en contact avec une quantité 0,022 mol du monomère (pyrrole, Aniline) dissout dans un 25ml d'acide chlorhydrique HCl (1M), pendant 3h sous agitation magnétique à température ambiante pour permettre le gonflement de la Maghnite.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,022 M) dissous dans 25 ml d'acide chlorhydrique HCl (1M). La réaction soumise sous agitation magnétique pendant 24h.

Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée afin d'éliminer les traces des monomères, oligomères et d'oxydant et finalement lavé avec de l'acétone pour éliminer les oligomères de bas poids moléculaire. Puis séché le produit final à 60°C pendant 24h.

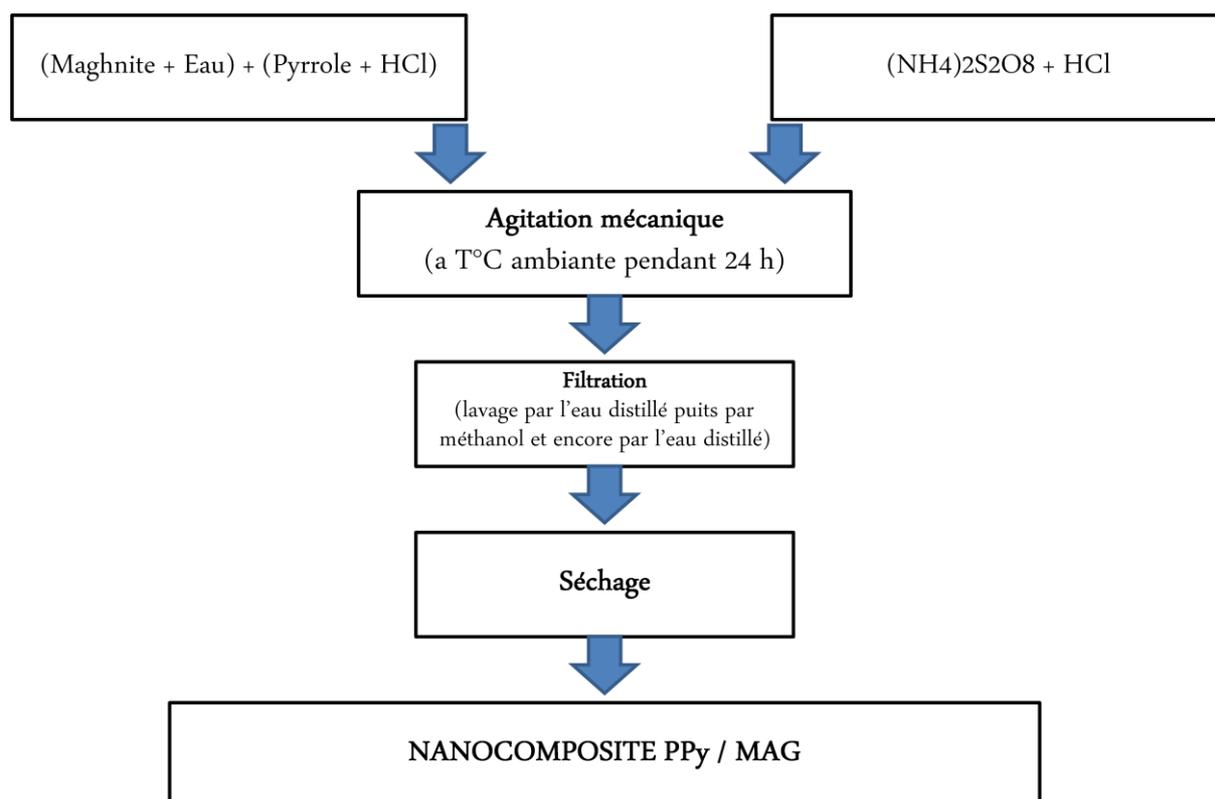


Figure (1) : Organigramme pour la synthèse du nanocomposites PPy / Maghnite Na^+ , Cu^{2+} .

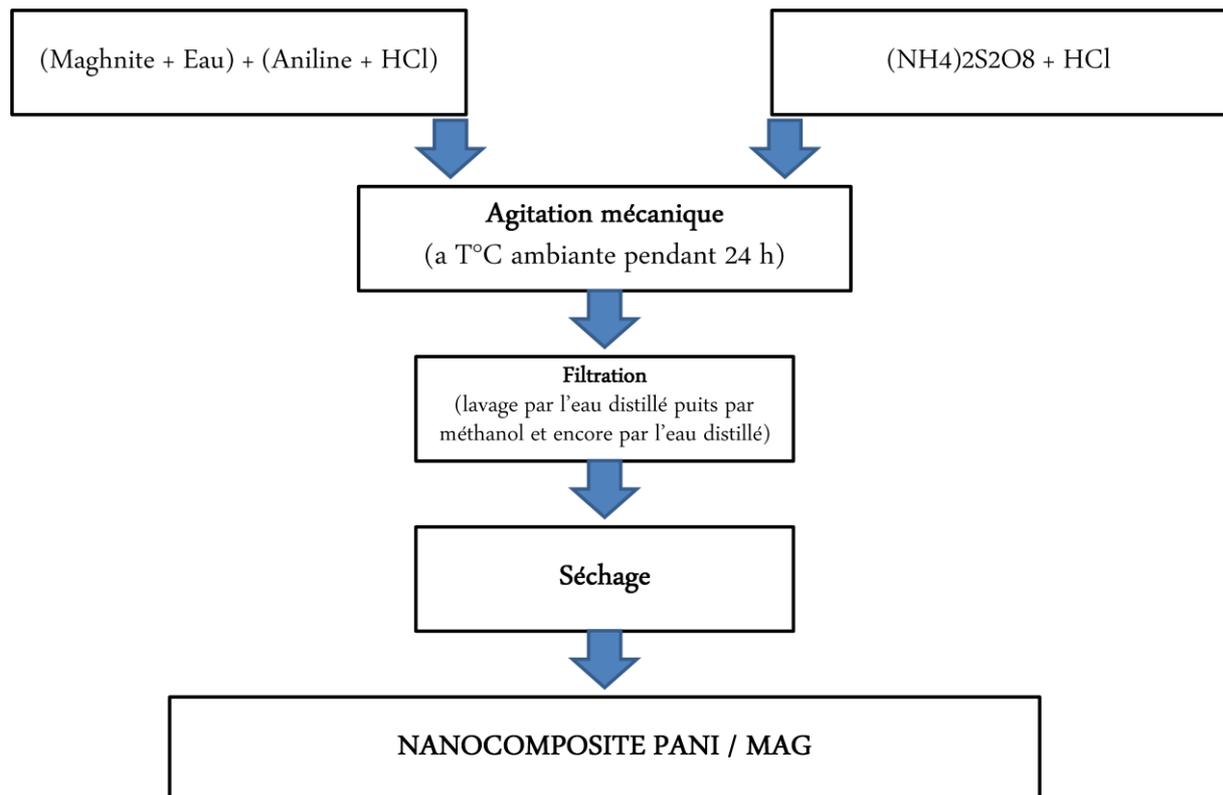


Figure (2) : Organigramme pour la synthèse du nanocomposites PANI/ Maghnite Na^+ , Cu^{2+} .

ANNEXE B : TECHNIQUES GÉNÉRALES DE CARACTÉRISATION

Pour pouvoir caractériser nos produits, nous avons fait un rappel sur les techniques d'analyses : FRX, IR, DRX, UV, TEM, TGA.

1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse chimique pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges solides ou liquides.

La composition chimique élémentaire (c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments) de la Maghnite purifiée et modifiée a été effectuée à l'aide d'un appareil de spectromètre à fluorescence :

➤ **PANALYTICAL AXIOS WDXR.**

2. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT- IR)

La spectroscopie d'infrarouge est une méthode d'emploi courant, elle permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été enregistrés en utilisant Instrument :

➤ **BRUKER ALPHA.**

3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une puissante technique sans effets de structures destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures,

les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres). Les mesures de diffraction des rayons X ont été prises avec un appareil :

➤ **BRUKER APEX CCD (λ (Cu)= 1.54056°A).**

La concentration de Cu (II) dans la solution a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique couplée à un plasma inductif (ICP) (Perkin-Elmer 7300-DV).

Principe :

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon x, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon x.

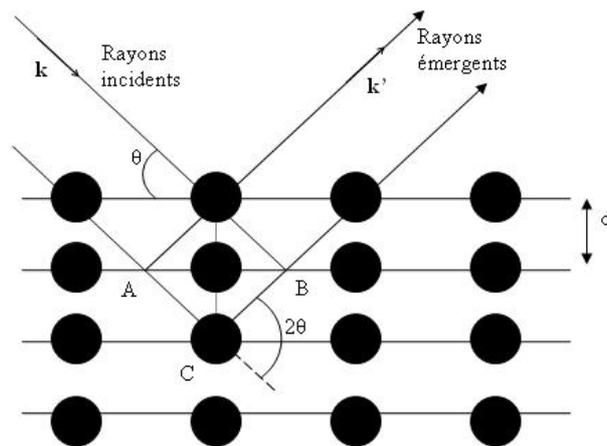


Figure (3) : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Lorsqu'un rayon x de longueur d'onde λ frappe sous un angle Θ , l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \Theta$$

Où ;

- ✓ λ est la longueur d'onde faisceau de rayons X
- ✓ Θ est l'angle de diffraction, en utilisant la radiation $k\alpha$ de l'anode.
- ✓ d distances réticulaires (distance entre les plans de diffraction)

4. Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène).

