



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière
Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master
Spécialité Chimie Macromoléculaire
Thème :

Caractérisations des composites Pani-Cellulose Microcristalline : Analyse thermique, mesures texturales et morphologiques.

Présenté par :

M^{elle}. DRAI Ikram
M^{elle}. BOUATOUCHE Meriem

Soutenu en 2020

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>Mr. S. KACIMI</i>	<i>(Professeur) C.U.B.B.A.</i>
<i>Examineur :</i>	<i>Mr. I. BOUSSELEM</i>	<i>(Professeur) C.U.B.B.A.</i>
<i>Encadrant :</i>	<i>Mme. C. BACHIR Cherifa</i>	<i>(Professeur) C.U.B.B.A.</i>
<i>Co-Encadrant:</i>	<i>Melle. S.N. BENAOUDA</i>	<i>(Enseignante-Vacataire)</i>

C.U.B.B.A.

Remerciement

Ce travail a été effectué dans le Centre Universitaire BELHADJ BOUCHAIB d'Ain-

Temouchent, département de science et de la technologie.

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné

la force et la patience d'accomplir ce travail dans ces circonstances difficiles.

Premièrement, nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur **Mme.**

BACHIR Cherifa, professeur au CUBBT, nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa précieux afin de mener notre travail à bon port.

Nous remercions également **Mademoiselle BENAOUA Soumia**, enseignante vacataire au CUBBT, pour l'aide et les conseils concernant la réalisation de notre travail.

Nous adresserons nos vifs remerciements à **Monsieur KACIMI Souf**, professeur au CUBBT, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.

Nous exprimons nos respectueux remerciements à **Monsieur BOUSSELEM Ismain** professeur au CUBBT. D'avoir honoré de leur présence en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Nous voudrions également remercier les ingénieurs du laboratoire de Chimie de l'Université d'Ain Temouchent Mme **AMRAOUI Bahriya**, Mme **Wahiba**.

Un grand merci à **DEHRAOUI Fatiha** d'voire nous aidée plusieurs fois, et pour son encouragement.

Enfin, nous remercions également tous nos familles et amis, qui nous ont toujours encouragées et tous les personnes qui ont participé de près ou de loin au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je rends grâce à dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté ainsi que la conscience d'avoir terminé mes études.

Je dédie cette thèse:

À mes très Chers parents « Mon père, la personne la plus chère dans ma vie, ma raison de vivre, il m'a encouragé et il m'a aidé à accomplir ce mémoire, pour me faire réussir » et « Ma chère mère, la lumière de ma vie, la source de tendresse, qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études ». Que dieu vous garde, je vous aime de tout mon cœur.

A Toutes mes connaissances et tous mes amours;

À mes très chers frères « Larbi » et « Amine » en reconnaissances de leurs amour, encouragements, que dieu me les garde.

A ma chère proche amie et mon binôme « Ikram » pour son entente et sa sympathie, qui m'a supporté et m'a fait confiance tout au long de ce travail

A ma famille surtout mes chères tantes et mes cousines et mes meilleures amies, qu'elles m'ont encouragé et supporté tous au long de mon parcours, et m'ont soutenu de loin ou de près

Meriem

Dédicaces

Avec toutes mon affection, je dédie ce modeste travail à :

Ma mère, la prunelle de mes yeux qui a éclairé mon chemin, m'a encouragé et soutenu tout au long de mes études,

Mon cher père, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour les sacrifices que vous n'avez donné depuis ma naissance, durant mon enfance jusqu'à présent,

A ma sœur et mes frères,

A tous mes amis, surtout ma meilleure amie Zahira,

Tous ceux que j'aime,

Ikram

Sommaire

REMERCIEMENT	I
DEDICACES	II
LISTE D'ABREVIATIONS	III
LISTE DE FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX	V
RESUME	VI
ABSTRACT	VI
ملخص	VI
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES BIOCOMPOSITES	4
I.1.1. Généralité sur les matériaux composites	4
I.1.2. Biocomposite	5
I.1.3. Classification des biocomposites	5
I.1.4. Propriétés et applications des biocomposites	6
I.1.4.1. Propriétés	6
I.1.4.2. Applications	7
I.2. LES POLYMERES BIODEGRADABLES	8
I.2.1. Définitions	8
I.2.1.1. Biopolymères	8
I.2.1.2. Matériaux biodégradables	8
I.2.1.3. Biodégradabilité	8
I.2.2. Classifications des polymères biodégradables	9
I.2.3. Structure de polymère biodégradable	10
I.2.4. Applications et propriétés des polymères biodégradables	10
I.3. CELLULOSE	11
I.3.1. Introduction	11
I.3.2. Structure de la cellulose	12
I.3.4. Propriétés de la cellulose	14

I.3.5. Stabilité thermique de la cellulose	15
I.3.6. La cellulose microcristalline (CMC).....	16
<input type="checkbox"/> Généralités.....	16
<input type="checkbox"/> Procédé d'obtention	16
<input type="checkbox"/> Applications.....	16
I.3.7. Intérêts et applications de la cellulose	17
I.4. LA POLYANILINE	18
I.4.1. Généralités sur les polymères conducteurs	18
I.4.2. Définition de polyaniline	18
I.4.3. Propriétés de la polyaniline.....	18
I.4.4. Structure de polyaniline	19
I.4.5. Les différentes formes de polyaniline	19
I.4.6. Synthèse de polyaniline	20
I.4.6.1. La synthèse par voie chimique	21
I.4.6.2. La synthèse par voie électrochimique	21
I.4.7. Mécanisme de polymérisation.....	21
I.4.8. Applications de la polyaniline	26
I.5. COMPOSITES DE CELLULOSE ET DE POLYANILINE	26
I.5.1. Composites à base de cellulose.....	27
I.5.2. Les composites à base de polyaniline	27
<input type="checkbox"/> Propriétés :	28
<input type="checkbox"/> Application :.....	28
I.5.3. COMPOSITE CELLULOSE/POLYANILINE	28

CHAPITRE II : METHODES ET MATERIAUX

INTRODUCTION.....	32
II.1. METHODES	33
II.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
II.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	33
II.1.3. Mesure de la surface spécifique et de la porosité.....	33
II.2. MATERIAUX	34
II.2.1. Cellulose microcristalline	34

II.3. CARACTERISATION	34
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	34
II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	36
II.3.3. Propriétés texturales	37

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS DES COMPOSITES PANI-CELLULOSE MICROCRISTALLINE

INTRODUCTION.....	39
III.1. POLYANILINE	40
III.1.1. Caractérisation de Polyaniline	40
III.1.1.1. Analyse thermogravimétrique ATG	40
III.1.1.2. Microscopie électronique à balayage	41
III.2. COMPOSITE CELLULOSE/PANI (CMC-PANI-10-1)	43
III.2.1. Caractérisations.....	43
III.2.1.1. Analyse thermogravimétrique ATG	44
III.2.1.2. Microscopie électronique à balayage	45
III.2.2. Propriétés texturales de CMC-PANI-10-1	47
CONCLUSION GENERALE	48
REFERENCES.....	50

Liste d'abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique	H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
BET	BrunauerEmmet et Taller	LEB	Leucoméraldine base
CH ₄	Méthane	LiCl	Chlorure de lithium
CMC	Cellulose microcristalline	MEB	Microscope électronique à balayage
CMC/PANI	Composite cellulose microcristalline/Polyaniline	MET	Microscope électronique de transmission
CMC-PANI-10-1	Composite Cellulose microcristalline-Polyaniline-10-1	NaCl	Chlorure de sodium
CO ₂	Dioxyde de carbone	NH ₃	Ammoniac
DFT	DensityFonctionalTheory	NO ₂	Dioxyde d'azote
DRX	Diffraction des rayons X	OLED	Diode électroluminescente organique
DP	Degré de polymérisation	PB	Pernigraniline base
EN	Éméraldine base	PBAT	Polybutylèneadipate terephthalate
ES	Éméraldine sel	PBSA	Poly(butylène succinate-co-butylene adipate)
FTAT	Copolyesteraromatique	PCL	Polycaprolactone
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier	PCE	Polymèreconducteur extrinsèque
FS	Fluid solids	PEA	Polyesteramide
GCM	Global system for mobile communications (Système mondial de communications mobiles)	PGA	Acidepolyglycolique
HCl	Acide chlorhydrique	PHA	Polyhydroxyalcanoate
HDPE	Polyéthylène haute densité	PLA	Polyactide
H ₂ O	L'eau	PANI	Polyaniline

Liste de figures

Figure 1-1 : Constitution d'un matériau composite.	5
Figure I-2 : Classification des biocomposites[23].	6
Figure I-3 : Sources des biopolymères.	8
Figure I-4 : Classification des polymères biodégradables.	9
Figure I-5 : Représentation de molécule de la cellulose.	12
Figure I-6 : Représentation schématique de la cellulose[39].	12
Figure I-7 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes intramoléculaire (bleues) et intermoléculaire (rouge) des chaînes de cellulose.	13
Figure I-8 : Schéma de la structure d'une microfibrilles de cellulose[50, 51].	13
Figure I-9 : Représentation des microfibrilles (structure semi-cristalline cellulosique.	14
Figure I-10 : Structure moléculaire de la cellulose microcristalline (CMC).	16
Figure I-11 : La structure chimique de la polyaniline.	19
Figure I-12 : Différents formes de polyaniline base.	20
Figure I-13 : Forme conductrice émeraude sel de la polyaniline.	20
Figure I-14 : La réaction de polymérisation d'aniline.	21
Figure I-15 : Formations du cation radical de l'aniline par l'oxydation.	22
Figure I-16 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.	22
Figure I-17 : Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux.	22
Figure I-18 : Propagation de la chaîne de polyaniline.	23
Figure I-19 : Oxydation de la leucoémeraude base en pernigraniline.	23
Figure I-20 : Propagation de la chaîne de polyaniline(la réaction d'oxydo-réduction avec le monomère).	24
Figure I-21 : Protonation de l'émeraude base.	24
Figure I-22 : Eléments indésirables à la structure de PANI.	25

Figure II -1 : Poudre de la cellulose microcristalline.	34
Figure II-2 : Images MEB de la cellulose microcristalline.	35
Figure II-3 : Thermogramme de la cellulose microcristalline.	36
Figure III-1 : Schéma réactionnel de synthèse de la polyaniline.	40
Figure III-2 : Thermogramme de PANI.	41
Figure III-3 : Images MEB de PANI.	42
Figure III-4 : Analyse thermogravimétrique du composite CMC-PANI-10-1, PANI et CMC.	44
Figure III-5 : Images MEB de composite CMC-PANI-10-1.	46

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Applications des polymères biodégradables.	11
Tableau I-2 : Teneur en cellulose (%) de quelques fibres naturelles[44].	11
Tableau I-3 : Principales propriétés de la cellulose.	15
Tableau I-4 : Principales applications de la CMC.	17
Tableau I-5 : Les applications principales de la polyaniline et leurs propriétés spécifiques associées.	26
Tableau II-1 : Propriétés texturales de la CMC.	37
Tableau III-1 : Propriétés texturales de PANI.	43
Tableau III-2 : Propriétés texturales de PANI, CMC et de composite CMC-PANI-10-1.	47

Résumé

Cette étude rend dans le cadre des biocomposites, à base d'un polymère conducteur (polyaniline) et d'une matrice biopolymère (la cellulose microcristalline), synthétisés par polymérisation in-situ de la polyaniline. Dans ce contexte, nous avons mis en œuvre l'utilisation des techniques de caractérisation complémentaires pour avoir les propriétés thermiques, texturales et morphologiques du composite PANI-CMC. Les résultats obtenus confirment la formation de composite Polyaniline-Cellulose microcristalline dans des conditions bien déterminées. Le composite formé est issu des interactions PANI-CMC dans la surface mésoporeuse de la PANI. Il présente une morphologie homogène plus compacte et une stabilité thermique plus importante à celles de ces constituants.

Mots clés : biocomposite, polyaniline, cellulose microcristalline, polymérisation in-situ.

Abstract

This study focuses on the biocomposites, based on a conductive polymer (polyaniline) and a biopolymer matrix (microcrystalline cellulose), synthesized by in-situ polymerization of polyaniline. The thermal, textural and morphological properties of the PANI-CMC composite were investigated by further characterization techniques. The results obtained confirm the formation of Polyaniline-CMC composite under well determined conditions. The obtained composite results from PANI--CMC interactions in the mesoporous surface of PANI. It has a more compact homogeneous morphology and a higher thermal stability than those of PANI and CMC.

Key words: biocomposite, polyaniline, microcrystalline cellulose, in-situ polymerization.

ملخص

موضوع هذه الدراسة يختص في المركبات الحيوية، بناء على بوليمر موصل (بولي أنيلين) و مصفوفة طبيعية (سيليلوز متعدد البلورات)، تم تصنيعها عن طريقة بلمرة البولي أنيلين في الموقع.

في هذا السياق، قمنا باستخدام ادوات مختلفة لتوصيف المواد المركبة و التركيبية للحصول على الخصائص الحرارية والتركيبية و المورفولوجية للمركب PANI-CMC.

أكدت النتائج المتحصل عليها في اخر هذه الدراسة، على تكوين مركب (السيليلوز متعدد البلورات و البولي أنيلين) ذات خصائص هامة، في ظل ظروف محددة جيدا.

الكلمات الأساسية: المركب الحيوي، البولي-أنيلين، السيليلوز متعدد البلورات، البلمرة في الموقع

INTRODUCTION GENERALE

La technologie moderne nécessite des matériaux alliant la rigidité, la résistance mécanique, une ténacité élevée et une excellente légèreté. Aucun matériau simple ne peut combiner ces propriétés physiques. C'est pourquoi, au fil des ans, les chercheurs ont essayé d'obtenir des matériaux qui combinent diverses propriétés : les matériaux composites [1]. Le secteur des matériaux composites est actuellement en pleine expansion dans différents domaines ; l'aéronautique, l'automobile, l'emballage, les bâtiments, etc.

À cause de succès extraordinaire du concept des matériaux composites dans le domaine des polymères synthétiques il s'est tourné vers une nouvelle gamme de produits plus respectueux de l'environnement et basés sur les polymères biodégradables comme matrice : les matériaux bio-composites. Les polymères biodégradables sont des polymères dans lesquels au moins une étape du processus de dégradation se fait par métabolisme en présence d'organismes naturels. Ceci, dans des conditions appropriées d'humidité, de température et de disponibilité en oxygène[2].

Durant ces dernières années, les polymères biodégradables les plus utilisées dans la fabrication d'un bio-composite sont les polysaccharides telles que la cellulose.

En effet, la disponibilité, la biodégradabilité et la nature renouvelable, la faible densité, la durabilité, la présence de cristallinité, et la bonne Transportabilité [3, 4], ainsi que des propriétés mécaniques exceptionnelles et la non-toxicité de la cellulose ; raison a retenu l'attention des chercheurs. En outre, elle présente aussi un grand nombre de groupes hydroxyles qui ont de bonnes affinités avec divers polymères, en particulier les polymères conducteurs [5] telles que la polyaniline (également connue sous le nom de noir d'aniline PANI), Bien qu'il a montré un grand potentiel d'applications commerciales en raison de ses caractéristiques électriques, optiques et des propriétés photo-électriques, ainsi que ses facilités de préparation et excellente stabilité environnementale[6],sa stabilité chimique et thermique.[7]

Une grande variété d'articles a été publiée sur l'assemblage des matériaux de cellulose et leurs dérivés à base de PANI dans divers méthodes pour fabriquer des composites aux propriétés physiques et structurelle améliorées pour différentes applications. Ils combinent de manière synergique les caractéristiques des polymères conducteurs avec les

avantages structurels de la cellulose biologique, ce qu'ils sont utiles pour différents applications[8].

Dans ce contexte, nous allons réaliser une étude caractéristique complémentaire du composite PANI/Cellulose microcristalline synthétisé.

Cette étude, menée sur les caractérisations des composites PANI/Cellulose microcristalline à savoir : l'analyse thermique, les mesures texturales et morphologiques, se compose de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à des généralités sur les bio-composites, les polymères biodégradables, la cellulose/cellulose microcristalline, le PANI et en fin une recherche bibliographique sur les composites de cellulose et de la polyaniline ;
- **Le deuxième chapitre** présente les méthodes des analyses des matériaux, ainsi les résultats de caractérisation des matériaux utilisés dans notre étude → la cellulose microcristalline;
- **Le troisième chapitre** est porté sur la caractérisation du PANI et du composite PANI/Cellulose microcristalline synthétisés.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 LES BIOCOMPOSITES

I.1.1. Généralité sur les matériaux composites

Aucun matériau simple ne permet de combiner les caractéristiques physique, c'est pourquoi, depuis un certain nombre d'années, des recherches ont été faites pour obtenir des matériaux combinant différentes propriétés ; les matériaux composites[9]. Se sont définis comme combinaisons de deux ou plusieurs matériaux non miscibles ayant une capacité d'adhésion élevée, résultant d'une liaison chimique ou non chimique[10]. Les matériaux qui forment ces composites ont de meilleures propriétés que les matériaux constitutifs seuls. **(Figure. I-1)** Ils sont constitués d'une phase (renommé **matrice**) qui assure la rigidité, la texture du matériau[11], et d'une autre phase (appelé **renfort**) qui est de nature et de forme variées (sphères, fibres ou graphite) de différentes composition vont permettre d'améliorer les propriétés spécifiques (mécaniques et thermique, optique et électriques) de la matrice dans laquelle elles sont incorporées[12]. Ces deux phases peuvent être (métalliques, céramiques ou plastiques), ce qui permet une multitude de combinaisons[13]. Selon la nature de la matrice, les matériaux composites peuvent être classés comme suit : matrice organique (ou peuvent être des plastiques thermoplastiques et thermodurcissables), métallique ou minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices[12], les propriétés du matériau composite comprennent (la nature de la texture et de la forme du renfort, de sa quantité introduite, de la qualité de l'interface matrice/renfort et en fin de procédé de mise en œuvre)[14].

Depuis les dix dernières années, l'ajout de nanoparticules à la fabrication de pièces en matériaux composites provoque un intérêt croissant grâce aux nombreuses améliorations des propriétés observées une fois combinées à une matrice polymère et un renfort fibreux [9]. Un nanocomposite est un matériau formé de deux ou plusieurs phases, dont au moins une phase a une des trois dimensions à l'échelle nanométrique dispersés dans une matrice (thermoplastique, thermodurcissables ou élastomère) peuvent modifier les propriétés du matériau en se basant sur les propriétés intrinsèques de ces nanocharges [15]. Et grâce à la maximisation de l'interface d'adhésion et à cette caractéristique de taille du nanomètre, elles possèdent des propriétés supérieures à celle des composites conventionnels.[16]

On trouve également une nouvelle classe de matériau composite dite « biocomposite », et ce dernier qu'on va étudier dans notre travail.

