

---

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-TEMOUCHENT



Institut des Sciences  
Département de Sciences de la Matière

Filière : Chimie

## Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master  
Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

---

# Elaboration et caractérisation de composites polyaniline/matrice naturelle

---

Présenté par :

M<sup>elle</sup>. BENAOUA Soumya Noria

M<sup>elle</sup>. DEHRAOUI Fatiha

Soutenu en juin 2018

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>Mr. KACIMI Soufi</i>	<i>(Professeur) C.U.B.B.A.</i>
<i>Examineurs</i>	<i>Mr. BELARBI Lahcen</i>	<i>(Professeur) C.U.B.B.A.</i>
	<i>Mme RAMDANI Nassima</i>	<i>(M.C.B) C.U.B.B.A.</i>
<i>Encadrant:</i>	<i>Mme BACHIR Cherifa</i>	<i>(M.C.A) C.U.B.B.A.</i>

# Remerciements

*Nos connaissances sont une goutte*

*Nos ignorances sont un océan*

*Avant tout, nous remercions Dieu pour tout  
le courage et la force qu'il nous a  
donné pour faire ce travail.*

*Merci* 

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements pour notre encadreur, Mme. BACHIR Cherifa, Maitre de Conférences au Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent, d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes, son encouragement et la confiance qu'elle nous a accordé et les précieux conseils qu'elle nous a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail, et ce, malgré son état de santé.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à Melle Abidallah Fatima, Maitre Assistante à l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf pour son aide précieuse, et de nous avoir guidé dans notre travail dans la préparation des matrices polymériques.*

*Nous remercions Mr. KACIMI Soufi, Professeur au CUBBT, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail. ET nous remercions également Mr. BELARBI Lahcen, Professeur au CUBBT, et Mme RAMDANI Nassima, Maitre de Conférences au CUUBT de nous avoir honorés en acceptant de juger notre travail.*

*→ Veuillez trouver ici le témoignage de notre respect le plus profond.*

*Ce travail a été réalisé aux laboratoires pédagogiques de Chimie au Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Témouchent → un grand Merci à tous les membres de laboratoire, Ingénieurs, que nous avons eu le plaisir de travailler avec eux : Melle Fatah Fatima, Mme Bakada Ouahiba, Mme Amraoui Bahriya, sans oublier Mr Rahmani Khaled (Laboratoire de biologie).*

*Nous tenons à exprimer aussi notre profonde reconnaissance et toutes nos pensées de gratitude pour toutes les personnes du laboratoire de chimie des Matériaux LCM de l'Université d'Oran et l'institut KIT-IFG de l'Université Karlsruhe-Allemagne pour leurs aides précieuses dans la partie caractérisation.*

*Nos remerciements vont aussi à tous nos professeurs, enseignants et toutes les personnes qui nous ont soutenus jusqu'au bout, et qui n'ont pas cessé de nous donner des conseils très importants en signe de reconnaissance.*

# Dédicaces

*A la mémoire de mon père*

*Nous dédions ce travail :*

*A nos parents pour leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices.  
Aucune dédicace ne pourrait exprimer notre respect, notre considération et nos  
profonds sentiments envers eux,  
Nous prions le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront  
toujours fiers de nous.*

*A nos sœurs et à nos frères*

*A nos nièces et neveux,*

*A la famille DEHRAOUI et BENAOUJA. Ils vont trouver ici l'expression de  
nos sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de  
nous porter.*

*A tous nos professeurs, leur générosité et leur soutien nous oblige de leurs témoigner  
notre profond respect et notre loyale considération.*

*A tous nos amis et nos collègues, ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et  
d'une amitié infinie.*

*Soumia et Fatiha*



## Table des matières

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des Tableaux.....	III
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.Introduction.....	3
I.2. Les polymères électroniques conducteurs intrinsèques.....	3
I.3. La polyaniline.....	8
I.3.1.Le monomère : aniline.....	8
I.3.2.Le polymère : polyaniline.....	9
I. 3.3.Structure de la polyaniline.....	10
I.3.4. Synthèse de polyaniline.....	11
I.3.5.Les applications de la polyaniline.....	15
I.4. Généralités sur les argiles.....	16
I.4.1.Classification des minéraux argileux.....	18
I.4.2.Montmorillonite.....	21
I.5.Matériaux composites.....	22
I.5.1.Généralités.....	22
I.5.2.Classification des composites.....	23
I.5.3.Mise en œuvre de composites.....	24
I.5.4.Morphologie des composites polymères à renfort argileux.....	25
I.5.5.Les propriétés de composites.....	26

### Chapitre II : Méthodes et Matériaux utilisés

II.1. Méthodes utilisées.....	29
II.1.1. Diffraction de rayons X.....	29
II.1.2.Mesure de la surface spécifique et de la porosité.....	29

II.1.3. Analyse thermogravimétrique(ATG).....	30
II.1.4. Spectroscopie Infrarouge IR.....	30
<b>II.2. Matériaux utilisés.....</b>	<b>30</b>
II.2.1. La pouzzolane.....	30
II.2.2. Pouzzolane utilisée.....	32
II.2.3. Caractérisations de PZB.....	32
<b>II.3. L'Argile.....</b>	<b>36</b>
II.3.1 Argile utilisée.....	36
II.3.2. Caractérisation de l'argile volclay.....	36

### **Chapitre III : Synthèse, caractérisation et application des composites**

<b>III.1.Introduction.....</b>	<b>40</b>
<b>III.2. Synthèse.....</b>	<b>40</b>
III.2.1. Polyaniline.....	40
III.2.2. Synthèse de composite polyaniline/materiaux.....	41
III.2.3.Résultats obtenus.....	43
<b>III.3. Caractérisations.....</b>	<b>47</b>
III.3.1.Polyaniline PANI.....	47
III.3.2. Caractérisation des composites.....	50
<b>III.4. Application a l'adsorption du vert de malachite.....</b>	<b>58</b>
III.4.1. Adsorbants utilisés.....	58
III.4.2. Vert de malachite.....	58
III.4.3.Matériels et méthodologie.....	59
III.4.4.Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	61
III.4.5. Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	61
III.4.6. Effet de la nature du matériau.....	62
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>65</b>

#### **Références bibliographiques**

المخلص

Résumé

Abstract

# INTRODUCTION GENERALE

La nature a toujours inspiré la technologie, une des raisons pour laquelle les technologies récentes sont toujours à l'affût de nouveaux matériaux polymères de plus en plus performant. On peut citer le développement des polymères conducteurs dotés de bonnes propriétés électriques et optiques, et afin d'améliorer leur propriétés ils sont mélangés généralement à d'autres matériaux pour former de nouveaux matériaux composites hybrides organiques et inorganiques, qui vont permettre de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Le noir de carbone, les fibres de verres ainsi que de nombreuses charges minérales sont devenues aujourd'hui classiques.

Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques en tant que charges. On est ainsi passé d'une taille micrométrique avec les charges dites traditionnelles à nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de « Nanocomposites »,

Dans ce contexte, le travail de ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de nanocomposites binaires à base de polymère conducteur, la polyaniline renforcée par une argile montmorillonitique et la pouzzolane. Ce choix offre de nouvelles possibilités grâce à la grande abondance de ce type de matériaux en Algérie. Notre intérêt s'est particulièrement porté sur l'étude de quelques relations "structures-propriétés" de ces nanocomposites.

L'originalité de notre travail c'est l'utilisation de la pouzzolane naturelle issue du gisement de BOUHAMIDI de la région de Béni-Saf de l'Ouest algérien pour l'incorporer dans le monomère, comme renfort du nanocomposite PANI/pouzzolane. A notre connaissance, une telle démarche n'a pas été déjà réalisée au paravent et nous avons aussi incorporé la bentonite volcaly dans le monomère, comme renfort du nanocomposite PANI/volclay pour une étude comparative.

Malgré l'inspiration de la nature on n'a pas pu la préserver, car les rejets de l'industrie constituent d'énorme nuisance pour la santé humaine. Les eaux de rejet d'industrie textile se trouvent fortement concentrées en colorant (source de substance cancérigène et des produits toxiques), entraînent une source de dégradation de l'environnement. Parmi toutes les méthodes de décontamination, les procédés d'adsorption sont l'une des techniques les plus répandues → le principe consiste à piéger les polluants par un adsorbant. Parmi les matériaux les moins utilisés dans la littérature, comme adsorbant de polluant la pouzzolane. C'est pour

cela qu'un autre axe de nos recherches à pour but l'application et la valorisation de nos matériaux obtenus dans l'adsorption du vert de malachite.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres résumés comme suit:

**LE PREMIER CHAPITRE :** c'est un rappel d'une synthèse bibliographique, nous présenterons des généralités sur les polymères électroniques conducteurs en particulier la polyaniline. Nous aborderons également des généralités sur les argiles en particulier la montmorillonite et les nanocomposites polymère/matériau ainsi leur différentes propriétés et applications.

**LE DEUXIEME CHAPITRE :** Nous citerons les techniques de caractérisations et les matériaux de départ utilisés lors de ce travail.

**LE TROISIEME CHAPITRE :** Ce chapitre est consacré à la description des protocoles de synthèse et les caractérisations de la polyaniline pure et les nanocomposites polyaniline-matériau (montmorillonite-pouzzolane) par polymérisation in situ. Cette partie sera terminée par une application des matériaux synthétisés sur l'adsorption du vert de malachite.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures pour une éventuelle application des matériaux utilisés.

## Listes des abréviations

**PCI** : Polymère conducteur intrinsèque

**PCE** : Polymère conducteur extrinsèque

**ANI** : Aniline

**PANI** : Polyaniline

**ARV** : Argile volclay

**PZB** : Pouzzolane

**PANI/ARV** : Polyaniline/Argile volclay

**PANI/PZB** : Polyaniline/Pouzzolane

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** : Persulfate d'ammonium

**PANI-LEB** : Leucoéméraldine base

**PANI-PNGB** : La polyaniline pernigraniline base

**PANI-EB** : La polyaniline éméraldine base

**PANI-ES** : La polyaniline leucoéméraldine base

**HCl** : Acide chlorhydrique

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**PZB-PANI-5-1** : pouzzolane-polyaniline-5-1

**ARV-PANI-10-1** : Argile volclay-polyaniline-10-1

**PEO** : L'oxyde de polyéthylène

**PPy** : Polypyrrole

**PTh** : Polythiophène

**DRX** : Diffraction de rayon X

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**BET** : La méthode de Brunauer Emmet et Teller

**DFT** : La méthode de la Fonctionnelle de la Densité

**UV-VIS** : Spectroscopie Ultra-violet Visible

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux .....	4
<b>Figure I.2 :</b> Diagramme des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'octatétraène et du polyacétylène (orbitales $\pi$ ).....	5
<b>Figure I.3 :</b> Processus de dopage/dédopage.....	6
<b>Figure I.4 :</b> Exemple de quelques polymères conducteur.....	7
<b>Figure I.5 :</b> Synthèse de l'aniline.....	9
<b>Figure I.6 :</b> Structure d'aniline.....	9
<b>Figure I.7 :</b> Représentation généralisée de la structure chimique du PANI et les différentes formes connues.....	10
<b>Figure I.8:</b> synthèse de la polyaniline.....	12
<b>Figure I.9 :</b> Formation du cation radical de l'aniline.....	13
<b>Figure I.10 :</b> Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	13
<b>Figure I.11 :</b> Couplage de deux cations radicaux.....	14
<b>Figure I.12 :</b> Propagation de la chaîne de la polyaniline.....	14
<b>Figure I.13 :</b> Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	14
<b>Figure I.14 :</b> Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $y = 0,5$ ).....	15
<b>Figure I.15 :</b> Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	16
<b>Figure I.16 :</b> Structure de phyllosilicates.....	17
<b>Figure I.17 :</b> Eléments structuraux de base des argiles lamellaires.....	18
<b>Figure I.18 :</b> Structure d'un feuillet T-O, exemple Kaolinite.....	19
<b>Figure I.19 :</b> Minéraux argileux T-O-T.....	20
<b>Figure I.20 :</b> Minéraux à 14 Å (chlorite).....	20
<b>Figure I.21 :</b> Représentation de la structure de la montmorillonite.....	21
<b>Figure I.22 :</b> Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ;(b)nanofibre ; (c) feuillet.....	23
<b>Figure I.23 :</b> Schéma représentant l'élaboration de composites nanoargile par Polymérisation in situ.....	24
<b>Figure I.24 :</b> Illustration de trois types de composites polymère/nanoargile.....	26

<b>Figure I.25</b> : Schéma : Modèle de chemin de diffusion tortueux dans un composite polymère-argile exfolié.....	28
<b>Figure II. 1</b> : a) Scorie de la pouzzolane rouge brique, b) Scorie de la pouzzolane noire et c) Scorie de la pouzzolane grise.....	30
<b>Figure II.2</b> : Scorie de la pouzzolane utilisée PZB de Beni-Saf.....	31
<b>Figure II.3</b> : Spectre DRX de PZB.....	32
<b>Figure II.4</b> : Isotherme d'adsorption-désorption Ar de PZB.....	33
<b>Figure II.4</b> : Spectre FTIR de la pouzzolane.....	34
<b>Figure II.5</b> : Spectre DRX d'ARV.....	36
<b>Figure II.6</b> : Isotherme d'adsorption-désorption Ar d'ARV.....	37
<b>Figure II.7</b> : Spectre FTIR de l'argile volclay.....	38
<b>Figure III.1</b> : Schéma réactionnel de synthèse de la polyaniline.....	39
<b>Figure III.2</b> : Organigramme de synthèse des composites.....	41
<b>Figure III.3</b> : Effet du taux de charge X% de la pouzzolane sur la polymérisation $n_{ox}/n_{an}=0,5$ .....	42
<b>Figure III.4</b> : Effet du taux de charge X% du volclay sur la polymérisation $n_{ox}/n_{an}=0,5$ .....	43
<b>Figure III.5</b> : Effet du rapport molaire sur la synthèse du PANI/PZB.....	44
<b>Figure III.6</b> : Effet du rapport molaire sur la synthèse PANI/ARV.....	45
<b>Figure III.7</b> : Diffractogramme DRX de la PANI.....	46
<b>Figure III.8</b> : Spectre FTIR de la polyaniline.....	47
<b>Figure III.9</b> : Thermogramme de la PANI.....	48
<b>Figure III.10 .a</b> : Spectre DRX de PZB-PANI-5-1, PANI, et PZB.....	49
<b>Figure III.10 .b</b> : Spectre DRX de ARV-PANI-10-1, PANI et ARV.....	50
<b>Figure III.11.a</b> : Isotherme d'adsorption-désorption Ar de PANI.....	52
<b>Figure III.11.b</b> : Isotherme d'adsorption-désorption Ar de PZB- PANI -5-1.....	52
<b>Figure III.12.a</b> : Spectre IR du PZB-PANI-5-1 et PANI.....	53
<b>Figure III.12.b</b> : Spectre IR du ARV-PANI-10-1 et PANI.....	54
<b>Figure III.13.a</b> : Thermogramme de composite ARV-PANI-10-1.....	56
<b>Figure III.13.b</b> : Thermogramme de composite PZB-PANI-5-1.....	56
<b>Figure III.14</b> : Structure de vert de malachite.....	58
<b>Figure III.15</b> : Spectre visible du vert de malachite.....	60
<b>Figure III.16</b> : Courbe d'étalonnage du colorant vert de malachite (VM).....	61
<b>Figure III.17</b> : Effet de la nature du matériau sur l'adsorption du VM.....	62

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Principales applications des polymères conducteurs.....	8
<b>Tableau II.1</b> : Propriétés texturales de PZB.....	32
<b>Tableau II.2</b> : Propriétés texturales d'ARV.....	36
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés texturales de la PANI, PZB et PANI-PZB-5-1.....	51
<b>Tableau III.2</b> : Effet de la nature du matériau sur l'adsorption du VM.....	62



# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

---

# Synthèse bibliographique

---

## I.1 Introduction

Les composites sont des matériaux constitués de l'assemblage d'au moins deux phases de natures différentes [1-2]. On distingue généralement une ossature, appelée renfort, qui assure la tenue mécanique et une protection, dénommée matrice, qui peut être un polymère assurant la cohésion de la structure [3-4], pour qu'un nanocomposite sera définie comme un composite dont l'une des phases plus précisément les charges, aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Nous essayons ici de faire un procédé, qui permet d'obtenir en fin de synthèse un nanocomposite, c'est-à-dire un mélange homogène d'un matériau inorganique par exemple l'argile,... et d'un polymère intrinsèquement conducteur, la polyaniline.

Les polymères conducteurs sont considérés comme des matériaux révolutionnaires à cause de leur stabilité, leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation. On distingue deux catégories : les polymères conducteurs électroniques extrinsèques (PCE) car la conductivité électrique est assurée par des charges incluses mais les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCI), leur structure chimique permet une conductivité électronique. Le développement de ces matériaux (PCI) est resté néanmoins limité par leur caractère infusible et insoluble dans les solvants usuels. Beaucoup de recherches concernent encore la mise au point de nouveaux procédés permettant d'obtenir des PCI faciles à mettre en œuvre.

Dans ce chapitre, une description générale sur les polymères conducteurs et leurs propriétés et applications, plus particulièrement la polyaniline, sera présentée. Nous présenterons également une étude bibliographique sur les composites et les argiles.

## I.2. Les polymères électroniques conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs intrinsèques ont été découverts dans les années 70 par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [5]. En effectuant l'oxydation partielle d'un film de polyacétylène par de l'iode, ils ont mis en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène [6]. En 2000, le prix Nobel de chimie fut attribué à ces trois chercheurs pour cette découverte révolutionnaire et le développement de ce

# Synthèse bibliographique

matériau. Depuis la découverte de polyacétylène de Shirakawa, de nombreux polymères conducteurs ont été synthétisés tel que la polyaniline, le polythiophène ou le polypyrrole, ils constituent aujourd'hui les polymères conducteurs les plus étudiés, si on les compare avec le polyacétylène, ils sont relativement stables et peuvent atteindre des conductivités électriques élevées.

## I.2.1. La conductivité électrique des polymères

Les classements des matériaux solides par leurs conductivités peuvent être divisés en trois groupes, les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité  $\sigma < 10^{-8}$  S/cm (diamant  $10^{-12}$  S/cm à  $10^{-14}$  S/cm), comme semi-conducteurs les matériaux tels que  $10^{-8} < \sigma < 10^3$  S/cm (Silicium  $10^{-5}$  S/cm à  $10^3$  S/cm) et comme conducteurs les matériaux tels que  $10^3$  S/cm  $< \sigma$  (argent  $10^6$  S/cm) (Figure I.1) [7].

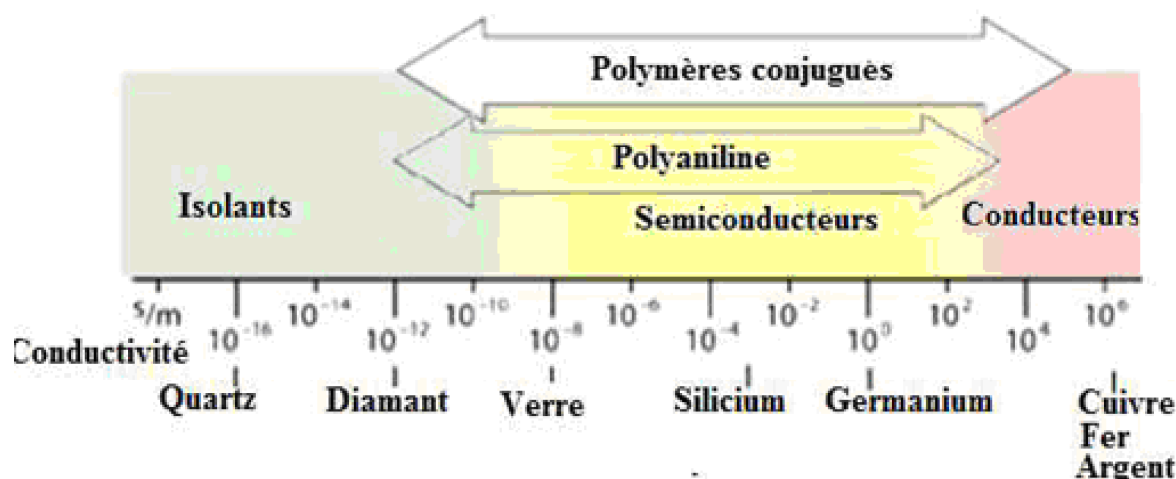


Figure I.1 : Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux [8]

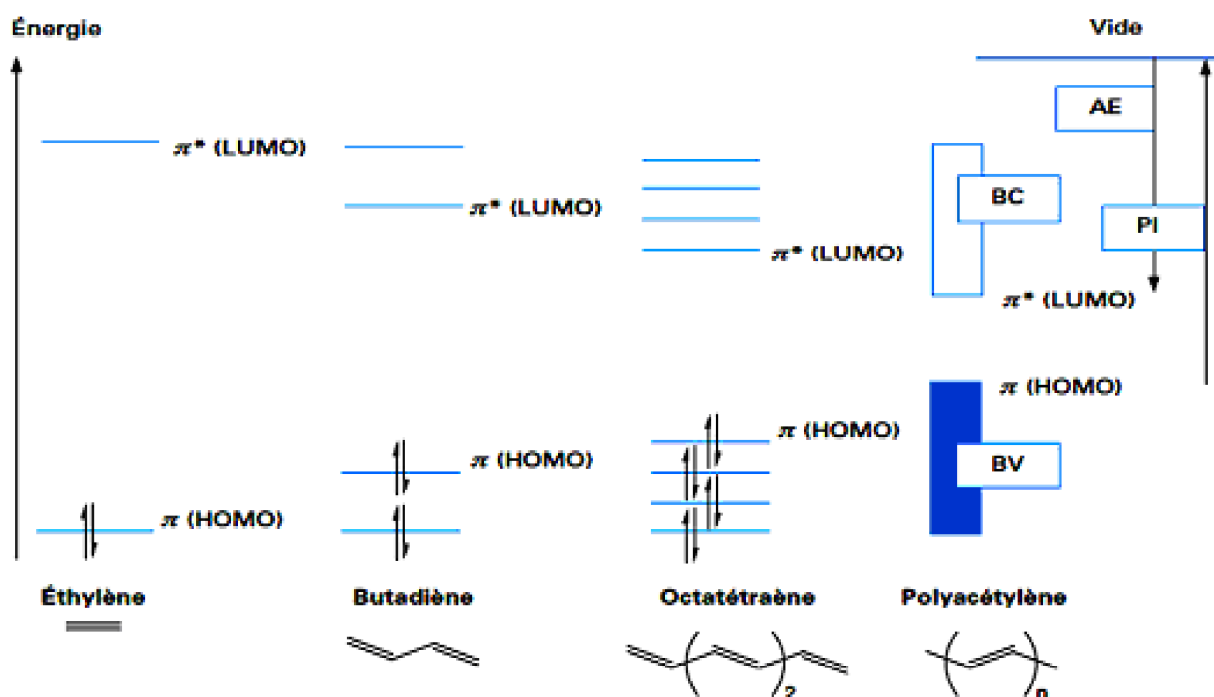
## I.2.2. Structure électronique et dopage des polymères conjugués(PCI)

La structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, le polyacétylène peut servir d'exemple comme illustré sur la Figure I.2. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée la plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée la plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales

# Synthèse bibliographique

liante  $\pi$  et anti-liante  $\pi^*$ . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaire de type  $\pi$  ainsi qu'une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire [9].

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC). Le principe des bandes est identique pour les autres polymères  $\pi$ -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire  $\pi$ -conjuguée considérée [9].