L'objectif de cet analyse est caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermo gramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz.

Les caractéristiques thermiques et de décomposition des matériaux ont été déterminées par analyse thermique gravimétrique (ATG), réalisées sur un appareil :

➤ **SETARAM SETSYS EVOLUTION**

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées avec un analyseur thermogravimétrique Du Pont, avec des échantillons de 10 mg de la température ambiante à 900 ° C à une vitesse de chauffage de 10 ° C min⁻¹ sous atmosphère d'azote.

6. La microscopie électronique en transmission (MET)

Est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

Pour les observations micrographiques électroniques à transmission (MET), les échantillons ont été dispersés dans l'eau et supportés sur des grilles de MET. Les images ont été recueillies en utilisant :

➤ **UN MICROSCOPE JEO (model (JEM-2010) 200 kV)**

Le MET est couplé avec EDX (détection des rayons X) pour l'élucidation de la composition chimique des échantillons.

7. Autre caractérisations

Les caractéristiques texturales des échantillons dégazés ont été obtenues à partir d'une physisorption d'azote en utilisant un instrument Autosorb-6 Quantachrome. La surface spécifique a été calculée par la méthode BET de Brunauer-Emmett-Teller ^[14].

Le point de charge zéro (pH_{zpc}) des adsorbants a été déterminé en utilisant le procédé décrit par Ali et al. ^[15] Le titrage potentiométrique a été réalisé en équilibrant 1% (en masse) d'échantillons en suspension.

ANNEXE C : ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES

Nous décrivons dans cette annexe les procédures suivies pour les techniques de caractérisation électrochimiques. Les études électrochimiques ont été effectuées en utilisant un potentiostat-galvanostat de marque Bio-Logic (modèle MPG-2 et VMP 3) piloté par le logiciel EC-Lab. Des caractérisations électrochimiques des échantillons ont été effectuées en utilisant :

➤ **LA VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE.**

C'est une méthode d'analyse électrochimique bien adaptée aux études cinétiques. Elle consiste à balayer linéairement en fonction du temps, le potentiel d'une électrode de travail par rapport à l'électrode de référence en utilisant une forme d'onde triangulaire de potentiel, comme le montre la **Figure (2)**. Pendant le balayage de potentiel, le potentiostat mesure le courant résultant de réactions électrochimiques (potentiel appliquée consécutives). Le voltamogramme cyclique est une réponse du courant en fonction du potentiel appliquée.

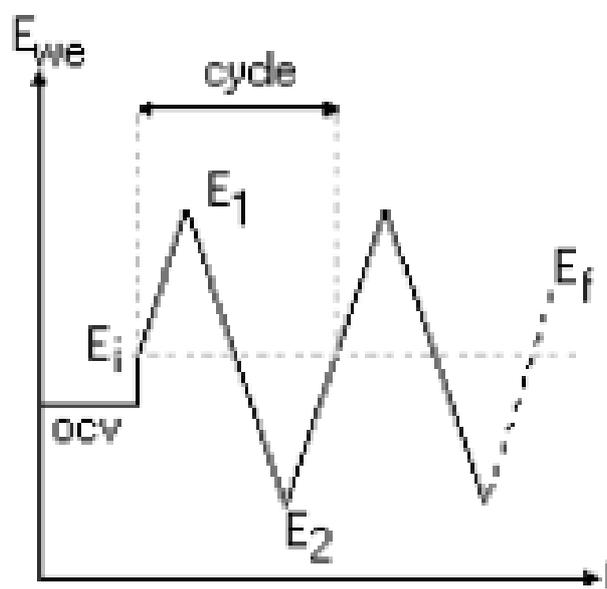


Figure (4) : Principe de la voltamétrie cyclique

Dans un système à deux électrodes, la voltamétrie cyclique donne des renseignements sur le comportement capacitif de la cellule pour une fenêtre de tension donnée. Dans le cas d'un système purement capacitif (supercondensateur idéal), la forme des voltamogrammes

cycliques est rectangulaire. Dans ce cas, il n'y a pas de réactions faradiques et les phénomènes produisant le courant sont réversibles. De plus, les voltammogrammes peuvent être déformés à cause de la présence d'une résistance due à la polarisation (parallèle) et/ou par la présence éventuelle de réactions de décomposition de l'électrolyte aux potentiels limites.

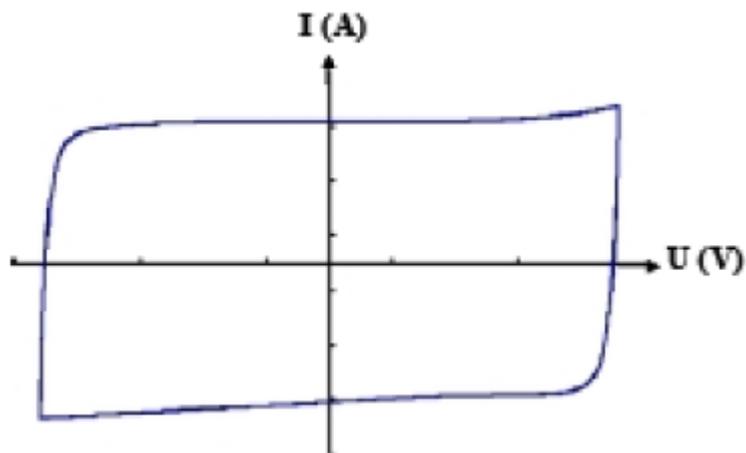


Figure (5) : Représentation des voltammogrammes d'un supercondensateur réel.

Dans notre étude nous utilisons, une cellule électrochimique classique à trois électrodes à un compartiment a été utilisée avec une électrode de référence (RHE) et un fil de platine comme contre-électrode.

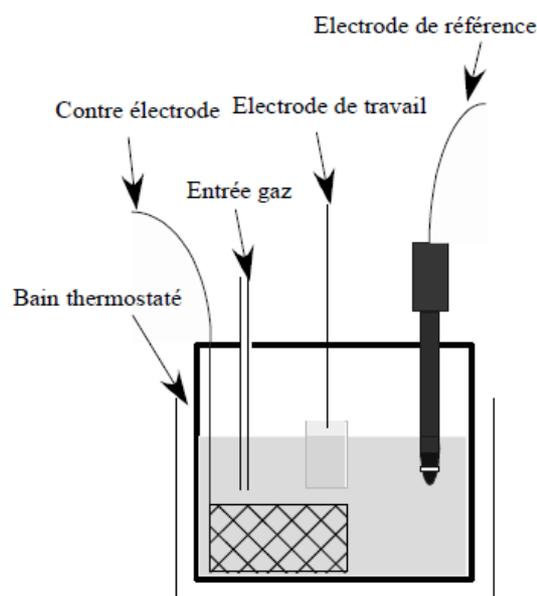


Figure (6) : Cellule électrochimique pour le dépôt de la polyaniline

Après avoir mélangé les échantillons avec du solvant NMP, 10 μL de la suspension ont été prélevés et transférés sur une électrode en carbone vitreux (GC), le GC modifié a été évaporé et séché à l'aide d'une lampe rouge. Les cellules modifiées par GC ont été transférées dans la cellule électrochimique contenant une solution d'acide perchlorique 1 M ^[16, 17].

REFERENCES

- [01]. C. L. Thomas, J. Hickey, G. Stecker (1950), "Chemistry of Clay Cracking Catalysts" *Ind. Eng. Chem.*, 42, 5, Pages 866-871,
- [02]. F. Hojabri (1971), "Gas-phase catalytic alkylation of aromatic hydrocarbons", *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 21, 03, Pages 87-89,
- [03]. M. Belbachir, A Bensaoula (2001), Composition and method for catalysis using bentonites.
- [04]. N. Boutaleb, A. Benyoucef, H.J. Salavagione, M. Belbachir, E. Morallón (2005), "Electrochemical behaviour of conducting polymers obtained into clay-catalyst layers. An in situ Raman spectroscopy study", *European Polymer Journal*, 42, Pages 733–739.
- [05]. A. Belmokhtar, A. Benyoucef, A. Zehhaf, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon (2012), "Studies on the conducting nanocomposite prepared by polymerization of 2-aminobenzoic acid with aniline from aqueous solutions in montmorillonite", *Synthetic Metals.*, 162, 21–22, Pages 1864– 1870.
- [06]. F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon (2012), "A conducting nanocomposite via intercalative polymerisation of 2-methylaniline with aniline in montmorillonite cation-exchanged", *J. Polym. Res.*, 19, 3,
- [07]. M. Mekhloufi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, E. Morallon (2013), "Removal of 8-quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites", *Environ. Monit. Assess.* 185, Pages 10365–10375.
- [08]. A. Zehhaf, E. Morallon, A. Benyoucef (2013), "Polyaniline/Montmorillonite Nanocomposites Obtained by In Situ Intercalation and Oxidative Polymerization in Cationic Modified-Clay (Sodium, Copper and Iron)", *J. Inorg. Organomet. Polym.* 23, Pages 1485–1491.
- [09]. F. Chouli, A. Zehhaf, A. Benyoucef (2014), "Preparation and characterization of the new conducting composites obtained from 2-methylaniline and aniline with activated carbon by in situ intercalative oxidative polymerization", *Macromolecular Research*, 22, 1, Pages 26-31.