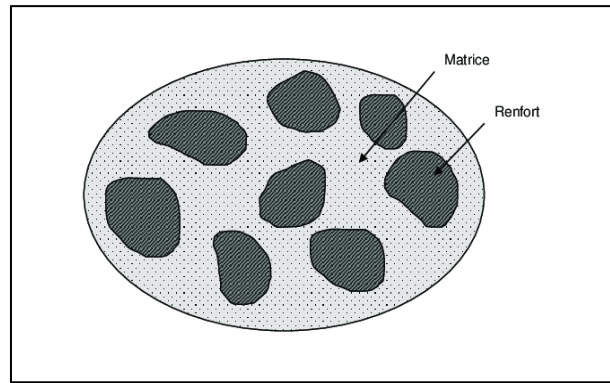


Figure 1-1 : Constitution d'un matériau composite.

I.1.2. Biocomposite

Les biocomposites sont généralement composés d'une matrice et d'un renfort de fibre naturelles, généralement d'origine végétale et polymère biodégradable issus de ressources renouvelables tel que le coton, le lin, l'alfa, le sisal, et la cellulose (fibre de bois, chanvre, etc.). ils peut être utilisé en cosmétiques et en orthodontie et en ingénierie des tissus, Ils contribuent au respect de l'environnement car ils sont biodégradables[17, 18]. Pour notre étude on va utiliser la cellulose comme une matrice.

I.1.3. Classification des biocomposites

Les biocomposites sont des composites dont au moins une des phases est d'origine biologique. Si traditionnellement le renfort est à base de silice, de carbonate de calcium, d'argiles, et de fibres de verre etc..... Dans ce cas, ils sont généralement fabriqués à partir de fibres naturelles, de bois recyclé ou déchets des papiers. D'autre part, la matrice peut être d'origine naturelle (biopolymère) ou d'origine synthétique [19].

La biocomposites présente différents niveaux de respect de l'environnement en raison de leurs matériaux constitutifs et de leur biodégradabilité. **La Figure. I-2** présente un schéma de ces catégories de biocomposites d'après la définition actuelle. Selon le type de polymère utilisé, ces composites peuvent être totalement biodégradables, suggérant ainsi le plus haut niveau d'avantages économiques et environnementaux.[20]Il existe trois catégories des biocomposites:

- Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.
- Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Biocomposites à matrice et renfort naturels, cette dernière catégorie est également appelée biocomposites verts.

En effet les biocomposites permettent d'abandonner l'utilisation des énergies fossiles et en raison de leurs biodégradabilités empêchant l'accumulation des déchets, c'est pourquoi ces matériaux sont totalement écologiques. En outre, un biocomposite obtenu par mélange de différents biopolymères ou fibres est qualifié d'hybride[21, 22].

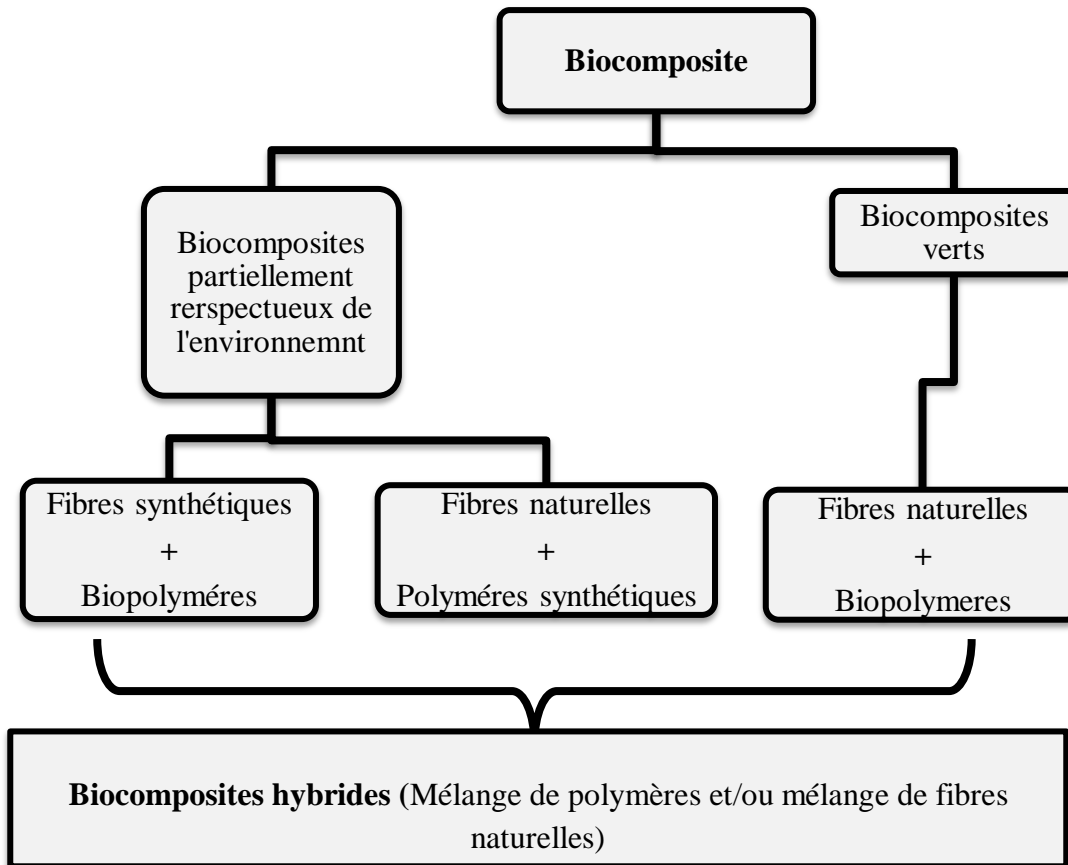


Figure I-2: Classification des biocomposites[23].

I.1.4. Propriétés et applications des biocomposites

Un biocomposite est un matériau composite possède au moins un élément biodégradable parmi sa matrice et son renfort. Par conséquent, il présente des avantages environnementaux tels qu'une faible pollution du processus de production.[24]

I.1.4.1. Propriétés

Les biocomposites ayant des bonnes propriétés dans divers domaines tels que [25, 26]:

- **Propriétés mécaniques**
 - ✓ Performance mécanique : rigidité moyenne-élevée et excellente résistance aux chocs ;
 - ✓ Propriétés de déformation ;

- **Légèreté :**
 - ✓ Réduction de l'épaisseur et du poids.
- **Respect de l'environnement :**
 - ✓ Utilisation de ressources naturelles et locale.
 - ✓ Réduction de l'empreinte carbone (L'empreinte carbone des activités humaines est une mesure des émissions de gaz à effet de serre anthropique, c'est-à-dire qui peuvent lui être attribuée, les biocomposites permettent de réduire sensiblement l'empreinte carbone des matériaux d'emballages).
 - ✓ Réduction de la toxicité des matériaux.
 - ✓ Fin de vie (biodégradabilité/recyclabilité).
- **Fabrication :**
 - ✓ Excellente thermoformabilité. (c'est à dire un composé qui peut être mis en forme sous l'effet de la chaleur et d'une contrainte mécanique, Par exemple :thermoformabilité d'un coffrage en biocomposite HDPE-particules en bois)[27] .
 - ✓ Réduction des couts énergétiques de production ;
 - ✓ Réduction des couts.
- **Esthétique :** par exemple ; les biocomposites imprimées en 3D pour une pièce maitresse esthétique d'une voiture.

Les biocomposites sont caractérisées par le fait qu'il s'agit du :[28]

- Remplacement des résines pétrochimiques par des résines végétales ou animales ;
- Remplacement des renforts synthétiques (fibres de verre, fibres de carbone,...) par des fibres naturelles (par exemple ; chanvre, lin, sisal, jute, etc...).

I.1.4.2. Applications

L'éventail des applications de ces matériaux biocomposites est très large, allant des produits dans le secteur de la construction au développement de joints artificiels et d'autres produits pour la santé, la construction navale et l'industrie d'automobiles.

Exemples :[29, 30]

- Equipements électriques et électroniques ;
- Bâtiments et services public :
 - ✓ Développement des meubles. (Les meubles de grande taille et les panneaux);

- ✓ Développement des accessoires (par exemple le tabouret FS et quelques bols de cuisine, revêtement mural...);
- ✓ Production des tasses.
- Militaire (transport routier, ferroviaire, maritime, aérien)[31];
- Santé (dispositifs médicaux);
- Sports et loisirs (ski, raquettes de tennis, planche à voile, surf, clubs de golf)[32].

I.2 LES POLYMERES BIODEGRADABLES

I.2.1. Définitions

I.2.1.1. Biopolymères

Les biopolymères regroupent les polymères d'origine biologique c'est-à-dire issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux (**figure. I-3**), aussi des polymères biodégradables et biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classés selon deux critères importants tels que : la provenance de la ressource à partir de laquelle ils sont produits, et la gestion de la fin de vie (biodégradabilité).



Figure I-3: Sources des biopolymères.

I.2.1.2. Matériaux biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des matériaux capables à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau et de composés non organiques ou de biomasse, le tout par voie enzymatique des micro-organismes.[33]

I.2.1.3. Biodégradabilité

La biodégradabilité d'un matériau se définit comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO_2 , H_2O et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse.[34]

I.2.2. Classifications des polymères biodégradables

Il existe différents types de polymères biodégradables. Avérous [35] a offert une classification des polymères biodégradables en fonction de leur mode de synthèse, la provenance et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (**figure. I-4**) :

- **Les polymères issus de la biomasse** : c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : ils concernent un côté de polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre côté des protéines, animales ou végétales.
- **Les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction** : les polyhydroxyalcanoates.
- **Les polymères issus de la biotechnologie** : sont les polymères qui sont produits par synthèse classique à base des monomères issus de ressources renouvelables, comme l'acide polylactique.
- **Les polymères issus de ressources fossiles** : sont obtenus par synthèse classique : il s'agit des polyesters tels que le poly (ϵ -caprolactone), les polyesteramides et les copolymères aliphatiques (PBSA) ou aromatique (PBAT).

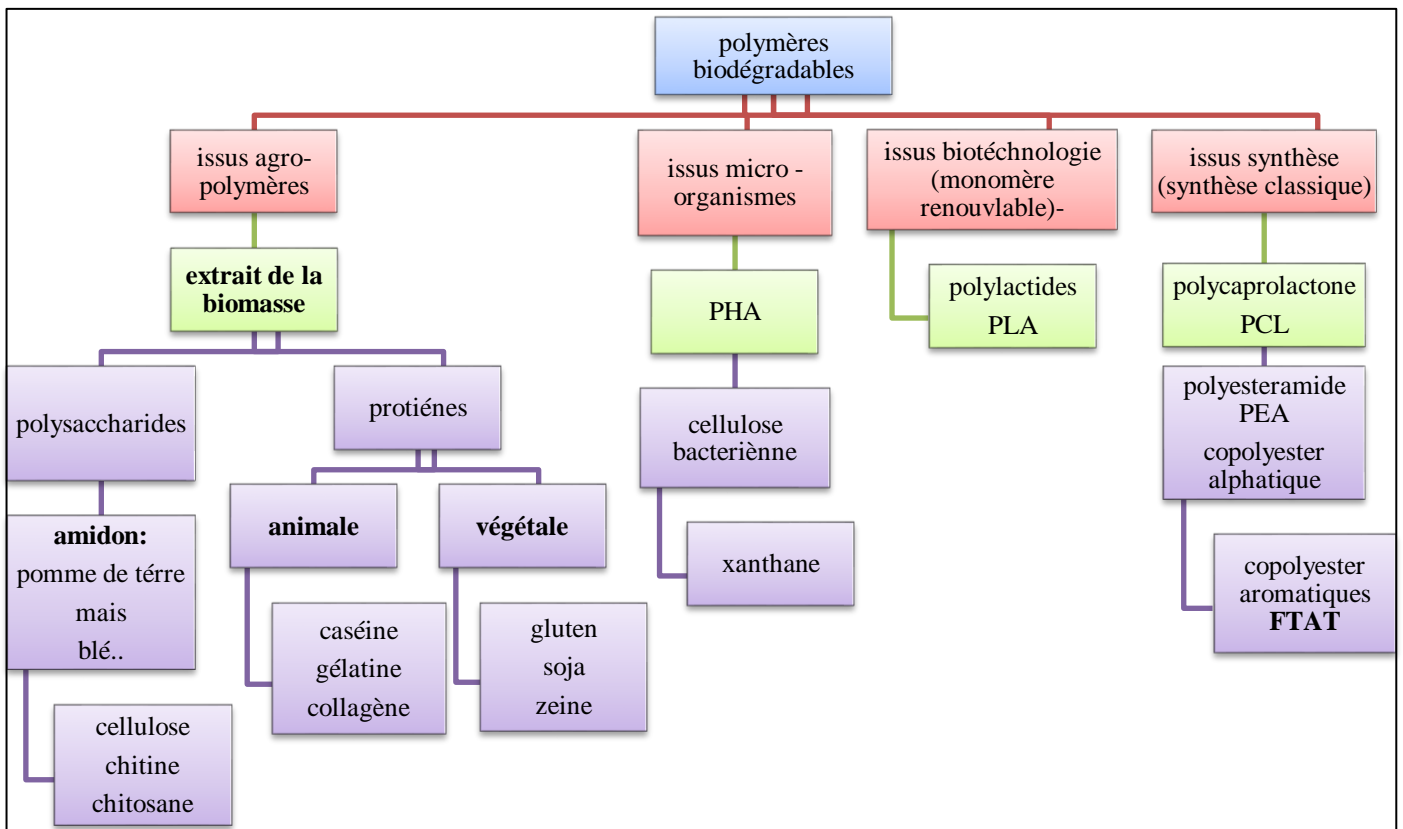


Figure I-4 : Classification des polymères biodégradables.

I.2.3. Structure de polymère biodégradable

La structure des polymères biodégradables est déterminante pour leurs propriétés. Bien qu'il existe d'innombrables polymères biodégradables, tant synthétiques que naturels, ils présentent quelques points communs (exemple : groupes fonctionnels, méthodes de fabrication, etc.).

Les polymères biodégradables contiennent généralement des fonctions ou des liaisons ester, amide ou éther. D'une façon générale, les polymères biodégradables peuvent être classés en deux groupes selon leurs structures et leur fabrication, ce sont :

- **Groupe des agro-polymères**, ou les dérivés de la biomasse[36]. Les agro-polymères sont notamment : les polysaccharides et les protéines, comme le petit-lait d'origine animale ou le gluten d'origine végétale, et les amidons des pommes de terre ou du bois.
 - ✓ Les polysaccharides comprennent des liaisons glycosidiques, qui prennent un hémiacétal d'un saccharide et le lient à un alcool par perte d'eau.
 - ✓ Les protéines sont synthétisées par les acides aminés, qui contiennent différents groupes fonctionnels. Ces acides aminés, par réaction de condensation se réunissent à nouveau dans le but de former des liaisons peptidiques, qui consistent en des groupes fonctionnels amides[37].
- **Groupe des biopolyesters**, qui sont ceux dérivés de micro-organismes ou produits synthétiquement à base d'un monomère naturel ou synthétique. Les biopolyesters sont par exemple : le polyhydroxybutyrate et l'acide polylactique[36].

I.2.4. Applications et propriétés des polymères biodégradables

D'après leur structure chimique et leur non toxicité, les polymères biodégradables présentent des propriétés particulières et intéressantes telles que la biodégradation, ou ils sont capables de garder une bonne intégrité mécanique jusqu'à ce qu'ils soient dégradés. De cela, ils sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels etc.[38]. Nous mentionnons l'utilisation de certains de ces polymères dans le **tableau I-1**.

Tableau I-1 : Applications des polymères biodégradables.

Domaine	Biopolymères	Applications
Technologie	PLA	– Conception du GSM et ordinateur portable ;
Automobile	Amidon PLA	– Additif dans la production des pneus ; – Conception de portières de voiture et tableaux de bord ;
Médical	PHA, PGA	– Fixation orthopédiques ; – Applicable pour les sutures par exemple, et dans les applications chirurgicales ;
Agriculture	Amidon	– Production des films de paillage agricole ; – Conditionnement de sols ;

I.3 CELLULOSE

I.3.1. Introduction

La cellulose est un polymère naturel très courant dans le règne végétal et représente plus de 50% de la biomasse. Considérée comme une ressource inépuisable à cause de son caractère renouvelable. Donc la cellulose constitue le biopolymère le plus abondant sur notre planète.

La cellulose présente majoritairement dans les paroi cellulaire des plantes et du bois[39] et de certaines algues comme **valonia** ou **cladophora**[40, 41] et les champignons. Elle peut être aussi biosynthétisée par certaines bactéries tel que **l'acétobacter xylinum**[42, 43], et uniquement dans la famille des tuniciers pour le règne animal.

La cellulose est le constituant majoritaire du **coton** et d'autres fibres textiles comme le **lin**, le **chanvre**, le **jute** et la **ramie**[44].

Tableau I-2 : Teneur en cellulose (%) de quelques fibres naturelles[44].

Fibres	% de cellulose
Coton	82.7
Jute	64.4
Lin	64.1
Rami	68.6
Sisal	65.8

I.3.2. Structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère semi-cristallin de type polysaccharide, à une longue chaîne linéaire stéréorégularité, constituée d'un enchaînement de monomères formés de deux molécules de β -glucose (anhydroglucopyranos) dite **cellobiose** liée par des liaisons $\beta - (1 \rightarrow 4)$ -glucosidiques, il possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions C2, C3 et C6 (**Figure. I-5**).

Le nombre **n** d'unité anhydroglucopyranose correspond au DP de la cellulose.

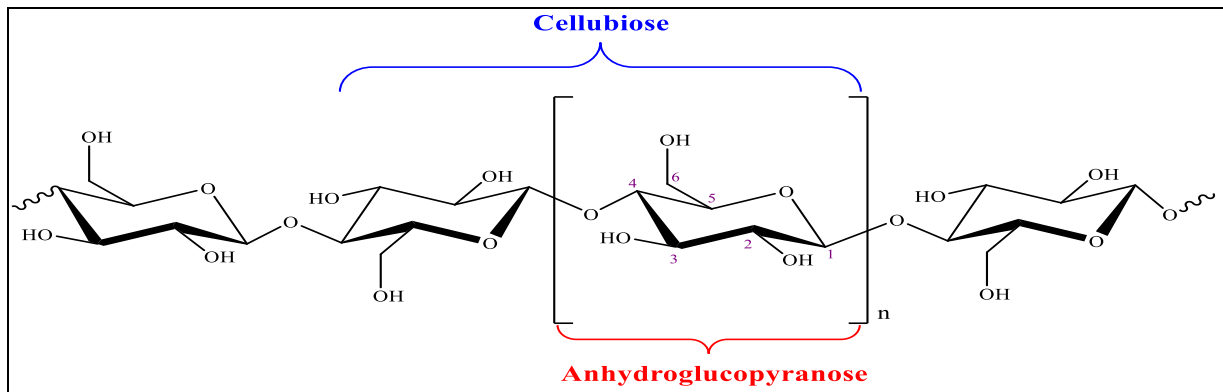


Figure I-5 : Représentation de molécule de la cellulose.