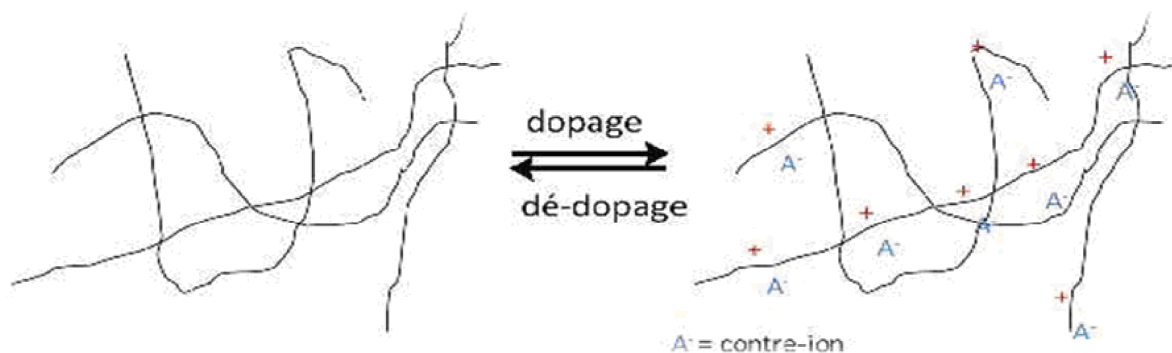


**Figure I.2 :** Diagramme des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'octatétraène et du polyacétylène (orbitales  $\pi$ ). [10]

# Synthèse bibliographique

Le processus de dopage [11-17] dans les polymères conjugués est caractérisé par le passage à partir d'un état isolant ou semi-conducteur avec une faible conductivité, typiquement allant de  $10^{-10}$  à  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, à un régime « métallique » (environ  $1-10^4$  S.cm<sup>-1</sup>, Figure I.1). L'addition d'espèces chimiques non stœchiométriques en quantités souvent faible ( $\leq 10\%$ ), entraîne des changements spectaculaires des propriétés magnétiques, électroniques, électriques, optiques et structurelles du polymère. En fait, le dopant réagit chimiquement avec le squelette du polymère, il provoque des perturbations de la structure cristalline du polymère.

Cependant, Le dopage est réversible (**Figure I.3**), et le polymère peut revenir à son état original sans changements majeurs dans sa structure. Dans l'état dopé, la présence de contre-ions assure l'électroneutralité du système. En ajustant le dopage niveau, il est possible d'obtenir différentes valeurs de conductivité, allant de état isolant non dopé au très dopé ou métallique. Tous les polymères conducteurs et leurs dérivés, peuvent être dopés par p (oxydations) ou n (réductions) par voie chimique et /ou électrochimique. Mais il existe d'autres méthodes de dopage tel que : Dopage photochimique et Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.



**Figure I.3** : Processus de dopage/dédopage

## I.2.3. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés soit par voie chimique ou par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes la plus préférée et la plus utilisée est celle de la polymérisation électrochimique.

# Synthèse bibliographique

---

## I.2.3.1. Synthèse par voie chimique

La réaction de polymérisation s'effectue dans un milieu organique ou dans l'eau dans le cas du pyrrole. Une atmosphère inerte est nécessaire pour le thiophène. Un agent oxydant, généralement un sel de métal de transition, déclenche la réaction. L'anion correspondant (le dopant) est inclus dans le matériau pour assurer la neutralité électrique [18]. Donc les principaux polymères conducteurs tels que polypyrrole, polythiophène, polyaniline,... sont synthétisés par voie chimique et leurs structures sont représentées par la (Figure I.4).

## I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique

La synthèse des polymères conducteurs par voie électrochimiques comporte l'utilisation d'une première étape électrochimique, c'est généralement l'oxydation par l'intermédiaire d'un potentiel appliqué, pour produire l'ion radical, qui lance alors la polymérisation [19].

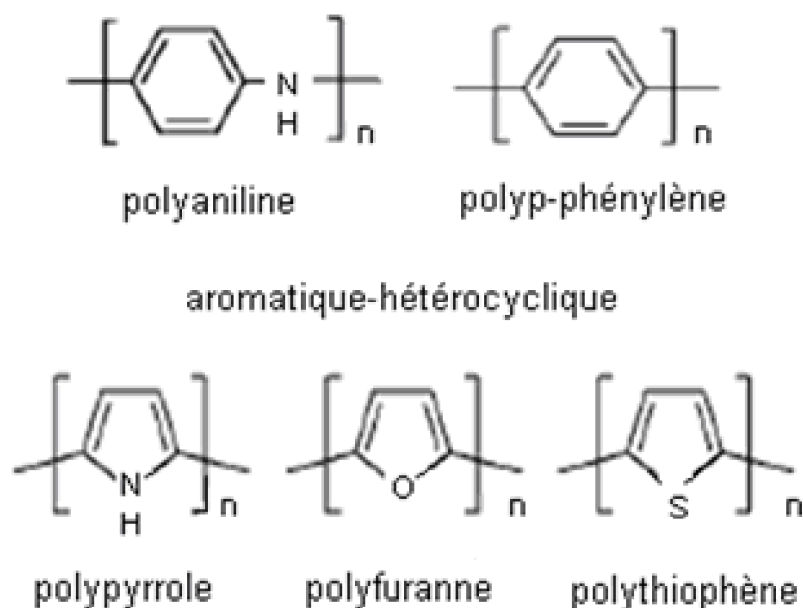


Figure I.4 : Exemple de quelques polymères conducteurs [6].

# Synthèse bibliographique

## I.2.4. Application des matériaux conducteurs

Les matériaux conducteurs sont considérés comme des métaux synthétiques très prometteurs pour des applications dans divers domaines. Leurs principales applications sont présentées en dessous (**Tableau I.1**).

**Tableau I.1** : Principales applications des polymères conducteurs

Application a l'état non dopé ( <b>semi-conducteur</b> )	Application utilisant le dopage et dédopage des polymères	Application a l'état dopé ( <b>conducteur</b> )
Les diodes électroluminescentes. [20]	Electrochromisme. [24]	Les batteries rechargeables. [25]
Les transistors à effet de champs. [21]	Nerfs, muscles artificiels sensors chimiques, biochimique, thermiques. [24]	La lithographie. [26]
Les cellules photovoltaïques. [22]	Batteries rechargeables. [24]	Les revêtements anticorrosion. [26]
Les lasers polymères. [23]		Le blindage électromagnétique. [25]
		Les matériaux électrochromes. [27]
		Les détecteurs biologiques. [28]

## I.3. La polyaniline

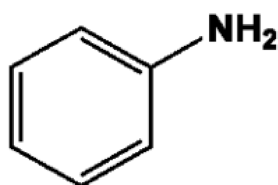
### I.3.1. Le Monomère : aniline

La chimie de l'aniline est très riche du fait de la présence d'une fonction amine et d'un noyau aromatique, cette combinaison conduisant à une faible basicité de l'aniline liée à la contribution du doublet porté par l'atome d'azote en partie délocalisé sur le noyau aromatique. Les origines de l'aniline sont étroitement liées à l'indigo : isolée en 1826 par Otto Unverdorben lors de la distillation de l'indigo, et elle fut baptisée cristalline [29]. En 1841, Carl J. Fritzsche en traitant de l'indigo avec de la potasse obtient une substance huileuse qu'il baptisa aniline, d'après le nom d'une plante produisant de l'indigo, (**INDIGOFERA ANIL**) [30].

# Synthèse bibliographique

---

L'aniline est le premier représentant de la famille des amines aromatiques, précurseurs de colorants, de polymères et de principes actifs en santé humaine, animale et végétale. L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, c'est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune [8]. L'aniline d'odeur désagréable est aisément inflammable. La formule de l'aniline monomère est  $C_6H_7N$  (**Figure I.6**), Masse molaire  $93.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $d=1,174$ ,  $T^\circ \text{ fusion} = -6,02 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T^\circ \text{ ébullition} = 184,1^\circ\text{C}$ .



**Figure I.5** : structure d'aniline

## I.3.2. Le polymère : polyaniline

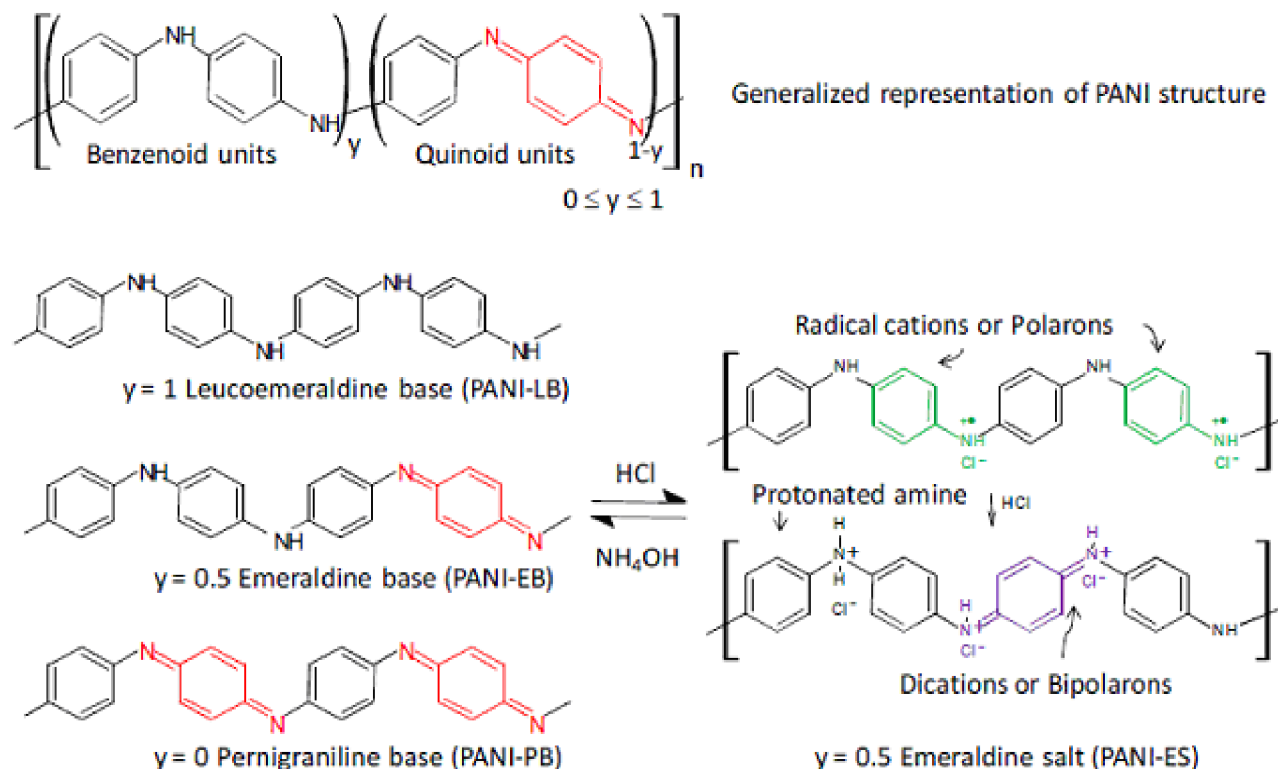
La polyaniline (PANI) est le polymère conducteur le plus étudié ces dernières années par la communauté scientifique en raison de la découverte de sa haute conductivité électrique [8]. Dans la famille des polymères conducteurs et semi-conducteurs organiques, la polyaniline se distingue par sa facilité de synthèse, stabilité thermique et environnementale et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique, et son dopage /dédopage chimique plutôt simple.



# Synthèse bibliographique

## I.3.3. Structure de la polyaniline

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante (**Figure I.7**).



**Figure I.6** : représentation généralisée de la structure chimique du PANI et les différentes formes connues [31].

La polyaniline (PANI) dans sa forme émeraude base isolante (PANI-EB, la forme la plus stable de PANI) peut être convertie en forme dopée (la forme émeraude sel, PANI-ES) par simple protonation avec des acides forts (par exemple l' HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,.....) (**Figure 1.7**) [32-34]. La protonation des sites imines et parfois aussi amines, on observe sur ces derniers la formation de segments ou d'espèces chargées, comme cations radicalaires (polarons) et dications (bipolarons) à l'intérieur du squelette du polymère (**Figure 1.7**).

Le **dédopage de l'émeraude sel** est obtenu par lavage avec une solution basique d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (**Figure I.7**). Pour avoir une bonne déprotonation, la réaction est effectuée avec un large excès molaire de base. L'émeraude base obtenue est rincée par l'eau distillé. Après séchage sous vide on obtient une poudre bleue de PANI-EB [8].

# Synthèse bibliographique

---

A l'état neutre, la **polyaniline** peut exister sous trois formes en fonction de son degré d'oxydation ( $y$ ) (**Figure I.7**) :

- **La polyaniline leucoéméraldine base** (PANI-LEB ;  $y=1$ ) : forme totalement réduite, constituée uniquement d'unités benzénoïde. Ce solide de couleur transparente réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine base [35].
- **La polyaniline éméraldine base** (PANI – EB ;  $y=0.5$ ) : possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone diimine de couleur bleu foncé, elle est stable autant chimiquement que thermiquement [36].
- **La polyaniline pernigraniline base** (PANI – PNGB ;  $y=0$ ) : elle est totalement oxydée, possédant uniquement des unités quinoïde. C'est un solide de couleur rouge, partiellement cristallin, est facilement hydrolysé en milieu acide [37].

## I.3.4. Synthèse de la polyaniline

La PANI est synthétisée soit par la polymérisation oxydative chimique ou par la polymérisation oxydative électrochimique de l'aniline dans une solution acide et les méthodes employées pour cette dernière sont :

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Mais, Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation photochimique
- La polymérisation par catalyse enzymatique
- La polymérisation utilisant des électrons accepteurs.

### I.3.4.1. La polymérisation oxydative chimique de la polyaniline

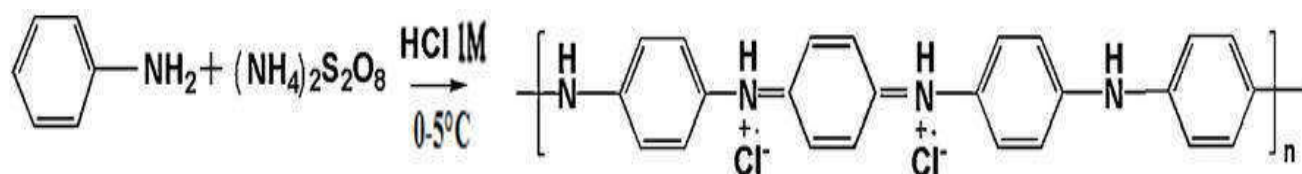
La polymérisation chimique oxydative radicalaire est la méthode la plus connue pour la préparation de la polyaniline, qui a l'avantage d'être un processus simple capable de produire une PANI stable avec une masse moléculaire remarquablement plus importante que celle obtenue par les autres méthodes. C'est la principale méthode commerciale pour la préparation

# Synthèse bibliographique

de la PANI, et plusieurs compagnies la produisent en poudres en dispersions et en produits de revêtement.

La polymérisation chimique est assurée par un oxydant chimique dans la solution, il s'agit d'une réaction en milieu homogène, le monomère, l'oxydant et le solvant constituent une seule et même phase. L'optimisation du processus a été largement étudiée [38]. La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère (aniline) par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ , pour un pH de 0 à 3 (**Figure I.8**).

A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1 [8]. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter une suroxydation.



**Figure I.7:** Synthèse de la polyaniline

## I.3.4.2. Paramètres de synthèse de PANI

Ils existent plusieurs **facteurs influençant la préparation** de la polyaniline, on cite ici :

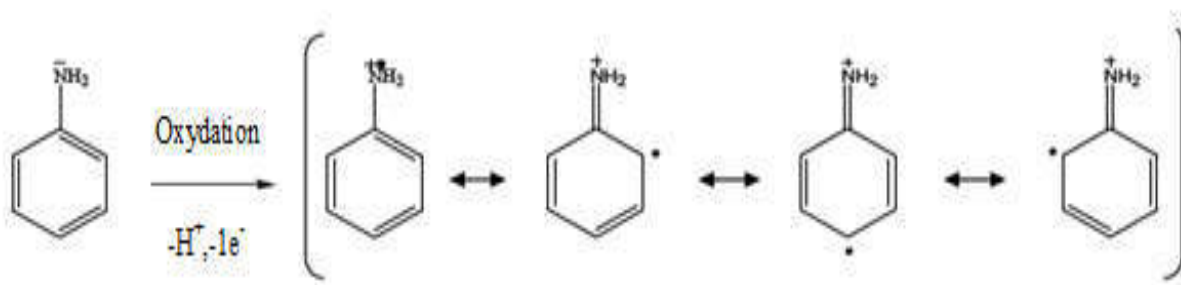
- La température a une influence sur les propriétés de la polyaniline et en particulier, sur son poids moléculaire.
- La nature d'oxydant joue un rôle important sur la réaction, il dépend de son potentiel d'oxydation que son processus de dégradation.
- Un autre paramètre important influençant sur les propriétés du polymère est le rapport molaire de l'oxydant /monomère ( $n_{\text{ox}}/n_{\text{an}}$ ).
- La nature du solvant aussi à une influence sur la vitesse de polymérisation, il peut être ralenti par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0.2 -0.6 (v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [39].

# Synthèse bibliographique

- La nature de l'acide a une influence importante sur le temps de polymérisation [40], sur la morphologie [41], sur les propriétés physicochimiques [41] et sur la masse molaire [40].

## I.3.4.3. Mécanisme de polymérisation oxydative de la polyaniline

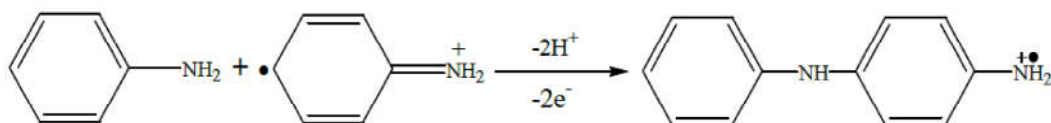
Les méthodes de synthèse pour produire la polyaniline sont assez simples, mais son mécanisme de polymérisation et la nature de l'oxydation chimique sont très complexes. Le mécanisme de la polymérisation oxydative radicalaire d'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [42-45]. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (stabilisé par résonance) (**Figure I.9**).



**Figure I.8** : Formation du cation radical de l'aniline

Pour la deuxième étape, Deux mécanismes de couplage sont proposés :

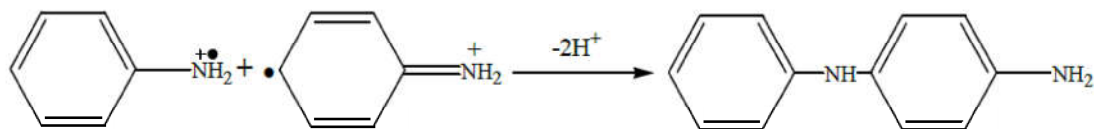
Le couplage du cation radical formé avec une molécule du monomère d'aniline (**Figure I.10**).



**Figure I.9** : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

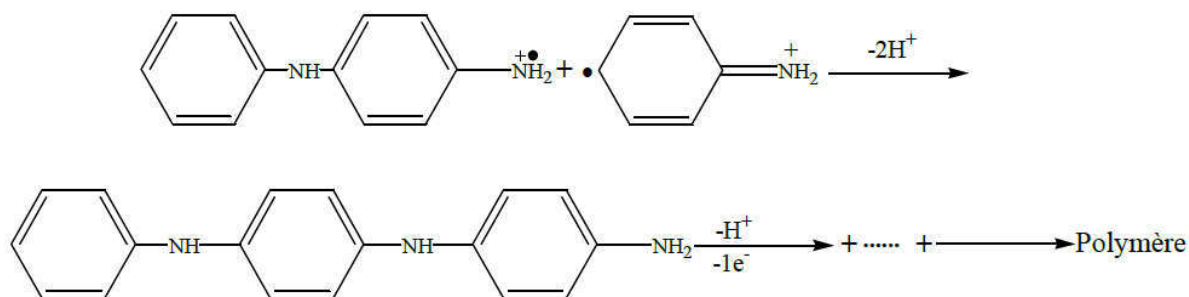
Où bien le couplage de deux cations radicaux (**Figure I.11**). Ce deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

# Synthèse bibliographique



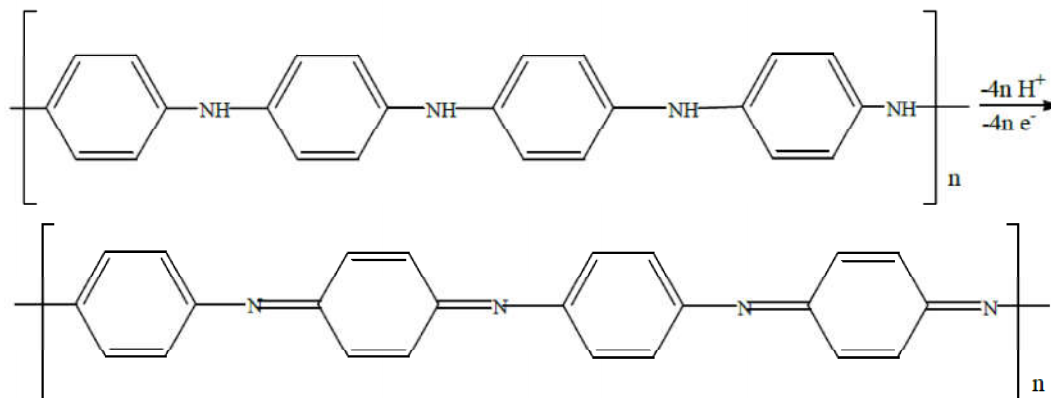
**Figure I.10** : Couplage de deux cations radicaux

- a) L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical) (**Figure I.12**), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).



**Figure I.11** : Propagation de la chaîne de la polyaniline.

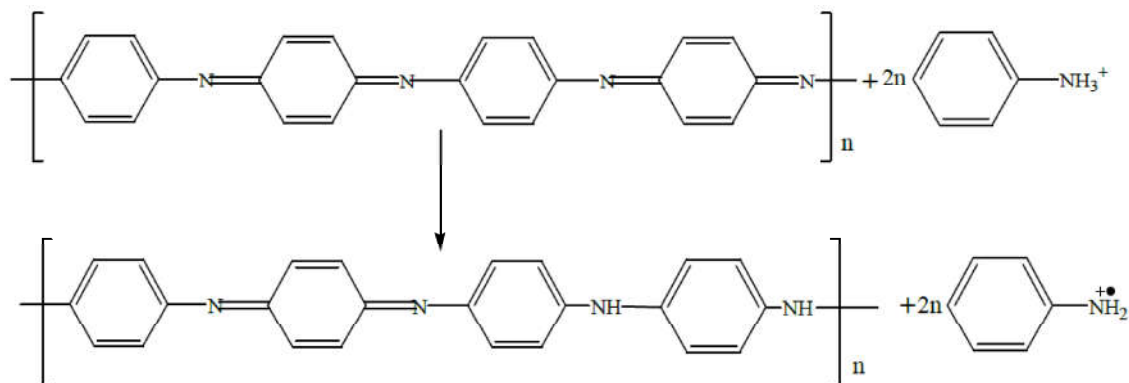
D'après la **Figure I.12**, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde pour donner la forme pernigraniline (**Figure I.13**).



**Figure I.12** : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline

# Synthèse bibliographique

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (**Figure I.14**).



**Figure I.13** : Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $y = 0,5$ ).

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir : des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupement azo) [8]. Ces réactions indésirables donnent des défauts aux structures de la polyaniline.

## I.3.5. Les applications de la polyaniline

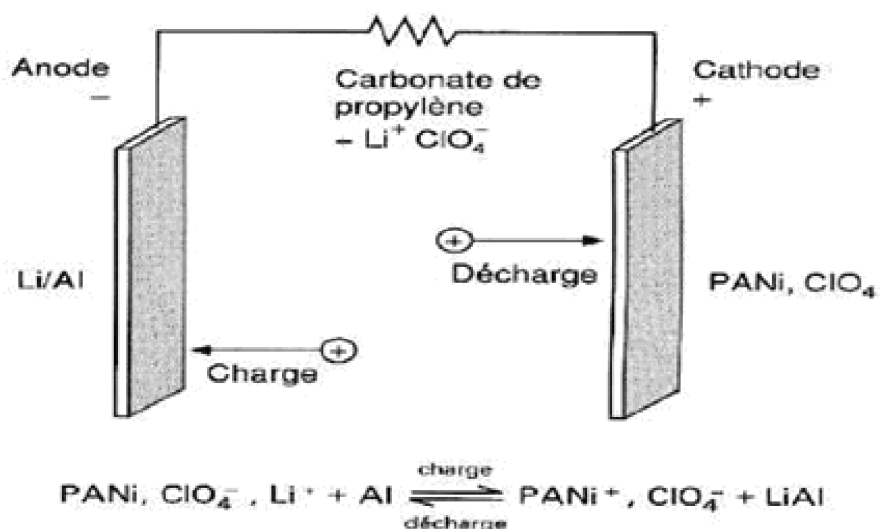
La polyaniline est un matériau qui reste encore peu appliqué dans les techniques industrielles courantes (**Tableau I.1**). Mais on cite ici une application industrielle révolutionnaire mise au point par les chercheurs scientifiques, c'est un début d'application si on veut la comparer avec les matériaux inorganiques conducteurs.