- [10]. M. Khaldi, A. Benyoucef, C. Quijada, A. Yahiaoui, E. Morallon (2014), “Synthesis, Characterization and Conducting Properties of Nanocomposites of Intercalated 2-Aminophenol with Aniline in Sodium-Montmorillonite », *J. Inorg. Organomet. Polym.* 24, 2, Pages 267–274.
- [11]. K. Djamel Eddine, B. Mohammed, L Saad (2015), “Synthesis of poly(furfuryl alcohol)/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization”, *Bull. Mater.Sci.*, 38, 1, Pages 1–7.
- [12]. R. Fatiha, R. Lucia, B. Nabahat, B. Mohamed, B. Monica (2020), “Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT”, *Polymer Bulletin*, 77, pages 929–948.
- [13]. M. Ayat, A. Rahmouni, M. Belbachir, N. Bensaada, M.C. Baghdadli, R. Meghabar (2019), « Thermoplastic block copolymer: α -MethylStyrene and vinyl acetate catalyzed by clay layered called Maghnite- Na^+ (Algerian MMT)”, *J. Polym. Res.*, 26, Page 230.
- [14]. A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, S. Taleb, E. Morallon (2015), “Algerian natural montmorillonites for arsenic (III) removal in aqueous solution”. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, Pages 595–602.
- [15]. I. Ali, M. Asim, T.A. Khan (2012), “Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater”. *J. Environ. Manag.* 113, Pages 170–183.
- [16]. X. Zhang, Q. Huang, F. Deng, H. Huang, Q. Wan, M. Liu, Y. Wei (2017), “Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects”. *Appl. Mater. Today* 7, Pages 222–238.
- [17]. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef (2017), “A Novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium (IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties”. *Polym.Compos.* 38, Pages 254–260.

م لخص:

العمل له هدفين. يهدف الأول إلى تحضير وتجميع مواد ماصة نانومترية باستخدام البوليمرات الموصلة والطين المعالج بوليبيورول-طين معدلة وايضا بوليانيلين-طين معدلة بواسطة الأوكسدة الكيميائية في وسط حمضي (حمض الهيدروكلوريك) باستخدام كبريتات الأمونيوم كمؤكسد قوي. تتميز المواد الممتصة المطورة باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة مثل حيود الأشعة السينية واعتمدنا على خدمات التحليل الطبقي للأشعة تحت الحمراء ، والمجهر الإلكتروني النافذ والامتزاز المادي للغازات. لاستكشاف مزايا هذه المواد لتطبيقات حقيقية ، درسنا ايضا الخواص الكهروكيميائية للعينات.

كان الامتزاز تحت ظروف تجريبية محددة جيدا. يتم امتصاص النحاس وفقاً لنموذج لونغمير الخاص ببولي انيلين-الطين المعدلة، وتلعب الزيادة في المواقع النشطة دوراً مهماً للغاية من الاحتفاظ بها. بالإضافة إلى ذلك ، يبدو أن درجة الحموضة ودرجة الحرارة لها تأثير ملحوظ على امتصاص النحاس وكشفت الدراسة الحركية أن امتزاز النحاس على العينات يتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة.

الكلمات المفتاحية: نانوكومركب ، البوليمرات الموصلة ، بوليانيلين ، بوليبيورول ،الطين المعدلة ، الامتزاز ، النحاس

Abstract:

This work has two objectives. The first aims to synthesize nanocomposite adsorbents based on conductive polymers: Polypyrrole / Maghnite and Polyaniline / Maghnite by chemical oxidation in acidic medium (hydrochloric acid) using ammonium persulfate as oxidant. The developed adsorbents have been characterized using various analytical techniques such as X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Transmission electron microscopy (TEM) and physical adsorption of gases. To further explore the advantages of these materials for real applications, we have studied the electrochemical properties of these sample electrodes. The adsorption was under well-defined experimental conditions. Copper (II) adsorb according to the Langmuir model for PANI-Mag, the increase in active sites plays a very important role in terms of retention. In addition, pH and temperature appear to have a noticeable effect on the adsorption of copper (II). The kinetics study revealed that the copper (II) adsorption on the samples follows the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Nanocomposite, conductive polymer, Polyaniline, Polypyrrole, Maghnite, Adsorption, copper (II)

Résumé :

Ce travail à deux objectifs. Le premier a pour but de synthétiser des adsorbants nanocomposites à base des polymères conducteurs : Polypyrrole / Maghnite et Polyaniline / Maghnite par oxydation chimique en milieu acide (acide chlorhydrique) en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant. Les adsorbants développés ont été caractérisés en utilisant diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Microscopie électronique en transmission (TEM) et l'adsorption physique des gaz. Pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces électrodes échantillons. L'adsorption a été dans des conditions expérimentales bien déterminées. Le cuivre (II) s'adsorbent selon le modèle de Langmuir pour la PANI-Mag, l'augmentation des sites actifs joue un rôle très important au niveau de la rétention. En outre, Le pH et la température semblent avoir d'effet notable sur l'adsorption de cuivre (II) pour les adsorbants. L'étude de la cinétique a révélé que l'adsorption cuivre (II) sur les échantillons suit le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

Mots clés : Nanocomposite, polymère conducteur, Polyaniline, Polypyrrole, Maghnite, Adsorption, cuivre (II)

Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by PANI-Clay Hybrid Material: Fabrication, Characterization, Adsorption and Kinetics Study

H. Soltani, A. Belmokhtar, F. Z. Zeggai, A. Benyoucef, S. Bousalem & K. Bachari

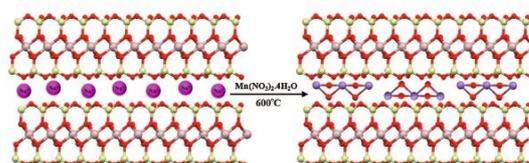
Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials

ISSN 1574-1443

J Inorg Organomet Polym
DOI 10.1007/s10904-018-01058-z



JOURNAL OF
INORGANIC AND
ORGANOMETALLIC
POLYMERS AND
MATERIALS



 Springer

Volume 27, Number 1
JANUARY 2017

27(1) 1–384 (2017)
ISSN 1574-1443

 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by PANI-Clay Hybrid Material: Fabrication, Characterization, Adsorption and Kinetics Study

H. Soltani¹ · A. Belmokhtar² · F. Z. Zeggai³ · A. Benyoucef²  · S. Bousalem⁴ · K. Bachari³

Received: 3 September 2018 / Accepted: 15 December 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this study, polyaniline/Clay nanomaterials (PANI/Clay) was synthesized through one-step method and used as an adsorbent to remove Cu(II) ions from aqueous solution. The PANI/Clay was characterized using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, cyclic voltammograms and physical adsorption of gases. Adsorption parameters such as contact time, pH value, and initial metal ion concentration were investigated. The results revealed that PANI/Clay exhibits a much higher adsorption capacity than the natural clay; the attractive adsorption capacity reached 22.77 mg/g with 0.05 g of 100 mg PANI/Clay at an initial pH solution of 6 and adsorption temperature of 25 °C. Moreover, the Langmuir model well describes the adsorption data with the maximum sorption capacity of 22.77 mg/g. Pseudo-second-order model can fit well the kinetic data obtained from batch Cu(II) removal experiments. The Cu(II) adsorption on PANI/Clay nanocomposite was mainly attributed to electrostatic interaction, donor–acceptor interaction and intermolecular interactions.

Keywords PANI/Clay · Cu(II) ions · Adsorption · Isotherms · Kinetics

1 Introduction

Water pollution caused by toxic metals and organic compounds remains a serious environmental and public problem. Heavy metal ions, aromatic compounds and dyes are often found in the environment as a result of their wide industrial uses [1, 2]. They are common contaminants in wastewater and many of them are known to be toxic or carcinogenic. Therefore, removal of heavy metals has been an important

environmental concern to minimize the water and soil pollution [3].

To date, several technologies have been developed for pollutants removal including coagulation and flocculation [4], membrane [5], ozonation [6], electrochemical [7], and adsorption [8, 9]. Among these available methods, adsorption is found to be the most effective treatment for the removal of metal ions, dye and any other pollutant like as radioactive wastes from industrial wastewaters, due to its high efficiency, simplicity, easy to perform, and insensitive to toxic substances [10, 11]. Commonly used sorbents can suffer from low sorption capacities and separation inconveniences. Therefore, the exploration of new promising adsorbents is still desirable.