Les groupements terminaux de cellulose sont des fonctions alcool dite extrémité non-réductrice et aldéhyde dite extrémité réductrice[45](**figure. I-6**).

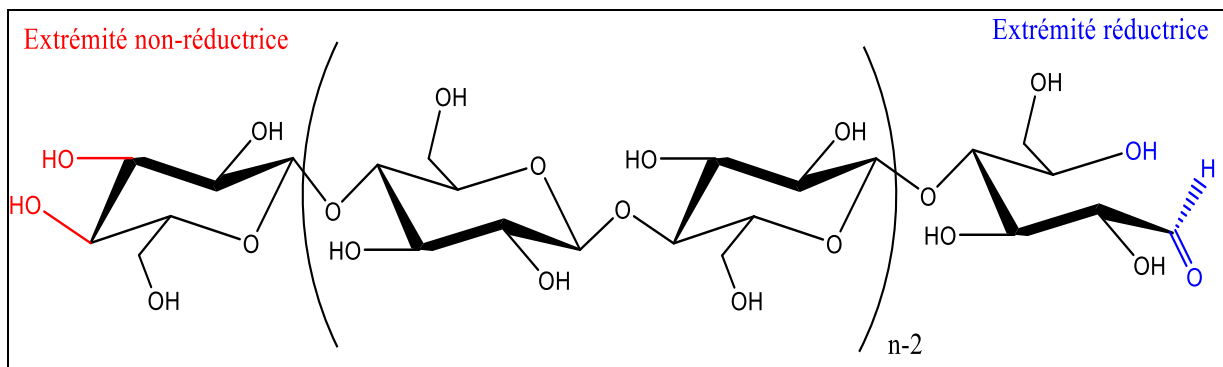


Figure I-6: Représentation schématique de la cellulose[39].

Les groupements hydroxyles sont nombreux dans la chaîne, sont responsables du comportement physicochimique de la cellulose. On outre, les chaînes moléculaires de la cellulose relient entre elles par des liaisons d'hydrogènes intermoléculaire et intramoléculaire (**figure. I-7**).

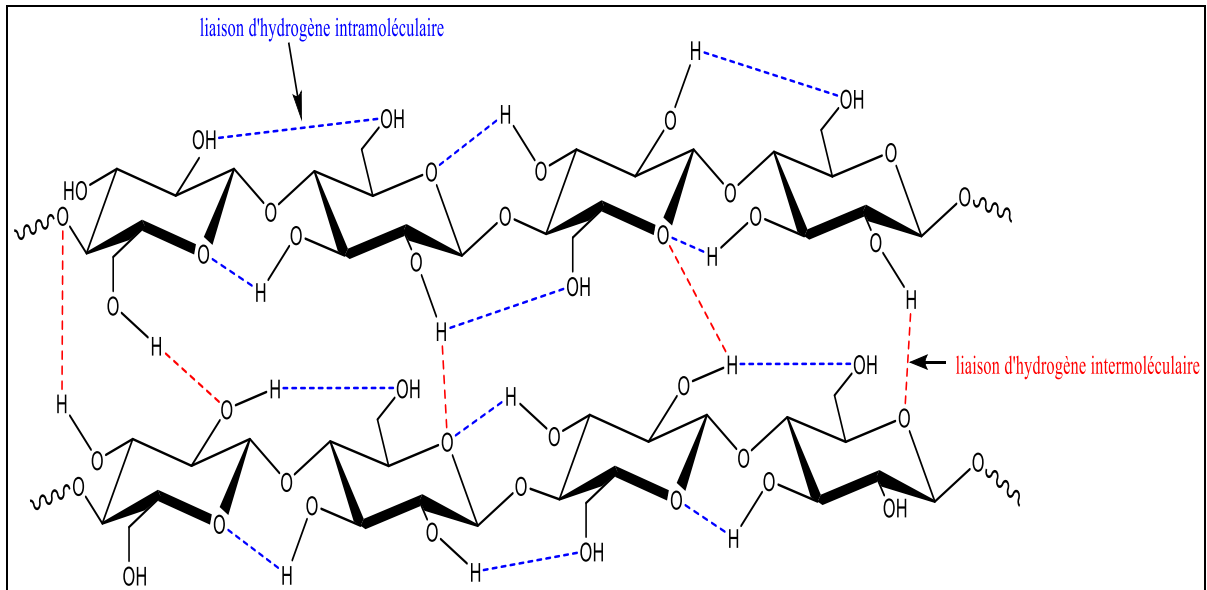


Figure I-7 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes intramoléculaire (bleues) et intermoléculaire (rouge) des chaînes de cellulose.

L'association des chaînes de cellulose forme des faisceaux appelés microfibrilles stabilisées latéralement par des liaisons d'hydrogènes ainsi par des liaisons de Van der Waals [46, 47] sont fixées dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose [48, 49]. Sa structure organisée en microfibrilles est illustrée dans la **Figure. I-8**.

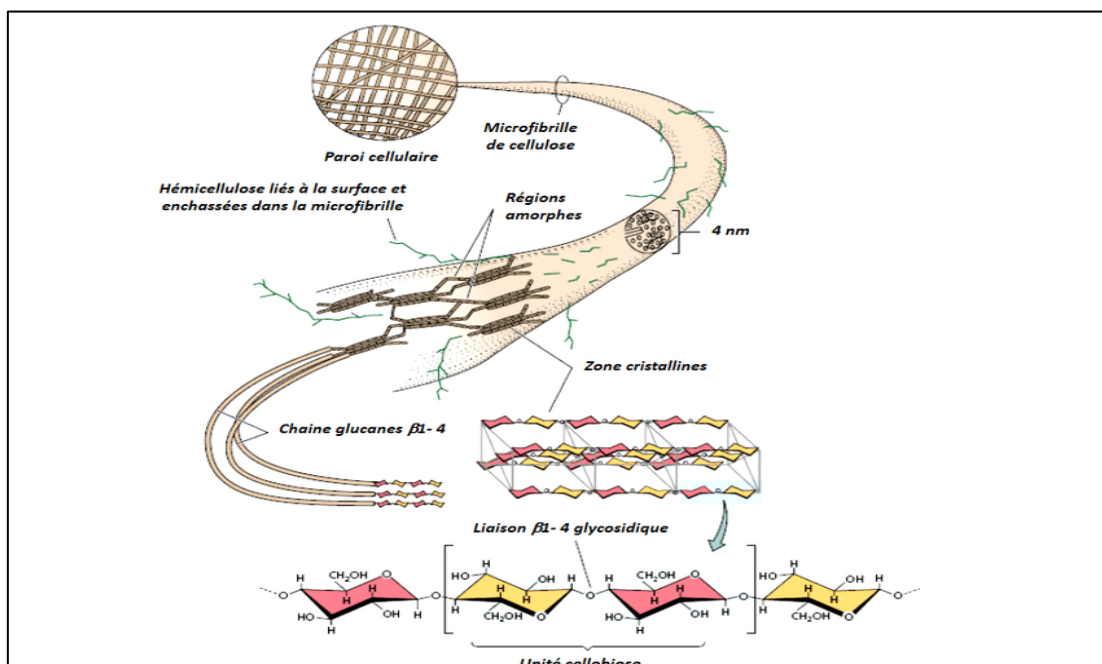


Figure I-8 : Schéma de la structure d'une microfibrilles de cellulose [50, 51].

I.3.3. Cristallinité de cellulose

La cellulose présente une structure dite semi-cristalline, allant de la géométrie parfaite et organisée dite cristalline à la géométrie aléatoire et désorganisée dite amorphe (**Figure. I-9**). En outre, les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la partie cristalline, par contre la partie amorphe obtenu par la rupture totale des liaisons hydrogène intermoléculaires et la rupture partielle des liaisons hydrogène intramoléculaires [52].

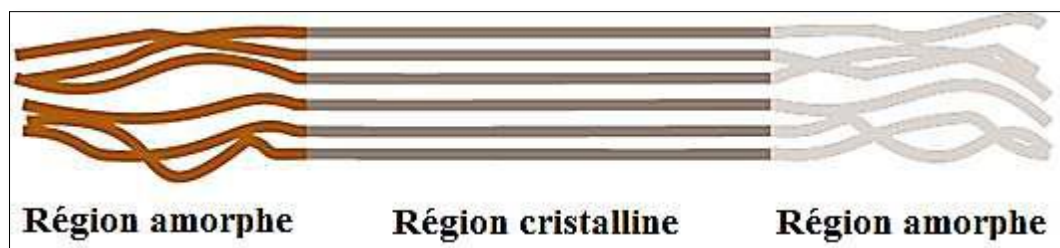


Figure I-9 : Représentation des microfibrilles (structure semi-cristalline cellulosique).

I.3.4. Propriétés de la cellulose

La cellulose présente des propriétés inhabituelles par rapport aux autres polysaccharides grâce à sa structure, et à la forte densité des interactions moléculaires qui se développent entre les chaînes de la macromolécule.

En effet, l'orientation équatoriale des trois groupements hydroxyle du cycle glucopyranose confère au cellulose un caractère hydrophile[52], ainsi elle est sensible à l'eau (absorbe l'eau sans être soluble) ; Elle est également insoluble à l'état natif dans la plupart des solvants [53], chimiquement stable, et relativement insensible ou résistant à la dégradation chimiques et enzymatiques [54], tout cela est dû à l'établissement d'un grand nombre de liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires au sein de la cellulose.

La cellulose est donc un polymère de structure composée d'un assemblage de microfibrilles de type semi-cristallin. En outre, les zones cristallines vont conférer à la cellulose son importante résistance mécanique, alors que la zone amorphe provoque un gonflement du matériau en présence de solvant [55], et une plastification en présence de l'eau.

Les propriétés mentionnées précédemment sont résumées dans le **tableau. I-3** ci-dessous ;

Tableau I-3 : Principale propriétés de la cellulose.

Propriétés	Descriptions
Physique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Masse molaire : 162.1406 g/mol ; ▪ Masse volumique : 1.48-1.55 g/cm³ ; ▪ Formule brute : (C₆H₁₀O₅)_n ; ▪ Solide blanc ; ▪ Polymère biodégradable, homo-polysaccharide, renouvelable, non toxique, thermoplastique ; ▪ Structure fibrillaire ; ▪ Polymère semi-cristallin ; ▪ Porosité faible, surface spécifique basse[52] ; ▪ Grand stabilité structurale en raison de nombreux liaisons d'hydrogènes ; ▪ Une résistance mécanique très élevée.
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ DP= 8000-10000 ; ▪ Caractère polaire, surface hydrophile[52] ; ▪ Insoluble dans l'eau et la plus part des solvants organique ; ▪ Insensible au attaques chimiques et enzymatiques, sa synthèse est assurée par des protéines complexes de grandes tailles[51] ; ▪ Une très faible conductivité et une résistivité électrique élevée.

I.3.5. Stabilité thermique de la cellulose

Les interactions intra et intermoléculaires existantes dans la chaîne de cellulose confèrent une grande stabilité structurale à la cellulose, donc c'est un polymère semi cristallin, et très stable en conduction thermique il ne présente pas de température de fusion[52] La cellulose peut conserver sa structure physico-chimique et ses propriétés mécaniques jusqu'à des températures de **200°C**[56].

I.3.6. La cellulose microcristalline (CMC)

- **Généralités**

Est un dérivé de l'alpha-cellulose dépolymérisée et purifiée à partir de plantes fibreuses. La cellulose microcristalline possède un haut degré de cristallinité (de 50 à 82%) et un DP plus faible compris entre 150 et 350 [57]. Elle est beaucoup plus forte et plus rigide que la cellulose amorphe, ou même que la cellulose originale[58].

La CMC est généralement isolé de diverses ressources cellulosiques par des traitements mécaniques[59] , biologiques[60] et chimiques[61].

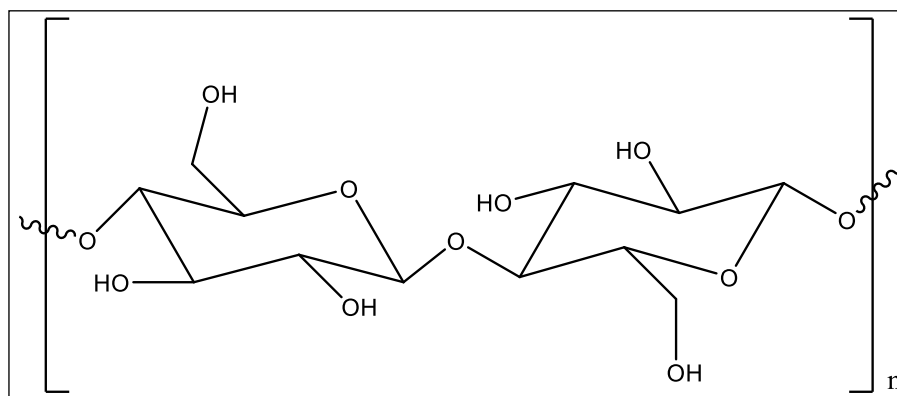


Figure I-10 : Structure moléculaire de la cellulose microcristalline (CMC).

- **Procédé d'obtention**

La cellulose microcristalline est issue d'un prétraitement chimique contrôlé qui détruit les liaisons moléculaires dans les zones amorphes. Il s'agit d'une dégradation complète, catalysée par les acides (par exemple HCl, H₂SO₄, 110°C, 15min), des régions amorphes de la cellulose native ou de la cellulose régénérée jusqu'à un degré de polymérisation limite.

Il faut aussi appliquer une énergie mécanique appropriée pour assurer la dispersion d'une quantité suffisante de cristallites dans la phase aqueuse. De cette façon, on obtient des gels colloïdaux de cellulose microcristalline stables [62].

- **Applications**

Le tableau. I-4 résume des principales applications des celluloses microcristallines et le rôle qu'elles jouent sur les propriétés et les performances du produit final [62].

Tableau I-4 : Principales applications de la CMC.

Applications	Fonction de la CMC
Compresse	Liant inerte, diluant, désintégrant, lubrifiant, additif pour l'enrobage sucré.
Suspension	Agent de suspension, stabilisant, agent épaississant.
Emulsions	Emulsifiant, stabilisant.
chromatographie	Chromatographie de colonne et d'échange ionique ; chromatographie en couche mince ou sur plaque.
Dérivés	Contrôle de la grandeur de particule des dérivés.
Céramiques	Durcissement des vernis.
Alimentation	Matière de remplissage non nutritive pour la réduction de la valeur calorique.
Cosmétiques	Rétention de principes volatils.
Peintures	Contrôle de l'écoulement et la viscosité.

I.3.7. Intérêts et applications de la cellulose

La cellulose est une matière première polyvalente pour plusieurs applications. Elle est directement liée à l'industrie du papier dans laquelle la cellulose est utilisée de manière conventionnelle, comme matériau de structure pour les produits en papier et en carton. Cependant, même s'il s'agit de l'utilisation principale actuelle de la cellulose, seule l'imagination est la limite pour l'utilisation de ce matériau extrêmement polyvalent et adaptable[63].

La cellulose peut être chimiquement modifiée pour donner des dérivés qui sont largement utilisés dans différents secteurs industriels en plus des applications conventionnelles. À titre d'exemple, en 2003, 3,2 millions de tonnes de cellulose ont été utilisées comme matière première dans la production de fibres et de films régénérés en plus des dérivés de la cellulose[64]. Les dérivés de cellulose sont également utilisés comme revêtements, stratifications, films optiques et absorbants. De plus, les dérivés cellulosiques peuvent être trouvés comme additifs dans les matériaux de construction ainsi que dans les produits pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques[63].

I.4 LA POLYANILINE

I.4.1. Généralités sur les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs suscitent un intérêt scientifique et technologique croissant, principalement parce qu'ils ont des propriétés différentes de celles des polymères conventionnels, ils sont de plus en plus utilisés pour des applications techniques qui étaient auparavant réservées aux semi-conducteurs inorganiques. Le terme de polymère conducteur comprend les conducteurs ioniques et électroniques, selon que le matériau polymère est caractérisé par une grande mobilité des ions ou des électrons.[65]

Les polymères conducteurs d'électrons est un matériau polymère qui ayant la capacité de conduire le courant électrique. L'une des principales caractéristiques de ces matériaux est la facilité de préservation et de traitement des polymères conventionnels[66]. Ils sont classés en deux types de polyméries : les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)[67], ce dernier est un polymère conjugué qui peut contenir des hétéroatomes (O, S, N...), (tels que dans le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline) qui participent à la délocalisation des électrons. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage[68].

Dans notre travail on va utiliser la polyaniline(PANI) qu'est l'un des polymères conducteurs les plus importants, il est probablement le plus ancien polymère organique synthétique connu et le plus attrayant car il est peu coûteux et sert de médiateur pour le dopage acide/base. [69, 70].

I.4.2. Définition de polyaniline

La polyaniline (PANI) est un polymère organique conducteur intrinsèque (PCI) de la famille des polymères semi-flexibles connu sous le nom de « noir d'aniline », sa formule de base idéale consiste de trois unités benzoïde ($-C_6H_4-NH-$) et une unité quinoïde ($-N=C_6H_4=N-$)[71].

I.4.3. Propriétés de la polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs le plus étudié, elle s'est avérée être l'un des plus polyvalents en raison de ses propriétés remarquables : [72, 73]

- Haute conductivité électronique.
- Non toxicité.

- Sa facilité de préparation, et son cout, le monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché.
- Bonne stabilité pour l'environnement et pendant son fonctionnement.
- Ses intéressantes propriétés optiques et électrochimiques.

Le principal inconvénient de la polyaniline est qu'elle est insoluble dans l'eau et des solvants organiques courants, ce qui la rend moins facile à traiter[74].

I.4.4. Structure de polyaniline

La polyaniline est constituée d'unités répétitives d'aniline, qui forme une chaîne d'atomes d'azote et de cycles benzoïques alternes[75]. La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante (**Figure I-11**).