### I.3.5.1. Batteries rechargeables organiques [46-48]

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concerne la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [49]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure I.15.

# Synthèse bibliographique

Une des électrodes est réalisée à partir de la PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al.



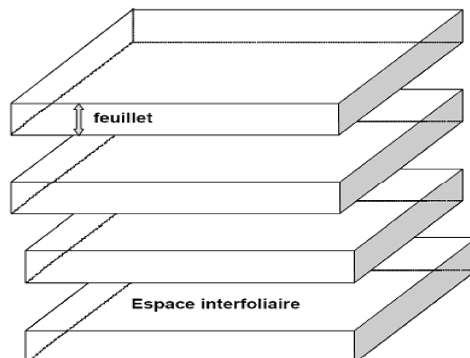
**Figure I.14** : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.

## I.4.Généralités sur les argiles

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante « argile » provenant d'une roche sédimentaire, présentant une forte teneur en minéraux de la famille des phyllosilicates. Leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets (**Figure I.16**). Ces derniers sont séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou contenir des cations. Le feuillet est constitué d'un assemblage de couches tétraédriques et octaédriques [50- 52].

# Synthèse bibliographique

---



**Figure I.15 :** Structure de phyllosilicates

## **a. Couches octaédriques**

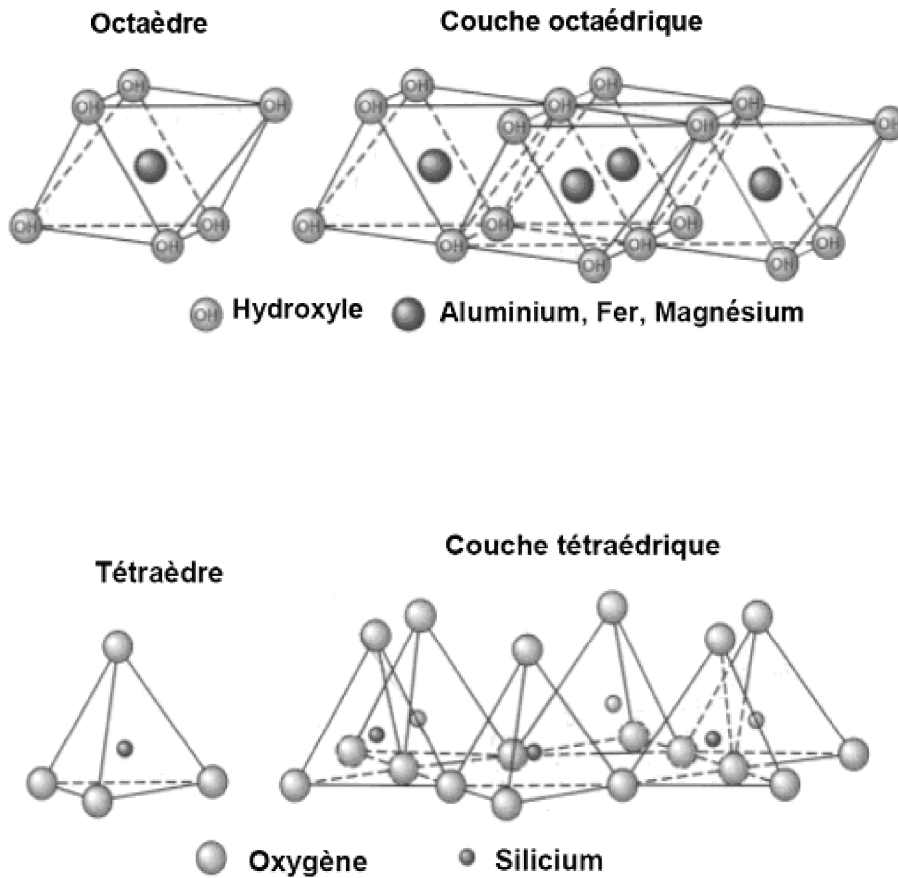
Elle est constituée par un enchaînement d'octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles. Conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

## **b. Couches tétraédriques**

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et le centre un atome de silicium, comme il peut être aussi occupé par des atomes trivalent Al<sup>3+</sup>.



# Synthèse bibliographique



**Figure I.16** : Eléments structuraux de base des argiles lamellaires (couche tétraédrique et octaédrique)

## I.4.1. Classification des minéraux argileux

### I.4.1.1. Minéraux de type 1/1 ou (T-O) :

Les feuillets sont constitués empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique permis par une substitution d'atome d'oxygène de la couche T par des ions OH de la couche O (**Figure I.18**). La distance interfeuillets est de l'ordre de  $7\text{\AA}$ . Les principaux représentants de cette famille sont les kaolinites utilisés comme renforts dans les polymères.

# Synthèse bibliographique

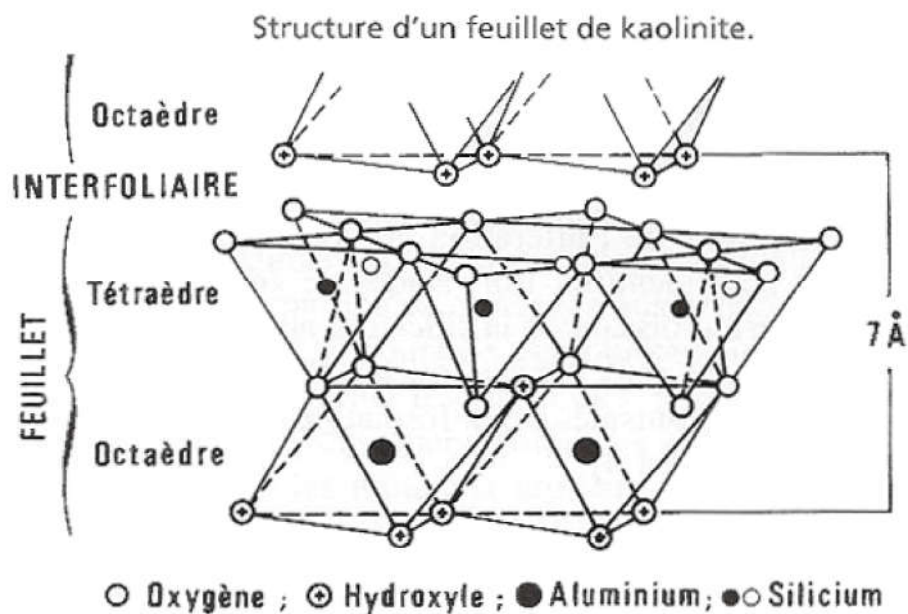


Figure I.17: Structure d'un feuillet T-O, exemple kaolinite

## I.4.1.2. Minéraux de type 2/1 (T-O-T) :

La caractéristique principale réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (2/1) et d'une distance interréticulaire de 10 Å. Cette famille contient deux groupes : le groupe des smectites caractérisé par la capacité de gonflement (la montmorillonite) et le groupe des micas non gonflant (l'illite) (Figure I.19).

# Synthèse bibliographique

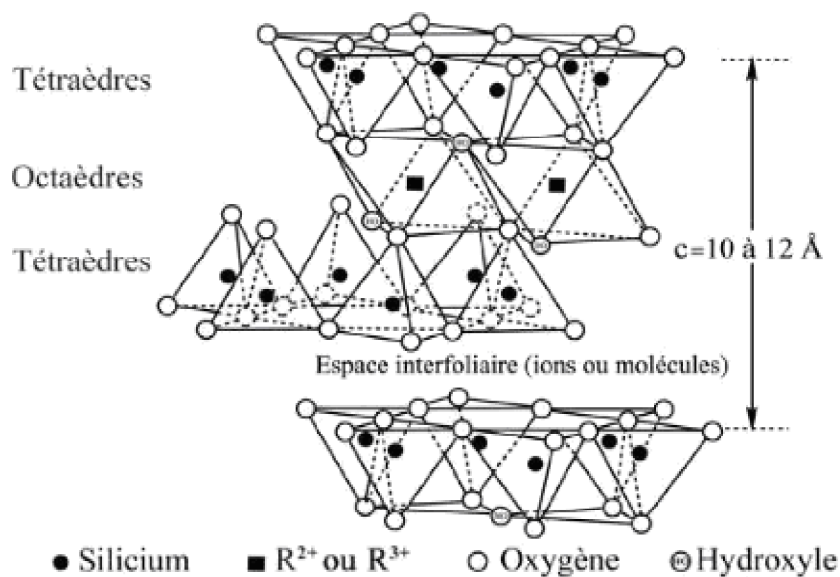


Figure I.18 : Minéraux argileux T-O-T

## I.4.1.3. Minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O) :

Cette famille est caractérisée par un feuillet (2/1/1) composé de la superposition d'un feuillet du type (2/1) et d'une couche octaédrique interfoliaire. Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une distance interréticulaire de 14Å. Exemple: chlorite (**Figure I.20**)

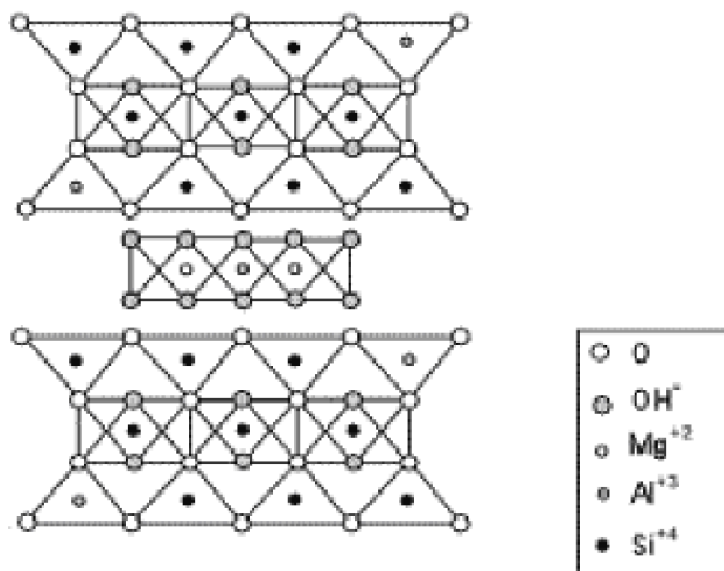


Figure I.19 : Minéraux à 14 Å (chlorite)

# Synthèse bibliographique

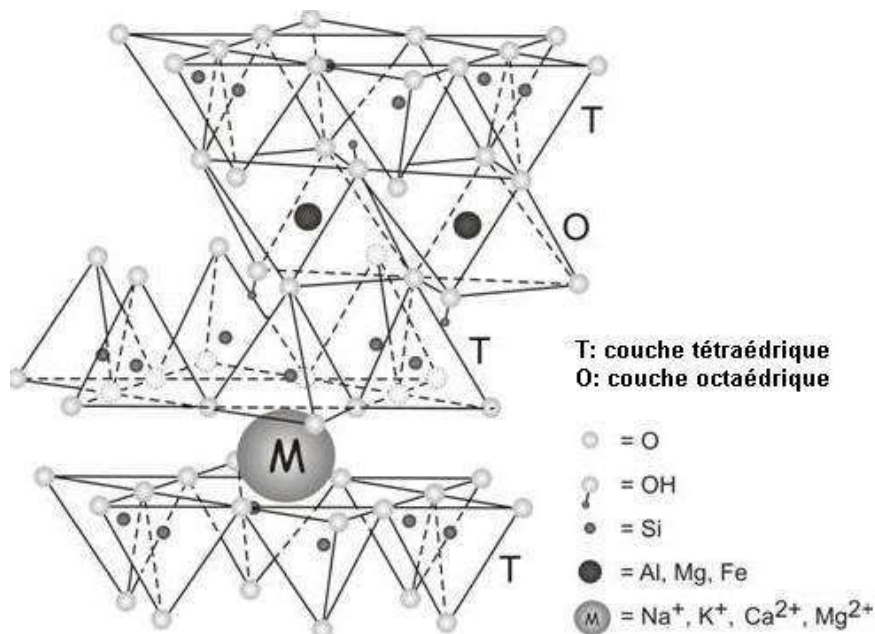
## I.4.2. Montmorillonite

Les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés, mais nous allons maintenant restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite car c'est cette smectite que nous avons utilisée pour la réalisation des nanocomposites polymère/argile.

La montmorillonite fût découverte pour la première fois, en 1847, dans la montagne de montmorillon près de Vienne (France), son nom a été attribué par **DAMOUR SALVETAT**. Ce minéral argileux est connu sous le nom commercial « **BENTONIE** ».

### I.4.2.1. Structure

La montmorillonite est un aluminosilicate dont les feuillets élémentaires sont de type 2/1, séparés par des molécules d'H<sub>2</sub>O et des cations échangeables. Sur le plan structural, la montmorillonite consiste à la superposition de couches formées chacune d'un plan d'ion Al<sup>3+</sup> entouré de plans d'atome d'oxygène et de groupement hydroxyle formant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques SiO<sub>4</sub> (**Figure I.21**).



**Figure I.20** : Représentation de la structure de la montmorillonite

# Synthèse bibliographique

---

## I.4.2.2. Propriétés

### a. Capacité d'échange cationique

Des excès de charges négatives résultants des substitutions dans les couches octaédriques et tétraédriques. Dans le cas de la montmorillonite le remplacement en couche octaédrique d'un  $Al^{3+}$ , par un cation divalent, crée un déficit de charges positives au niveau de celle-ci. Le déficit de charges positives ou l'excès de charges négatives est compensé par des cations alcalins et alcalino-terreux ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ...etc.) situés dans l'espace inter foliaire assurant ainsi l'équilibre électrique du système. En présence d'une solution ces cations sont facilement déplacés, d'où le nom de cations échangeables. Ainsi on définit la capacité d'échange cationique (C.E.C), exprimée en milliéquivalent par gramme, correspondant au nombre de cations échangeables par gramme de minéral argileux. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g [53].

### b. Propriétés de gonflement

Le gonflement est un processus réversible qui se produit par l'hydratation des cations inter lamellaires, et une expansion du réseau qui se fait suivant la direction (001).

Une des propriétés les plus remarquables des montmorillonites est leur capacité de gonflement résultant de la présence d'eau dans l'espace entre les feuillets. Les montmorillonites possèdent en plus de leurs facteurs de forme exceptionnel, les propriétés de gonflements les plus intéressants de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de composites. En effet, leurs gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophile. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères.

## I.5. Matériaux composites

### I.5.1. Généralités

Au cours des dernières années, les matériaux polymères-argiles ou ce qu'on appelle composites ont été largement étudiés. Un composite est un matériau hétérophasé constitué d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles [54].

# Synthèse bibliographique

---

La combinaison de ces deux phases est recherchée de façon à générer les propriétés hybrides issues du mélange de ceux-ci. Ces matériaux sont formés de matrice et de renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère (thermoplastique ou thermodurcissable) [55]. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Les matériaux composites peuvent apporter de nombreux avantages fonctionnels : légèreté résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique [56].

## I.5.2. Classification des composites

Les composites polymères sont classés selon la dimension de la nanocharge incorporé, on distingue trois types :

- Renfort de type 3D : les trois dimensions de la charge sont de taille nanométrique. La charge se présente sous forme de sphère. Exemple : la silice souvent utilisée dans les silicones, le noir de carbone utilisé comme renfort dans les pneus [57].
- Renfort de type 2D : deux dimensions sont de taille nanométriques. La charge se présente donc sous forme de tube (nanotube de carbone) [58] ou sous forme de fibre (silicate aciculaire : la sépiolite).
- Renfort de type 1D : une seule dimension est de l'ordre du nanomètre. La charge se présente sous forme de feuillet (feuillets de graphites ou feuillets d'argiles : la montmorillonite [59]. Plusieurs études montrent l'avantage de l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères. L'ajout d'une faible quantité de nanocharge permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques [60- 62] thermique [63- 64] électrique [65-58] ou magnétiques [66-67] et élargir leur domaine d'application.



**Figure I.21** : Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ; (b) nanofibre ; (c) feuillet

# Synthèse bibliographique

## I.5.3 . Mise en œuvre de composites

La structuration de nanocomposite est influencée par :

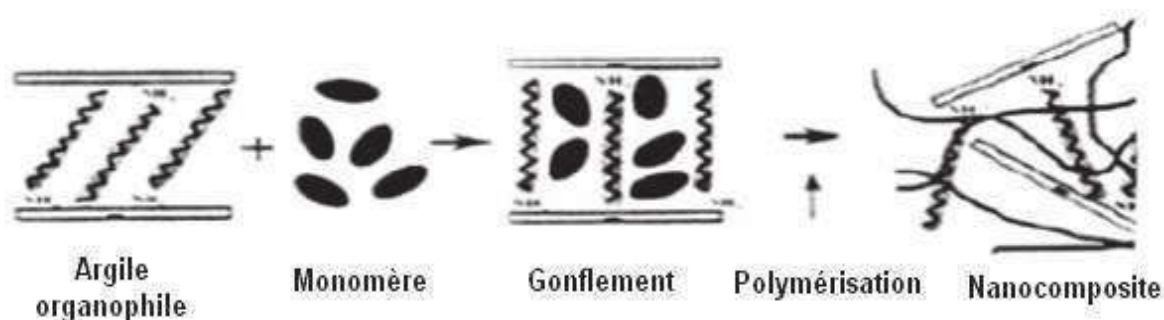
- Les interactions polymères /nanocharge
- Le mode d'élaboration de composites

De nombreuses voies [68-69] peuvent être utilisées pour synthétiser les composites à base de nanorenforts argileux. Cependant, deux méthodes principales peuvent être mise en avant la polymérisation in-situ et la polymérisation à l'état fondu.

### I.5.3.1 Polymérisation in-situ par intercalation de monomère

La polymérisation in situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des composites polymère nanoargile à base de polyamide 6 (la voie de synthèse principale du N6 est la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactame (monomère cyclique) par hydrolyse) [70].

Ce mode de synthèse est basé sur la croissance des chaînes polymères au sein de l'espace interfoliaire du renfort argileux. L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère et la réaction de polymérisation est ensuite initiée à l'intérieur des galeries thermiquement par radiation ou en utilisant un amorceurs approprié [71].



**Figure I.22** : Schéma représentant l'élaboration de composites nanoargile par Polymérisation in situ

# Synthèse bibliographique

---

## **I.5.3.2. Polymérisation à l'état fondu par intercalation de polymère**

Ce procédé a été rapporté pour la première fois par vaia et al en 1993 [72]. Dans cette technique l'argile est mélangée avec la matrice polymère à l'état fondu. Il s'agit d'une méthode bien adaptée pour les polymères thermoplastiques, dans laquelle les composants sont mélangés par une action mécanique comme l'extrusion ou le moulage par injection à haute température [73]. Cette méthode a plusieurs avantages comme l'absence d'utilisation de solvants organiques et la compatibilité avec les procédés industriels [74].

## **I.5.4. Morphologies des composites polymères à renforts argileux**

L'introduction de nanocharge argileuse dans une matrice polymère engendre différentes morphologies [75]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration du composite [76] et à la nature des interactions physico-chimiques (nature de la matrice et de la nanocharge, du traitement de fonctionnalisation ou de modification organique) [77]. En fonction de ces paramètres trois types d'organisation peuvent être rencontrés dans la littérature :

### **a. Microcomposite traditionnel**

La morphologie correspond à une structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (**Figure I. 24**), le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets.

### **b. Nanocomposites intercalées**

Dans ce système la matrice polymère pénètre à l'intérieur des galeries (**Figures I.24**). L'argile gardant néanmoins une organisation rassemble plusieurs feuillets.

### **c. Nanocomposites exfoliées**

La matrice polymère, c'est une structure exfoliée ou délaminée (**Figure I.24**).

L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argiles et la matrice polymère.



# Synthèse bibliographique

---

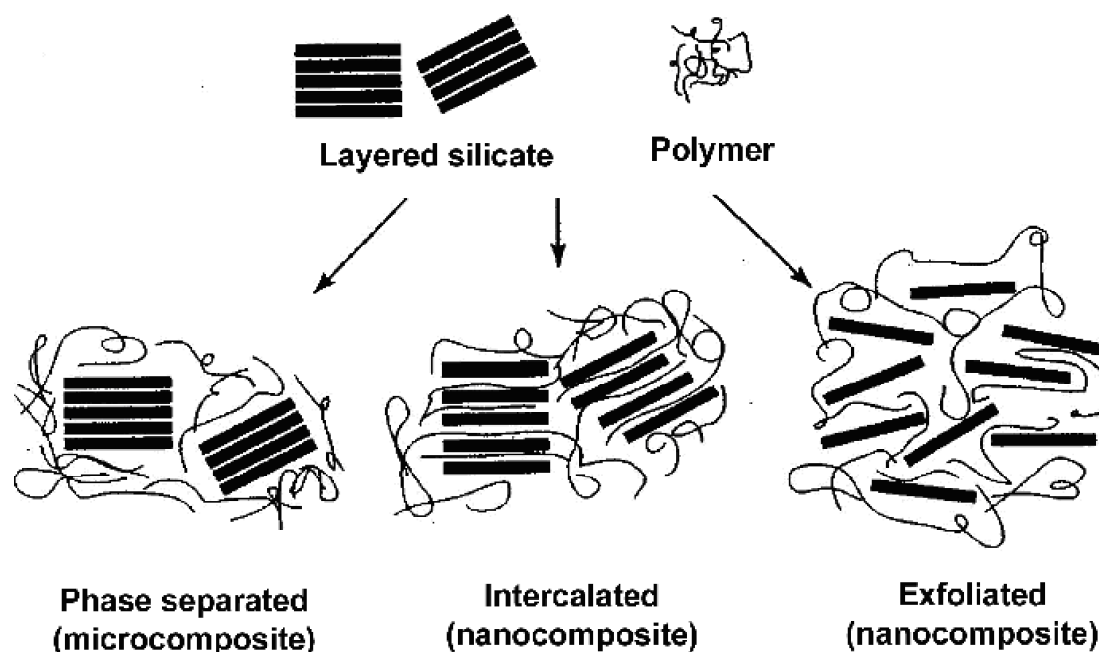


Figure I.23 : Illustration de trois types de composites polymère/nanoargile

## I.5.5. Les Propriétés des composites

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère (matrice), l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5% en masse. La forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets est la principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites.

### I.5.5.1. Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young dont l'exfoliation des feuillets est le facteur et la contrainte à la rupture. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillelet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre

# Synthèse bibliographique

---

d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés.

En revanche, le module d'un composite à base de polyméthylméthacrylate/nanoargile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice [78-80].

## I.5.5.2. Stabilité thermique

Généralement elle est évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. En général, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

## I.5.5.3. Propriétés de retard au feu

La réduction de l'inflammabilité en paramètre clé des polymères techniques et de commodité dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment et dans le transport [81-82].

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO<sub>2</sub>.

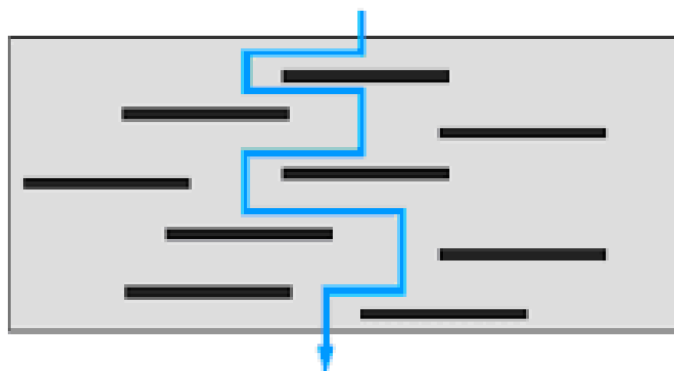
Lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile on observe généralement une forte diminution du pic de chaleur dégagée.