Polyaniline (PANI) is a conducting polymer and extensively studied for its ease synthesis, excellent redox properties, well controlled electrochemistry and good environmental stability [12]. In recent years, it has gained a substantial attention using bioconducting polymeric composite materials as adsorbent. For instance, chitosan/PANI composite [13], cellulose/PANI composite [14] PANI/Clay [15] and PANI/bacterial extracellular polysaccharides composite [16] have been used as effective adsorbent to remove various organic and gases pollutants, and cross

✉ A. Benyoucef
abdelghani@ua.es; a.benyoucef@univ-mascara.dz

¹ Centre Universitaire Ahmed Zabana de Relizane,
48000 Relizane, Algeria

² Laboratoire de Matériaux Application et Environnement,
Université de Mustapha Stambouli Mascara, BP 763,
29000 Mascara, Algeria

³ Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses
Physico-Chimiques (CRAPC), BP 248, 16004 Bou Ismaïl,
Algeria

⁴ Laboratoire de Chimie Appliquée, Centre Universitaire
Belhadj Bouchaib Ain Temouchent, 46000 Aïn Témouchent,
Algeria

linked-chitosan-grafted-PANI composite [17], PANI/cellulose fiber composite [18], PANI grafted chitosan [19] and PANI-coated chitin [20] have been reported for the adsorption of heavy metals ions from water solution.

Copper toxicity, also called copper poisoning, is a type of metal poisoning caused by an excess of copper in the body. The World Health Organization recommends a maximum acceptable concentration of Cu(II) in drinking water of less than 1.5 mg/L [21]. Several methods have been proposed for the removal of copper ions from water and wastewaters including chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration, electrolysis and adsorption [22].

The removal efficiency of Cu(II) increases remarkably after the amine-grafted and mercapto-grafted SBA-15 mesoporous silica [23]. Thus, numerous materials have been used to increase the loading capacity of carbon nanotubes [24, 25]. The introduction of certain functional groups is the reason for this improvement [26]. A search for a low-cost and easily available adsorbent has led to the investigation of hybrid materials as potential metal sorbents [27–31], have received attention in these types of application.

In this study, a high efficient adsorbent material prepared by Clay and PANI-Clay was developed for removal of Cu(II) from aqueous solutions. The synthesis of PANI-Clay material was discussed, together with their physical and chemical properties. The adsorption characteristics and the effect of some experimental factors such as sorption kinetic and capacity, contact time, as well as the effects of pH were investigated in detail in batch experiments.

2 Experimental

2.1 Materials

The monomers aniline (from Aldrich) was used as received. Perchloric acid and hydrochloric acid, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (from Merck) was suprapur quality and all the solutions were freshly prepared with distilled-deionised water from an Elga Lab water Pure lab Ultra system. Ammonium persulfate (APS) and ammonia solution (NH_4OH) were all of analytical purity and used without further purification. A natural Clay obtained from Tlemcen (Algeria) was used.

2.2 Synthesis of Adsorbents

The raw clay used in this study was extracted from a quarry that is located in the Tlemcen region (Algeria). This clay is crushed and sieved to obtain fractions smaller than 100 microns and then stirred with distilled water for 24 h and then decanted and dried. Then, this clay undergoes a cation exchange step using a solution of NaCl (1 M) with a contact time of 3 days. This operation is repeated three times before

undergoing several washes with distilled H_2O and then dried in the oven at 60 °C for 24 h, thus leading to the formation of Clay sample [32].

The PANI-Clay sample was synthesized according to the method described in the literature [33] with some alterations. PANI-Clay was prepared as follows: Briefly, 1.0 g of as-prepared Clay and 0.5 mol aniline were dissolved in 25 mL of 1.0 mol/L HCl solution and stirred for 3 h at room temperature to achieve the pre-equilibrium of Clay and aniline monomer. APS solution (0.5 mol) in 1M HCl was taken in a burette and added to clay-aniline solution under constant stirring. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. The product was washed with distilled water for several times and finally washed with acetone to remove low-molecular-weight oligomers. The final product dried in a vacuum at 60 °C for 24 h.

2.3 Adsorbent Characterization

Textural characteristics of the outgassed samples were obtained from nitrogen physisorption using a Autosorb-6 Quantachrome instrument. The specific surface area, was calculated by Brunauer-Emmett-Teller BET method [34].

Point of zero charge (pH_{zpc}) of the adsorbents was determined using the method described by Ali et al. [35]. Potentiometric titration was conducted by equilibrating 1% (by mass) of samples suspensions.

Fourier transform infrared spectra were recorded using Bruker Alpha instrument. X-ray diffraction pattern were recorded by Bruker CCD-Apex with $\text{Cu } K_\alpha$ radiation at 1.540 Å. The concentration of Cu(II) in the solution was determined by atomic absorption spectroscopy coupled with plasma inductive (ICP) (Perkin-Elmer 7300-DV). X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy: elemental composition of the clay samples was determined using the XRF technique. The analyses were carried out in a Panalytical Axios WD XR fluorescence spectrometer.

Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses was carried out using a JEOL microscope, model (JEM-2010) 200 kV. Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted with a Du Pont thermogravimetric analyzer, with 10 mg samples from room temperature to 900 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} under a nitrogen atmosphere.

Electrochemical characterizations of samples were performed using cyclic voltammetry. A conventional one compartment three electrode electrochemical cell was used with a reference electrode (RHE) and a platinum wire as counter electrode. After mixing the samples with NMP solvent, 10 μL of the suspension is taken and transferred onto glassy carbon electrode (GC), the GC-modified was evaporated and dried by a red lamp. The GC-modified were transferred to the electrochemical cell containing 1 M Perchloric acid solution [26, 36].

2.4 Adsorption Experiments

Batch-mode adsorption studies were carried out by adding 100 mg adsorbent to 25 mL of ions solutions Cu(II) in the concentration range from 20 to 1000 mg/L in a beaker. The mixture was sonicated for 4 h in an ultrasonic bath at a constant temperature to form a homogeneous suspension. After that, adsorbents were separated. Finally, the equilibrium concentration of the ions in the supernatant solution was determined by atomic absorption spectroscopy. The removed quantity (q_{eq} in mg/L) of the adsorbate by the adsorbents was calculated by the following equation:

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$$

The removal percentage of the Cu(II) were computed from the following equations:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

where Q_t (mg/g) is the amount of Cu(II) adsorbed on the adsorbent at time t , C_t and C_0 (mg/L) are the final and initial concentrations of Cu(II), V is the volume of ion solution used (mL), m (g) is the mass of adsorbent, and R (%) is the removal percentage.

In order to analyze the experimental data of Cu(II) solutions adsorption from aqueous solutions the linear form of well-known Langmuir–Freundlich isotherm equation, taking into account the energetic heterogeneity of solids [37], was chosen.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l C_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

where Q_e is the amount adsorbed (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate (mg/L) as well as Q_m (mg/g) and K_l (L/mg) are Langmuir constants being Q_m the maximum adsorption capacity of adsorbent in a monolayer and K_l is related to the free energy of adsorption [37].

The essential properties for the Langmuir equation in terms of a dimensionless separation factor (R_l) are obtained by the following:

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l C_0}$$

where C_0 (mg/L) is the highest initial concentration of adsorbate, and K_l (L/mg) is Langmuir constant.

The essential characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a dimensionless constant separation factor R_l . The value of R_l indicates the shape of the isotherm to be either unfavorable ($R_l > 1$), linear ($R_l = 1$), favorable ($0 < R_l < 1$), or irreversible ($R_l = 0$) [37].

The Freundlich model is often suggested for non-ideal sorption on heterogeneous surfaces and multilayer sorption. The linear form of Freundlich isotherm is represented by:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

where Q_e is the amount adsorbed (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate (mg/L) as well as K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$) and n are the Freundlich constants characteristics of the system, corresponding to the adsorption capacity and the strength of adsorption, respectively.

In order to determine the adsorption kinetics of ions, first-order and second-order kinetics models were checked. The pseudo-first order kinetic model assumed that the rate of adsorbates occupying adsorption sites is proportional to the quantity of the unoccupied sites, which is mainly used to simulate the reactions at equilibrium [37].

The pseudo-second order kinetic model is on the basis of the following supposed: the whole adsorption is a chemical reaction achieved via the electron sharing and electron gain or loss. It can be applied to depict the adsorption reaction during the entire adsorption period [34, 37]. The mathematical equations of the pseudo-first order kinetic model and the pseudo-second order kinetic model are expressed as follows:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

where Q_e and Q_t are the amounts of ions adsorbed onto the adsorbent (mg/g), respectively, at equilibrium and at time t and k_1 is the first-order rate constant (min^{-1}). k_2 is the second-order rate constant (g/mg.min).