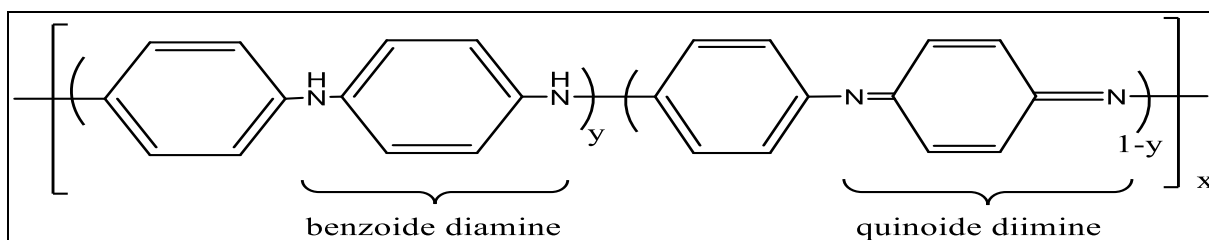


Figure I-11 : La structure chimique de la polyaniline.

I.4.5. Les différentes formes de polyaniline

La polyaniline est obtenue par oxydation de l'aniline. Selon le degré d'oxydation de la polyaniline, trois composés peuvent être obtenus à l'état neutre :[72, 76]

- **Forme totalement réduite ($y=1$)** : La leucoéméraldine base $(C_6H_4NH)_n$ (LEB, solide blanc qui s'oxyde à l'air);
- **Forme semi-oxydée ($y=0.5$)** : L'éméraldine base $([C_6H_4NH] 2[C_6H_4N]_2)_n$ (EB, solide bleu).
- **Forme totalement oxydée ($y=0$)** : La pernigraniline base $(C_6H_4N)_n$ (PB, solide rouge).

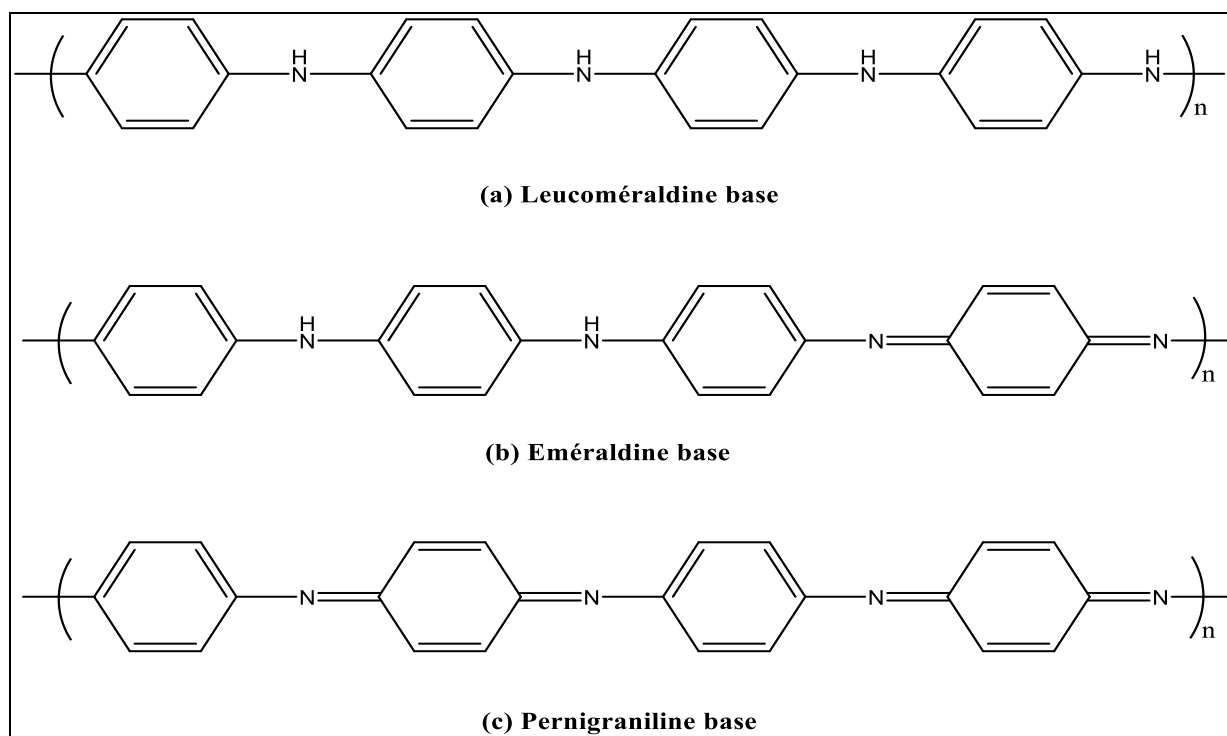


Figure I-12: Différents formes de polyaniline base.

La forme émeraude sel est la seule forme conductrice de la **polyaniline (Figure I-13)**, qui est de couleur verte et pouvant atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/m. Elle est insoluble dans la plupart des solvants usuels et reste donc difficile à mettre en œuvre dans les procédés standard de micro-fabrication[77], elle possède des charges apportées par dopage (protonation)[72].

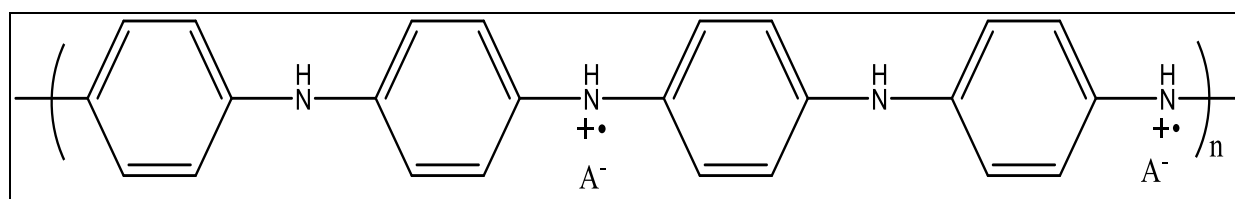


Figure I-13 : Forme conductrice émeraude sel de la polyaniline.

I.4.6. Synthèse de polyaniline

Il existe diverses méthodes synthétiques pour obtenir le PANI, mais les méthodes les plus courantes sont les méthodes chimiques et électrochimiques en milieux acide.

Les autres méthodes de synthèse de la polyaniline en solution sont les suivantes :

- La polymérisation par émulation inverse[78] ;
- La polymérisation autocatalytique[76] ;
- La polymérisation enzymatique[79] ;
- La polymérisation photochimique[80] ;

I.4.6.1. La synthèse par voie chimique

La synthèse chimique conventionnelle est la polymérisation oxydative avec oxydation directe des monomères d'aniline par des oxydants chimiques. Cependant, la synthèse la plus courante est réalisée en utilisant une solution aqueuse de 1 mol/L d'acide chlorhydrique (pH de 0 à 2 ou moins) et un oxydant de persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline de 1.15 ou moins [81]. La concentration en monomère est comprise entre 10^{-2} et 1 mol/L. Pour limiter la réaction secondaire, la température de synthèse est de 0 à 2°C[82].

Cela peut se faire par deux méthodes : la polymérisation par mélange et la polymérisation interfaciale.

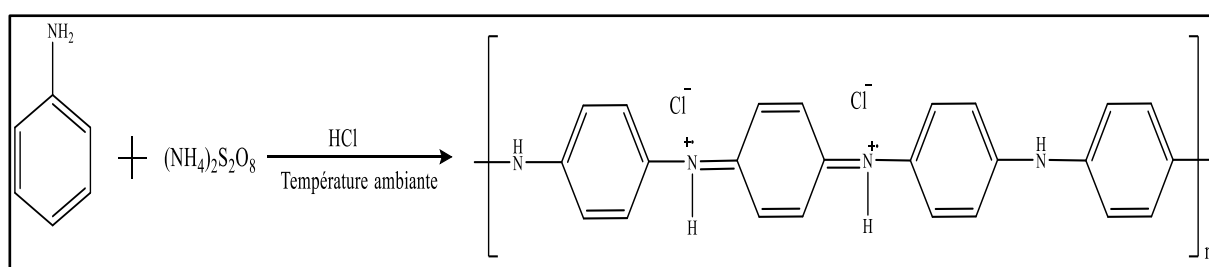


Figure I-14 : La réaction de polymérisation d'aniline.

I.4.6.2. La synthèse par voie électrochimique

La polymérisation de l'aniline est effectuée dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes et une solution acide et aqueuse d'aniline. L'avantage de cette méthode est qu'une épaisseur contrôlée (qui peut ou non être un composite) de film architectural peut être obtenue directement[83].

I.4.7. Mécanisme de polymérisation

Les mécanismes de polymérisation chimique et électrochimique des anilines étudiés par différents auteurs sont très similaires. La polymérisation se fait par étapes et une polycondensation. [84-87]

La première étape de polymérisation consiste à oxyder le monomère (Aniline) à l'électrode, pour obtenir un cation radical, ce radical cation aniline possède plusieurs formes mésomères (**Figure I-15**).

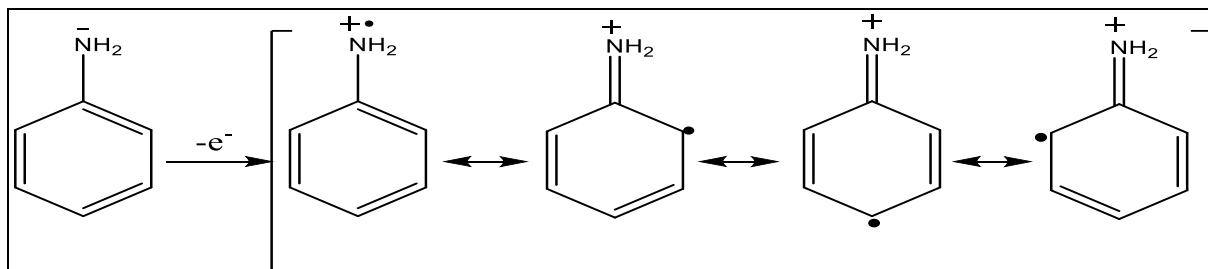


Figure I-15 : Formations du cation radical de l'aniline par l'oxydation.

Dans ce qui suit, deux mécanismes de couplage sont proposés :

- Le premier mécanisme, la formation d'un couplage de cation radical avec une molécule neutre de l'aniline (**Figure I-16**).

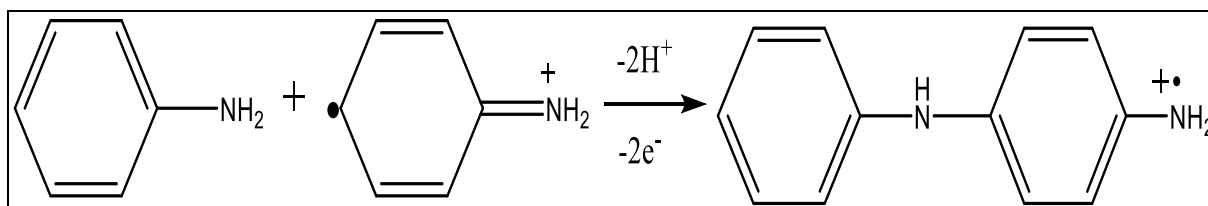


Figure I-16 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Le second mécanisme, le couplage de deux cations radicaux est le plus répandu (**Figure I-17**).

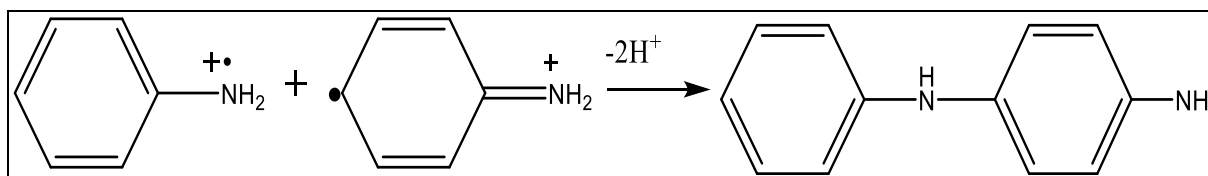


Figure I-17 : Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux.

Pendant l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radicalaire avec une élimination de deux protons et combiné avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline soit avec un autre dimère de type cation radical (**Figure. I-18**).

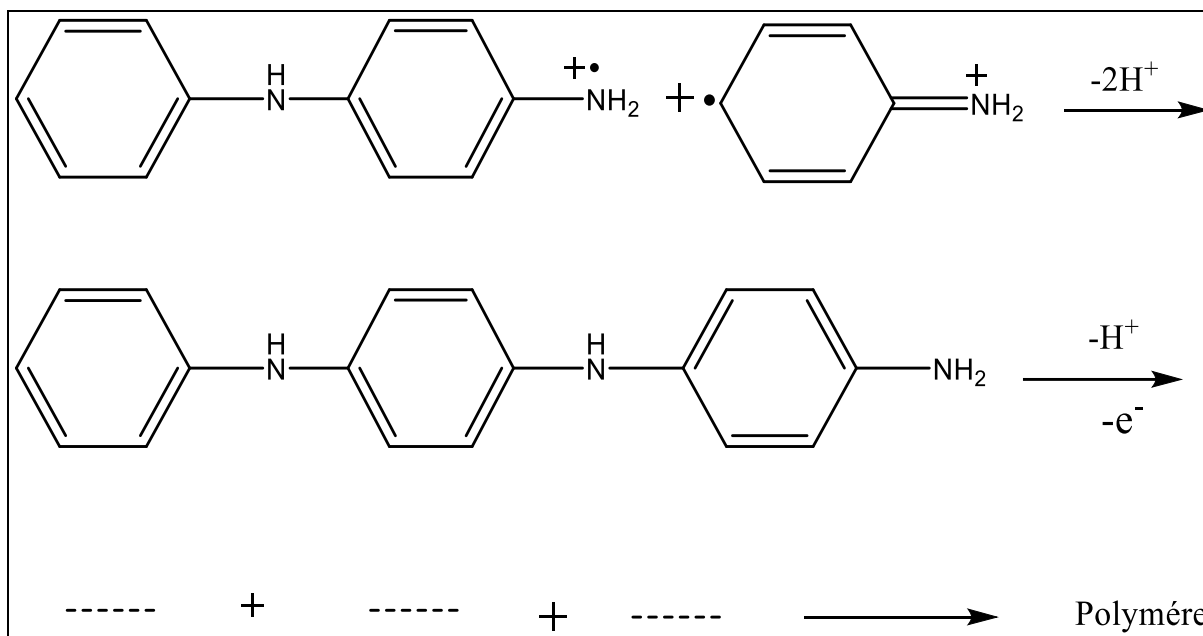


Figure I-18 : Propagation de la chaîne de polyaniline.

La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire de couplage est sous la forme réduite (leucoéméraldine) décrit ci-dessus. Au cours de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline, comme indiqué schématiquement (**Figure I-19**) [88].

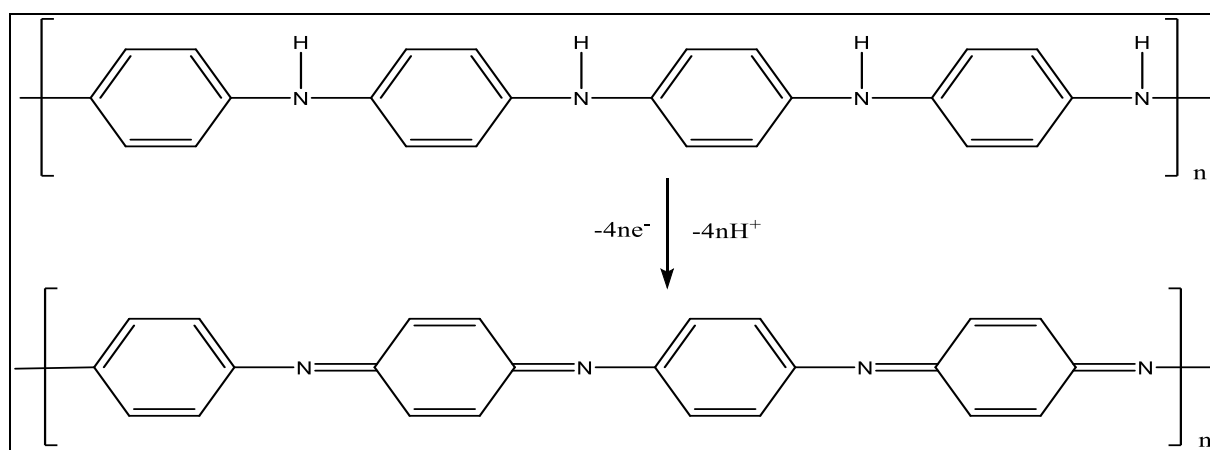


Figure I-19 : Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.

- Propagation de la chaîne de polyaniline, le polymère complètement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) dans la réaction d'oxydo-réduction avec le monomère (**Figure I-20**).

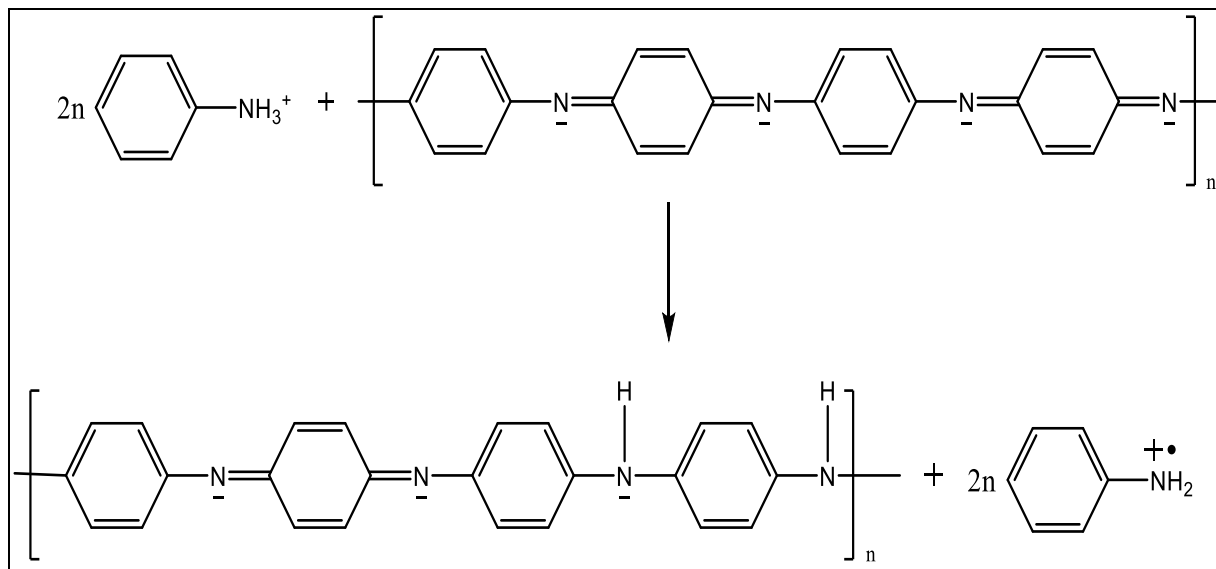


Figure I-20 : Propagation de la chaîne de polyaniline (la réaction d'oxydo-réduction avec le monomère).