## I.5.5.4. Propriétés barrière au gaz

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère (**Figure I. 25**). Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes dans le domaine d'emballage alimentaire (réduire la perméabilité aux films pour emballage alimentaire aux odeurs (fromage)).

# Synthèse bibliographique

---



**Figure I.24** : Schéma : Modèle de chemin de diffusion tortueux dans un composite polymère-argile exfoliée

## I.5.5.5. Propriétés électriques

Les polymères conjugués tel que l'oxyde de polyéthylène (PEO), le polypyrrole (ppy) et le polyaniline (PANI) sont électroactifs en fonction du type de charge utilisée (smectite [83] Zéolites [84], le niveau de conductivité électrique atteint par ces composites est assez élevé et variable. Les composites de polymères conducteurs de dérivés argile trouvent des applications comme ion-conducteur , ou sondes( cas de PANI et PPy formés in situ dans Cu-hectorite [85-86] ou polypyrrole (PPy) et polythiophène (PTh) incorporés dans Na<sup>+</sup>-montmorillonite [87-88].

La plupart des travaux précédents ont étudiés l'intercalation de ppy dans l'argile montmorillonite (MMT) par l'ajout d'un amorceur FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> [9].

## I.5.6. Application des polymères conducteurs composites

Les domaines d'application des polymères conducteurs composites dépendent de leur conductivité et leur résistivité :

Isolants :  $10^{14} < \rho < 10^{18} \Omega \cdot \text{Cm}$

Anti-statique  $10^9 < \rho < 10^{14} \Omega \cdot \text{Cm}$

Dissipation d'électricité statique  $10^5 < \rho < 10^9 \Omega \cdot \text{Cm}$  emballage, pièce de sécurité, écrantage, électromagnétique.

Semi conducteurs  $1 < \rho < 10^5 \Omega \cdot \text{Cm}$  gaine anti –claquage de câbles, détecteurs capteurs.

Conducteurs  $10^4 < \rho < 1 \Omega \cdot \text{Cm}$  .Chauffage ohmique, haute fréquence et micro-onde limiteurs de courants.

# **Chapitre II**

Méthodes et Matériaux utilisés

---

# Méthodes et Matériaux utilisés

---

## II.1. Méthodes utilisées

Dans cette partie, nous exposerons en premier lieu les méthodes de caractérisation à savoir : la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FITR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction de Rayons X (DRX) et les mesures texturales par adsorption d'argon. Ensuite, nous entamerons la caractérisation des matériaux de départ utilisés dans la synthèse des composites → la pouzzolane et la bentonite volclay.

### II.1.1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X DRX permet d'étudier la structure cristalline des différents matériaux. Cette technique est basée sur la diffraction d'un faisceau mono-chromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. La loi de Bragg établit que l'on peut relier la distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

tel que :

d: représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

$\theta$ : demi-angle de diffraction

n: ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons

Les matériaux ont été analysés par un diffractomètre de type Bruker AXS D8 en utilisant une anticathode en Cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Ces solides ont été balayés de  $2\theta=0,5^\circ-70^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et avec un temps de comptage de 4 s par pas.

### II.1.2. Mesure de la surface spécifique et de la porosité

L'adsorption/désorption d'argon à 87K est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique et la porosité. Pour cela, nous avons utilisé différentes méthodes d'analyses des données qui permettent chacune d'obtenir des informations spécifiques, la théorie de Brunauer Emmet et Teller (BET) [89] 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.

L'appareillage utilisé est Quantachrome Autosorb-1MP. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant une nuit à  $100^\circ\text{C}$ .

# Méthodes et Matériaux utilisés

---

## II.1.3. 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 idéale sert à évaluer le contenu volatile, la stabilité thermique, 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. La caractérisation thermogravimétrique a été réalisée par un appareil de type **Labsys evo** dans l'intervalle de température [36-1100 °C] sous conditions identiques (la masse de l'échantillon étant de 10 mg, sous air).

## II.1.4. Spectroscopie Infrarouge IR

La spectroscopie IR fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau et les groupements fonctionnels des différents matériaux. La caractérisation par spectroscopie IR a été réalisée par un appareil de type **BRUKER** au niveau de Laboratoire de Chimie des Matériaux LCM (Université d'Oran1), dans l'intervalle de longueur d'onde [500-4000 cm<sup>-1</sup>].

## II.2. Matériaux utilisés

### II.2.1. La pouzzolane

La pouzzolane naturelle est un matériau amorphe à base de silice, elle est d'origine volcanique (connue dans la langue vernaculaire par la pierre à ponce). C'est un matériau léger de densité inférieure à un (<1), poreux, abrasifs, réfractaires et isolants [90].

La pouzzolane, est une roche volcanique siliceuse variant du rouge brique au noir passant par le gris (**Figure II.1**) dont les études et les essais industriels ont démontré son importance et son utilité dans plusieurs domaines, elle est décrite par la norme [NF P18-308, 1965] comme une roche naturelle, constituée par des scories volcaniques, essentiellement composées de silice (SiO<sub>2</sub>), d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (entre 70 et 80% pour les deux composants ensemble), et d'oxyde ferrique (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [91].

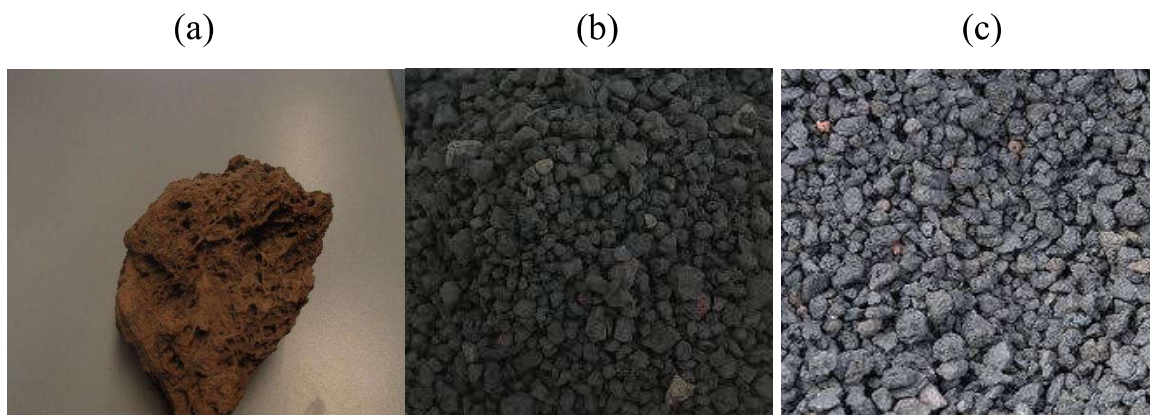
La norme [ASTM C 618-3, 2003] la décrit comme étant un matériau siliceux et alumineux qui ne possède par lui-même aucune valeur liante mais qui sous forme de poudre très fine et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à des températures ordinaires pour former des composés possédant des propriétés liantes [91].

Les oxydes de fer peuvent être retenus comme "indicateur coloré" des pouzzolanes puisqu'ils sont susceptibles de donner d'utiles renseignements sur les degrés d'oxydation atteints dans les

# Méthodes et Matériaux utilisés

---

pouzzolanes rencontrées. Les analyses chimiques réalisées sur les pouzzolanes de provenances très différentes (France, Italie, Madagascar, Réunion, Martinique, Guadeloupe, Zaïre et Ruanda) tendent bien à montrer que la couleur dominante de celles-ci reste étroitement liée au rapport des pourcentages pondéraux des oxydes ferreux et ferriques [92].



**Figure II. 1 :** a) Scorie de la pouzzolane rouge brique, b) Scorie de la pouzzolane noire et c) Scorie de la pouzzolane grise.

L'Algérie est riche en gisements de tuf volcanique, Quelques études [93-95] ont montré que ces roches pourraient être pouzzolaniques. Certaines d'entre elles sont actuellement utilisées comme pouzzolanes par les cimenteries locales dans la production du ciment Portland mélangé (comme ajout actif). La pouzzolane constitue déjà la matière première dans plusieurs secteurs d'activités. Un gros dépôt (160 km de long) de roches pyroclastiques se trouve dans le nord-ouest d'Algérie, entre la frontière du Maroc et Oran 'Sahel [96]. Avec des réserves de pouzzolane estimées à 16 Mt dans deux dépôts dans l'ouest [96], les études et les essais sont en cours afin d'élargir la gamme de son utilisation dans la fabrication de Matériaux de construction. Les géopolymères naturels à base de pouzzolane, montrent la faisabilité de l'utilisation de ces derniers pour développer des matériaux structuraux durables aux propriétés améliorées. Nous avons essayé de la combiner avec d'autres matériaux organiques, les polymères organiques, dans le but de trouver de nouvelles applications.

# Méthodes et Matériaux utilisés

---

## II.2.2. Pouzzolane utilisée

La pouzzolane utilisée dans ce travail est une poudre issue des scories rouges (**Figure II.2**), prélevés du gisement de Bouhamidi- Béni-Saf de l'Ouest de l'Algérie. Ce matériau sera désigné par PZB.



**Figure II.2** : Scorie de la pouzzolane utilisée PZB de Beni-Saf

## II.2.3. Caractérisations de PZB

### II.2.3.1. DRX

Cette méthode permet l'identification des différents minéraux cristallins. Les résultats obtenus (**Figure II.3**) montrent la présence du quartz, l'hématite, Andesine, Basanite, Quartz et la Chabazite.



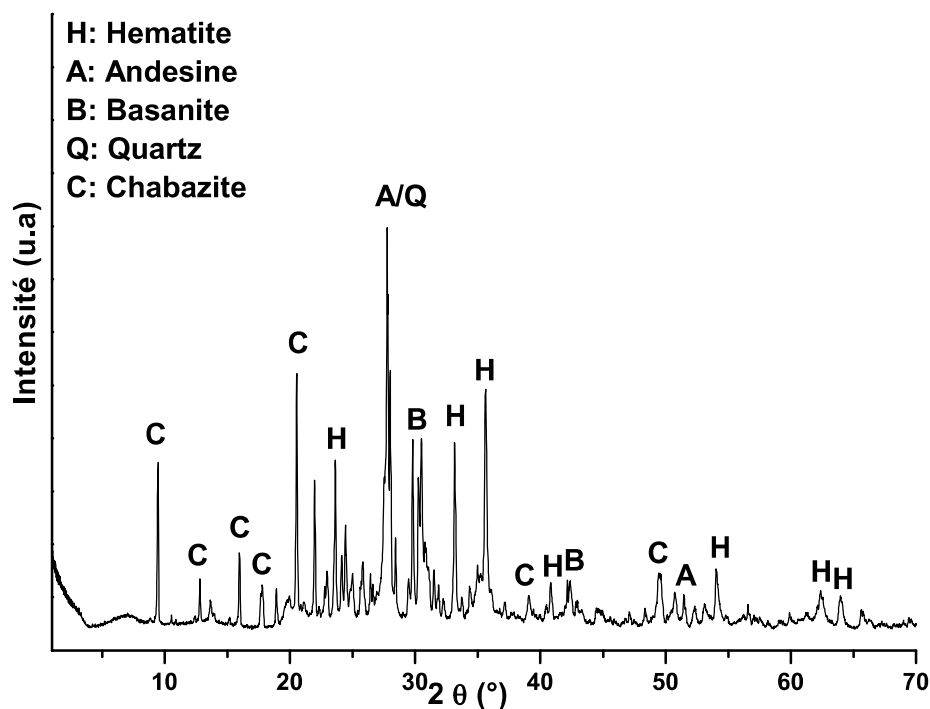


Figure II.3 : Spectre DRX de PZB

## II.2.3.2. Propriétés texturales

L'isotherme d'adsorption du matériau PZB est de type II (Figure II.4) d'après la classification de l'IUPAC [97], isotherme caractéristique des matériaux non poreux ou macroporeux. La présence de la boucle d'hystérèse montre la présence de la mésoporosité ce qui est confirmé par la valeur du volume  $V_{\text{més}}$  importante. Ainsi la pouzzolane présente une légère micro et macroporosité (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Propriétés texturales de PZB

$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{PDFT}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{macro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
33	0,0638	0,0051	0,0530	0,0057

$S_{\text{BET}}$  : Surface spécifique (méthode BET)

$V_{\text{PDFT}}$  : Volume poreux (méthode DFT)

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

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

$V_{\text{macro}}$  : volume macroporeux ( $D > 50\text{nm}$ )

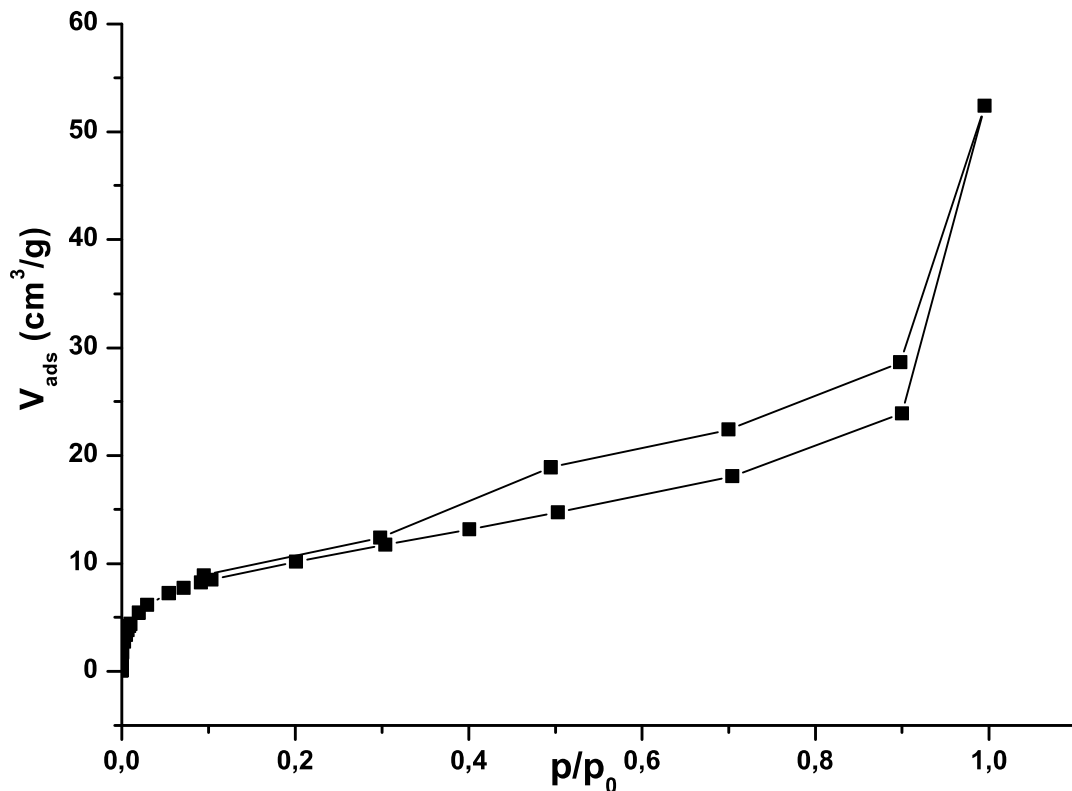


Figure II.4 : Isotherme d'adsorption-désorption Ar de PZB

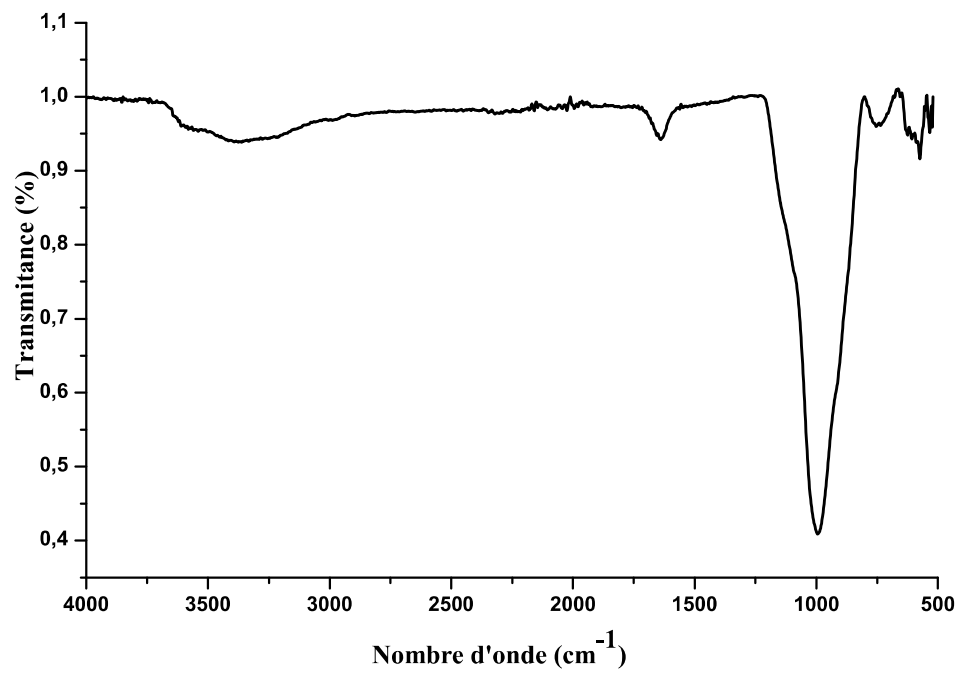
### II.2.3.3. FTIR

Le spectre FTIR de la pouzzolane est présenté dans la figure II.4.

- Une bande d'élongation située à  $3352 \text{ cm}^{-1}$  des groupements OH de l'eau d'hydratation dite eau zéolitique, tandis que leurs déformations sont situées à  $1660 \text{ cm}^{-1}$  [98].
- On note une bande intense d'adsorption à  $995 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de valence de la liaison Si-O.
- On observe des bandes moins intenses entre  $500-750 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons Si-O-X, avec X=Al, Fe, Mg,.....

# Méthodes et Matériaux utilisés

---



**Figure II.4 :** Spectre FTIR de la pouzzolane

# Méthodes et Matériaux utilisés

---

## II.3. L'Argile

Les minéraux argileux sont des matériaux à coût faible, qui sont différents par leur morphologie, minéralogie, propriétés chimiques et thermiques, ainsi que dans leur comportement d'échange. À cause de leur grande variabilité (par exemple, dans la composition chimique), les minéraux argileux sont souvent utilisés dans leur forme dans de nombreuses applications industrielles comme les industries céramiques, les industries alimentaires, les industries chimiques et les industries du papier [99]. Les couches de silicates comme l'argile, les smectites sont des nanoparticules naturelles et sont caractérisées par leur structure en couches [100]. Ils sont d'une grande importance pour l'amélioration des propriétés des matériaux, par exemple dans l'élaboration des composites argile-polymère (Pinnavaia et Beall, 2001) [101].

### II.3.1. Argile utilisée

L'argile utilisée est l'argile volclay (Süd-Chemie, Allemagne). Cette dernière est une bentonite de la famille des smectites, de type 2:1 ou T:O:T. Ce matériau sera désigné par ARV.

### II.3.2. Caractérisation de l'argile volclay

#### II.3.2.1. DRX

Les résultats obtenus (Figure II.5) montrent la présence du quartz, du feldspath et de la montmorillonite.

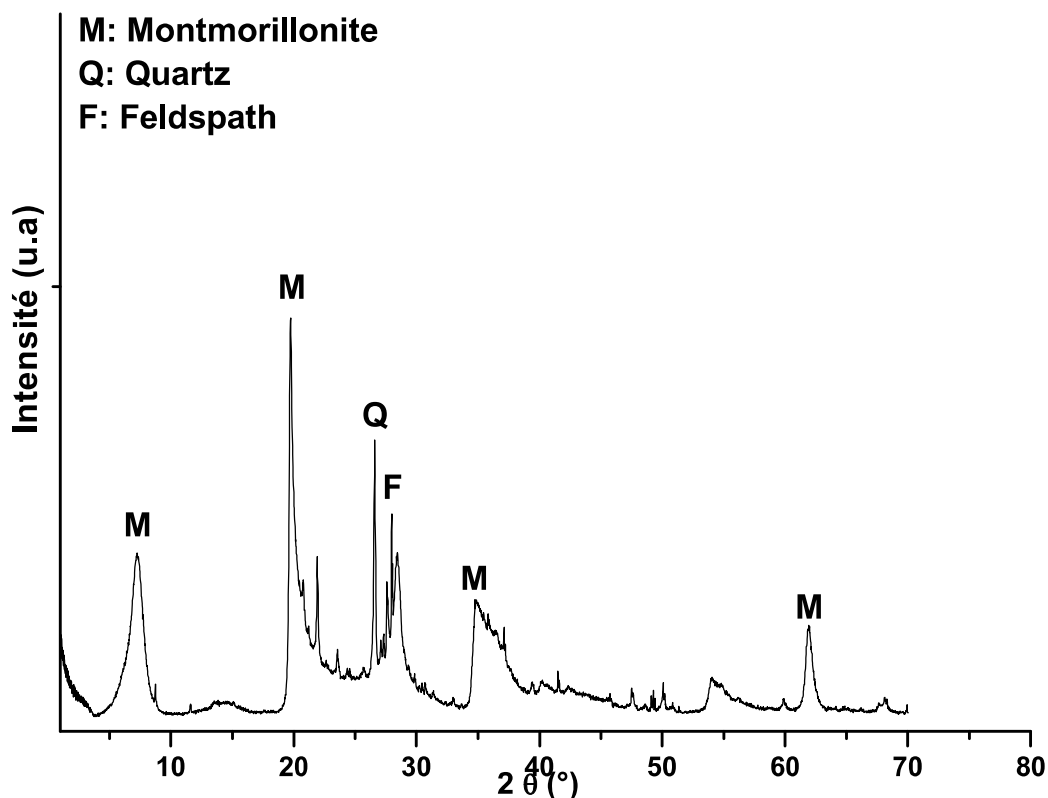


Figure II.5 : Spectre DRX d'ARV

## II.3.2.2. Propriétés texturales

L'isotherme d'adsorption du matériau ARV est de type II (Figure II.6) d'après la classification de l'IUPAC [97], isotherme caractéristique des matériaux non poreux ou macroporeux. La présence de la boucle d'hystérèse montre également la présence de la mésoporosité ce qui est confirmé par la valeur du volume  $V_{\text{més}}$  importante. Ainsi la bentonite volclay présente une légère microporosité (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Propriétés texturales d'ARV

$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{PDFT}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{macro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
24	0,0972	0,0019	0,0836	0,0116

$S_{\text{BET}}$  : Surface spécifique (méthode BET)  
 $V_{\text{PDFT}}$  : Volume poreux (méthode DFT)  
 $V_{\text{mic}}$  : Volume microporeux (diamètre des pores  $D < 2\text{nm}$ )  
 $V_{\text{més}}$  : volume mésoporeux ( $2 \leq D < 50\text{nm}$ )  
 $V_{\text{macro}}$  : Volume macroporeux ( $D > 50\text{nm}$ )