3 Results and Discussion

3.1 Characterization Studies of Adsorbents

Figure 1 shows the nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K for Clay and PANI/Clay samples.

According to BDDT (Brunauer, Deming, Deming, and Teller) classification [38], the patterns of adsorption–desorption isotherms obtained for Clay are of type IV, with distinct H_2 hysteresis loops, according to the IUPAC classification. As per many reports, this type of hysteresis nature is usually observed with solids consisting of particles forming slit-shaped pores. This confirms the isotherm for layered clay material attributed to formation of multiple layers and to capillary condensation in mesopores [39].

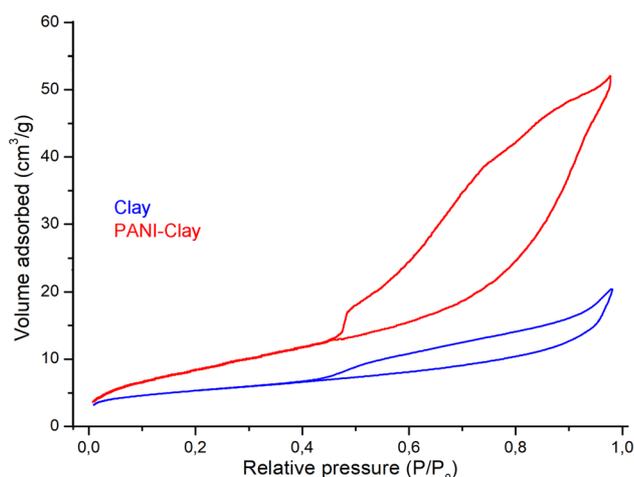


Fig. 1 N₂ adsorption isotherms at 77 K of: Clay and PANI-Clay

Table 1 Textural characterization of: Clay and PANI/Clay

Samples	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Average pore size (nm)	Porosity %
Clay	65.82	0.29	0.54	1.4	20.87
PANI/ Clay	182.11	1.64	1.58	3.8	30.52

The PANI-Clay display the hysteresis loop at high relative pressure ($P/P_0 > 0.4$) indicating that they have mesoporous structure corresponding to Type IV (IUPAC). However, it can be observed that with this sample, the hysteresis loop is much broader indicating larger pore volume than clay sample. This is probably due to some modification on pore structure of clay by PANI. The change in pore structures is confirmed by a plot of pore volume and pore diameter as seen in Table 1. It can be also observed that the pore diameters of samples are smaller than 4 nm indicating a mesoporous material.

As observed in Table 1, the specific surface area values, determined by the BET method, showed tendency to increase with the presence of PANI, as well as the total pore volume values obtained by BJH method. This behavior is attributed to the polymerization of aniline intercalated into clay. This phenomenon probably contributed to the increase in the porosity from 20.87 to 30.52% of the clay and PANI/Clay, respectively. Additionally, the average pore size of clay and PANI/Clay (1.4 and 3.8 nm,

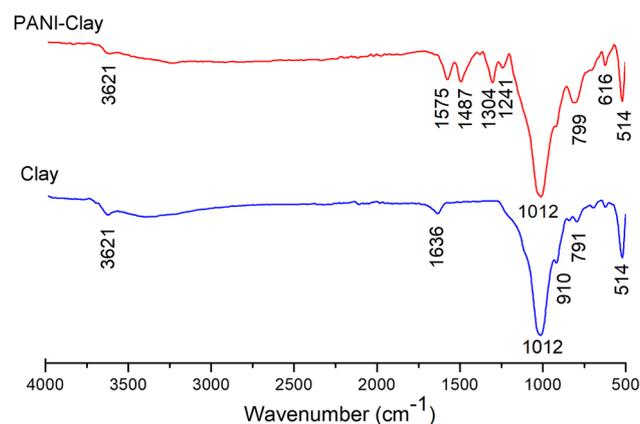


Fig. 2 FT-IR adsorption spectra of: Clay and PANI/Clay

respectively) confirmed that both materials presented microporous structures. It can be observed that the specific surface area increase from 65.82 m²/g for clay to 182.11 m²/g for PANI/clay.

The chemical composition obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) for the two adsorbents is included in Table 2. Careful investigation reveals that the two samples were composed essentially of SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and some other oxides were also present.

The compositions of adsorbents were further confirmed by FTIR. The spectrum of the adsorbents samples is presented in Fig. 2. The spectrum of PANI/Clay showed peaks at 1241 cm⁻¹ and 1304 cm⁻¹, which are the characteristic peaks of polyaniline. The relative intensity of the 1575 cm⁻¹ and 1487 cm⁻¹ indicates the oxidation state of the material. The peaks observed at 500–600 cm⁻¹ and at 1012 cm⁻¹ are due to the presence of clay in the sample.

TEM images of Clay and PANI/Clay are shown in Fig. 3. A perfect layered structure is displayed for Clay. The PANI/Clay exhibits a darkest color area, the unlike regions are more dense than those of the Clay, a fact which is in line with intercalation of PANI and clay.

The DRX patterns of the samples are showed in Fig. 4. The diffraction patterns of clay and PANI/clay are presented for comparison. The crystalline peak at a 2θ value of 6.85° in clay corresponds to the periodicity in the direction of (100) plane of the clay sample [40]. Intercalation of PANI between the clay layers is evident from the shift of the peak towards a 2θ value of 5.85°. The d-spacing of clay, which is approximately at 9.8 Å, increased to a value

Table 2 Composition (wt%) of Clay and PANI/Clay obtained from XRF

Composition (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
Clay	76.70	18.03	0.71	0.28	0.80	0.21	0.77	0.15	0.34
PANI/Clay	74.41	18.82	1.79	0.68	1.05	0.31	2.51	0.13	0.22

Fig. 3 TEM images of Clay and PANI/Clay

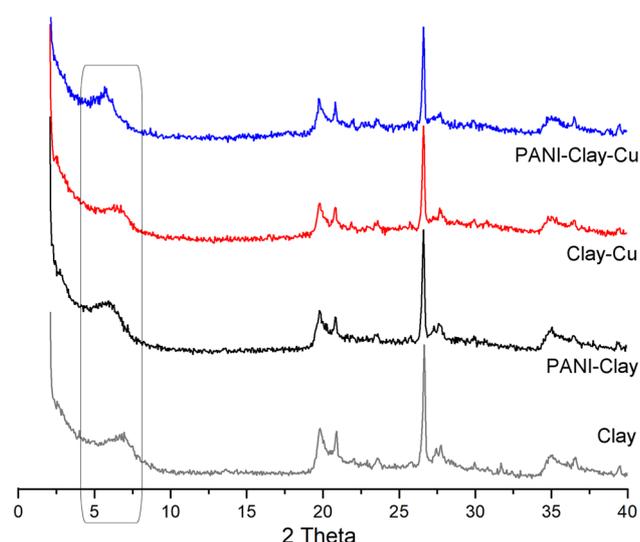
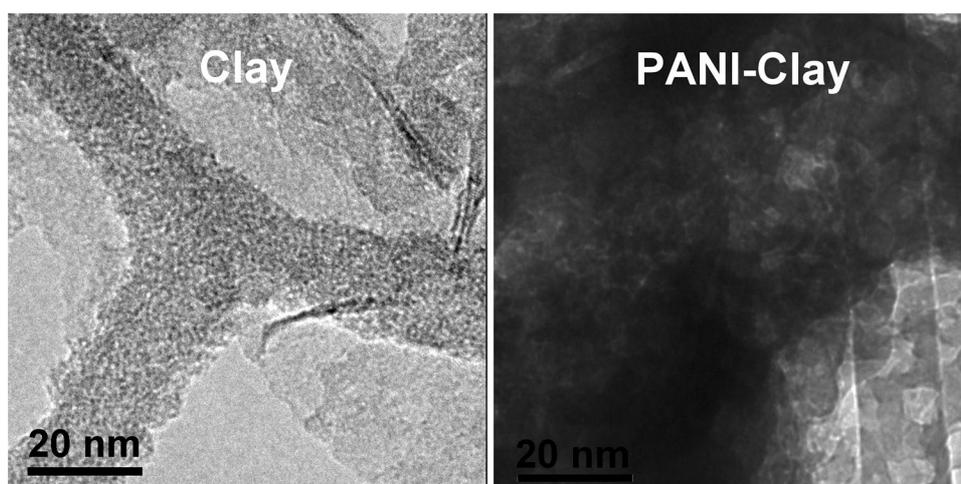


Fig. 4 XRD diffraction patterns of: Clay, PANI/Clay, Clay-Cu and PANI/Clay-Cu

of 13.7 Å which confirms that the intercalated PANI is in the order of nanoscale size (< 10 Å) [41].