- Protonation de l'éméraldine base, la polymérisation se fait en milieu acide, permettant simultanément la protonation de la forme à base de polyaniline.[77]A ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme sel d'éméraldine (**Figure I-21**).

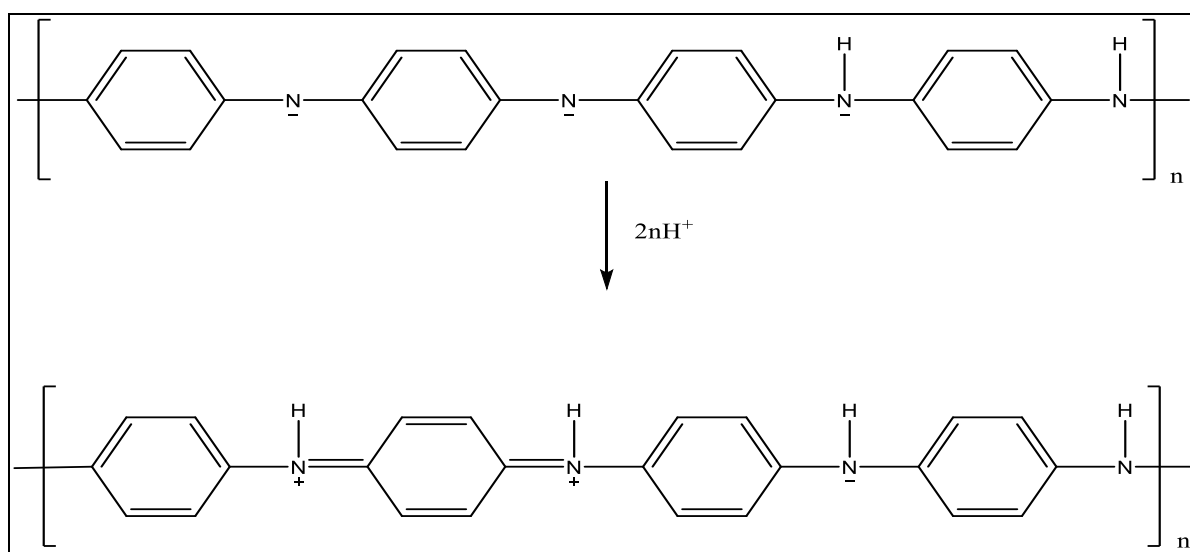


Figure I-21 : Protonation de l'éméraldine base.

La forme sel d'éméraldine peut être transformée en forme base par déprotonation dans une solution aqueuse d'ammoniac (NH_4OH).[88]

La propagation de polymérisation consiste en une réaction contrôlée par transfert d'électrons ayant lieu à la surface de la polyaniline. Enfin, il convient de mentionner qu'en plus de la formation idéalisée de la chaîne p-couplée de PANI dans les réactions décrites ci-dessus., quelques réactions secondaires ont été également constatés [89] ;

- Couplage d'aniline et ses oligomères en position (ortho).
- Formation des groupes de benzidine (couplage)
- Substitution de chlore en anneau aromatique (dans les systèmes avec HCl et LiCl ou NaCl)
- Formation des liens de N=N (groupes azoïques).
- Hydrolyse de polymère (=O et groupes de l'OH).

Toutes ces réactions présentent des éléments indésirables à la structure de PANI et sont considérées en tant que défauts de chaînes. (Figure I-22).

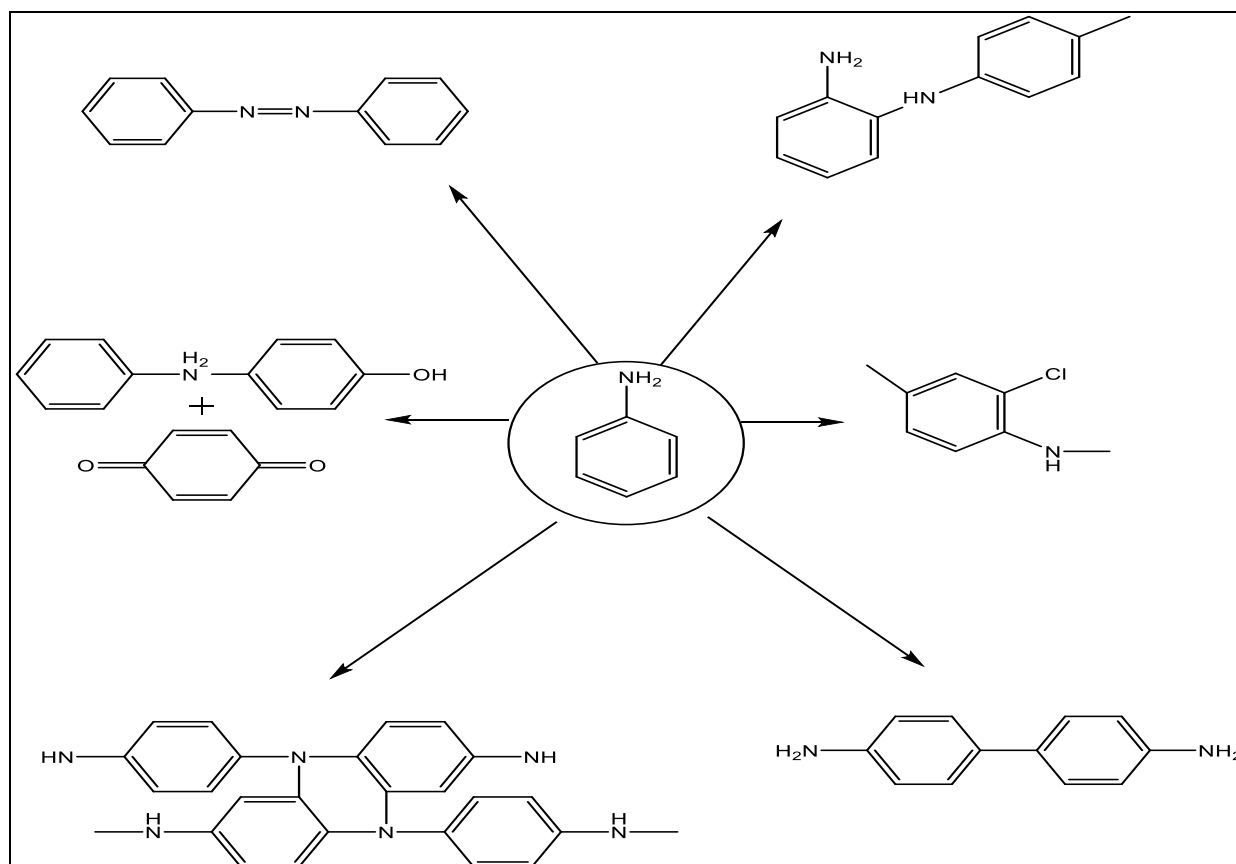


Figure I-22 : Eléments indésirables à la structure de PANI.

I.4.8. Applications de la polyaniline

La polyaniline(PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus importants, Les propriétés de la polyaniline (PANI) ont suscité un regain d'intérêt, et de nouvelles recherches et applications sont en cours. Les principales applications de la polyaniline sont résumées dans le **Tableau I-5**[90-93].

Tableau I-5 : Les applications principales de la polyaniline et leurs propriétés spécifiques associées.

Propriétés	applications
Changement de la conductivité électrique et de la couleur après exposition à des liquides ou des vapeurs acides, basiques ou neutres.	Capteur de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ .
	Détecteurs chimiques.
La couleur change en fonction de pH du milieu.	Indicateur « acide-base ».
Les précipitations électrochimiques ont considérablement réduit le taux de corrosion de l'acier dans les environnements acides.	Inhibiteur de corrosion.
Une grande capacité	Condensateur.
	Dispositifs de stockage d'énergie.
Conducteur électrique	Peintures, adhésifs, conducteur.
Changement d'état d'oxydation dû à la diffusion d'ions de charge et de décharge.	Matériau échangeur d'ions.
Taux d'adsorption et de réflexion des ondes électromagnétiques.	Blindage électromagnétique.
Développement de la couleur sous contrainte électrique.	Diode électroluminescent organique (OLED) ou les transistors.

I.5. COMPOSITES DE CELLULOSE ET DE POLYANILINE

Les composites de cellulose et de PANI ont fait l'objet d'une grande attention ces dernières années en raison de leur caractère interdisciplinaire avec de nouvelles propriétés et applications [94, 95].

I.5.1. Composites à base de cellulose

Aujourd'hui les matériaux composites, constitué de matrice organique (polymère) et de renfort inorganique ou organique , en particulier ceux de taille nanométrique, ont suscité beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux matériaux conventionnels et de leurs potentialités d'applications dans divers domaines tels que l'agriculture, la médecine, le traitement de l'eau, la conservation et l'emballage des aliments, etc. [96]. En outre, les bio-nanocomposite présentent en plus l'avantage de pouvoir se dégrader après leurs utilisation sans aboutir à une augmentation de teneur en CO₂ atmosphérique et sont donc respectueux de l'environnement [96]. Récemment, des polymères biodégradables et biocompatibles tels que le PCL, le chitosane et la cellulose [96-98], intéressent beaucoup de chercheurs car ils peuvent constituer des matrices pour l'élaboration de biocomposites et ce pour des applications importantes dans l'industrie, l'environnement, la santé.

En effet, les matériaux composites avec des fibres de micro ou nano cellulose sont largement étudiées et ils ont suscité beaucoup d'intérêts dans nombreux domaines industriels du fait de la faible cout , les propriétés mécaniques et optiques, et caractère biodégradable et renouvelable de la cellulose [99]. Parmi les avantages de l'utilisation de cellulose comme renforts dans le renouvellement des composites polymères, le faible cout, la faible densité, la faible consommation d'énergie, la résistance et le module spécifiques élevés, l'atténuation acoustique élevée, la faible abrasivité et la surface relativement réactive sont les plus importants [100].

I.5.2. Les composites à base de polyaniline

Les composites conducteurs sont formés par l'interpénétration d'un composant avec une matrice polymère conducteur [101] famille des polymères conducteurs organiques ayant des propriétés électrique et mécaniques[102], la polyaniline est l'un des polymères conducteurs électronique intrinsèques les plus étudiés qu'elle présente des propriétés supérieures à celles d'autres polymères intrinsèquement conducteurs (PCI)[103]. Elle a suscité un grand intérêt pour la fabrication de matériaux composites à des propriétés magnétiques, en raison de ses propriétés uniques : stabilité à l'air et solubilité dans divers solvants et changement de ses propriétés physiques à l'état protoné.[104] Les matériaux composites basés sur la polyaniline présentent un intérêt particulièrement croissant dans le domaine de l'industrie[105], elles

peuvent présenter des propriétés magnétiques lorsqu'ils mélangent avec des particules magnétiques.[106]

✓ **Propriétés :**

Dans la plus part des cas, la synthèse des matériaux composite à base de PANI ayant des bonnes propriétés telle que [107].

- Un matériau combinant des propriétés mécaniques et électriques.
- Une bonne conductivité.
- Des Résultats fragile.

✓ **Application :**

Les composites à base de PANI visent des applications dans plusieurs domaines, Les applications comprenant [105, 108] ;

- Les capteurs.
- Les piles rechargeables.
- Les revêtements.
- Résistance à la corrosion.
- Les membranes.

Plusieurs matériaux composites basés sur PANI avec des matériaux isolants ont été utilisés comme matrice pour produire des mélange d'élastomères conducteurs, plusieurs applications ont été trouvées pour ce type de matériau: Des Technologies importantes telle que le blindage électromagnétique, La dissipation des charges électrostatiques, les capteurs et les échantillons optoélectroniques, les capteurs électromécanique ont des applications importantes en Robotique, les interrupteurs, les systèmes de commande distance sensible au toucher et autres[108].

I.5.3. COMPOSITE CELLULOSE/POLYANILINE

Au cours des 20 dernières années, une grande variété d'articles a été publiée sur la combinaison des matériaux de cellulose à base de PANI dans diverses approches pour préparer des composites aux propriétés physiques et structurelles améliorées pour différentes applications. Il ont démontré que les composites PANI/cellulose ont des capacités et un potentiel élevés dans les batteries biodégradables de haute capacité [109-111], des capteurs chimiques [112]et du papier électroactif[113].

La cellulose en tant que ressource renouvelables a attiré beaucoup d'attention en raison de ses propriétés uniques. On outre la disposition ordonnée des molécules dans la cellulose microcristalline (CMC) permettant à la cellulose de bien réagir avec une variété de matériaux spécialement la polyaniline pour modifier les cristaux de cellulose en raison de ses propriétés; à une excellente biocompatibilité, une stabilité environnementale et une conductivité électrique[114]. Les polymères conducteurs sont l'un des matériaux les plus utilisés pour modifier les cristaux de cellulose. Le polymère conducteur le plus prometteur est la polyaniline en raison de ses propriétés.[115]. Il n'a pas des bonnes propriétés mécaniques à l'état pur, pour cela, il est combiné avec des polymères thermoplastiques ayant de bonnes propriétés mécaniques pour créer un composite conducteur. Dans ce cas, le composite résultant combine les propriétés électriques de la PANI et les propriétés mécaniques de l'autre polymère[104]. La CMC a été introduit dans les composites pour améliorer les propriétés physique et électrochimiques de PANI.[115].

la plupart de ces composites conducteurs ont été synthétisés par oxydation chimique de l'**aniline** sur la surface de la **cellulose** native (poudre) activée par différents acides selon deux techniques de synthèse [116] :

- Préparation de la PANI puis on le mélange avec la matrice dans un solvant ;
- Préparation de la PANI en présence de la matrice ;

La structure chimique et la morphologie de composite ont été examinées par les analyses-IR, MEB, MET et ATG.

Ils ont trouvé que [117] :

- La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la quantité d'aniline,
- La cellulose est activée par les acides et cela conduit à l'amélioration de l'accessibilité et la réactivité des groupes O – H ;
- Les composites ont été très stables par rapport à la cellulose pure ;
- Les composites préparés en utilisant les acides dibasiques sont plus conducteurs que les composites préparés en utilisant les acides monobasiques ;

L'objectif de fabriquer un composite conducteur est de trouver un compromis entre les propriétés mécaniques (de la matrice) et les propriétés électriques (de renfort).

Selon les recherches menées au Centre Universitaire BELHADJ BOUCHAIB d'Ain-Temouchent, **la synthèse des composites Panic-CMC a été réalisée.** Dans ce contexte, nous continuons cette étude en faisant appel à des analyses complémentaires à l'aide des méthodes de caractérisation suivantes :

- La Microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- L'Analyse thermogravimétrique (ATG);
- Les Mesures texturales (BET, DFT) ;

Chapitre II : Méthodes et Matériaux

INTRODUCTION

Ce chapitre présente les matériaux et les différentes techniques utilisées, tout en expliquant l'ensemble des caractérisations effectuées sur les matériaux utilisées dans la synthèse du composite (Cellulose/Polyaniline).

Les méthodes de caractérisations mise en œuvre dans ce chapitre sont : l'analyse thermogravimétrique (ATG), La microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures texturales.

La cellulose et leurs dérivés, sont des polymères biodégradables et biocompatibles qui peuvent être transformées en produits de valeur économique[118]. Parmi les dérivés de cellulose, la cellulose microcristalline CMC de structure semi-cristalline est la plus connue et a fait l'objet de nombreuses études. Cette dernière a été utilisée dans ce travail.

II.1. METHODES

II.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est l'analyse morphologique des échantillons qui permet de produire des images d'échantillons en scannant leur surface avec un flux d'électrons. Il est basé sur le principe des interactions électrons-matière[119].

L'appareillage employé est de type Philips ESEM XL 30 FEG en balayant la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions de 20kV.

II.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure le changement de masse d'un matériau en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère contrôlée. Son utilisation sert à déterminer la stabilité thermique et les caractéristiques de dégradation.

Le principe de la méthode (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température [120]. La caractérisation thermogravimétrique a été réalisée par un appareil de type Labsysevo dans l'intervalle de température [36-1100 °C] sous conditions identiques (la masse de l'échantillon étant de 10 mg, sous air).

II.1.3. Mesure de la surface spécifique et de la porosité

La porosité et la surface spécifique sont des caractéristiques importantes de matières solides qui déterminent les propriétés et les performances des matériaux absorbants. L'analyse de porosité par adsorption physique de gaz est utilisée pour caractériser la porosité et les paramètres de surface. Nous avons utilisé différentes méthodes d'analyses des données qui permettent chacune d'obtenir des informations spécifiques, la théorie de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [121] et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appliquées aux isothermes d'adsorption d'Ar pour déterminer l'ensemble des propriétés texturales des matériaux synthétisés[122, 123]. L'appareillage utilisé est Quantachrome Autosorb-1 MP. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant une nuit à 100°C.

II.2. MATERIAUX

II.2.1. Cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline utilisée dans cette étude, est constituée de microcristaux agglomérés. Elle est sous forme de poudre blanche (BiochemChemopharma) (**figure. II-1**).

Elle est souvent utilisée comme cellulose modèle, car elle se disperse bien dans des solvants et des matrices organiques et se compose essentiellement de cellulose.