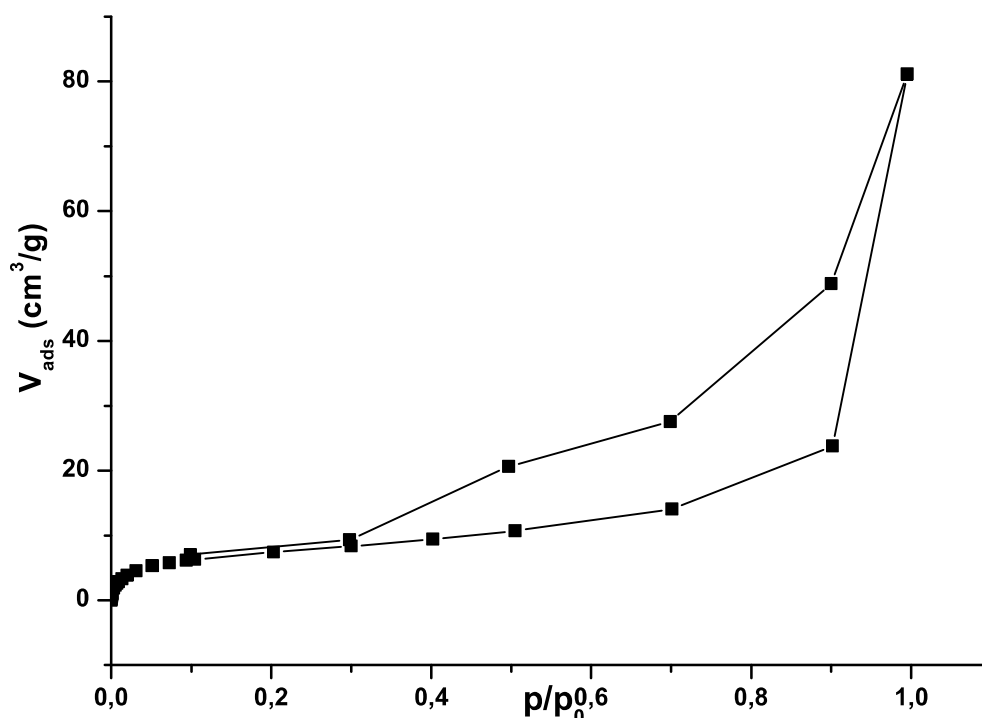


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption-désorption Ar d'ARV

### II.3.2. 3. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

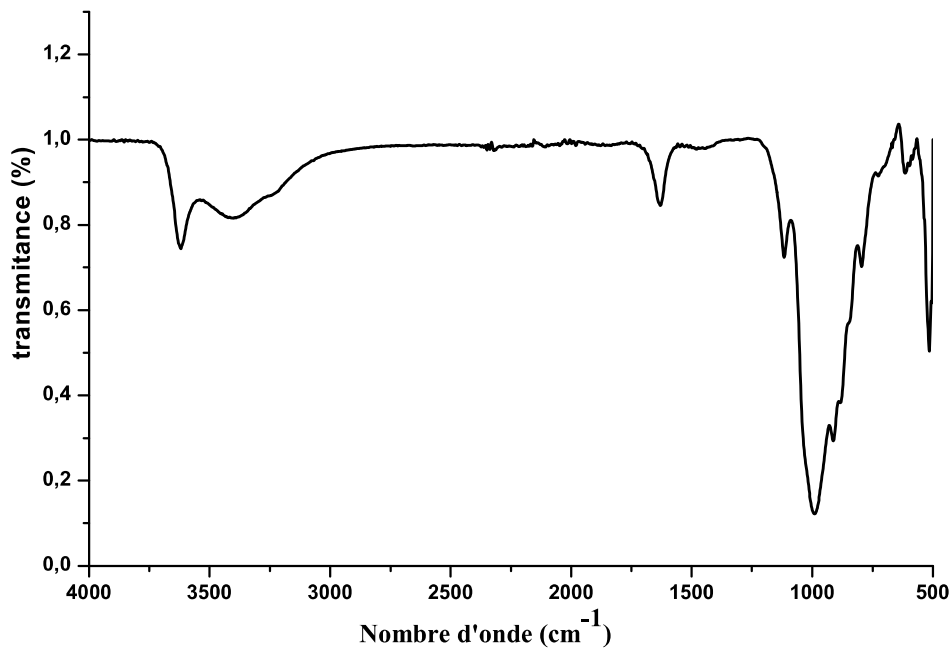
Les spectres IR des minéraux phylliteux ont été étudiés par de nombreux auteurs, Farmer [102], Bendjama [103], Abdelouahab et al [104], et John, Hiser et Karr [105], avec ces travaux nous pouvons identifier le spectre de l'argile volclay naturelle de la figure II.6:

- Deux bandes d'adsorptions situées à 3620 et 3390 cm<sup>-1</sup> qui sont dues respectivement aux vibrations des groupements OH de constitution du squelette silicaté et OH physisorbés par l'argile.
- Une bande située à 1630 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la déformation angulaire des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
- On observe la présence d'une bande d'absorption entre 989 et 1117 cm<sup>-1</sup>, centrée à 990 cm<sup>-1</sup> caractéristique des liaisons Si-O. Certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, d'une part à la présence en quantité notable en site tétraédrique d'ions trivalents substitués au silicium et d'autre part à la présence en site octaédrique d'ions ferriques perturbant les vibrations Si-O [106].

# Méthodes et Matériaux utilisés

---

- On observe une bande de vibration située à  $613\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux déformations de la liaison Al-O.
- Dans le cas des montmorillonites, les vibrations M\*-O-H (M\* Métal en position octaédrique: Al, Mg, Fe, Li), se manifestent par un pic à  $915\text{ cm}^{-1}$ , Russel et Farmer [107] montrent que ce partage des groupements déplace ce pic jusqu'à  $875\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre cas ce pic apparaît à  $912\text{ cm}^{-1}$ .
- Des bandes de vibration situées entre  $515\text{ à }795\text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées aux liaisons Si-O-X, Fe, Al, Mg,....



**Figure II.7:** Spectre FTIR de l'argile volclay

# **Chapitre III**

Synthèse, caractérisation et application des  
composites

---



## III.1. Introduction

Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner deux matériaux possédant des propriétés différentes, dans le but de créer un nouveau matériau unissant ces propriétés ou en possédant de nouvelles. De ce point de vue, l'objectif principal de notre projet est la combinaison de la polyaniline avec des matériaux inorganiques naturelles qui sont l'argile de type montmorillonite et la pouzzolane.

Cette partie entame la synthèse des composites PANI-argile et PANI pouzzolane en étudiant différents paramètres de formation de ces matériaux.

Les matrices ainsi obtenues sont caractérisées par différentes méthodes à savoir la DRX, la spectroscopie FTIR, l'analyse thermique ATG et l'adsorption d'Ar. Ensuite, les composites obtenus sont testés dans l'adsorption d'un colorant cationique le vert de malachite issu des rejets textiles industriels.

## III.2. Synthèse

### III.2.1. Polyaniline

Nous avons dans un premier lieu synthétisé la polyaniline émeraldine sel, afin de comparer cette dernière avec celles des composites/matériaux. La première étape, consiste à purifier l'aniline commerciale par distillation simple.

La polyaniline émeraldine sel est synthétisée selon le procédé standard développé par Mac Diarmid et *al.* [108], c'est à dire par oxydation de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) comme oxydant, dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M). (Figure III.1). La réaction de polymérisation s'effectue sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24 h, avec un rapport molaire oxydant/monomère  $n_{OX}/n_{an}$  de 0,5 et 1. La PANI obtenue, de couleur verdâtre, est filtrée, lavée à l'eau distillée-l'éthanol et séchée a 60 °C.

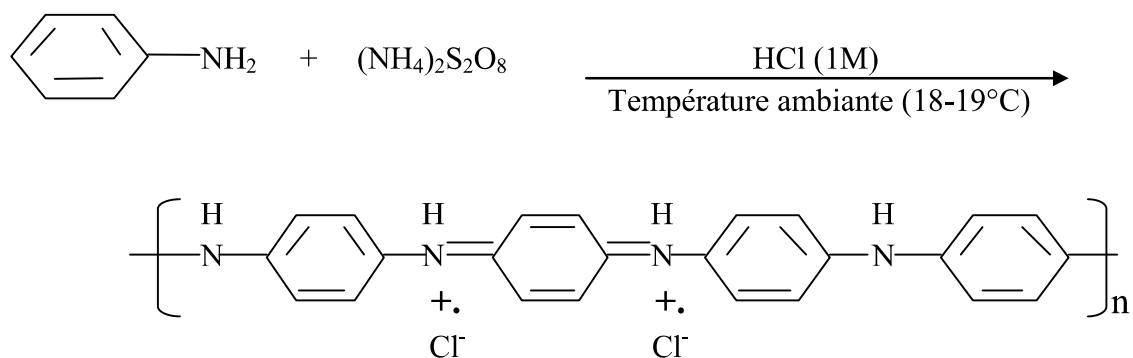


Figure III.1 : Schéma réactionnel de synthèse de la polyaniline

## III.2.2. Synthèse de composites polyaniline/matériaux

Dans des béchers on introduit 1g d'aniline et respectivement X% (0.5, 1, 2, 3, 5, et 10 %) de matériau dans une solution HCl 1M. On laisse agiter pendant 1 h à température ambiante.

Ensuite, on prépare le mélange de l'oxydant persulfate d'ammonium-HCl. Ce dernier est introduit goutte à goutte dans le premier mélange aniline-matériau-HCl à température ambiante. On remarque l'apparition de la couleur bleue après 2 à 4 minutes puis, après un certain temps, on passe à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 h. Les composites obtenus sont filtrés et lavés puis séchés à 60°C. Ces différentes étapes sont résumées sur l'organigramme de la **figure III.2**.

Plusieurs paramètres sont pris en considération lors de cette synthèse tel que la nature et la quantité de la charge X% ajoutée et le rapport oxydant / monomère  $n_{ox}/n_{an}$ .

Les matériaux obtenus seront désignés comme suit :

PANI : Polyaniline pure

PZB-PANI- X% - $n_{ox}/n_{an}$ : composite pouzzolane

ARV-PANI- X% - $n_{ox}/n_{an}$ : composite argile.

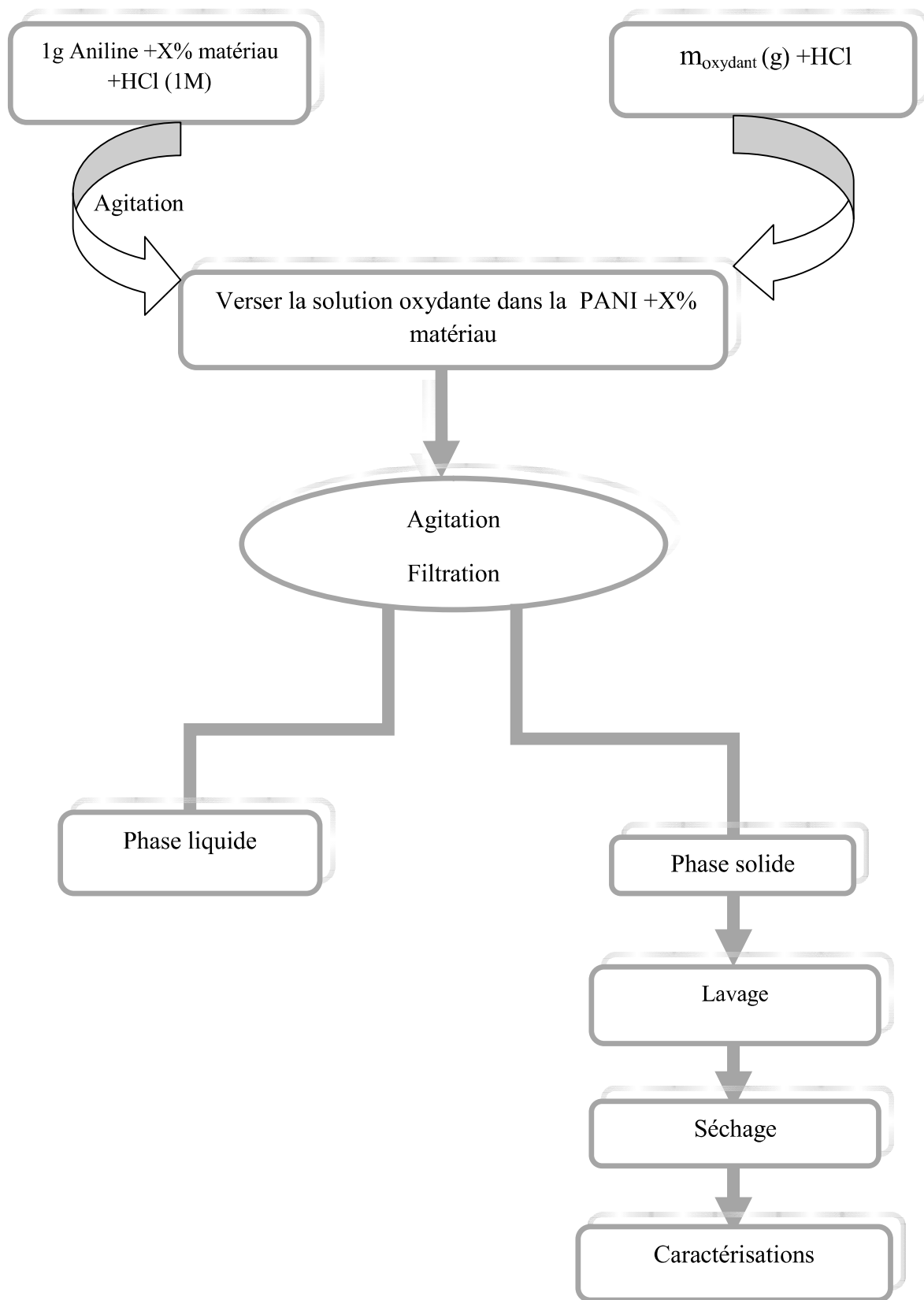


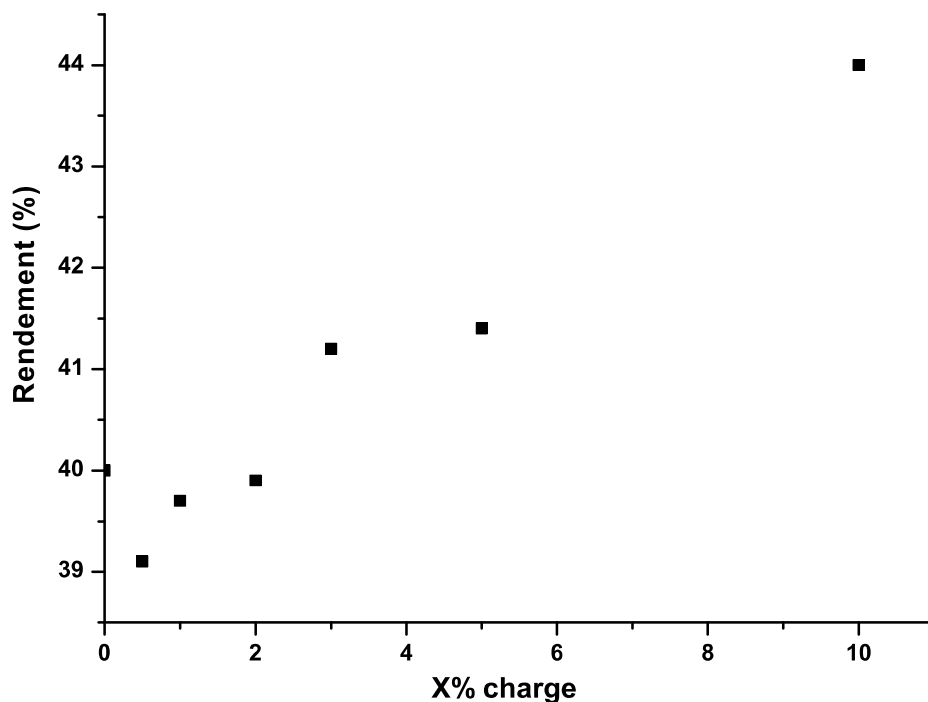
Figure III.2 : Organigramme de synthèse des composites

## III.2.3. Résultats obtenus

### a. Effet de la nature et la quantité de la charge ajouté

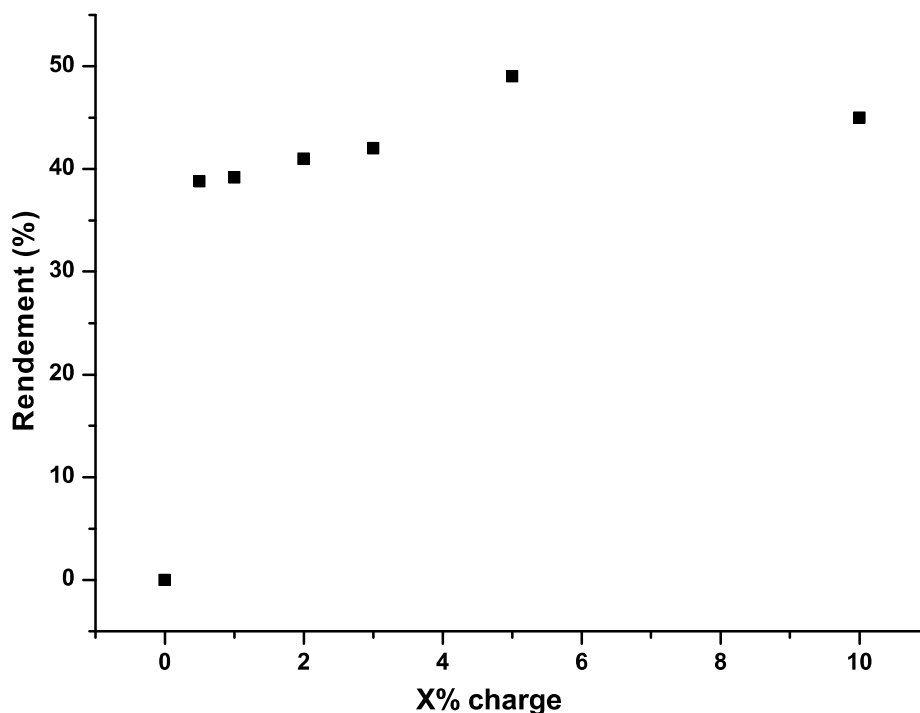
Nous avons effectué une série d'expériences a différents pourcentages, à température ambiante, pendant 24 h, avec un rapport molaire  $n_{OX} / n_{an}$  égal a 0,5.

La variation des rendements de polymérisation en fonction du pourcentage de la charge naturelle ajoutée est présenté dans les figures III.3 et III.4



**Figure III.3** : Effet du taux de charge X% de la pouzzolane sur la polymérisation  
 $n_{OX} / n_{an} = 0,5$

On remarque (**Figure III.3**) que les rendements, pour la pouzzolane avec des charges croissantes, augmentent d'une manière remarquable. Pour une charge de 10%, un rendement optimal de 44% a été obtenu.



**Figure III.4 :** Effet du taux de charge X% du volclay sur la polymérisation

$$n_{OX} / n_{an} = 0,5$$

On note (**Figure III.4**) que les rendements pour l'argile volclay augmentent aussi avec les différents taux de charge d'une manière remarquable. Ainsi, pour une charge de 5% on a obtenu un pourcentage optimal de 49%, le taux de conversion diminue pour une charge de 10%, on peut l'attribuer aux grand nombre de radicaux monomériques libres dans le milieu réactionnel qui peuvent se combiner entre eux pour former des oligomères.

### **b. Effet du rapport oxydant / monomère**

Pour améliorer le taux de conversion, on a fait varier le rapport molaire  $n_{OX} / n_{an}$ , en fixant les autres paramètres. Nous avons effectué une série d'expérience à différents pourcentages et à température ambiante pendant 24 h, et pour deux rapports molaires différents 0,5 et 1. Les résultats de cette étude sont présentés sur les figures III.5 et III.6

On remarque (**Figure III.5**), que les rendements pour un rapport molaire égal à 1 sont plus élevés que ceux du rapport molaire 0,5. Ainsi, le rendement de la PANI/Pouzzolane pour un

taux de charge de 5% (85%) est plus élevé que la PANI et par rapport au taux de charge de 10 %.

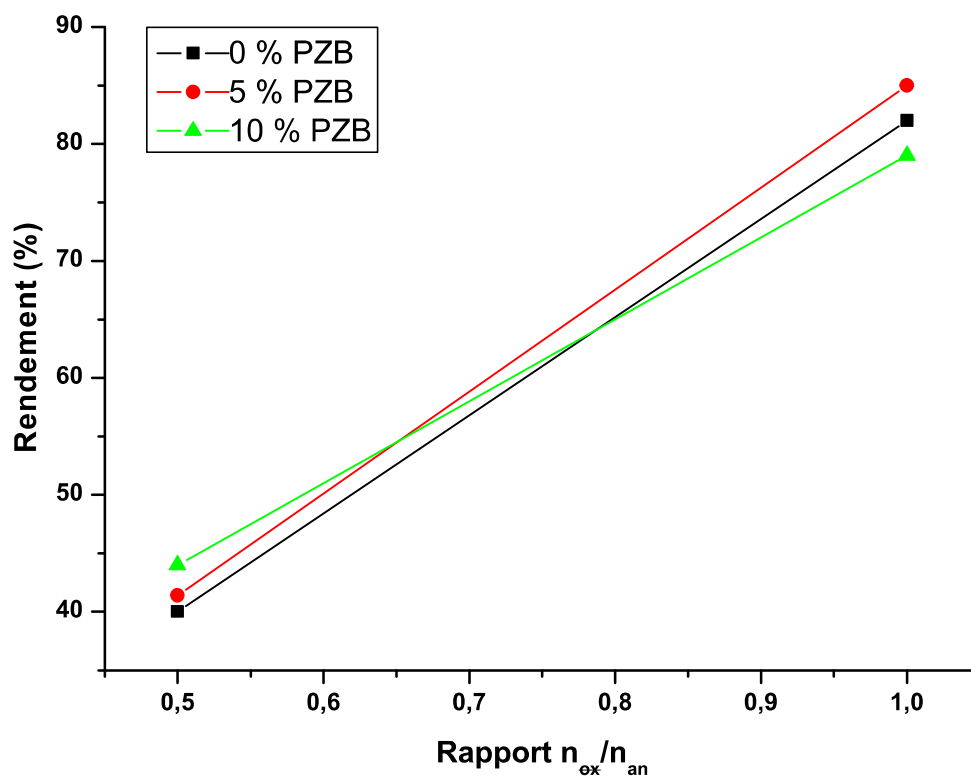
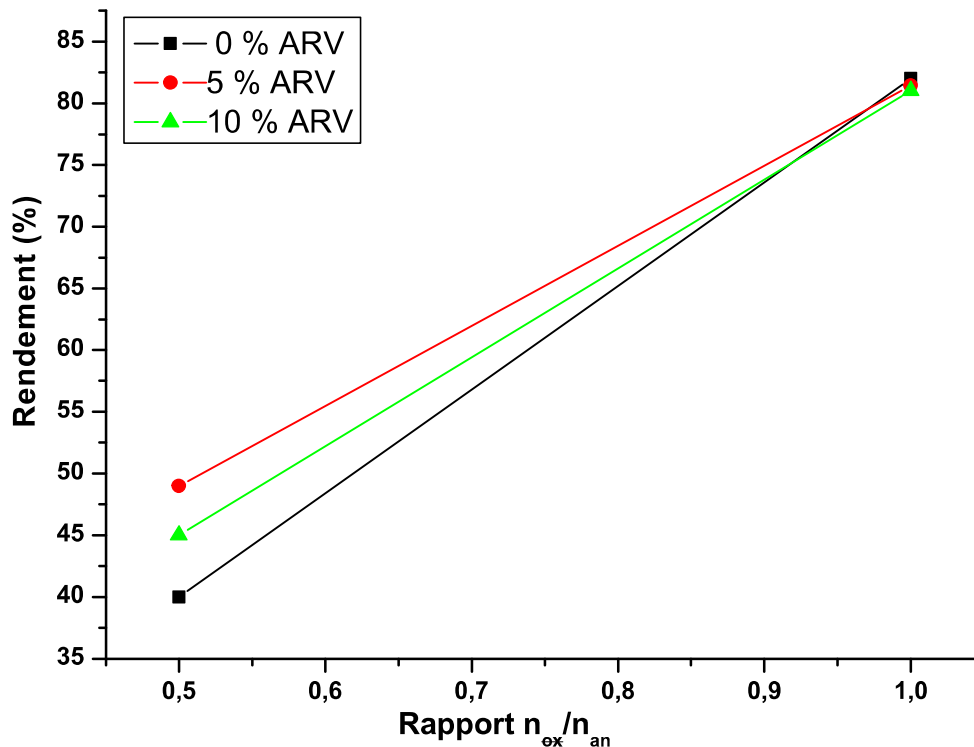


Figure III.5 : Effet du rapport molaire sur la synthèse du PANI/PZB



**Figure III.6 :** Effet du rapport molaire sur la synthèse PANI/ARV

Dans le cas de l'argile volclay ARV (**Figure II.6**), on note l'augmentation des taux de conversion en augmentant le rapport  $n_{ox}/n_{an}$

Cette augmentation de taux de conversion marquée pour la pouzzolane et l'argile volclay est due à l'augmentation de la teneur en oxydant ajoutée puisqu'il joue un grand rôle d'amorçage dans la réaction de polymérisation.