3.2 Effect of pH

Solution pH is an important factor in the adsorption process, which not only influences the surface charge of adsorbent but also physicochemical properties of adsorbate [42]. The point of zero charges (pH_{pzc}) of Clay and PANI/Clay located at 3.9 and 4.9, respectively, suggesting that the composition of PANI changed the zeta potentials of clay. The influence of aqueous solution pH on the adsorption capacity of Cu(II) by Clay and by PANI-Clay was studied over the pH range from 1 to 9. The results were shown in Fig. 5. Increasing the pH value between 1 and 6 increased the amount of adsorbed Cu(II), the pH at which the highest removal percent is

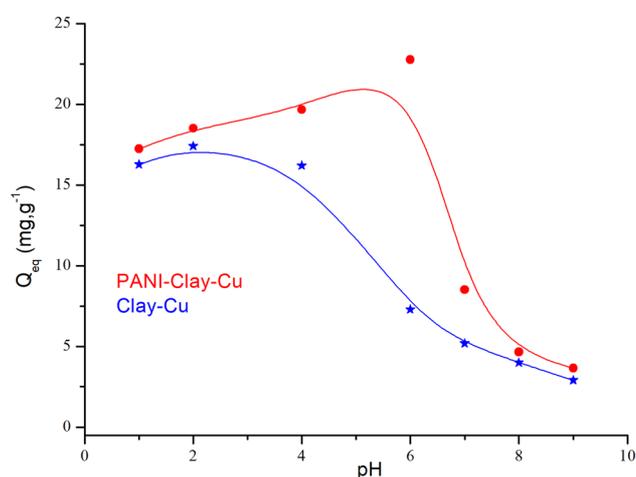


Fig. 5 Effect of pH on Cu(II) adsorption by Clay and PANI/Clay. [Cu(II)] = 500 mg/L, Adsorption time = 4 h, Adsorbent amount: 100 mg

achieved are pH 6.0 with a adsorption rate was maintained more than 22.77 mg/g; when pH is greater than 6.0, the removal rates of Cu(II) decrease dramatically for PANI/Clay. Whereas for the PANI/Clay, the imine and amine groups of PANI on the adsorbent surface would be protonated at low pH [43]. With the increasing solution pH, the PANI on the surface of the adsorbent was less protonated, which leads to the increased Cu(II) adsorption. At $pH > pH_{pzc}$, the adsorbent surface could be charged negatively, and the electrostatic attraction between Cu(II) and the adsorbent may be allowed from achieving to the adsorbent surface, which may increase the Cu(II) adsorption amount on the adsorbent. For the adsorption study by clay, the Cu(II) ions adsorption was highest at pH 2.0. The percentage adsorption goes down and the removal efficiencies are 7.30 mg/g at pH 6.0. Overall, Cu(II) ions adsorption onto PANI/Clay was found to be

extremely good at pH 6.0 value, in all cases, exceeding the percentage adsorption by clay.

3.3 Adsorption Studies

3.3.1 Effect of the Contact Time

The equilibrium adsorption time is an important parameter revealed the minimum time required for adsorbents to achieve their own saturation and adsorption performance. The determination of the equilibrium adsorption time can avoid the inadequate use of adsorbent and waste of time. Figure 6. shows the effect of contact time on batch adsorption of 50 mg/L, 100 mg/L, 500 mg/L and 1000 mg/L Cu(II) at 25 °C. For PANI/Clay, it took 180 min for the adsorption capacity to reach the adsorption equilibrium with 22.77 mg/g adsorption capacity. While the adsorption

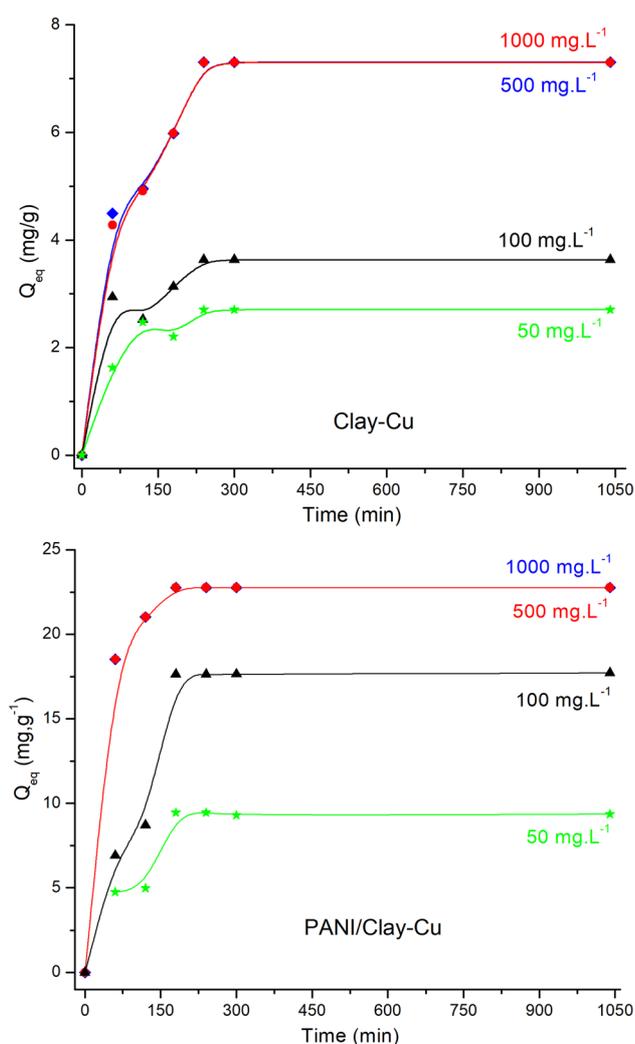


Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of Cu(II). Conditions: pH 6.0; T=298 K, Adsorbent amount: 100 mg

capacity for clay reached to the equilibrium at about 240 min with adsorption capacity of 7.30 mg/g. It is evident that the adsorption capacities for both PANI/Clay and clay had a sharp increase at the initial 60 min and then went up slowly to reach the adsorption equilibrium. This can be illustrated by the following: there were plenty of available adsorption sites of the adsorbent at the initial adsorption process, and the adsorbate in solution would occupy these valid sites rapidly due to the concentration gradient between the liquid phase and solid phase. Hence it led to the great increase of the adsorption capacity. As the adsorption process continued, the quantity of the vacant adsorption sites reduced, and the decreased concentration of Cu(II) ions in the solution weakened the force exerted by the concentration gradient. Thus the increase rate of the adsorption capacity slowed down gradually until reaching to the equilibrium stage [34]. According to these results, the contact time was fixed at 4 h for the rest of the batch experiments to make sure that the equilibrium is reached.

3.3.2 Effect of Initial Cu(II) Concentration and Adsorption Isotherms

The effect of initial concentration on Cu(II) adsorption capacity and removal by PANI/Clay and clay are displayed in Fig. 7. The related equilibrium parameters could be calculated from the corresponding linear fitting, and the results are listed in Table 3. Like other Adsorbents, the two adsorbents have certain and limited adsorption sites and there are more adsorption site available on the adsorbent surface at low concentrations, which cause rapid adsorption of Cu(II) and increase in the removal efficiency. But at

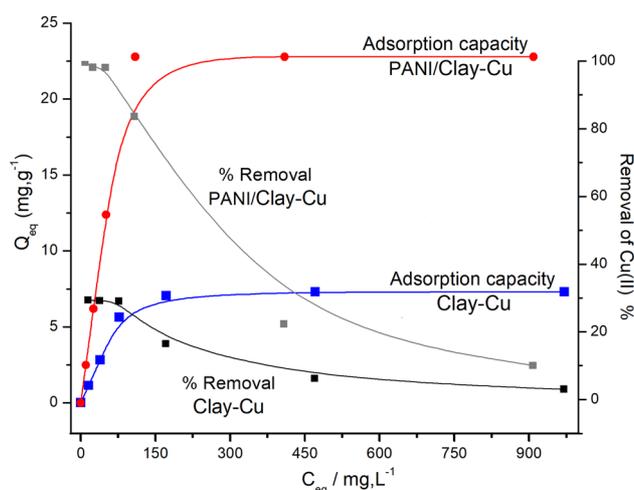


Fig. 7 Effect of initial concentration on adsorption capacity and removal adsorption isotherm for adsorption of Cu(II) by PANI/Clay an Clay. Conditions: pH 6.0, T=298 K, Contact time: 4 h, Adsorbent amount: 100 mg

Table 3 Langmuir and Freundlich coefficients obtained from the adsorption isotherms of Cu(II) by: Clay and PANI/Clay at 298 K and pH 6.0

Adsorbents	Langmuir parameters				Freundlich parameters		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	n	R^2
Clay	7.30	0.06	0.03	0.999	3.03	1.46	0.818
PANI/Clay	22.77	0.09	0.04	0.999	3.57	2.99	0.896

higher concentrations, with an increase in the materials to be adsorbed on the adsorbent, the adsorption sites become saturated and the removal efficiency of adsorbent is decreased. The obtained results in the present study showed that the capacity adsorption increased with an increase in initial concentration of Cu(II) is likely because of an increase in the chances of contact between the adsorbent and adsorbed material [44]. Also, another factor that can affect is that in such circumstances the mass transfer force increases, which is the dominant phenomenon on resisting force against the adsorption and causes some considerable propulsion force for transferring the pollutants from the liquid phase to the adsorbent-liquid common surface [45]. The removals of Cu(II) were close to 100% when the initial concentrations were below 75 g/L and 50 g/L using PANI/Clay and clay, respectively.