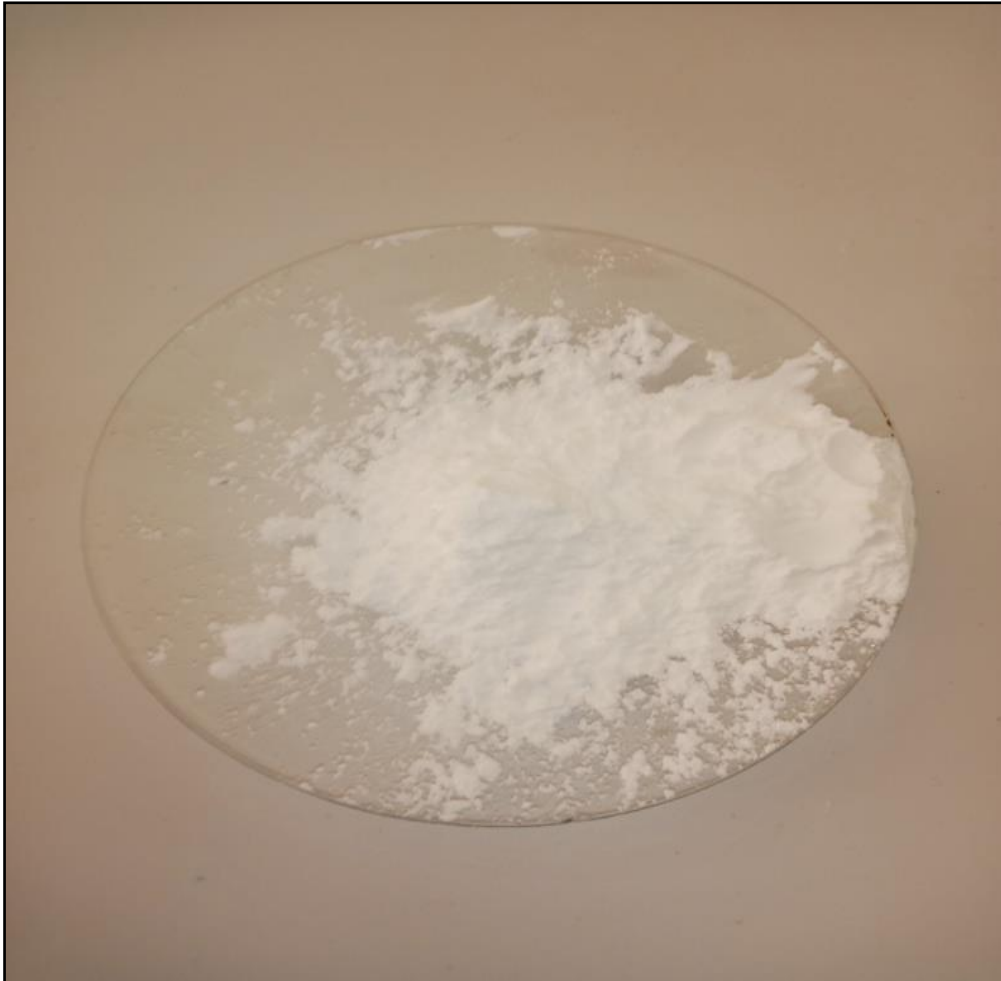


Figure 0-1 : Poudre de la cellulose microcristalline.

II.3. CARACTERISATION

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour étudier la morphologie de la CMC. La **Figure. II-2** montre les images du MEB de la cellulose microcristalline. On ne constate que les particules de la CMC sont principalement de forme sphérique à surface cristalline, lisse

et de dimension hétérogène. La cellulose microcristalline se présente sous la forme d'une poudre cristalline composée de particules poreuses irrégulières ou sous forme agglomérée.

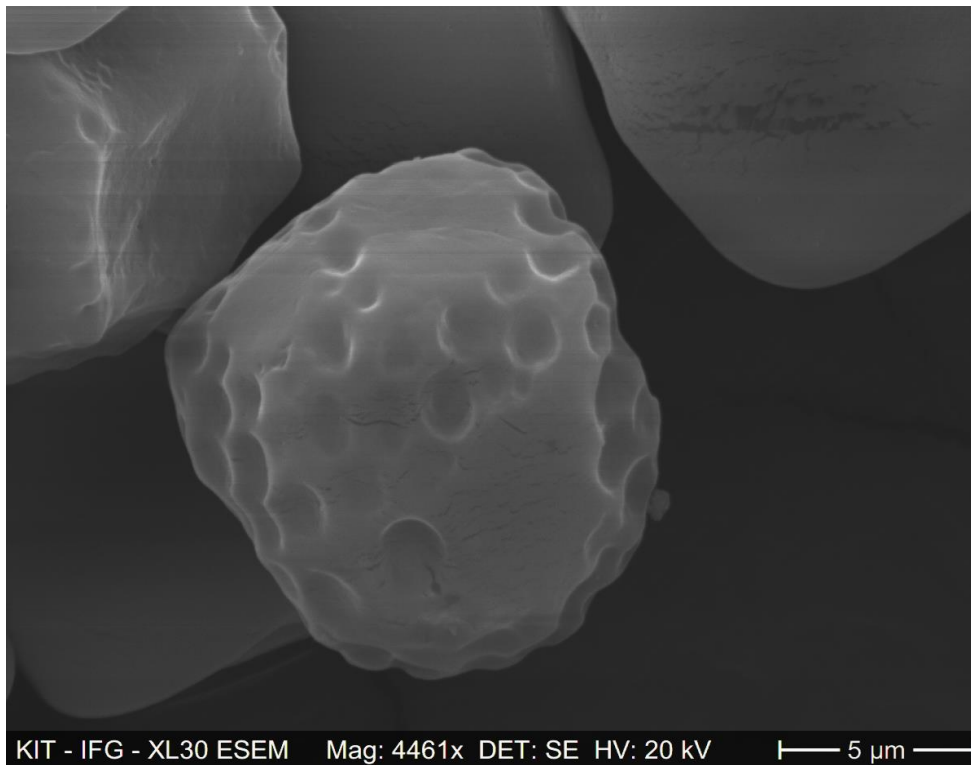
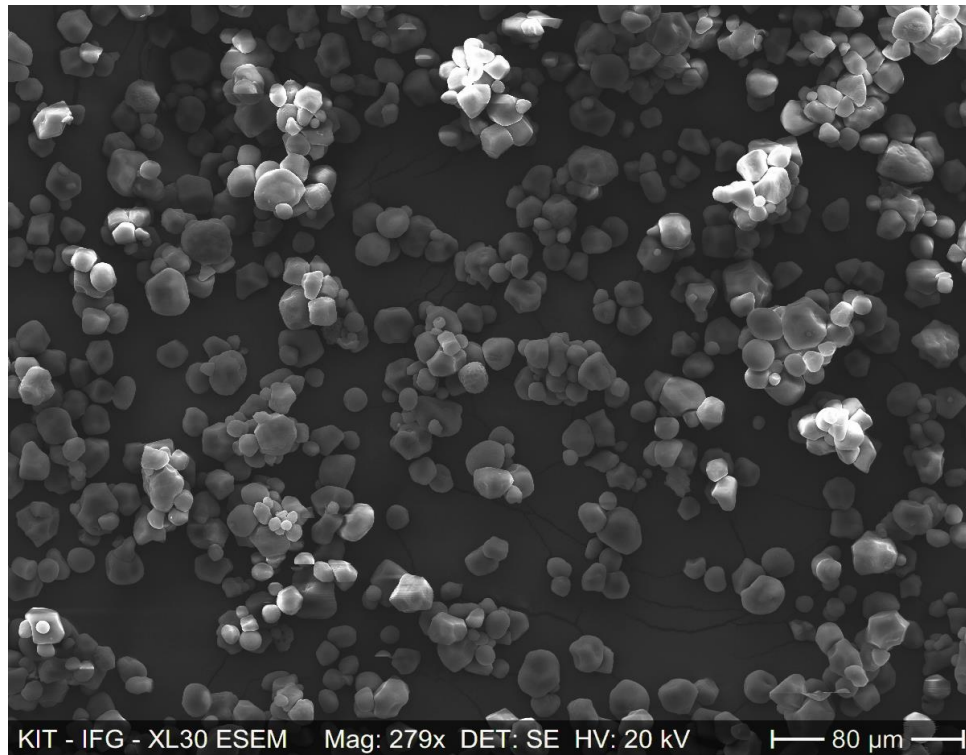


Figure 0-2 : Images MEB de la cellulose microcristalline.

II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG a été réalisée pour déterminer la stabilité thermique et également la dégradation de la cellulose microcristalline.

L'évolution du pourcentage de la masse de l'échantillon par rapport à la température est présentée en fonction de la température (**Figure. II-3**). Deux évènements thermiques sont remarquables. Une première perte de masse, située entre 30-200 °C de pourcentage très basse ($\approx 10\%$), est attribuée à l'élimination des molécules d'eau physisorbées. Ensuite, le deuxième événement est observé à une température supérieure à 300 °C par un pourcentage très élevée ($\approx 80\%$), correspond à la dégradation de cellulose.

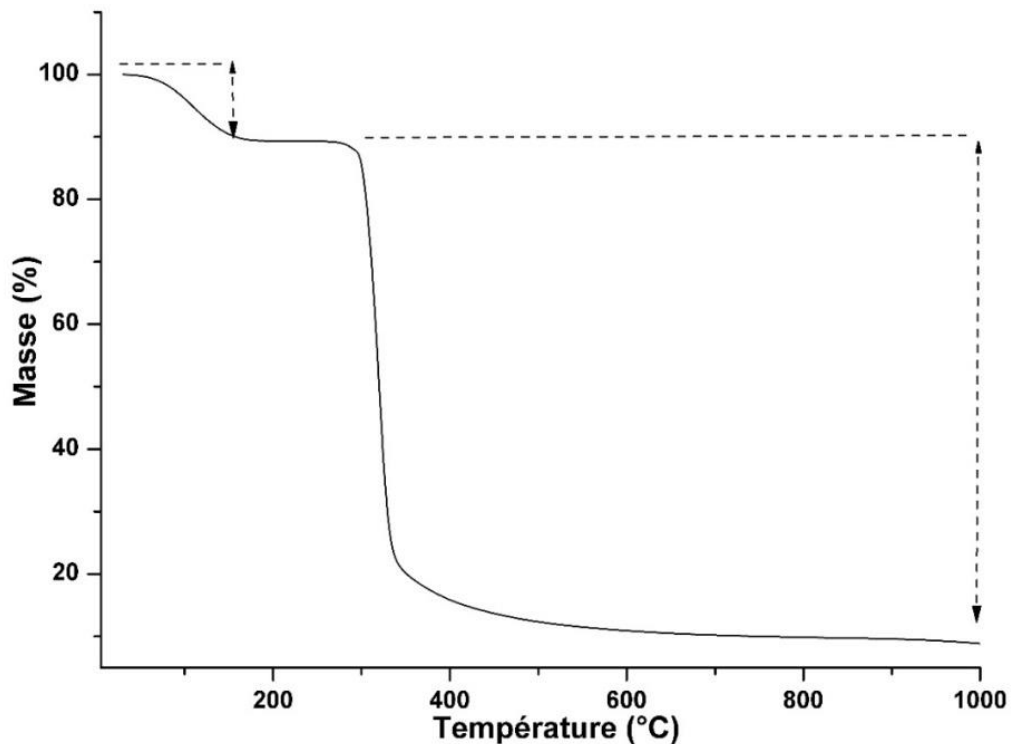


Figure II-3 : Thermogramme de la cellulose microcristalline.

II.3.3. Propriétés texturales

Les principales propriétés texturales et les caractéristiques mésoporeuses interprétés selon les méthodes BET et DFT de matériaux CMC sont illustrées dans le **Tableau II-1**.

Les données texturales ont été rapportées sur la base de la surface spécifique (S_{BET}), du volume des pores (V_{PDFT}), le volume microporeux (V_{mic}) et le volume mésoporeux ($V_{més}$).

On remarque que le CMC présente des propriétés texturales très basses et une faible porosité. Atteindre une surface spécifique de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$, cette faible surface rend aussi le volume des pores plus faible de $0,0022 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les valeurs obtenues des volumes $V_{més}$ et V_{mic} montre la présence des micro- et des mésopores dans la CMC. La présence, même d'une faible proportion, de la microporosité et de la mesoporosité confirme les observations des images MEB que la CMC est composée de particules poreuses irrégulières.

Tableau. II-1 : Propriétés texturales de la CMC.

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	V_{PDFT} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{més}$ (cm^3/g)
CMC	0,4	0,0022	0,0010	0,0012

S_{BET} : Surface spécifique (méthode BET)

V_{PDFT} : Volume poreux (méthode DFT)

V_{mic} : Volume microporeux (diamètre des pores $D < 2\text{nm}$)

$V_{més}$: Volume mésoporeux ($2 \leq D < 50\text{nm}$)

**Chapitre III : Caractérisations des composites
PANI-Cellulose Microcristalline**

Introduction

Ce chapitre a pour l'objectif d'étudier la stabilité thermique, les propriétés morphologique, texturales et les caractéristiques mésoporeuses d'un nouveau matériau composite à base de polyaniline renforcé par la cellulose microcristalline. Nous présentons la synthèse de composite PANI/CMC en adoptant un rapport molaire nox/nan égale à 1 pour un pourcentage de 10% de cellulose microcristalline, car ces données présentaient le composite de meilleure rendement parmi les autres composites réalisés dans le travail antérieur [124], CMC-PANI-10-1=48%.

Nos techniques expérimentales sont complémentaires de ce travail antérieur [124]. Elles se subdivisent comme suit :

- ➔ **Partie 1** : La synthèse et les caractérisations de la polyaniline.
- ➔ **Partie 2** : L'élaboration de composite CMC/PANI et leurs caractérisations.

III.1. POLYANILINE

La polyaniline a été préparée, par oxydation d'aniline ($C_6H_5NH_2$) en présence de persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) qui joue le rôle d'un oxydant, dans un milieu acide (acide chlorhydrique HCl) pendant 24h (**Figure III-1**). Le produit obtenu est filtré, lavé avec l'eau distillée-éthanol et séché à $60^\circ C$.

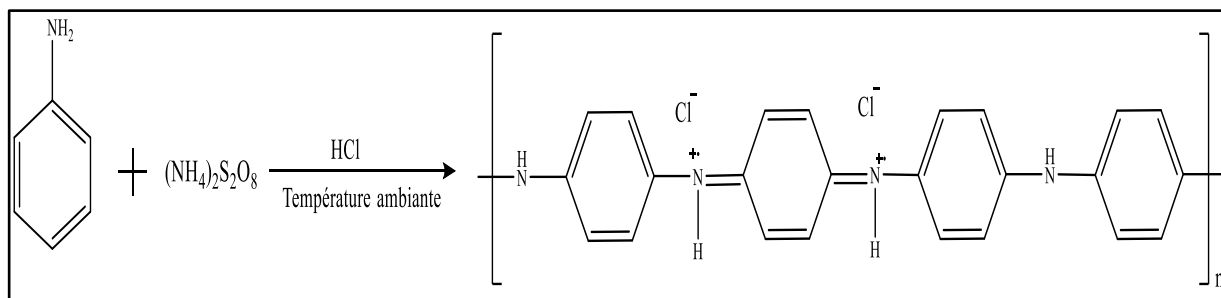


Figure III-1 : Schéma réactionnel de synthèse de la polyaniline.

L'étude par diffraction de rayons X de la PANI préparée a montré une structure semi-cristalline typique d'un échantillon polyaniline (éméraldine sel). Ainsi, le spectre d'infrarouge à transformée de Fourier FTIR de la polyaniline montre la présence des bandes d'absorption des liaisons suivantes : la liaison amines secondaire (N-H), la liaison (C=C), les liaisons aromatiques (C=N) quinoïdes, la liaison (C-N) benzoïde, la liaison C-N du polymère et la liaison aromatique (C-H) [124].

III.1.1. Caractérisation de Polyaniline

III.1.1.1. Analyse thermogravimétrique ATG

Le thermogramme ATG de PANI pure est présenté dans la **Figure III-2**. La PANI présente trois grandes étapes de pertes de masse. La première perte de masse attribuée à l'élimination de l'humidité et les molécules de solvant de lavage éthanol commence à $56^\circ C$ et se poursuit rapidement jusqu'à $150^\circ C$. La deuxième étape, due à la décomposition du dopant acide chlorhydrique (HCl), s'est produite progressivement de $150^\circ C$ à $300^\circ C$. La dernière perte de masse s'est produite entre $350^\circ C$ et $800^\circ C$ est attribué à la décomposition du squelette du polymère polyaniline.

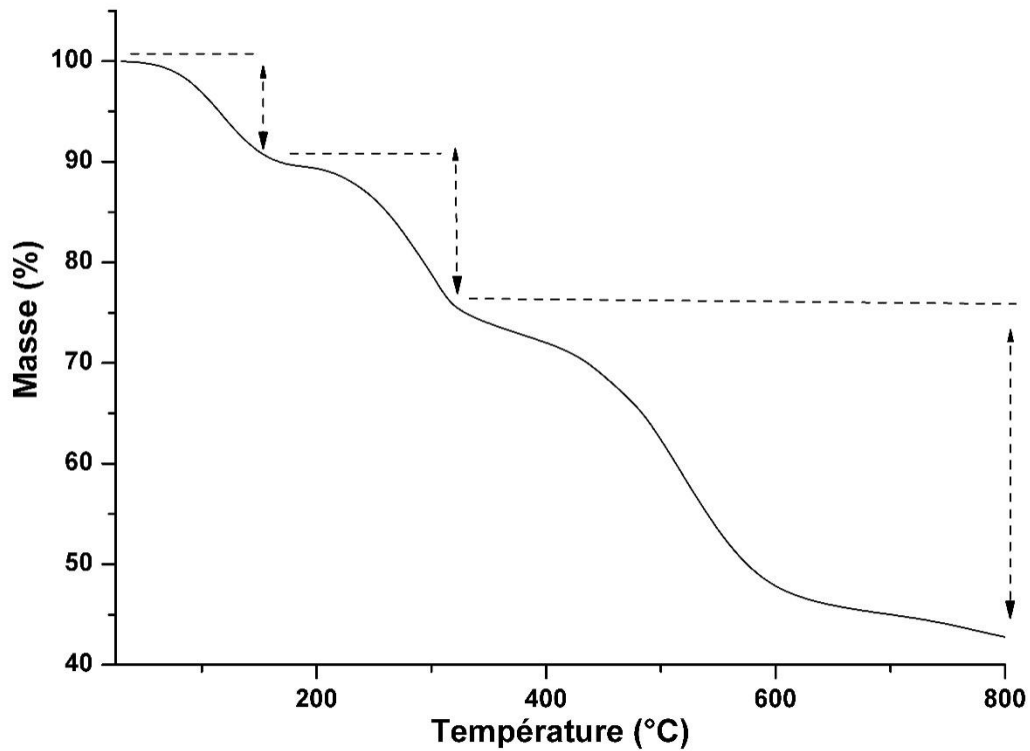


Figure III-2 : Thermogramme de PANI.

III.1.1.2. Microscopie électronique à balayage

La **Figure III-3** représente les images de la microscopie électronique à balayage de la polyaniline. Ces images révèlent un réseau de chaînes nanométriques composées de particules de PANI.

L'observation par MEB montre que la morphologie de la PANI présente principalement une structure poreuse, volumineuse, granuleuse et dense.

Les études antérieures sur la polyaniline ont montré que la morphologie granulaire de PANI apparaît lorsqu'elle est préparée dans des acides forts [125].