La présence de la pouzzolane ou de l'argile volclay influence le mécanisme de la réaction de polymérisation du PANI au sein de ces charges inorganiques.

Finalement on conclut que pour un rapport équimolaire les meilleurs rendements ont été obtenus pour atteindre 85 % pour le composite doté d'une charge pouzzolanique de 5 %.

### III.3. Caractérisations

#### III.3.1. Polyaniline PANI-1

##### III.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Le diffractogramme de poudre de la PANI-1 (Figure III.7) est constitué d'une succession des pics situés à  $2\theta = 6,5$  ;  $9,2$  ;  $15$  ;  $20,5$  ; et  $25,2$  caractéristiques de la polyaniline semi-cristaline reportée dans la littérature [109-110].

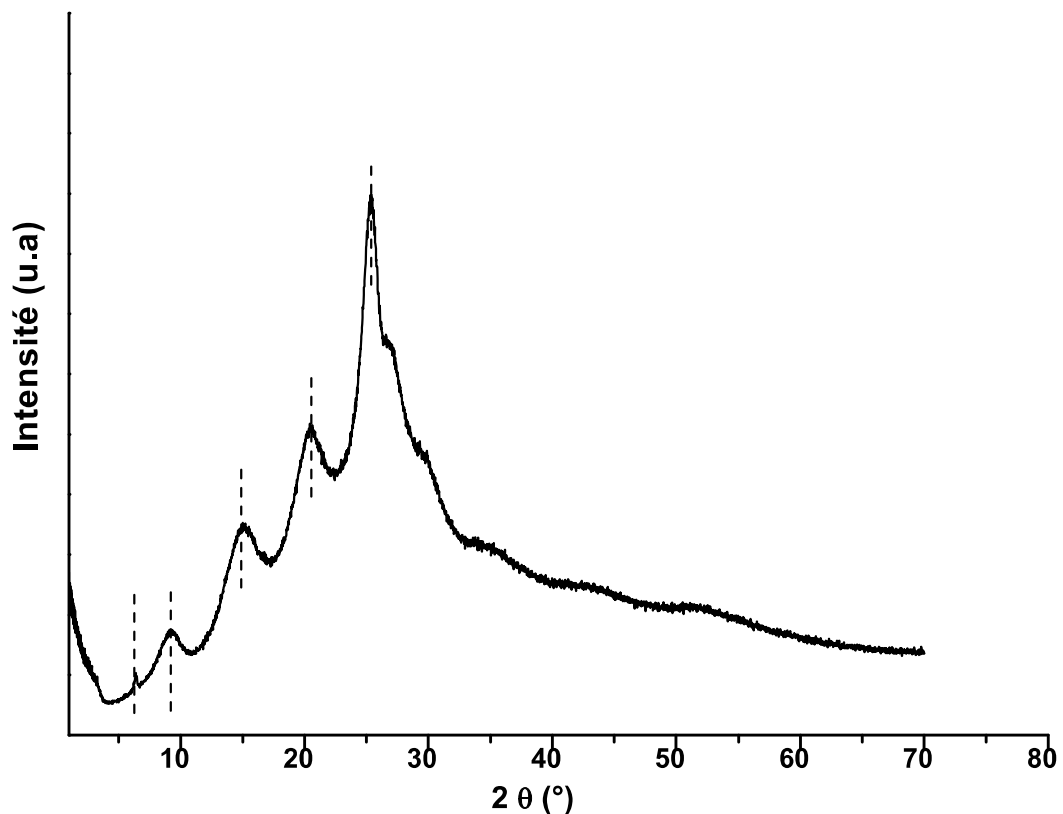


Figure III.7 : Diffractogramme DRX de la PANI

##### III.3.1.2. Caractérisation par FTIR

La Figure III.8, représente les bandes caractéristiques de la PANI:

- Une bande d'adsorption à  $3017\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement OH.
- On note deux bandes intenses à  $1546\text{ cm}^{-1}$  et  $1434\text{ cm}^{-1}$ , qui sont associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C=N) des cycles quinoïdes et (C-N) des cycles benzoïdes [111- 112].



## Synthèse, caractérisation et application des composites

- Les bandes à  $1283\text{ cm}^{-1}$  et  $1228\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux élongations (C-N) du polymère [113- 114].
- Celle qui apparaît vers  $1013\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration (B-NH<sup>+</sup>=Q) (système benzoïde –azote H<sup>+</sup> –système quinoïde) formé lors de la protonation de la PANI [115]. Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine [113].
- La bande qui apparaît à  $786\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation de la liaison C-H de l'aniline. Ces résultats correspondent à ceux décrits dans la littérature pour la PANI éméraldine sel.

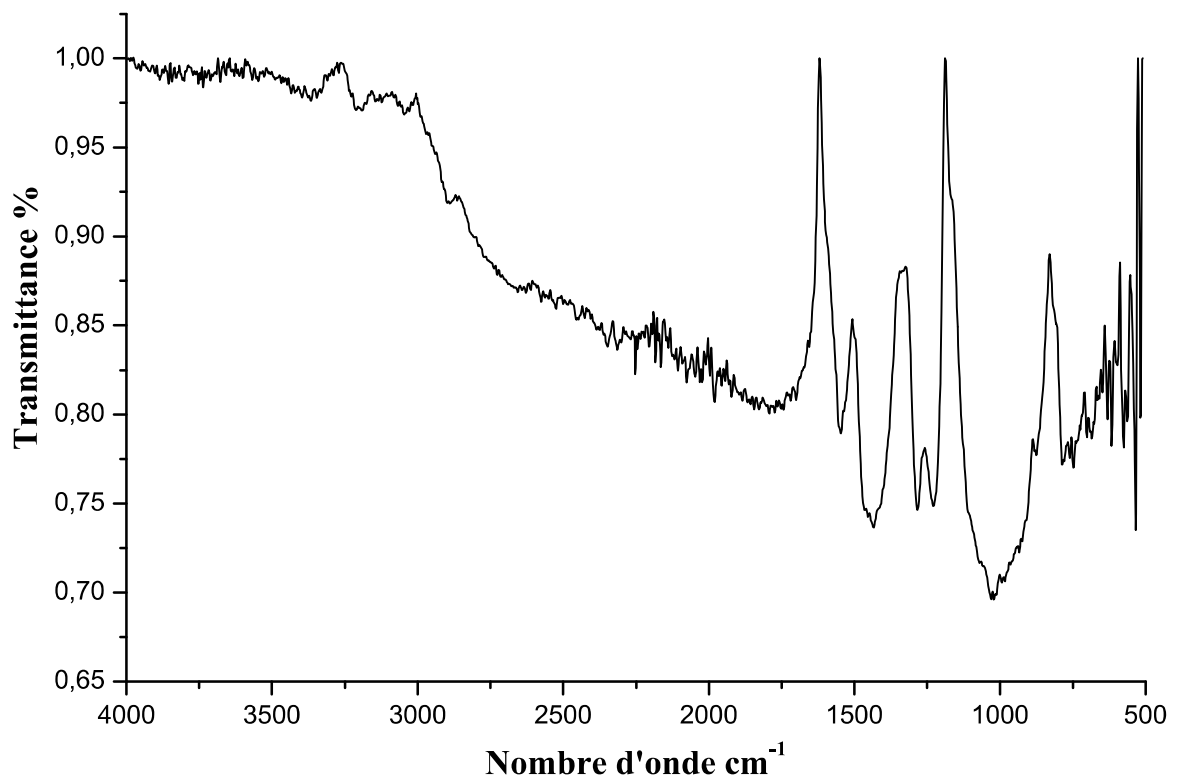


Figure III.8 : Spectre FTIR de la polyaniline

## III.3.1.3. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse ATG de la polyaniline pure présente trois pertes de masse. La première perte est située à une température  $<150$  °C attribuée au départ des molécules d'eau et le solvant de lavage résiduel (éthanol). La seconde perte de masse est située dans l'intervalle 150-300 °C est due au départ de l'acide dopant HCl. Enfin, on observe une troisième perte de masse importante commençant à 300 °C qui correspond à la dégradation du polymère PANI [114].

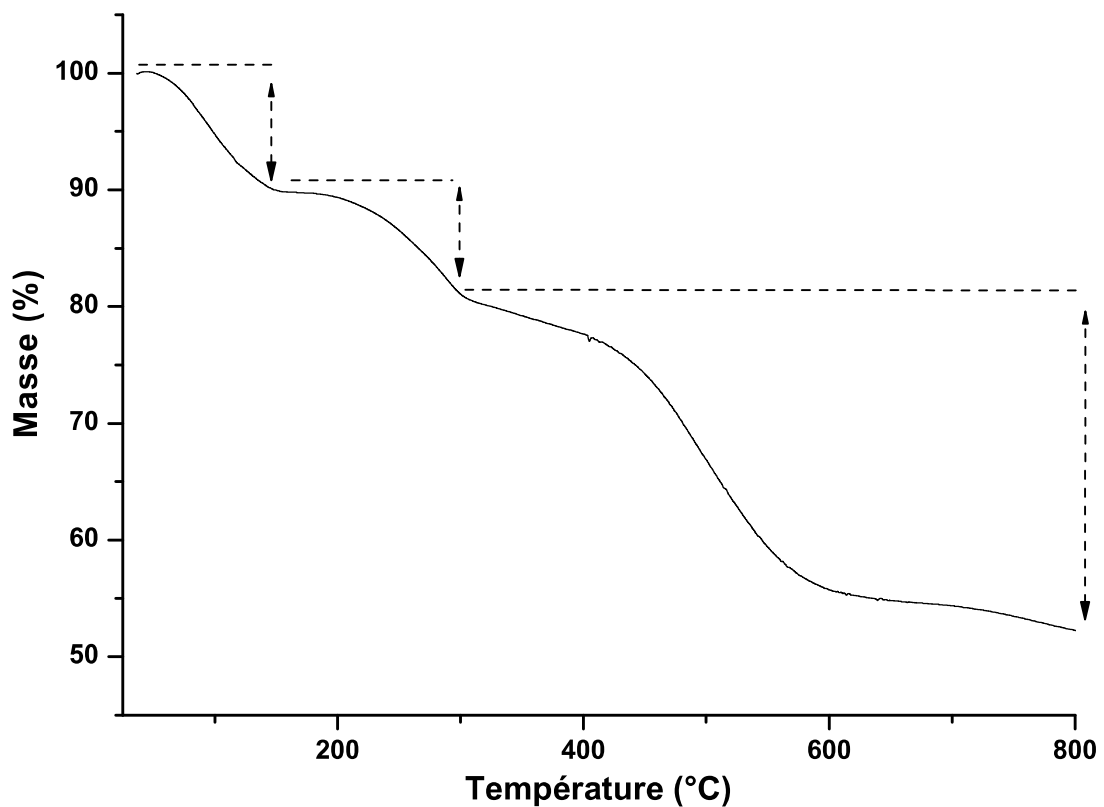


Figure III.9 : Thermogramme de la PANI

### III.3.2. Caractérisation des composites

#### III.3.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse DRX des composites obtenus sont présentés dans les figures III.10. Le diffractogramme DRX du matériau PZB-PANI-5-1 (**Figure III.10.a**) présente les mêmes pics caractéristiques de la polyaniline PANI et l'apparition d'autres pics moins intenses caractéristiques de la pouzzolane. Ce résultat suggère la formation d'un composite PANI-Pouzzolane par insertion du polymère à l'intérieur de la structure poreuse de la pouzzolane.

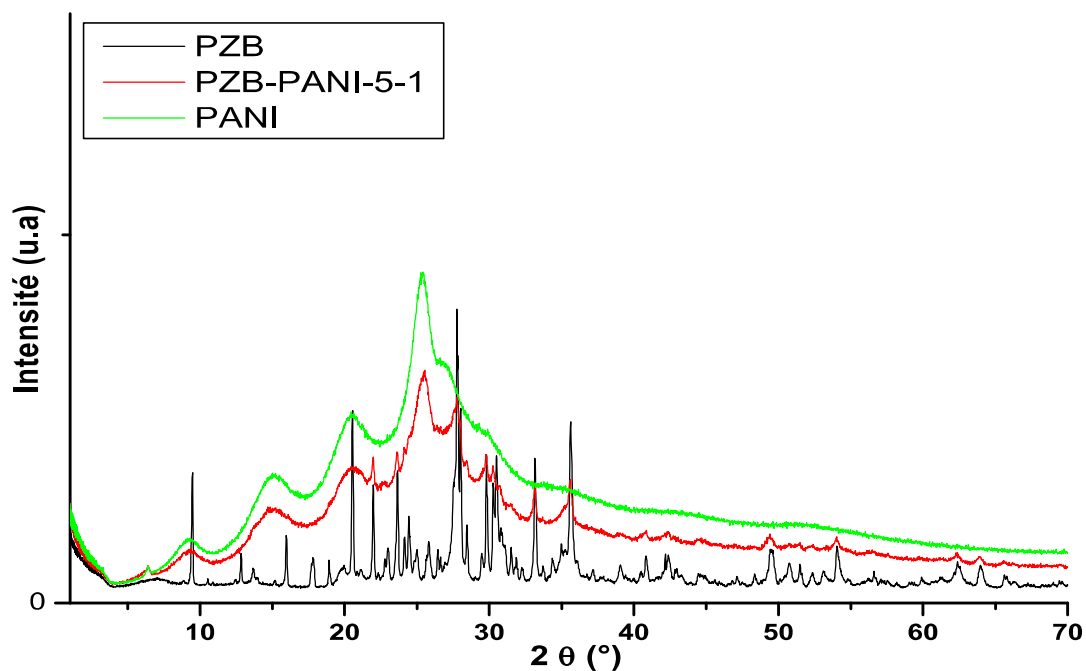
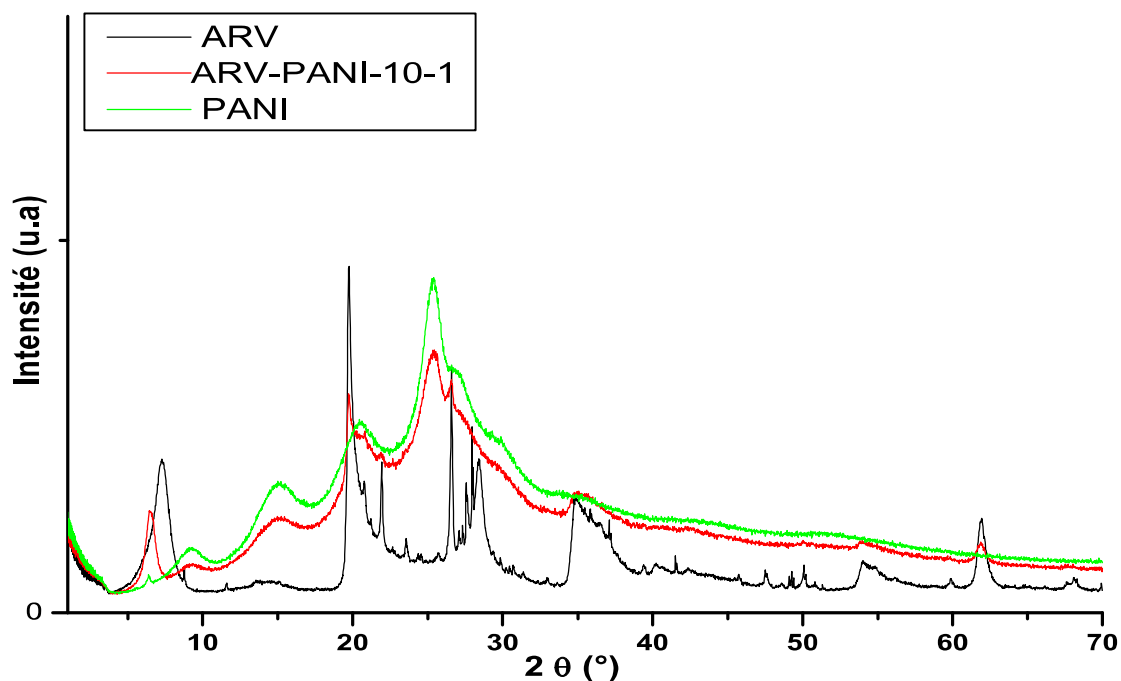


Figure III.10 .a: Spectre DRX de PZB-PANI-5-1, PANI, et PZB

La **Figure III.10.b** représente le diffractogramme du composite PANI/argile chargé à 10% ARV-PANI-10-1. Dans ce cas, on note la présence des mêmes pics caractéristiques de la polyaniline PANI et l'apparition d'autres pics moins intenses caractéristiques de la montmorillonite.

On signale également un déplacement du pic 001 de la montmorillonite vers les 2  $\theta$  les plus bas, ce qui traduit l'augmentation de la distance interfoliaire  $d_{001}$  de 12,5 à 15 Å. Ce résultat prouve l'intercalation du PANI au sein de la montmorillonite et la formation d'un composite intercalé.



**Figure III.10 .b:** Spectre DRX de ARV-PANI-10-1, PANI et ARV

### III.3.2.2. Propriétés texturales

Les résultats de l'analyse par adsorption d'argon de la PANI-PZB-5-1 comparés à ceux de la PANI et PZB sont présentés dans le (Tableau III.1) et la (Figure III.11.a) et (Figure II.4).

Pour le composite PANI-PZB-5-1, on constate une légère diminution de la surface spécifique ainsi une diminution importante du volume poreux si l'on compare avec celui du PANI. La diminution de la porosité du composite est très corrélée à la diminution du volume mésoporeux de la PANI. Ce résultat est confirmé par l'obtention d'une isotherme disposant d'une faible boucle d'hystérèse du composite PZB-PANI (Figure III.11.b).

Ce phénomène peut être relié à la fixation de la pouzzolane dans les mésopores de la polyaniline, ce qui explique la disparition de la microporosité issue de la pouzzolane naturelle.

Tableau III.1 : Propriétés texturales de la PANI, PZB et PANI-PZB-5-1

Matériau	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{PDFT}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{més}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{macro}$ ( $cm^3/g$ )
<b>PANI</b>	30	<b>0,2773</b>	0,0000	<b>0,2401</b>	0,0373
<b>PZB</b>	33	0,0638	0,0051	0,0530	0,0057
<b>PANI-PZB-5-1</b>	25	<b>0,1578</b>	0,0000	<b>0,1375</b>	0,0202

$S_{BET}$  : Surface spécifique (méthode BET)

$V_{PDFT}$  : Volume poreux (méthode DFT)

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

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

$V_{macro}$  : Volume macroporeux ( $D > 50nm$ )

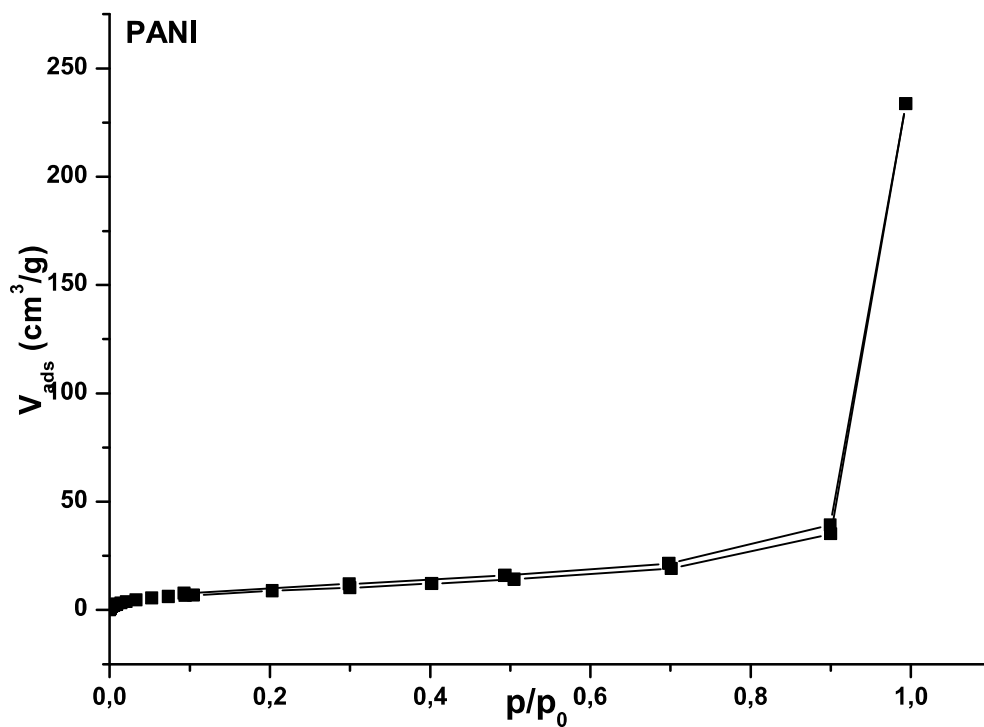


Figure III.11.a : Isotherme d'adsorption-désorption Ar de PANI

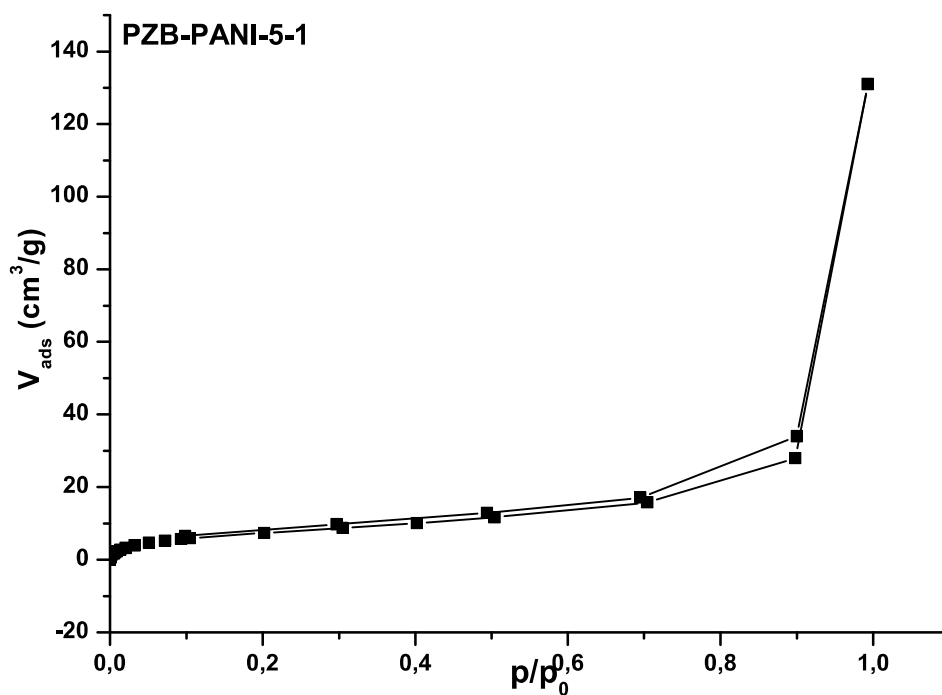
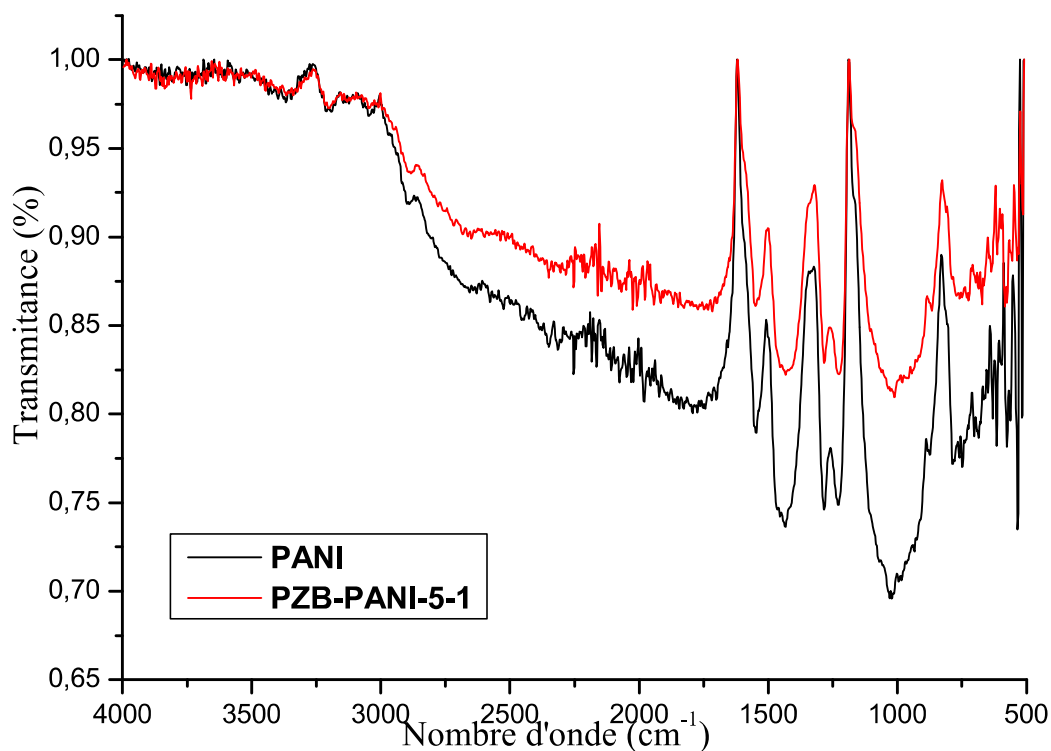


Figure III.11.b : Isotherme d'adsorption-désorption Ar de PZB- PANI -5-1

## III.3.2.3. Caractérisation par FTIR

Pour avoir plus d'informations sur les phénomènes produits lors de la formation des différents composites, nous avons utilisé encore la spectroscopie IR afin de comparer les spectres IR des matériaux naturels de départ à ceux des composites.