The higher correlation coefficient ($R^2 > 0.99$) of the Langmuir model indicates that the adsorption data of Cu(II) by PANI/Clay and clay fit better with the Langmuir isotherm. The obtained maximum adsorption capacity (Q_{eq}) of the PANI/Clay was 22.77 mg/g, which was higher than the clay (7.30 mg/g). Importantly, Kim et al. [46] and Jiang et al. [47] has investigated the doped PANI (Cl-PANI, Ph-PANI and PANI nanofiber) for copper ions removal and the results showed that the adsorption capacity for this adsorbents has lower compared with results for this work (1.28, 5.29 and 2.27 mg/g), respectively. The differences in the adsorption capacity could be attributed to the different removal mechanism of Cu(II). When clay was used as an adsorbent, two ion exchange and electrostatic attraction existed between Cu(II) and clay. However, three removal mechanisms, chelation, ion exchange, and electrostatic attraction existed simultaneously when the PANI/Clay was used as an adsorbent. On the other, FT-IR analysis of PANI/Clay showed that they contain functional groups like amino, amido and imino etc. These functional groups are protonated at low pH and act

as positively charged species. Shifting towards higher pH values results in deprotonation of these functional groups and they become negatively charged species. Now, they can chelate Cu(II) ions with them, which results in more adsorption capacity of PANI/Clay [10, 15].

3.4 Adsorption Kinetics

The relative parameters were explained in Table 4. From these results, the equilibrium sorption capacity and correlation coefficient for the second-order model are more reasonable when compared with the experimental results than that of the first-order model. Further, there was a minor deviation between the expected and the observed (Q_{eq}) values. The sorption process may involve more than one step, calling upon the transfer by a diffusion layer, or an interface of diffusion, and the intraparticle diffusion.

3.5 Characterization After Adsorption

The result of XRD (Fig. 4) also indicated changes in the $d_{(001)}$ spacing of PANI/Clay-Cu and Clay-Cu ($d_{(001)}$ spacing at $2\theta = 5.77^\circ$ and 6.68° , corresponding to a basal spacing of 15.30 Å and 13.22 Å, respectively); after the removal of Cu(II) by PANI/Clay and clay, respectively, this peaks shifted to a lower angle.

The electrochemical characteristics of the synthetic PANI/Clay were studied by voltammetry as shown in Fig. 8. The cyclic voltammogram (CV) of the samples in 1M HClO₄ solution displays pairs of redox peaks (under the scanning rate of 50 mV/s). The first redox pair 0.45/0.32 V indicate the leucoemeraldine-emeraldine transition, the peak-to-peak potential separation of (ΔE_p) form is 130 mV; whereas the second 0.85/0.79 V was assigned to the emeraldine-phenanthroline transition and gives ΔE_p value of 60 mV [33, 36, 48]. Not well defined anodic peak, around 0.45 V could

Table 4 Comparison of the first- and second-order adsorption rate constants, for calculated ($q_{e,cal}$) and experimental ($q_{e,exp}$) values at 298 K, pH 2 and Ph concentration is 500 mg/L

Samples	$q_{e,Exp}$ (mg/g)	First-order kinetic model			Second-order kinetic model		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,Cal}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ads}$ (g/mg min)	$q_{e,Cal}$ (mg/g)	R^2
Clay	7.30	0.0258	5.19	0.89	0.018	7.41	0.99
PANI/Clay	22.77	0.0262	19.82	0.84	0.009	22.93	0.99

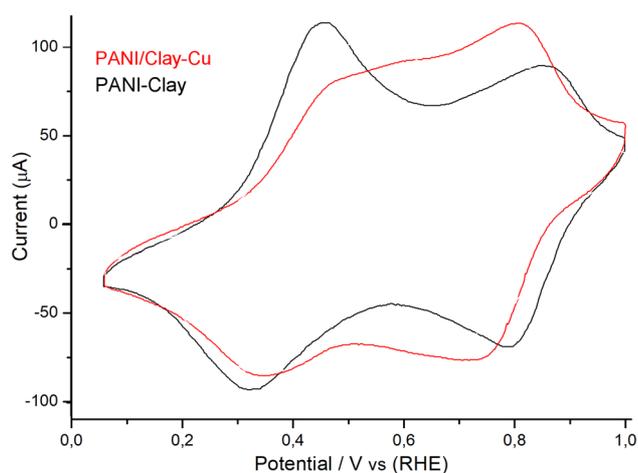


Fig. 8 Cyclic voltammograms recorded for a graphite carbon electrode covered by: PANI/Clay-Cu and PANI/Clay in 1 M HClO₄ solution. Scan rate 50 mV/s

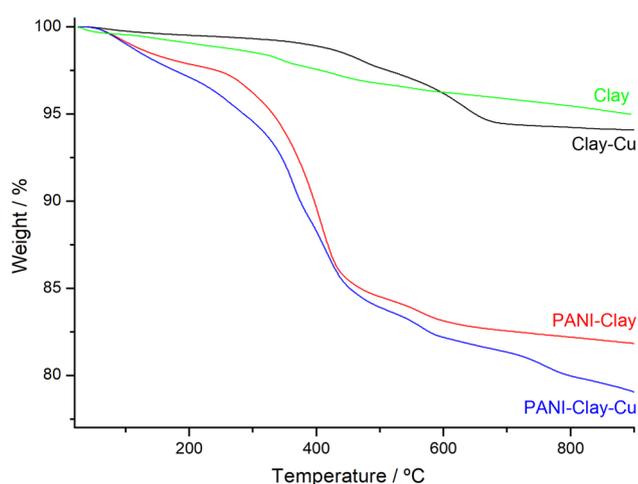


Fig. 9 TGA analysis of the PANI/Clay and clay before and after adsorption of Cu(II)

be connected to transformation of leucoemeraldine base to emeraldine salt, while second peak at potential 0.80 V refers to further oxidation and transformation of emeraldine salt to pernigraniline salt [33, 36, 48]. The reverse scan of the CVs is also characterized by two peaks at 0.73 V and 0.34 V related to mentioned electrochemical process. The difference in the shape of CVs for PANI/Clay “before and after adsorption of Cu(II)” might be related to a different mechanism of the redox process. This process can be related to participation of Cu(II), which can be adsorbed from the PANI during anion removal.

The TGA curves of the PANI/Clay and clay before and after adsorption of Cu(II) in nitrogen atmosphere are shown in Fig. 9. Before Cu(II) adsorption, results indicate

that the enhanced efficiency of the PANI/Clay compared to unmodified clay was due to the inclusion polymer chains formation in the interlayer galleries (i.e., intercalation) and can also expand without any interaction with other species of the clay (i.e., exfoliation). For this purpose, TGA was conducted on the samples to identify changes in the weight percent with respect to the increase in temperature. The clay began to lose mass around 200 °C, and lost approximately 4.0 wt% after running until 500 °C. Compared with PANI/Clay, the weight loss is confined to two separate areas; first, from 25 to 250 °C due to the loss of water molecules attached with OH by H-bonding, losing 2.07% weight, and second, from 250 to 500 °C due to the decomposition of the polymer and 13.50% of the original weight was lost in this region. Along with two major phases, there was also a third, and a bit slower, phase ranging from 500 to 900 °C, losing 2.59% of the weight. Compared to PANI/Clay before Cu(II) adsorption, a great weight loss was observed before 200 °C for PANI/Clay after adsorption of Cu(II). This lower degradation temperature may be caused by the incorporation of metal ions Cu into the PANI/Clay structure, which leads to a reduced thermal stability. A similar result was reported by Baroni et al. [49]. In that case, the PANI/Clay shows different weight loss behavior in comparison to that of the PANI/Clay before the adsorption. Distinct two step degradation process is observed for the PANI/Clay sample and the weight loss increases at 20.96% around 900 °C.

4 Conclusions

In this study, we prepared a PANI/Clay successfully using an in-situ oxidation polymerization method and investigated the applicability of the obtained sorbents (Clay and PANI/Clay) for the removal of Cu(II) ions from aqueous solution. The existence of PANI in as-prepared clay effectively increased the number of adsorption sites. The synthetic nanomaterial showed excellent removal performances for Cu(II). The solution pH affected the adsorption capacity and the maximum Cu(II) adsorption was found at pH 6.0. The experimental data were well fitted by pseudo-second-order kinetics model and Langmuir isotherm. Due to its outstanding adsorption performances and easily preparation, it could be concluded that this PANI/Clay and corresponding hybrid materials adsorption mechanism has great application prospects in Cu(II) wastewater treatment.

Acknowledgements The authors would like to thank the General Management of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) Algeria. Prof. Abdelghani Benyoucef would like to thank Prof Emilia Morallon of Instituto Universitario de Materiales, Alicante University (Spain) for the analysis.