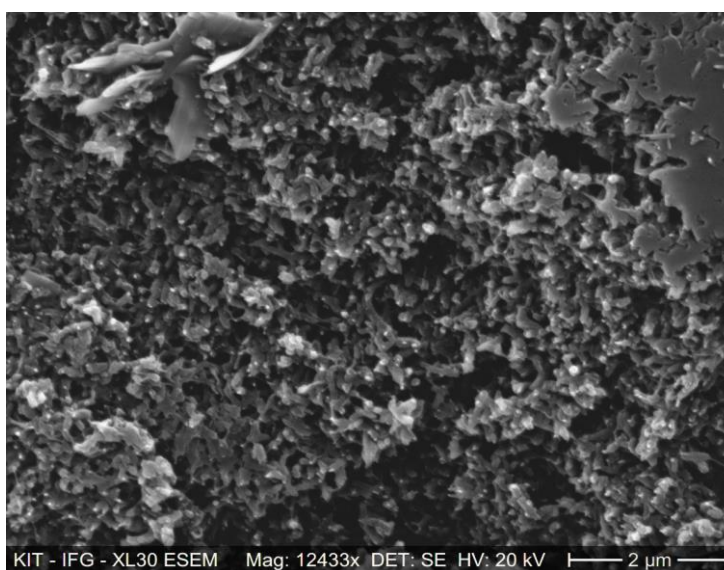
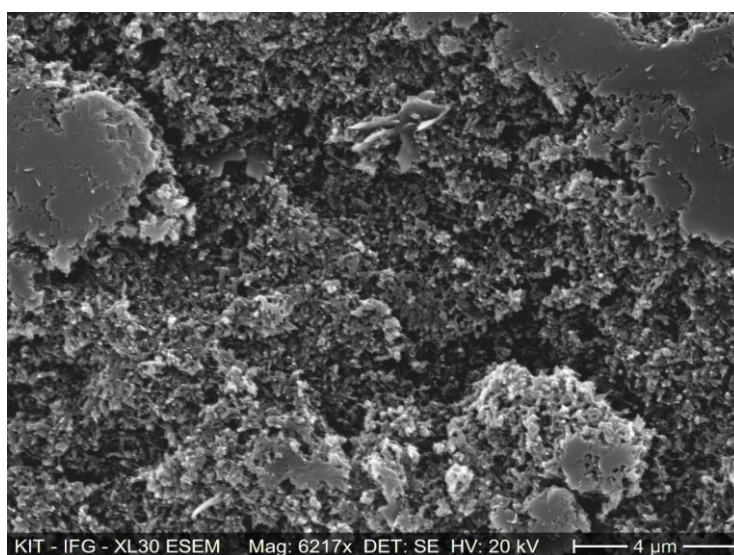
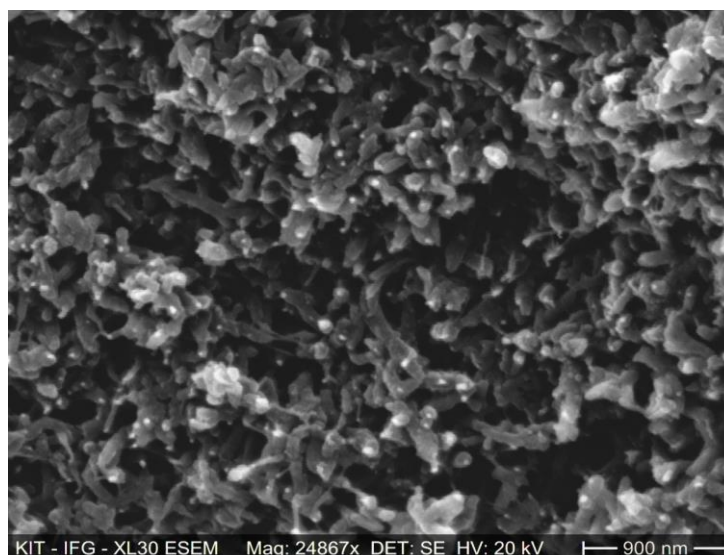


Figure III-3 : Images MEB de PANI.

III.1.1.3. Propriétés texturales de PANI

Les données texturales de PANI sont illustrées dans le tableau III-1.

On ne constate que le PANI présente des propriétés très remarquables. Il a une surface spécifique de 22 m²/g, et un volume des pores élevé 0,2493 cm³/g.

A cet effet, les valeurs texturales confirment la morphologie du PANI observée par le MEB (structure volumineuse et poreuse).

Tableau III-1 : Propriétés texturales de PANI

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	V _{PDFT} (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{més} (cm ³ /g)
PANI	22	0,2493	0,0686	0,1807

S_{BET} : Surface spécifique (méthode BET)

V_{PDFT} : Volume poreux (méthode DFT)

V_{mic} : Volume microporeux (diamètre des pores D<2nm)

V_{més} : Volume mésoporeux (2≤D<50nm)

III.2. COMPOSITE CELLULOSE/PANI (CMC-PANI-10-1)

La voie directe pour obtenir un nanocomposite consistant à mélanger la matrice avec le renfort en solution acide en présence d'oxydant sans altérer le procédé existant, elle semble être la méthode la plus simple d'obtention des composites.

La synthèse du composite CMC-PANI a été effectuée selon la procédure expérimentale suivante : dans des béchers, on introduit 1g d'aniline et 10% de la cellulose microcristalline dans une solution HCl 1M. Le mélange de l'oxydant persulfate d'ammonium-HCl est ensuite préparé, ce dernier est introduit dans le premier mélange aniline-cellulose-HCl à température ambiante. On mélange les deux solutions sous agitation pendant 24 h. Enfin, le produit final est filtré, lavé puis séché à 60 °C[124].

III.2.1. Caractérisations

L'analyse par diffraction de rayons X et spectroscopie infrarouge ont montré la présence des interactions entre le PANI et la CMC qui nous confirme la formation de composite polyaniline/cellulose microcristalline (CMC/PANI)[124].

Nous continuons cette étude par les analyses thermiques gravimétriques ainsi les mesures texturales et morphologiques.

III.2.1.1. Analyse thermogravimétrique ATG

La **figure-III.4** présente le tracé ATG du composite CMC/PANI chargé à 10% comparé à ceux de la polyaniline et la CMC. La figure présente trois étapes de perte de poids.

Le thermogramme de la composite présente trois pertes de masse comme celles notées dans le thermogramme de la PANI avec des températures plus élevées. La première perte de masse située de 30 à 200°C attribuée au départ des molécules d'eau et d'éthanol.

La deuxième perte de masse, située de 230°C vers 480°C. La dernière perte de masse s'est produite entre 500°C-900°C et est attribué à la décomposition du composite PANI-Cellulose.

La température de dégradation plus élevée marquée pour le composite CMC-PANI- 10% peut être due à l'augmentation de la cristallinité après ajout de la CMC [115]. On remarque également une décomposition plus basse de composite par rapport à celle du PANI pur, confirmant les interactions entre les deux constituants du composite [126].

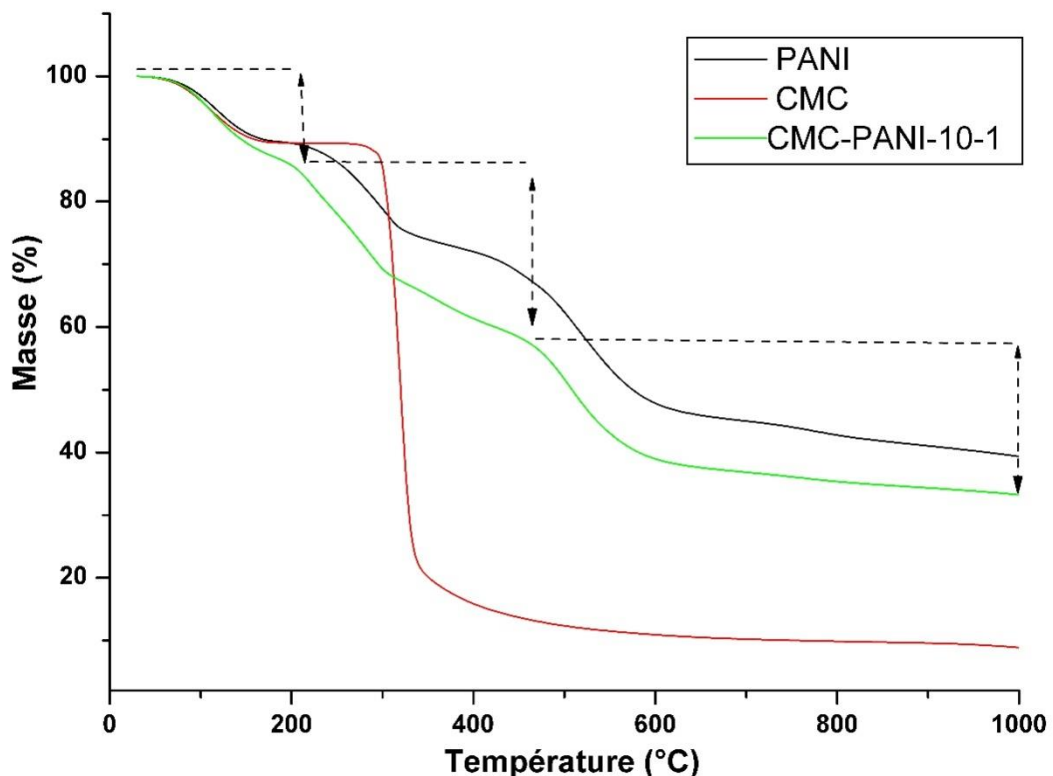


Figure III-4 : Analyse thermogravimétrique du composite CMC-PANI-10-1, PANI et CMC.

III.2.1.2. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par la MEB (**Figure-III.5**) représente l'évolution de la morphologie du composite CMC-PANI-10-1.

On observe une morphologie homogène et une structure compacte des cristaux fins. Indiquant l'obstruction des pores de PANI par l'incorporation du CMC. En raison de la grande surface de la polyaniline, la cellulose microcristalline (CMC) est fonctionnalisée avec du PANI-ES.

Le PANI pur présente une structure volumineuse qui se transforme remarquablement en particule presque sphérique lors de l'ajout de CMC au polymère, prouvant la polymérisation de l'aniline à la surface de la cellulose [127]. Les images MEB du composite n'a montré aucune séparation de phase, ce qui a révélé une polymérisation uniforme de l'aniline à la surface de CMC. Cela signifie la présence des interactions entre la CMC et le PANI.

La morphologie du composite CMC-PANI-10-1 présente les caractéristiques de la polyaniline et de la cellulose microcristalline.

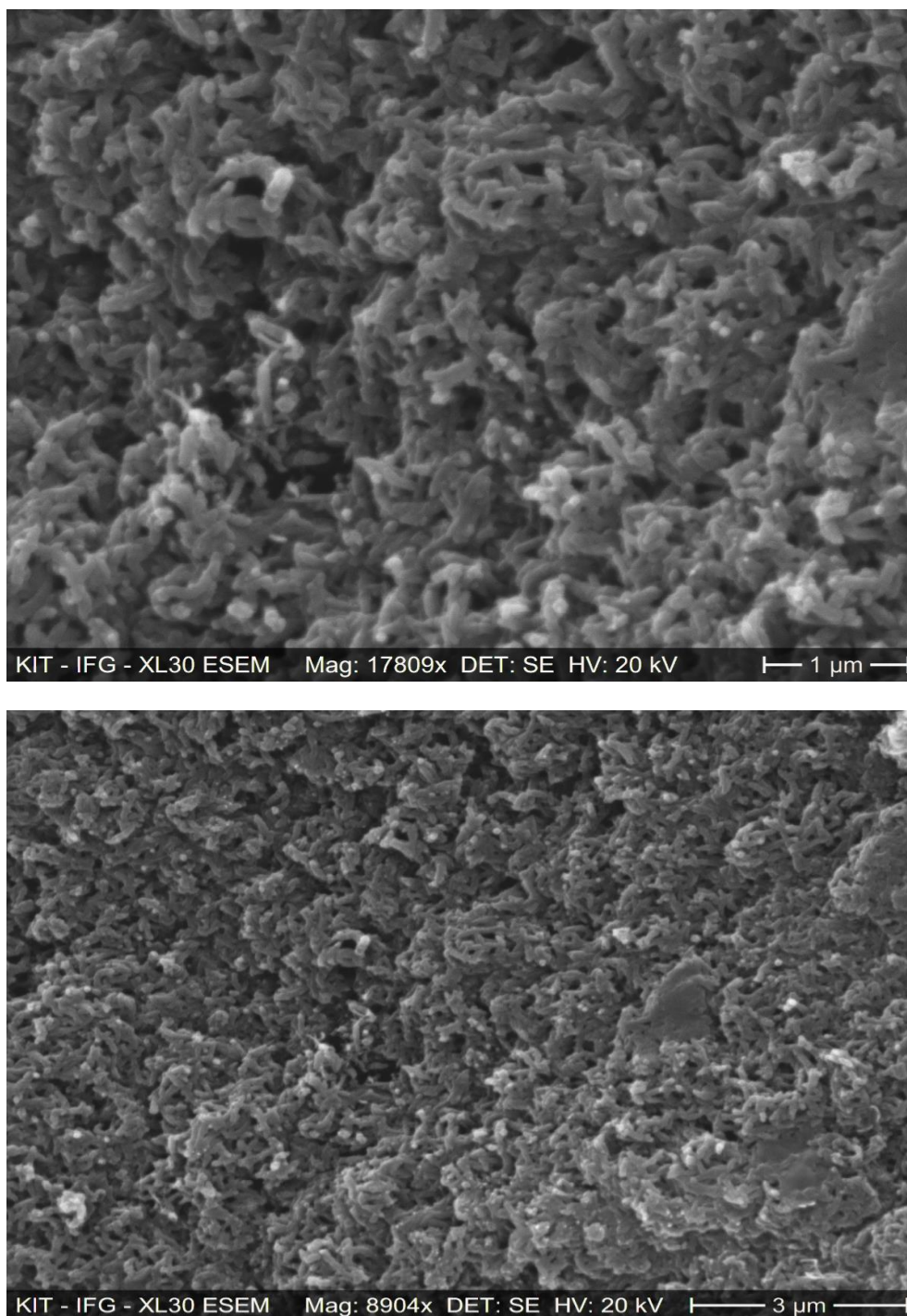


Figure III-5 : Images MEB de composite CMC-PANI-10-1.

III.2.2. Propriétés texturales de CMC-PANI-10-1

La texture d'un composite solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence des pores ou espaces vides à l'intérieur du solide. Elle est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la distribution poreuse[128].

Le **tableau III-2** montre les surfaces spécifiques et les textures de pores de CMC, de PANI, et de composite CMC-PANI-10-1. La CMC commerciale a une surface spécifique (S_{BET}) apparente basse de $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ et présente une structure à la fois microporeuse et mésoporeuse.

Il est clair que l'augmentation de la surface spécifique (S_{BET}) est accompagnée par l'augmentation des volumes de pores.

En effet, le PANI a une plus grande surface spécifique ($22 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à celles de la CMC et du composite.

Pour le composite CMC-PANI-10-1, on constate également (**Tableau III-1**) une diminution remarquable du volume des mésopores. Ceci peut être expliqué par le fait que le composite est formé par polymérisation in-situ, autrement dit la CMC a été fixée dans la surface mésoporeuse de la PANI.

Tableau III-2 : Propriétés texturales de PANI, CMC et de composite CMC-PANI-10-1

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	V_{PDFT} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{més}$ (cm^3/g)
CMC	0,4	0,0022	0,0010	0,0012
PANI	22,0	0,2493	0,0686	0,1807
CMC-PANI-10-1	21,0	0,2226	0,0645	0,1581

S_{BET} : Surface spécifique (méthode BET)

V_{PDFT} : Volume poreux (méthode DFT)

V_{mic} : Volume microporeux (diamètre des pores $D < 2\text{nm}$)

$V_{més}$: Volume mésoporeux ($2 \leq D < 50\text{nm}$)

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a pour objectif de caractériser un composite à base d'un polymère conducteur qui est la polyaniline et un biopolymère la cellulose, synthétisé par polymérisation in-situ de l'aniline chargé de la cellulose microcristalline CMC.

Le composite PANI-CMC et ses composantes polyaniline et la cellulose microcristalline ont été caractérisées par diverses techniques d'analyses :

- L'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage MEB ;
- Les analyses thermiques gravimétriques ATG ;
- Les mesures texturales par adsorption d'argon

Ces analyse sont montré la formation du composite PANI-CMC et confirmé les résultats antérieurs établis par la diffraction de rayons X et la spectroscopie FT-IR. [124]

L'analyse morphologique a montré que :

- ✓ La CMC est composé des particules sphériques poreuses irrégulières.
- ✓ Le PANI présente principalement une structure poreuse, volumineuse, granuleuse et dense. Elle comporte également des nanofeuillets et/ou nanofibres.
- ✓ Le composite CMC-PANI-10-1 présente les caractéristiques de la polyaniline et de la cellulose microcristalline. Il montre une morphologie homogène est une surface plus compacte des cristaux fins, présentant une structure formée de petits pores.

L'analyse thermique a montré que :

- ✓ La CMC nécessite une température de dégradation supérieure à 300°C
- ✓ Le PANI se décompose dans l'intervalle de 350 °C à 800 °C.
- ✓ La température de dégradation plus élevée marquée pour le composite (500 °C-900 °C) CMC-PANI-10-1 peut être due à l'augmentation de la cristallinité après ajout de la CMC.
- ✓ L'existence d'une décomposition plus basse de composite par rapport à celle du PANI pur, confirmant les interactions entre les deux constituants du composite.

L'analyse texturale a montré que :

- ✓ La CMC présente des propriétés texturales très basses et une faible micro- et mésoporosité.
- ✓ Le PANI présente une surface S_{BET} , un volume micro- et mésoporeux plus importants que ceux de la CMC.
- ✓ Le composite CMC-PANI-10-1 présente une diminution remarquable du volume des mésopores. Ceci peut être expliqué par le fait que la CMC a été fixée dans la surface mésoporeuse de la PANI.

L'ensemble de ces caractéristiques a montré la présence des interactions entre la matrice et le renfort et la fixation de CMC sur la surface de polyaniline confirmant la polymérisation d'aniline sur la surface de cellulose et donc la formation du composite.

Les résultats obtenus sont encourageants et originaux et laisse entrevoir de nouvelles perspectives surtout sur le domaine d'applications socio-économiques de ces matériaux.