Le spectre FTIR du composite PZB-PANI-5-1 (**Figure III.12.a**), montre les mêmes bandes d'absorption que celui de la PANI.

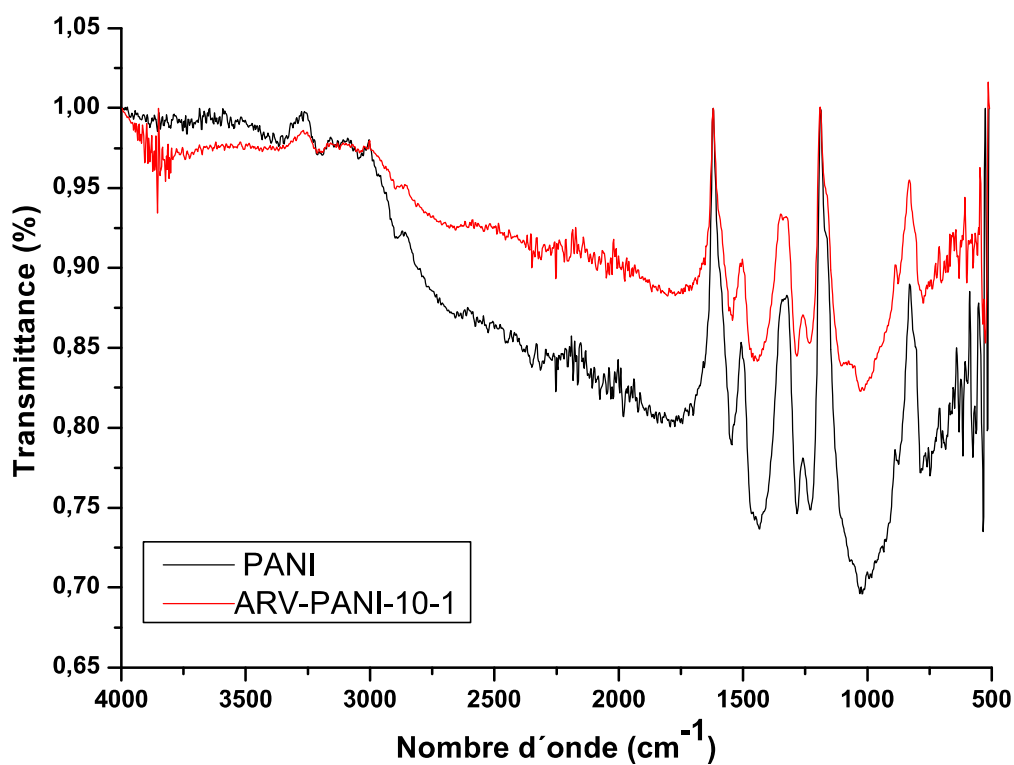


**Figure III.12.a** : Spectre IR du PZB-PANI-5-1 et PANI

## Synthèse, caractérisation et application des composites

Le spectre IR du composite ARV-PANI-10-1 (**Figure III.12.b**) fait apparaître les bandes caractéristiques du polymère associées à celle d'argile volclay, ce dernier montre les mêmes bandes d'absorption que celui de la PANI et avec des bandes supplémentaires qui sont :

- La présence des bandes à  $3856\text{ cm}^{-1}$  aux élongations des groupements OH.
- Une bande située à  $1104\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Si-O, caractéristique de l'argile volclay.



**Figure III.12.b** : Spectre IR du ARV-PANI-10-1 et PANI



### III.3.2.4. Analyse thermogravimétrique ATG

Les thermogrammes des matériaux ARV-PANI-10-1 et PZB-PANI-5-1 (**Figure III.13. a et b**) présentent trois pertes de masse. La première perte de masse située à une température  $<150\text{ °C}$  attribuée au départ des molécules d'eau et d'éthanol. La seconde perte de masse située dans l'intervalle  $150\text{-}410\text{ °C}$  pour ARV-PANI et  $150\text{-}450\text{ °C}$  pour PZB-PANI, cela est due au départ de l'acide dopant HCl ainsi au départ de l'eau de constitution de l'argile ajoutée pour le ARV-PANI.

Enfin, on observe une troisième perte de masse importante commençant à  $420\text{ °C}$  pour le ARV-PANI et  $450\text{ °C}$  pour le PZB-PANI. Cette dernière perte est attribuée à la dégradation du composite obtenu dans les deux cas.

On constate que la température du début de la dégradation du composite a augmenté par rapport à celle de la polyaniline pure. Ce qui est traduit par l'amélioration de la stabilité thermique après formation des deux composites. Il faut signaler également que le composite doté d'une charge pouzzolanique est plus stable à celui de la charge argileuse montmorillonitique.

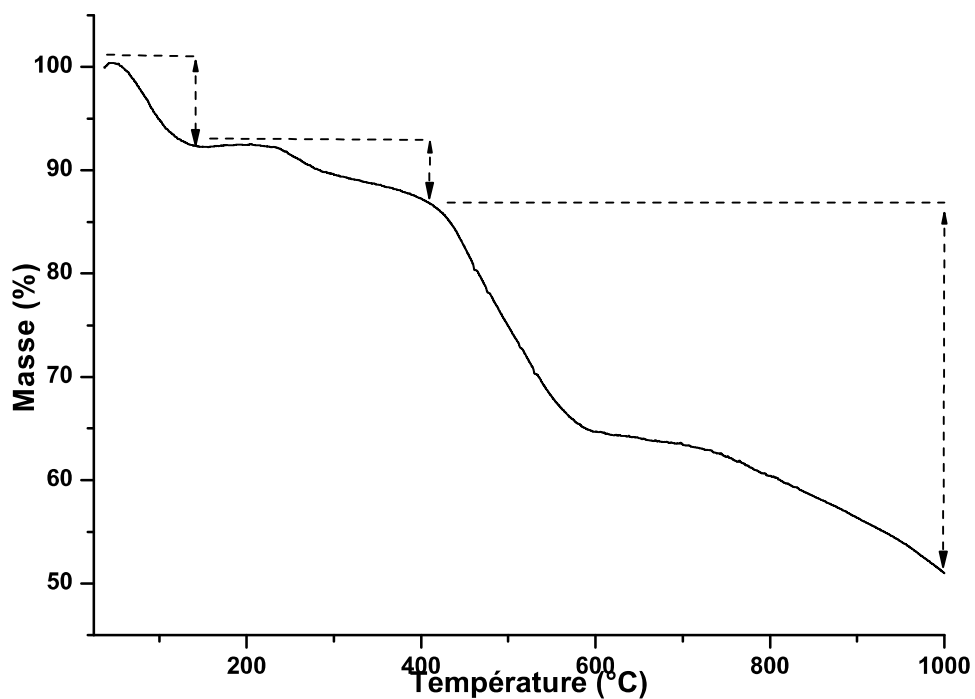


Figure III.13.a: Thermogramme de composite ARV-PANI-10-1

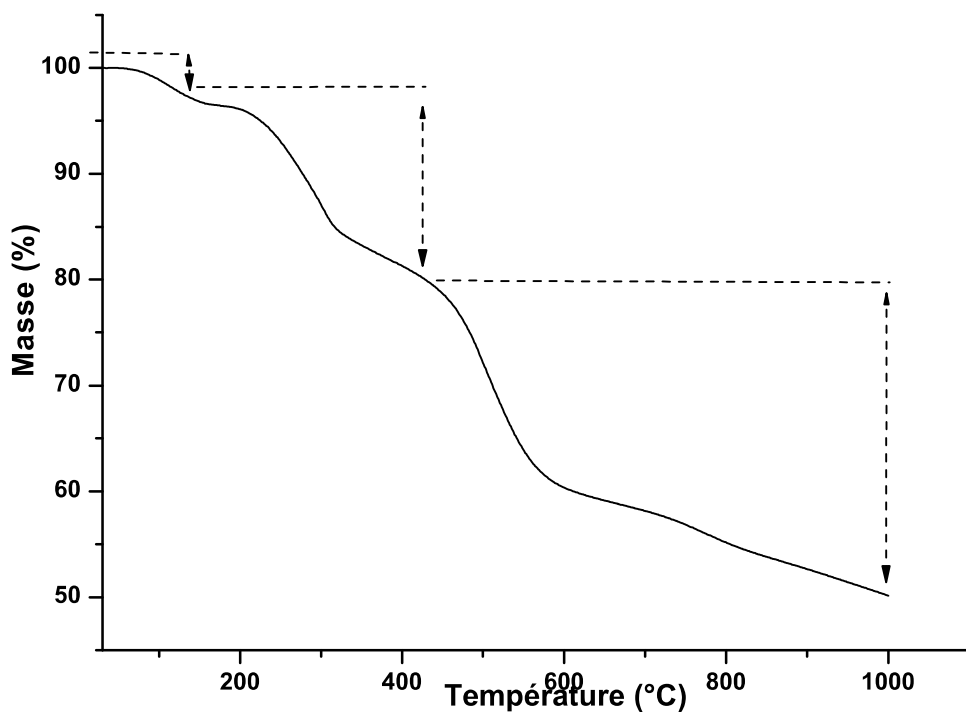


Figure III.13.b: Thermogramme de composite PZB-PANI-5-1

### III.4. Application a l'adsorption du vert de malachite

La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants. Parmi les industries qui utilisent de l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile, où elle est utilisée essentiellement dans la teinture et la finition.

L'objectif primordial des industriels, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répandues.

#### III.4.1. Adsorbants utilisés

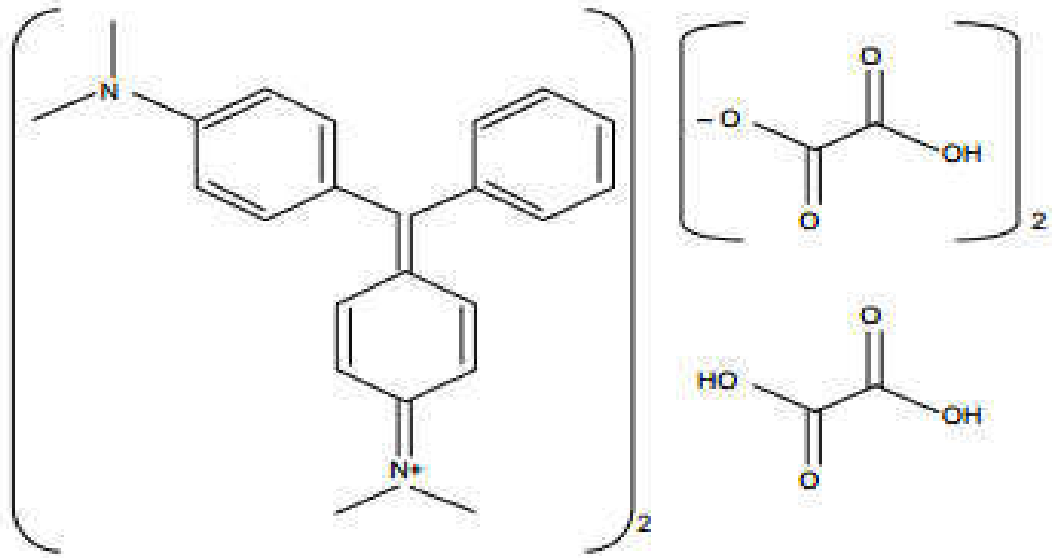
Les adsorbants utilisés dans cette étude sont:

- l'argile volclay ARV
- la pouzzolane naturelle PZB
- PANI
- Composites ARV-PANI-5-1 et ARV-PANI-10-1
- Composites PZB-PANI-5-1 et ARV-PANI-10-1

#### III.4.2. Vert de malachite

Le colorant sélectionné pour notre travail est le vert de malachite. Ce colorant appartient à la grande famille des colorants cationiques (du classe chimique triphénylméthane). Le vert de malachite, également appelé vert de diamant B, vert d'aniline, vert Victoria, Basic Green 4 ou CI 42000.

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) est un colorant cationique (ou basique) du classe chimique triphénylméthane. Le vert de malachite est un composé organique de formule brute  $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$  (**Figure III.14**). Sa masse molaire est de 926.29 g/mol. Il est soluble dans l'eau (110 g/L à 24 °C, sous forme d'oxalate) [116].



**Figure III.14:** Structure du vert de malachite

Le colorant sert à évaluer l'efficacité du filtre (argile, pouzzolane, composite). Le colorant choisi est celui le plus utilisé dans les industries textiles.

### III.4.3. Matériels et Méthodologie

#### ➤ Produits chimiques

Vert de malachite, acétone, eau distillée.

#### ➤ Matériels

Verrerie courante de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, éprouvettes, pissettes, pro-pipetes, pipettes pasteures, agitateur magnétique, PH-mètre.

#### ➤ Analyse spectroscopique UV /VIS

La loi de Beer-Lambert permet d'établir une relation entre l'atténuation de la lumière et des propriétés du milieu que la lumière traverse.

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

## Synthèse, caractérisation et application des composites

---

Une combinaison de ces deux lois (la loi de **Beer-Lambert**) donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T).

$$A = \log (I_0 / I) = \log (100 / T) = \varepsilon .C. l \quad (\text{III.1})$$

Avec :

A = absorbance (sans unité)

$\varepsilon$  = coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{L. mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$ )

C = concentration molaire ( $\text{mol. L}^{-1}$ )

l = longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux

Les analyses de spectroscopie **UV /VIS** ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type 'Jenway 6800 UV /VIS ».

Cet appareil consiste à la mesure directe de l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et aussi de déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) . V / m \quad (\text{III.2})$$

Où :

$Q_e$  : quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant (mg/g).

$C_i$  et  $C_e$  : sont respectivement les concentrations initiales et d'équilibre du colorant (mg/l),

V : le volume de la solution (l),

m : la masse de l'adsorbant utilisée (g).

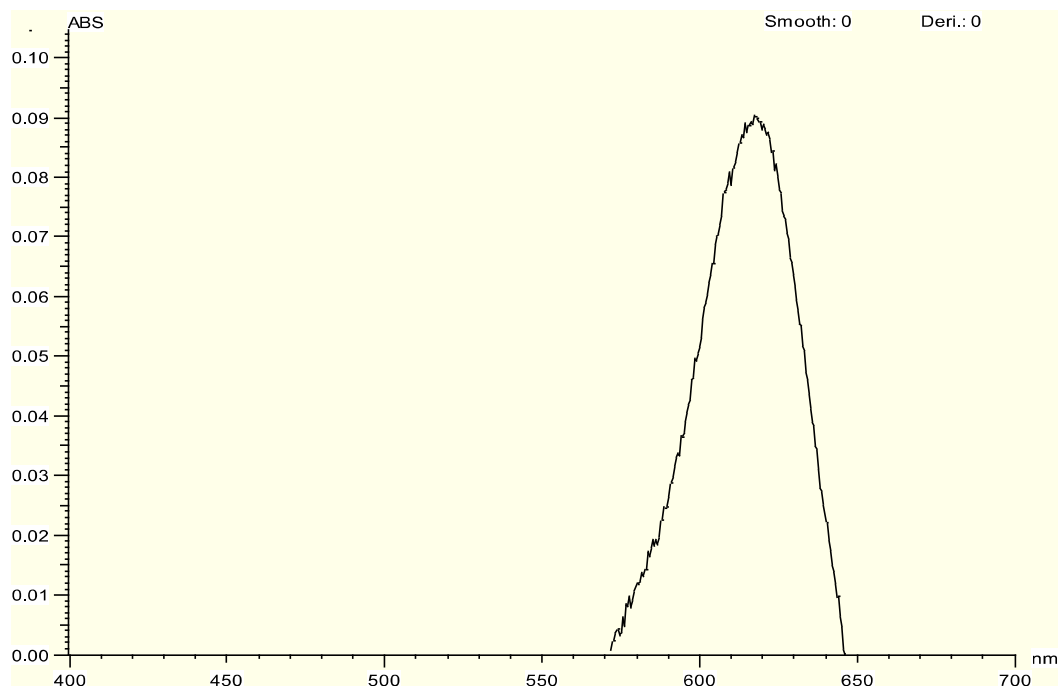
La relation suivante donne également le pourcentage P d'adsorption ou d'élimination du colorant :

$$P = (C_e - C_i) * 100 / C_i \quad (\text{III.3})$$

La première approche consiste à la détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  pour laquelle l'absorbance est maximale, et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration bien déterminé et cela avant d'étudier les différents paramètres qui influencent le processus d'adsorption du colorant sur les différents matériaux.

## III.4.4. Détermination de $\lambda_{\max}$

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir de la solution mère du colorant La (**Figure III.15**) montre que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}=618$  nm.



**Figure III.15:** Spectre visible du vert de malachite.

## III.4.5. Vérification de la loi de Beer-Lambert

A partir de la solution mère de colorant (vert de malachite), nous avons préparé des solutions de concentration croissantes pour tracer la courbe d'étalonnage.

La variation de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant est présentée sur la (**Figure III.16**)

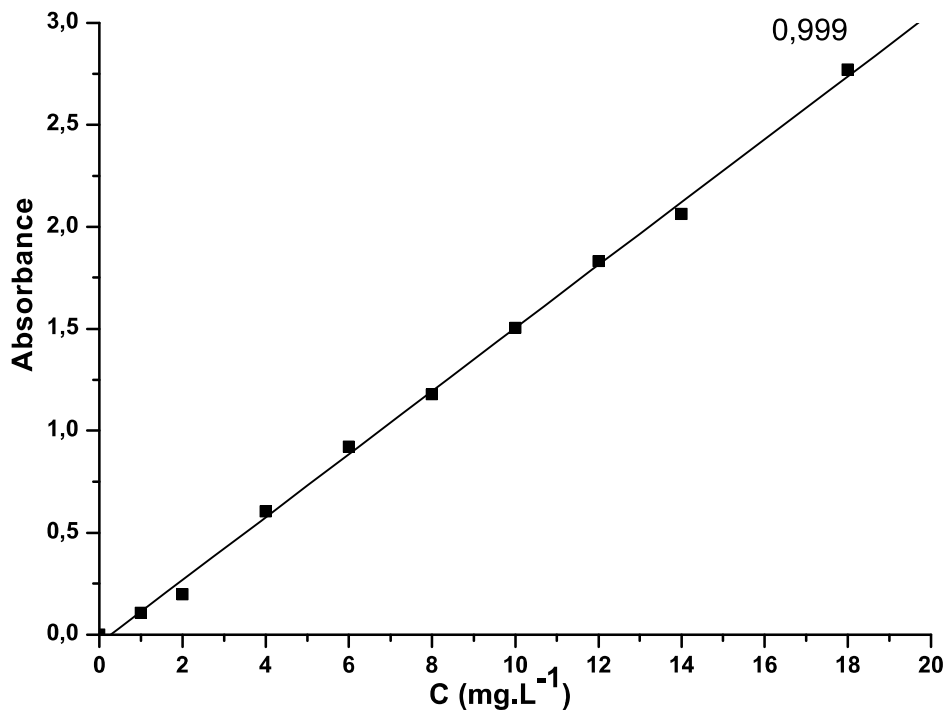


Figure III.16 : Courbe d'étalonnage du colorant vert de malachite (VM).

### III.4.6. Effet de la nature du matériau

L'objectif du travail est de déterminer les paramètres optimaux de la filtration pour avoir un résultat efficace pour chaque matériau.

Cette étude a été réalisée pour une concentration  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , avec une masse de matériau de  $0,05 \text{ g}$  au bout de  $24 \text{ h}$  pour qu'on soit sûr que l'équilibre est atteint.

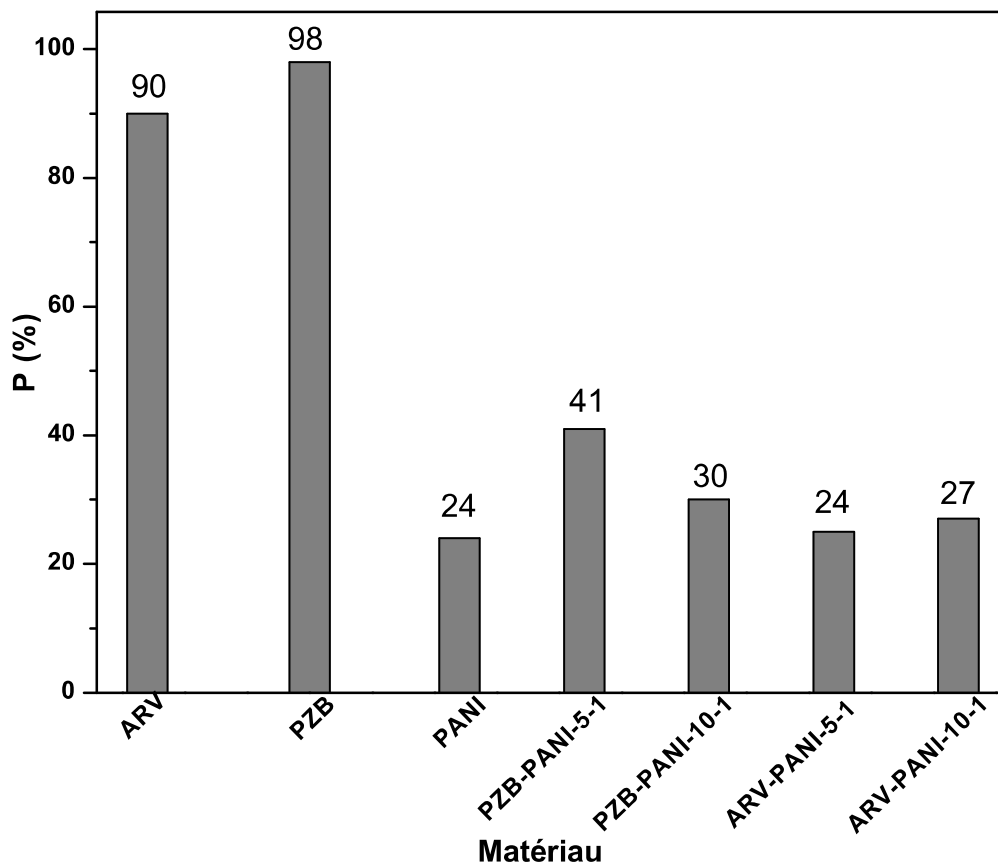
Le (Tableau III.2) et la (Figure III.17) représentent les résultats de l'influence de la nature des matériaux sur l'adsorption du vert de malachite.