References

1. P.J. Collins, M.J. Kotterman, J.A. Field, A.D. Dobson, Oxidation of anthracene and benzo[a]pyrene by laccases from *trametes versicolor*. *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 4563–4567 (1996)
2. A. Majcherzyk, C. Johannes, A. Hüttermann, Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by laccase of *trametes versicolor*. *Enzym. Microb. Technol.* **22**, 335–341 (1998)
3. H. Ali, Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water Air Soil Pollut.* **213**, 251–273 (2010)
4. E. Guibal, J. Roussy, Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *React. Funct. Polym.* **67**, 33–42 (2007)
5. H. Xu, D.D.L. Liu, L. He, Adsorption of Copper(II) from an wastewater effluent of electroplating industry by poly(ethyleneimine)-functionalized silica. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **34**, 73–81 (2015)
6. S.H. Ahmadi, P. Davar, A. Manbohi, Adsorptive removal of reactive orange 122 from aqueous solutions by ionic liquid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **35**, 63–73 (2016)
7. V.K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, Electrochemical removal of the hazardous dye reactofix red 3 BFN from industrial effluents. *J. Colloid Interface Sci.* **312**, 292–296 (2007)
8. M. Ishaq, K. Saeed, I. Ahmad, S. Sultan, Coal ash as a low cost adsorbent for the removal of xlenol orange from aqueous solution. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **33**, 53–58 (2014)
9. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: application for methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* **170**, 338–341 (2011)
10. R. Wang, R. Yang, Y. Zhang, A study of applying green glucose-reduced graphene oxide in advanced treatment of different dyes. *Desalin. Water Treat.* **70**, 387–393 (2017)
11. Y.E. Miao, R. Wang, D. Chen, Z. Liu, T. Liu, Electrospun self-standing membrane of hierarchical SiO₂@ γ -AlOOH (Boehmite) core/sheath fibers for water remediation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5353–5359 (2012)
12. M.M. Ayad, A.A. El-Nasr, Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14377–14383 (2010)
13. V. Janaki, B.T. Oh, K. Shanthi, K.J. Lee, A.K. Ramasamy, S.K. Kannan, Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synth. Met.* **162**, 974–980 (2012)
14. V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B.T. Oh, K. Shanthi, K.J. Lee, A.K. Ramasamy, Synthesis, characterization and application of cellulose/polyaniline nanocomposite for the treatment of simulated textile effluent. *Cellulose* **20**, 1153–1166 (2013)
15. S. Zhang, L. Gao, L. Shan, R. Wang, Y. Min, Comparative study on the adsorption of NO₂ using different clay/polyaniline composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 6897–6903 (2018)
16. V. Janaki, K. Vijayaraghavan, A.K. Ramasamy, K.J. Lee, B.T. Oh, S.K. Kannan, Competitive adsorption of reactive orange 16 and reactive brilliant blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite—A novel eco-friendly polymer. *J. Hazard. Mater.* **241–242**, 110–117 (2012)
17. R. Karthik, S. Meenakshi, Facile synthesis of cross linked-chitosan-grafted polyaniline composite and its Cr(VI) uptake studies. *Int. J. Biol. Macromol.* **67**, 210–219 (2014)
18. Y. Lei, X. Qian, J. Shen, X. An, Integrated reductive/adsorptive detoxification of Cr(VI)-contaminated water by polypyrrole/cellulose fiber composite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 10408–10415 (2012)
19. R. Karthik, S. Meenakshi, Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chem. Eng. J.* **263**, 168–177 (2015)
20. R. Karthik, S. Meenakshi, Synthesis, characterization and Cr(VI) uptake study of polyaniline coated chitin. *Int. J. Biol. Macromol.* **72**, 235–242 (2015)
21. S. Larous, A.H. Meniai, Removal of copper(II) from aqueous solution by agricultural by-products sawdust. *Energy Proced.* **18**, 915–923 (2012)
22. E. Igberase, P. Osifo, A. Ofomaja, The adsorption of copper(II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 362–369 (2014)
23. X. Xue, F. Li, Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **116**, 116–122 (2008)
24. X. Zhang, Q. Huang, M. Liu, J. Tian, G. Zeng, Z. Li, K. Wang, Q. Zhang, Q. Wan, F. Deng, Y. Wei, Preparation of amine functionalized carbon nanotubes via a bioinspired strategy and their application in Cu²⁺ removal. *Appl. Surf. Sci.* **343**, 19–27 (2015)
25. Y. Xie, Q. Huang, M. Liu, K. Wang, Q. Wan, F. Deng, L. Lu, X. Zhang, Y. Wei, Mussel inspired functionalization of carbon nanotubes for heavy metal ion removal. *RSC Adv.* **5**, 68430–68438 (2015)
26. X. Zhang, Q. Huang, F. Deng, H. Huang, Q. Wan, M. Liu, Y. Wei, Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects. *Appl. Mater. Today* **7**, 222–238 (2017)
27. W. Jiang, W. Wang, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, L. Lv, Facile fabrication of magnetic chitosan beads of fast kinetics and high capacity for copper removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 3421–3426 (2014)
28. Q. Huang, M. Liu, J. Chen, K. Wang, D. Xu, F. Deng, H. Huang, X. Zhang, Y. Wei, Mussel inspired preparation of functional silica nanocomposites for environmental adsorption applications. *Appl. Surf. Sci.* **387**, 285–293 (2016)
29. X. Zhang, K. Wang, M. Liu, X. Zhang, L. Tao, Y. Chen, Y. Wei, Polymeric AIE-based nanoprobe for biomedical applications: recent advances and perspectives. *Nanoscale* **7**, 11486–11508 (2015)
30. Q. Wan, M. Liu, Y. Xie, J. Tian, Q. Huang, F. Deng, L. Mao, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Wei, Facile and highly efficient fabrication of graphene oxide-based polymer nanocomposites through mussel-inspired chemistry and their environmental pollutant removal application. *J. Mater. Sci.* **52**, 504–518 (2017)
31. Q. Huang, M. Liu, J. Chen, Q. Wan, J. Tian, L. Huang, R. Jiang, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, Facile preparation of MoS₂ based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes. *Appl. Surf. Sci.* **419**, 35–44 (2017)
32. A. Zehhaf, A. Benyoucef, R. Berenguer, C. Quijada, S. Taleb, E. Morallon, Lead ion adsorption from aqueous solutions in modified Algerian Montmorillonites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **110**, 1069–1077 (2012)
33. I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite. *J. Alloy. Compd.* **551**, 212–218 (2013)
34. A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, S. Taleb, E. Morallon, Algerian natural montmorillonites for arsenic(III) removal in aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**, 595–602 (2015)
35. I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manag.* **113**, 170–183 (2012)
36. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, A Novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium(IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Polym. Compos.* **38**, 254–260 (2017)

37. M. Mekhloufi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, E. Morallon, Removal of 8-quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites. *Environ. Monit. Assess.* **185**, 10365–10375 (2013)
38. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn. (Academic Press, London, 1982), pp. 3–12
39. P.G. Ingole, R.R. Pawar, M.I. Baig, J.D. Jeon, H.K. Lee, Thin film nanocomposite (TFN) hollow fiber membranes incorporated with functionalized acid-activated bentonite (ABn-NH) clay: towards enhancement of water vapor permeance and selectivity. *J. Mater. Chem. A* **5**, 20947–20958 (2017)
40. B.H. Kim, J.H. Jung, J.W. Kim, H.J. Choi, J. Joo, Nanocomposite intercalated by emulsion polymerization. *Synth. Met.* **117**, 115–118 (2001)
41. A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (Freeman & Co., San Francisco, 1994)
42. Y.P. Chang, C.L. Ren, J.C. Qu, X.G. Chen, Preparation and characterization of Fe₃O₄/graphene nanocomposite and investigation of its adsorption performance for aniline and p-chloroaniline. *Appl. Surf. Sci.* **261**, 504–509 (2012)
43. J. Wang, L. Bi, Y. Ji, H. Ma, X. Yin, Removal of humic acid from aqueous solution by magnetically separable polyaniline: adsorption behavior and mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 140–146 (2014)
44. P.D. Saha, S. Chakraborty, S. Chowdhury, Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpusheterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids Surf. B* **92**, 262–270 (2012)
45. C.M. Yon, J.D. Sherman, Adsorption. In *Gas Separation. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, (Wiley, New York, 2003)
46. H.J. Kim, S. Im, J.C. Kim, W.G. Hong, K. Shin, H.Y. Jeong, Y.J. Hong, Phytic acid doped polyaniline nanofibers for enhanced aqueous copper(ii) adsorption capability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 6654–6664 (2017)
47. N. Jiang, Y. Xu, Y. Dai, W. Luo, L. Dai, Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake. *J. Hazard. Mater.* **215–216**, 17–24 (2012)
48. S. Benyakhrou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef, Development of novel hybrid materials based on poly(2-aminophenyl disulfide)/Silica Gel: preparation, characterization and electrochemical studies. *J. Mol. Struct.* **1150**, 580–585 (2017)
49. P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. da Silva, M.M. Beppu, Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1155–1163 (2008)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.