REFERENCES

1. Zapata-Massot, C., *Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux*. thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse ,2004.
2. Chandra, R. and R. Rustgi, *Biodegradable polymers*. Progress in Polymer Science, 1998. **23**(7): p. 1273-1335.
3. dos Santos, F.A., G.C. Iulianelli, and M.I.B. Tavares, *The use of cellulose nanofillers in obtaining polymer nanocomposites: properties, processing, and applications*. Materials Sciences and Applications, 2016. **7**(05): p. 257.
4. Hubbe, M.A., et al., *Cellulosic nanocomposites: a review*. BioResources, 2008. **3**(3): p. 929-980.
5. Zhang, H., et al., *Review of electrically conductive composites and films containing cellulosic fibers or nanocellulose*. Bioresources, 2019. **14**(3): p. 7494-7542.
6. Palaniappan, S. and A. John, *Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway*. Progress in polymer science, 2008. **33**(7): p. 732-758.
7. Jangid, N.K., S. Jadoun, and N. Kaur, *A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline*. European Polymer Journal, 2020. **125**: p. 109485.
8. Dubitsky, Y.A. and B.A. Zhubanov, *Polypyrrole-poly (vinyl chloride) and polypyrrole-cellulose acetate conducting composite films by opposite-diffusion polymerization*. Synthetic metals, 1993. **53**(3): p. 303-307.
9. Bensadoun, F., *Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport*. Mémoire de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2011.
10. Gay, D., *Matériaux composites, 4 e édition revue et augmentée*. Chapitre3, Hermès-Paris, 1997.
11. Houideg, A., *Transfert de charge et frottement Fibre/Matrice d un Matériau Composite (T300/914)*. Mémoire de Magister, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, 2012.
12. Souakir, M., *Élaboration et caractérisations des composites hybrides PEHD/fibres PET recyclés/montmorillonite organophile: étude des effets de la composition et du traitement de surface de la fibre PET*. Mémoire de Magister, Université Setif1, 2018.
13. Abdoulaye, S., *Propriétés physico-chimiques et d' usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage*. Thèse de doctorat , université de Toulouse, 2008.

14. Boudenne, A., *Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère*. Thèse de Doctorat, Paris 12, 2003.
15. Gharehbash, N. and A. Shakeri, *Modification of the surface of silica nanoparticles; studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing nanocomposites*. Journal of American Science, 2013. **9**(4): p. 602-606.
16. Adeosun, S.O., et al., *Review of green polymer nanocomposites*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2012. **11**(04): p. 385.
17. Jacquinet, P., *Utilisation des matériaux composites*. 1991.
18. Berges, M., *Mécanismes de dégradation sous sollicitations hydrothermomécaniques de biocomposites et renforts en fibres végétales: application au développement de mobiliers urbains ultralégers et mobiles*. Thèse de Doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté, 2018.
19. Guerfala, W., P. Rozycki, and C. Binetruy. *Elaboration de bio-composites hybride à matrice thermoplastique: formulation optimale et modélisation du comportement dynamique en vue d'une application pour pièces de structure dans l'automobile*. in *21ème Journées Nationales sur les Composites*. 2019.
20. Jayakumar, G.C., et al., *Studies on the physico-chemical characteristics of collagen-pectin composites*. RSC Advances, 2014. **4**(109): p. 63840-63849.
21. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
22. Fowler, P.A., J.M. Hughes, and R.M. Elias, *Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006. **86**(12): p. 1781-1789.
23. Mohanty, A.K., M. Misra, and L.T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*: CRC press ,2005.
24. Boudjema, H.L., *Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables*. Thèse de Doctorat, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, 2016.
25. Rodríguez, L., C. Orrego, and W. Sarache, *Elaboración de un material biocompuesto a partir de la fibra de plátano*. Manizales. Thèse de doctorat, Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Industrial, Manizales, Colombia, 2014.
26. Carus, M., et al., *Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC)*. Nova-Institute: Hürth, Germany, 2015: p. 16.
27. Sukiman, M.S., *Etude des propriétés mécanique et thermique des biocomposites basée sur l'homogénéisation numérique*.Thèse de Doctorat, Lille 1,2017.

28. Tadjedit, S., et al., *Comparative Studies by a Genetic Algorithm on the Mechanical Properties of PLA and Epoxy Biocomposite Materials Reinforced with Alfa Natural Fiber*. *Mechanics and Mechanical Engineering*, 2016. **20**(3): p. 331-345.
29. Ramos Riascos, C.D. and J.C. Caro Vives, *Biocompuestos en Colombia. Aportes de Diseño en la aplicación de Biocompuestos en el contexto productivo colombiano*. *MasD Revista Digital de Diseño*, 2014, vol. 8, no 15, p. 24-30.
30. Berthelot, J.-M., *Matériaux composites. Comportement mécanique et analyse des structures*. &, 1999, vol. 245, p. 172.
31. Khelifa, N., *le transport et la revitalisation de la gare ferroviaire de la ville de Guelma*. 2017.
32. Ghorab, S., *Comportement viscoélastique des matériaux orthotropes*. Mémoire de Magister, 2005.
33. Hu, W., H. Chua, and P. Yu, *Synthesis of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from activated sludge*. *Biotechnology letters*, 1997. **19**(7): p. 695-698.
34. Hilaire, B., *Matériaux polymères biodégradables et applications*. note de synthèse II, Ademe, 2006.
35. Averous, L., *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review*. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2004. **44**(3): p. 231-274.
36. Avérous, L. and E. Pollet, *Environmental silicate nano-biocomposites*. *Springer-Verlag London*, 2012, vol. 2, p. 25-26.
37. Cox, M.M. and D.L. Nelson, *Principles of biochemistry* 2008: WH Freeman & Company.
38. Chanoune, S. L.B., « *Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable* ». *Mémoire de Master, Université A. MIRA – BEJAIA*. 2017.
39. Kraessig, H., *[Cellulose: morphology, structure, accessibility and reactivity]. [Colloquium paper]. [German]*. Papier, 1990.
40. Gardner, K. and J. Blackwell, *The hydrogen bonding in native cellulose*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1974. **343**(1): p. 232-237.
41. Mihranyan, A., *Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **119**(4): p. 2449-2460.

42. Embuscado, M.E., J.S. Marks, and J.N. Bemiller, *Bacterial cellulose. I. Factors affecting the production of cellulose by Acetobacter xylinum*. Food Hydrocolloids, 1994. **8**(5): p. 407-418.
43. Masaoka, S., T. Ohe, and N. Sakota, *Production of cellulose from glucose by Acetobacter xylinum*. Journal of fermentation and bioengineering, 1993. **75**(1): p. 18-22.
44. Berreur, L., B. de Maillard, and S. Nösperger, *L'industrie française des matériaux composites. Etude stratégique (Rapport de synthèse) réalisée par Nodal consultants pour le compte de la Digitip/SIM*, 2002. **14**.
45. Ciolacu, D., et al., *Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release*. Carbohydrate polymers, 2016. **151**: p. 392-400.
46. Roumani, M., *Modification Chimique de Surface de Cristaux de Cellulose: Oxydation TEMPO et Couplage avec des amines*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier (Grenoble), 2004.
47. Andresen, M., et al., *Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose*. Cellulose, 2006. **13**(6): p. 665-677.
48. Satyanarayana, K., et al., *Natural fibre-polymer composites*. Cement and Concrete composites, 1990. **12**(2): p. 117-136..
49. Rong, M.Z., et al., *The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites*. Composites Science and technology, 2001. **61**(10): p. 1437-1447.
50. Andrews, J.A., T.G. Siccama, and K.A. Vogt, *The effect of soil nutrient availability on retranslocation of Ca, Mg and K from senescing sapwood in Atlantic white cedar*. Plant and soil, 1999. **208**(1): p. 117-123.
51. Ruelle, J., *Analyse de la diversité du bois de tension de 3 espèces d'angiospermes de forêt tropicale humide de Guyane Française*, UAG ,2006.
52. Rebiere, J., *Nouvelle méthodologie pour la caractérisation de distributions de masses molaires d'échantillons cellulose complexes*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique (Toulouse), 2017.
53. Ragoubi, M., *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne*. Thèse de Doctorat, Nancy 1, 2010.
54. Mogni, A., *Fractionnement des complexes lignine-polysaccharides issus de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion bi-vis et séparation chromatographique*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.

55. Lepetit, A., *Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène*. Thèse de Doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2017.
56. Brown, R., *Polymer handbook: Edited by J. Brandrup and EH Immergut*. Wiley Interscience, New York, 1990, Elsevier.
57. Doelker, E., et al., *Degrees of crystallinity and polymerization of modified cellulose powders for direct tableting*. Powder technology, 1987. **52**(3): p. 207-213.
58. Zulkifli, N.I., et al., *Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites*. Materials & Design, 2015. **69**: p. 114-123.
59. Merci, A., et al., *Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion*. Food Research International, 2015. **73**: p. 38-43.
60. Janardhnan, S. and M.M. Sain, *Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach*. Bioresources, 2006. **1**(2): p. 176-188.
61. Pinkl, S., et al., *Nanopaper properties and adhesive performance of microfibrillated cellulose from different (Ligno-) cellulosic raw materials*. Polymers, 2017. **9**(8): p. 326.
62. Reguant, J. and M. Rinaudo, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*. CERMAV-CNRS, BP, 1999. **53**: p. 38041.
63. Granström, M., *Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications*. Helsinki University Printing House, 2009, p. 1-120.
64. Klemm, D., et al., *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte chemie international edition, 2003. **44**(22): p. 3358-3393.
65. Dubois, J.-C. and P. MICHEL, *Polymères conducteurs*. Techniques de l'ingénieur. Electronique, 1993. **1**(E1860): p. E1860. 1-E1860. 12.
66. MacDiarmid, A.G., *“Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(14): p. 2581-2590.
67. Etienne, S. and L. David, *Introduction à la physique des polymères-2e*: Dunod éd2012.
68. Dellys, H. and T. Akkal, *Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag⁺ par la polyaniline chimique, Etude de l'activité antibactérienne*. Thèse de doctorat, université de bouira, 2017.
69. Mérian, T., *Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline: application à la détection de gaz, l'ammoniac*. Thèse de doctorat, Le Mans, 2009.

70. Azim-Araghi, M. and M. Jafari, *Electrical and gas sensing properties of polyaniline-chloroaluminium phthalocyanine composite thin films*. The European Physical Journal Applied Physics, 2010. **52**(1): p. 10402.
71. Fabry, P. and C. Gondran, *Capteurs électrochimiques: fonctionnement, utilisation, conception: chimie, physique, mesure: cours et exercices corrigés*: Ellipses , 2008.
72. Nicolas-Debarnot, D. and F. Poncin-Epaillard, *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors*. Analytica chimica acta, 2003. **475**(1-2): p. 1-15.
73. Huang, W.-S., B.D. Humphrey, and A.G. MacDiarmid, *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, 1986. **82**(8): p. 2385-2400.
74. Corredor, P., et al., *Síntesis de materiales microcompuestos de polianilina/arcilla: caracterización y evaluación de su actividad como agentes anticorrosivos*. Revista colombiana de química, 2008. **37**(3): p. 337-353.
75. Contractor, A., et al., *Conducting polymer-based biosensors*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(8-9): p. 1321-1324.
76. Liao, C. and M. Gu, *Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline*. Thin Solid Films, 2002. **408**(1-2): p. 37-42.
77. Harfouche, N., *Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion*. Thèse de Doctorat. Université de Toulon; Université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie),2016.
78. Rao, P.S., S. Subrahmanya, and D. Sathyanarayana, *Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline*. Synthetic Metals, 2002. **128**(3): p. 311-316.
79. Xu, P., A. Singh, and D.L. Kaplan, *Enzymatic catalysis in the synthesis of polyanilines and derivatives of polyanilines*, in *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers*2006, Springer. p. 69-94.
80. Kim, Y., S. Fukai, and N. Kobayashi, *Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application*. Synthetic Metals, 2001. **119**(1-3): p. 337-338.
81. Syed, A.A. and M.K. Dinesan, *Polyaniline—A novel polymeric material*. Talanta, 1991. **38**(8): p. 815-837.
82. Picart, S., F. Miomandre, and V. Launey, *À la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline*. Bull. Union Phys, 2001. **95**: p. 581-592.
83. Genies, E., et al., *Polyaniline: a historical survey*. Synthetic Metals, 1990. **36**(2): p. 139-182.

84. Zotti, G., S. Cattarin, and N. Comisso, *Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1988. **239**(1-2): p. 387-396.
85. Wei, Y., et al., *Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(19): p. 7716-7721.
86. Takakubo, M., *Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline*. Synthetic Metals, 1989. **33**(1): p. 19-26.
87. Breitenbach, M. and K.-H. Heckner, *Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmen auf platin-und kohleelektroden*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1973. **43**(2): p. 267-286.
88. Airoudj, A., *Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline*. Thèse de Doctorat, Le Mans ,2007.
89. Ansari.N , Souidi.R, *Etude de la Retention du Chrome vi Sur un Nouveau Nanocomposite (Bois de Vigne-Polyaniline)*. Mémoire de Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib D'Ain-Temouchent, 2016.
90. François-Xavier, P., *Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires: application à la protection des métaux*. Thèse de Doctorat, Toulon,2014.
91. Stejskal, J., et al., *In-situ polymerized polyaniline films*. Synthetic Metals, 1999. **105**(3): p. 195-202.
92. Halik, M., et al., *Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors*. Advanced Materials, 2003. **15**(11): p. 917-922.
93. Babel, A. and S.A. Jenekhe, *Field-effect mobility of charge carriers in blends of regioregular poly (3-alkylthiophene) s*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(8): p. 1749-1754.
94. Yin, W., et al., *Conducting IPN based on polyaniline and crosslinked cellulose*. Polymer international, 1997. **42**(3): p. 276-280.
95. Shi, X., et al., *A facile construction of supramolecular complex from polyaniline and cellulose in aqueous system*. Macromolecules, 2011. **44**(12): p. 4565-4568.
96. Mekdad, S., Bennani, M. Naciri, et Ahlafi, H: *Elaboration d'un nanomatériau à partir d'une cellulose microcristalline et d'une Hydrotalcite Mg₂AlCO₃ (Elaboration of a nanomaterial from microcrystalline cellulose and a Hydrotalcite Mg₂AlCO₃)*. Journal of Materials and Environmental Science, 2014, vol. 5, p. 2236-2243.

97. Li, X., et al., *Coating electrospun poly (ϵ -caprolactone) fibers with gelatin and calcium phosphate and their use as biomimetic scaffolds for bone tissue engineering*. Langmuir, 2008. **24**(24): p. 14145-14150.
98. Chiang, M.-F. and T.-M. Wu, *Synthesis and characterization of biodegradable poly (L-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(1): p. 110-115.
99. Belgacem, M.N. and A. Gandini, *Chemical modification of wood*, in *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, 2008. p. 419-431.
100. Panaitescu, D.M., et al., *Properties of polymer composites with cellulose microfibrils*. Advances in Composite Materials—Ecodesign and Analysis, 2011: p. 103-122.
101. Festin, N., *Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perceptions biomimétiques*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2012.
102. BENDIMERAD, F., *Caractéristiques de blindage électromagnétique d'une couche de 3, 4 éthylènedioxythphène associé à la Maghnite et au Sodium*, 17-11-2019.
103. Sahli, S. and M. Tabellout, *Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes*. 2011.
104. El Kamchi, N., *Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline: application à la réalisation d'un micro capteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku*, 2012, Lille 1.
105. Vanga Bouanga, C., *Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs*, 2010, Le Mans.
106. Wan, M. and W. Li, *A composite of polyaniline with both conducting and ferromagnetic functions*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(11): p. 2129-2136.
107. JIMÉNEZ ESPARZA, M., *Elaboración y evaluación de las propiedades mecánicas y eléctricas de un material compuesto de NBR-PANI por el método de hinchamiento*. Thèse de Doctorat, Universidad de Sonora, 2010.
108. Urrea Peralta, J., *Evaluación de un material compuesto de poli (acrilonitrilo-co-butadieno) con polianilina para su uso como sensor de esfuerzos*. Thèse de maîtrise, Universidad de Sonora, 2015.
109. Nyström, G., et al., *Ultrafast all-polymer paper-based batteries*. Nano letters, 2009. **9**(10): p. 3635-3639.
110. He, Y.-B., et al., *Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Li ion batteries*. Journal of Power Sources, 2013. **239**: p. 269-276.

111. Suga, T., et al., *Emerging N-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(16): p. 1627-1630.
112. Dutta, D., et al., *A polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases*. *Journal of colloid and interface science*, 2005. **283**(1): p. 153-159.
113. John, A., S.K. Mahadeva, and J. Kim, *The preparation, characterization and actuation behavior of polyaniline and cellulose blended electro-active paper*. *Smart Materials and Structures*, 2010. **19**(4): p. 045011.
114. Chen, T., et al. *Preparation of Cellulose-Polyaniline Composite Microspheres via Electron Beam Irradiation Grafting and It's Properties*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
115. Abdi, M.M., et al., *A Surfactant Directed Microcrystalline Cellulose/Polyaniline Composite with Enhanced Electrochemical Properties*. *Molecules*, 2018. **23**(10): p. 2470.
116. Pud, A., et al., *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(12): p. 1701-1753.
117. Abdouni, M., *Etude de l'adsorption et de la récupération électrochimique des métaux lourds par un matériau naturel conducteur*. Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2013.
118. Suryadi, H. and H.R. Sari, *Preparation of microcrystalline cellulose from water hyacinth powder by enzymatic hydrolysis using cellulase of local isolate*. *Journal of Young Pharmacists*, 2017. **9**(1): p. S19.
119. Faerber, J., *Microscopie électronique à balayage*. *Microanalyse X par sonde*, 2004.
120. Horn, S.J., et al., *Endo/exo mechanism and processivity of family 18 chitinases produced by Serratia marcescens*. *The FEBS journal*, 2006. **273**(3): p. 491-503.
121. Brunauer, S., *PH Emmett and E. Teller, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers*. *J. Am. Chem. Soc.* **60**: p. 309-3.
122. Asmaa, A., *Synthèse de matériaux poreux de type MOFs et composites. Applications dans l'adsorption du CO₂ et dans la réaction d'oxydation du cyclohexène*. thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2018.
123. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 2015. **87**(9-10): p. 1051-1069.

124. Kebli Fatiha , B.A., *Synthèse et Caractérisation des Composites par Polymérisation in-Situ de l'Aniline chargé d'Argile et de la Cellulose*. Mémoire de Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib D'Ain-temouchent, 2019.
125. Bohli, N., *Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique*. thèse de Doctorat, Bordeaux 1,2009.
126. Casado, U.M., M.I. Aranguren, and N.E. Marcovich, *Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers*. Ultrasonics sonochemistry, 2014. **21**(5): p. 1641-1648.
127. Murugan, A.V., T. Muraliganth, and A. Manthiram, *Rapid, facile microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(21): p. 5004-5006.
128. Mesnier, R., *Étude des liens entre la texture et les propriétés de diffusion de molécules modèles dans des milieux poreux bimodaux*. thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse,2008.