Cette efficacité est évaluée par la mesure du pourcentage de décoloration  $P (\%)$  et la quantité adsorbée  $Q_e$ .

## Synthèse, caractérisation et application des composites

**Tableau III.4.2:** Effet de la nature du matériau sur l'adsorption du VM.

Matériau	ARV	PZB	PANI	PZB-PANI-5- 1	PZB-PANI-10- 1	ARV-PANI-5- 1	ARV-PANI- 10-1
<b>pH</b>	7,85	7,60	4,16	4,26	4,20	4,16	4,14
<b>P (%)</b>	90	98	24	<b>41</b>	30	25	<b>27</b>
<b>Qe (mg/g)</b>	19,9	19,7	4,7	8,2	6,1	5,1	5,5



**Figure III.17:** Effet de la nature du matériau sur l'adsorption du VM.



## Synthèse, caractérisation et application des composites

---

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que :

- La pouzzolane et l'argile naturelles donnent un pourcentage très élevé de décoloration du VM par rapport à leurs combinaisons aux polymères (composites). Il faut noter que le pourcentage d'adsorption optimale est celui de la PZB → 98%
- Les résultats d'adsorption du colorant de vert de malachite sur des composites, montrent que la PANI/PZB adsorbe plus que la PANI/ARV et la PANI vierge, et ceci pour les deux rapports 5 et 10 % en charge. Ainsi le pourcentage d'adsorption maximale est obtenu à 41% pour PZB-PANI-5-1.
- L'adsorption est une réaction qui est très relié au pH puisqu'il est directement relié a la charge de l'adsorbant et l'adsorbat utilisés. Dans ce travail, nous avons travaillé uniquement dans le pH du milieu réactionnel. Afin de bien comparer le pouvoir décolorant des matériaux obtenus une étude le l'influence du pH est recommandée.
- A la fin, les résultats préliminaires de cette étude montrent que l'ajout d'une charge pouzzolanique améliore le pouvoir adsorbant du composite dans des conditions bien déterminées.

## CONCLUSION GENERALE

Notre projet consistait en la synthèse et la caractérisation de composites à base de polyaniline et matrice naturelle d'argile volclay et de la pouzzolane algérienne de Beni-Saf (Ain-Témouchent).

La première partie de l'étude a été consacrée à caractériser les matériaux de départ par plusieurs techniques. Les résultats de la DRX montrent que la pouzzolane est un aluminosilicate contenant l'oxyde de fer l'hématite. Le spectre IR prouve la présence des liaisons Si-O et Si-O-X, avec X=Al, Fe. Les résultats d'adsorption Ar nous révèlent une mésoporosité importante de la PZB associée avec une légère micro et macro porosité. Le spectre DRX de l'argile ARV montre la présence de la montmorillonite et des impuretés telles que le quartz, et feldspaths. Les mesures texturales révèlent l'existence d'une mésoporosité importante et une légère microporosité. Le spectre IR présente les bandes caractéristiques des liaisons Al-O, Si-O et Si-O-X, X=Fe, Al, Mg,...

Nous avons par la suite procédé à la préparation des composites à base de polyaniline à température ambiante avec différents taux d'argile et pouzzolane et deux rapports molaires nox/nan (0,5 et 1). Pour un rapport nox/nan équimolaire les meilleurs rendements ont été obtenus pour atteindre 85 % pour le composite dotée d'une charge pouzzolanique de 5 %. Les résultats de DRX confirment une insertion du polymère à l'intérieur de la structure des matrices naturelles et la formation d'un composite intercalé dans le cas de l'argile ARV. Ainsi, une corrélation entre la diminution de la porosité du composite-PZB et le volume mésoporeux de la polyaniline a été signalée, ce qui nous laisse suggérer une fixation de la pouzzolane dans les mésopores de la polyaniline, qui a causé la disparition de la microporosité issue de la pouzzolane naturelle.

Les analyses thermogravimétriques montrent une augmentation de la stabilité thermique des composites qui se justifie par l'effet barrière résultant de l'incorporation de la charge argileuse ou pouzzolanique au sein de la matrice polyanilinique.

Ainsi, les résultats préliminaires portés sur l'adsorption du VM montrent que l'ajout d'une charge pouzzolanique améliore le pouvoir adsorbant du composite dans des conditions bien déterminées.

A la fin on peut dire que l'amélioration des propriétés thermiques permet d'entrevoir de grandes perspectives en termes d'utilisation de ces matériaux dans des applications industrielles bien spécifiques. On peut dire encore que les résultats de notre étude, peuvent

## Synthèse, caractérisation et application des composites

---

être qualifiés d'importants, encourageants et originaux, notamment qu'ils mettent l'accent sur la valorisation des sources naturelles algériennes de la région de Ain-Témouchent.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés et plus spécialement la pouzzolane.

## Références Bibliographiques

- [1] R.Daviaud, C.Filliatre, Introduction Aux Matériaux Composites 1- Matrices Organiques, Institut des Matériaux Composites, Ed. CNRS, (1987).
- [2] Matériaux Composites, Introduction à L'usage des Ingénieurs et Des Techniciens, Teknea, Sep, (1989).
- [3] J.M. Berthelot, Matériaux Et Composites, Ed Tec & Doc, (1999).
- [4] F.Blake, Les Nanocomposites A Matrice Polymère, Agence Rhône-Alpes Pour La Maîtrise des Matériaux, (2001).
- [5] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J.Chem. Soc. Chem. Commun, **16**, P. 578, (1977).
- [6] Coulibaly Mariame, Mama El Rhazi, Les Polymères Conducteurs, Les Techniques De Laboratoires, (2008).
- [7] HATTAB Youcef, Etude De L'évolution Des Propriétés Electriques Et Thermiques De Nanocomposites Polymères-Argiles En Milieux Agressifs, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2015).
- [8] M. Bouhadid, Conception, Caractérisation Et Mise En Œuvre De Matériaux Organiques Conducteurs Pour Des Applications Dans Le Domaine De Capteurs Chimiques, Thèse De Doctorat, Université De PAU Et des Pays De L'Adour, **24**, (2008).
- [9] Assassi Fatima, Synthèses Et Caractérisations Des Nanocomposites Polypyrrole/Montmorillonite Organomodifiée à Stabilité Thermique Améliorée, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2010).
- [10] A. J. Attias, Polymères Conjugués Et Polymères Conducteurs Electroniques, Techniques De L'Ingénieur, Traité Electronique, E 1 862, 18, (2002).
- [11] MacDiarmid, A. G. Angew. Chem. Int. Ed. , **40**, 2581, (2001).
- [12] Nigrey, P. J., MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J. J. Chem. Soc.: Chem. Commun. , **14**, 594, (1979).
- [13] Han, C. C., Elsenbaumer, R. L. Synth. Met. , 30, **1**, 123, (1989).
- [14] Heeger, A. J. Angew. Chem. Int. Ed. , **40**, 2591, (2001).
- [15] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. Faraday Discuss. Chem. Soc., **88**, 317, (1989).
- [16] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., In: Conducting Polymers, Emerging Technologies, Technical Insights: New Jersey, Page 27, (1989).
- [17] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Sonosiri, N. L. D., Conducting

- Polymers, Alcácer, L. Ed., Reidel Publications: Dordrecht, (1989).
- [18] BELAIB Fouzia, Etude Expérimentale De L'effet De L'enrobage De Supports Solides Par des Polymères Conducteurs Sur Leur Capacité De Rétention Des Cations Métalliques En Solution Aqueuse Par Adsorption. Application à la Silice Et à Certains Matériaux Naturels, Université De Mentouri De Constantine, (2006).
- [19] DC Yan Lu, Polypyrrole (Containing Composite Particles): Preparation Characterization and Application, University Of Dresden, (2005).
- [20] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. In: Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Prasad, P.N. Ed., Plenum Press: New York, 251, (1994).
- [21] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, J. Appl. Phys. , 79, Pp.2745, (1996).
- [22] G.Wang, J. Swensen, D. Moses, A. J. Heeger, J. Appl. Phys. 93, Pp.6137 (2003).
- [23] A. G. Manoj, K. S. Narayan, Opt. Mater. 21, Pp.417 (2002).
- [24] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 30, Pp.430, (1997).
- [25] Claudia Querner, Synthèse Et Caractérisation De Matériaux Hybrides Organiques-Inorganiques a Base D'architectures  $\pi$ -Conjuguées Et De Nanocristaux De Semi-Conducteurs II-VI, Université Joseph Fourier, (2005).
- [26] M. Angelopoulos, J. Res. and Dev. , 45, Pp.57, (2001).
- [27] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling, Synth. Met. , 71, Pp.2163, (1995).
- [28] J. Joo, A. J. Epstein, Appl. Phys. Lett. , 65, Pp.2278, (1994).
- [29] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, Adv. Mater. 15, Pp.855, (2003).
- [30] E. Pringsheim, D. Zimin, O. S. Wolfbeis, Adv. Mater. , 13, Pp.819, (2001).
- [31] Laura Michaelson, Advances in Conducting Polymers Research, Nova Science Publishers, New York, (2015).
- [32] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., In: Conducting Polymers, Emerging Technologies, Technical Insights: New Jersey, Page 27, (1989).
- [33] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Sonosiri, N. L. D., Conducting Polymers, Alcácer, L. Ed., Reidel Publications: Dordrecht, (1989).
- [34] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J. In: Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Prasad, P.N. Ed., Plenum Press: New York, 251, (1994).
- [35] M. Dioromedof, F. H.Cristofini, R. DeSurville, M. Jozefowicz, L. T. Yu, R. Buvet, J.

- Chem. Phys. , **68**, Pp.1005, (1971).
- [36] M.Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Bull. Am. Phys. Soc., **31**, Pp.582, (1986).
- [37] Huang, W. S., MacDiarmid, A. G. Polymer, **34**, 1833, (1993).
- [38] MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Sonosiri, N. L. D. ,Conducting Polymers, Alcácer L., Ed., Reidel Publications: Dordrecht, (1989).
- [39] Kenwright, A. M., Feast, W. J., Adams, P. N., Milton, A. J., Monkman, Polymer, **33**, **20**, 4292–4298, (1992).
- [40] Z. Huang, et al., Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. Langmuir, **13**, **24**, Pp.6480–6484, (1997).
- [41] X. Wang, N. Liu, X. Yan, W. Zhang, Y. Wei, Chem. Lett., **34**, 42, (2005).
- [42] Y. Geng, et al., Synthetic Metals, **96**, **1**, Pp.1–6, (1998).
- [43] L. J. Duic, Z. Mandic, and F. J. Kovacicsek, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **32**, **1**, Pp.105–111, (1994).
- [44] M. Breitenbach, and K. H. Heckner, Journal of Electroanalytical Chemistry, **43**, **2**, Pp.267-286, (1973).
- [45] H. Lethby, J. Chem. Soc., **15**, 161 , (1862).
- [46] K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, Langmuir, **19**, Pp.5511–5516, (2003).
- [47] M. Zoran, K. R. Marijana, P. Tomislav, Electrochimica Acta, **54**, **10**, Pp.2941–2950, (2009).
- [48] T. Nakajima, T. Kawagoe, Synthetic Metals, **28**, Pp.1–2, 629–638, (1989).
- [49] J. Robert, J. Alzieu, Polymères Conducteurs, Techniques De L'ingénieur, Traité De Convertisseurs Et Machines Electriques, D 3354, 1–15, (2012).
- [50] S.Caillre, S.Henin, M.Rautureau, Minéralogie des Argiles, I. Structure et Propriétés Physico-Chimiques, 2ème Edition, Masson, (1982).
- [51] D.M. Moore, R.C. Reynolds, X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2Edition Oxford University Press, (1997).
- [52] E.Eslinger, D. Weaver, Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers, SEPM Lme Short Course, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, **22**, (1988).
- [53] Abdelhadi El Hachmi , Argile Et Minéraux Argileux : Propriétés Physico-Chimiques Et Propriétés Colloïdes, Faculté des Sciences Tétouan, Page 25, (2013).

- [53] P.Sheldone, composite polymeric Materials, Applied Science Publisher, London, (1982).
- [54] M.Alexander, P.Dubois, Master .Sci, Eng , 2, Pp.1-63,(2000).
- [55] A.Fina,H.C.L.Abbenhuis, Polymer Degradation and Stability, 91, Pp.1064-1070, (2006).
- [56] S.Pteerbroek,M.Alexander,Composites Science and Technology, 64, Pp.2317-2323, (2004).
- [58] Fabio.Bertini,Maurizio Canetti,Polymer Degradation and Stability, 91, Pp.600-605, (2006).
- [58] A.Okada,A.Usuki,The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids ;Materials Science and Engeneering, vol .C3, Pp.109-115, (1995).
- [60] E.Reynaud, T.Jouen,Gauthier C, et al.Nanofillersin polymeric Matrix : a Study on Silica Reinforced PA6.Polymer, 42, Pp.8759-8768,(2001).
- [61] F.yang, G.L.Nelson,Journal of Applied Polymer Science, 91, Pp.3844-3850,(2004).
- [62] J.W.Gilman, Applied Clay Science, 15, Pp.31-49, (1999).
- [63] Wang. S, Hu Y.Zong et al, Applied Clay Science, 25, Pp.49-55, (2004).
- [64] M.Wan,J.Li.Journal of Polymer Science Chemistry, 36, Pp.2799-2805,(1998).
- [65] W.Zheng,S-C.Wong,sue H-J, Polymer, 73, Pp.6767-6773, (2002).
- [66] M.Alexander, P.Dubois,Master .Sci, Eng ,28, Pp.1-63, (2000).
- [67] S.Ray,M.Okamoto,prog.polym.sci., 28, Pp.1539-1641, (2003).
- [68] A.Okada,M,Kawasumi, A,Usuki, Y.kojima,T, Kkurauchi,O.Kamigaito, Mater.Res.Soc.pro. , 171, Pp.45, (1990).
- [69] S.Sinha.Ray,M.Okamoto, Prog.Polym.Sci., 28, Pp.1539-1641, (2003).
- [70] R.A.Vaia.E.P.Giannelis, Macromolecules, 30, Pp.7990-7999, (1997).
- [71] F.Hussain,M.Okamoto, R.E.Gorga, J of Composite Materials, 40, Pp.1511-1575, (2006).
- [72] Q.H.Zeng,A.B.Yu,G.Q.Lu,D.R.Paul,Jof Nanoscience and Nanotechnology, 5, Pp.1574- 1592, (2006).
- [73] S.Ray,M.Okamoto,Prog.Polym.sci. , 28, Pp.1539-1641, (2003).
- [74] A.Okada, A,Usuki, Macromol.Mater,Eng, 291, Pp.1449, (2006).
- [75] T.D.Fornes,P,JYoon,H ,Keskulla,D .R.Paul, polymer,43, Pp.9929-9949, (2001).
- [76] S.Solarski,Thèse « Développement De Nouveaux Filaments De Polyactides Nanocomposites.Thèse de Doctorat », Université Des Sciences Et Technologies De Lille, Pp.92-94, (2006).

- [77] S.Boudjema, « Synthèse Et Caractérisation De Nanocomposites Polymère (PEBD) Montmorillonite De Maghnia Modifiée Organiquement », Université Mohamed Boudiaf Msila, Pp.29, (2006).
- [78] J.Solomon, S Almusallam, F Seefeldt, A Somwangthanaroj, P Vardan Macromolecules, **34**, Pp.1864-1872, (2001).
- [79] C.Vovelle, J.L.Delfau, Combustion Des Plastiques, Technique De L'ingénieur, Plastique Et Composite, **3**, Pp.170, (1997).
- [80] S.Bourbigot, R.Delobel, S.Duquesne, Comportement au Feu Des Composites De L'ingénieur, Plastique Et Composites, **5**, Pp.330, (2006).
- [81] E.Ruitz-Hitzky, P.Aranda, Adv.Mater . , **2**, Pp.545-547, (1990).
- [82] P.Enzel, T.Bein . j.chem.Commun 1326.Zéolites, (1989).
- [83] M.G.Kanatzidi, L.M.Tongo, T.J Marks, H.O.Marcy, C.R.Kannewurf, J.Am.Chem.Soc., 1989-797- 3799, (1986).
- [84] M.G.Kanatzidi, C.G.Wu, H.O. Marcy, C.R .Kannerwuf. J.Am.Chem.Soc., **11**, Pp.4139-4141, (1989).
- [85] V.Mehrota, E.P.Giannelis, Solid State.Comm, **77**, Pp.155-158, (1991).
- [86] V.Mehrota, E.P.Giannelis, Solid State.Ion, **51**, Pp.115-122, (1992).
- [87] C.O.ORIAKHI .M.M.Lerner , Mater.Res.Bull, **30**, Pp.723-729, (1995).
- [88] K.Ramachadran, M.M.Lerner, J.Electrochem.Soc, **144**, Pp.3739-3743, (1995).
- [89] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. J. Am. Soc. , **60**, Pp.309, (1938).
- [90] Rijalalaina Rakotosaona, Lanto Harivola., Rianasoambolanor. , Frédéric., Jean De Dieu., Philippe., Lala. , Etude Du Pouvoir Décolorant De La Pouzzolane Pour Le Traitement Des Eaux Usées, Mada Hary, Vol. 3, Issn 2410-0315, (2015).
- [91] M. Bessenouci, Impact Et Contribution Thermo Energétique Des Matériaux De Construction à Base Pouzzolanique Dans L'habitat, Mémoire De Magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, Algérie, (2010).
- [92] N. Bouzoubaâ et S. Foo, Utilisation De Cendres Volantes Et De Laitier Dans Le Béton: Guide Des Règles De L'art, Laboratoire De La Technologie Des Matériaux, Canada, (2005).
- [93] Khelafi H, Rahal D, Frih M, Rahmani MC. , Vers Un Béton de Haute Résistance Elaboré À Partir de Matériaux Locaux, Revue Marocaine Du Génie Civil, Vol. 70, Pp. 33-39, (1997).
- [94] Anon, Rapport Préliminaire Des Résultats Des Essais De Laboratoire Et Industries Des Ciments aux Ajouts, Entreprise Nationale De Développement Et Recherches



- Industriels Des Matériaux De Construction, Unité Recherches Et Etudes Géologiques, Boumerdes, Algérie, (1985).
- [95] Harichane K, Ghrici M, Kenai S. Effect of Curing Time on Shear Strength of Soft Soils Stabilized With Combination of Lime and Natural Pozzolana, International Journal of Civil Engineering, No. 2, Vol. 9, Pp. 90-95, (2011).
- [96] Sadran G., Les Formations Volcaniques Tertiaires Et Quaternaires Du Tell Oranais, Service De La Carte Géologique De l'Algérie, (1958).
- [97] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure. Appl. Chem., 57, Pp.603, (1985).
- [98] B. Sylvain, « Développement De Formulations Polyoléfines / Silicates Lamellaires : Contrôle De La Nanostructuration Par La Gestion Des Interactions Physico-Chimiques Et Le Procédé de Mise En Œuvre dans le Fondu. », Thèse De Doctorat, INSA Lyon, Pp.19-88, (2004).
- [99] Jasmund K. and Lagaly G., Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff Verlag, Darmstadt, Pp.490, (1993).
- [100] Annett Steudel, Selection Strategy and Modification of Layer Silicates for Technical Applications, Dissertation, Universität Karlsruhe, (2008).
- [101] Pinnavaia T. J. and Beall G. W., Polymer-Clay-Nanocomposites. Wiley Series In Polymer Science, John Wiley and Sons Inc., Pp. 349, (2001).
- [102] Handbook of Solid State Batteries and Capacitors (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc.,USA, Pp.740, (1995).
- [103] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à Combustible, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie Electrique, D3340, Pp. 1–28, (2000).
- [104] A. G. Green, A. E. Woodhead, J. Chem. Soc., Trans., 97, Part I, Pp.2388–2403, (1910).
- [105] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 16, Pp.578–580, (1977).
- [106] V. C. Farmer, Mineralogical Society, Monograph, 4, 539 London, (1974).
- [107] J. C. Dubois, P. Michel, Polymères Conducteurs, Techniques De l'Ingénieur, Traité Electronique, E1860, Pp.1–13, (1993).
- [108] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, Synth. Met, 18, Pp.285, (1987).

- [109] Bal Sydulu Singu, Palaniappan Srinivasan and Srinivas Pabba, Benzoyl Peroxide Oxidation Route to Nano Form Polyaniline Salt Containing Dual Dopants for Pseudocapacitor, *Journal of The Electrochemical Society*, **159** (1) A6-A13, (2012).
- [110] Amir Mostafaeian, Ashkan Zolriasatein, Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline Nanocomposites Containing ZnO Nanorods, (2012).
- [111] Hattab Youcef, Etude De L'évolution Des Propriétés Electriques Et Thermiques De Nanocomposites Polymères-Argiles En Milieux Agressifs, Thèse De Doctorat Université Mohamed, Boudiaf d'Oran, (2015).
- [112] Z. Zhang, *Adv Funct Mater*, **16**, Pp. 1100–1104, (2006).
- [113] H.Yan,N.Tohima, *Synth.Met*, **69**, Pp. 151 , (1995).
- [114] E.T.Kang, K.G.Neoh, T.C.Tan, S.H.Khor, *Macromolecules*, **23**, Pp.29-18, (1990).
- [115] E-K .GUECHI. Enlèvement De Colorants à Partir De Solutions Aqueuses Par Des Matériaux Sorbants Non Conventionnels Et à Faible Coût. Mémoire De Magistère, Université BadjiMokhtar-Annaba, (2013).
- [116] Joel Graindorge, Eic Landot, « La Qualité De L'eau Potable, Techniques Et Responsabilités » Territorial Editions, (2007).

## المنخص

هدفنا الرئيسي من دراستنا هذه هو تحضير مركب : البولي انيلين-مرصوفة طبيعية ( طين فولكلاي/بوزولان) بواسطة البلمرة، واختبار قابليتها لامتماز الملون العضوي اخضر المالاكيت.

لتحديد خصائص المواد المصطنعة و الطبيعية قمنا بتوصيفها بواسطة تقنيات مخبرية مختلفة. النتائج التي تحصلنا عليها تكشف لنا على مركبات مستقرة حراريا مقارنة مع البولي أنيلين و ذلك وفق شروط محددة.

كما أن النتائج الأولية لامتماز أخضر المالاكيت تبين لنا ان اضافة شحن بوزولانية يحسن من قدرة الامتماز لدى المركب .

**الكلمات المفتاحية :** البلمرة، بولي انيلين ، طين ،بوزولان ، مركب ، أخضر المالاكيت ، الامتماز.

## Résumé

L'objectif principal de ce mémoire est de synthétiser des composites conducteurs à base de polyaniline et de matrices naturelles (argile et pouzzolane) par polymérisation in-situ de l'aniline et de les tester pour l'adsorption d'un polluant organique : le colorant vert de malachite.

Afin de déterminer les propriétés structurales et texturales, les matériaux synthétisés et naturels ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisations à savoir la diffraction de rayon X, la spectroscopie Infra-rouge, l'analyse thermique et l'adsorption d'argon.

Les résultats obtenus montrent l'obtention des composites, plus stables thermiquement que la PANI pure, dans des conditions bien déterminées

Ainsi, les résultats préliminaires portés sur l'adsorption du vert de malachite montrent que l'ajout d'une charge pouzzolanique améliore le pouvoir adsorbant du composite

**Mots clés :** polymerisation, PANI, argile, Pouzzolane, composite, vert de malachite, adsorption

## Abstract

The present work focuses on the synthesis of a conductive composite by in-situ polymerization of aniline with natural materials (clay, algerien pozzolan). The prepared composite was tested for the malachite green dye adsorption.

The structural/textural features of the obtained composites were investigated through X-ray diffraction, argon adsorption-desorption, thermogravimetric analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy.

The results confirmed the formation of more thermally stable composites, with interesting structural and textural properties, when compared with the started polyaniline.

Furthermore, the obtained results showed improving of dye adsorption capacity on the PZB-PANI mainly after pozzolan loading.

## Keywords

Polymerisation, PANI, clay, Pozzolan, composite, green malachite, adsorption