

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

**CENTRE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET
GEOSCIENCES**

**POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE**



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

**UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS**

**RESEARCH AND DOCTORAL
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY
AND APPLICATIONS**

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
LABORATORY OF PHYSICAL AND ANALYTICAL APPLIED CHEMISTRY

**Nouvelles kaolinites-nanohybrides obtenues par
intercalation du méthyl viologène et de la 1,2,4-triazole
dans la méthoxykaolinite : applications
environnementales**

THÈSE

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie
Spécialité : Chimie Inorganique
Option : Chimie Analytique

Par :

TCHOUMENE DEDZO Rolland,
Matricule : 11T0706,
Master en Chimie



Soutenue publiquement le 20 Décembre 2022 à l'Université de Yaoundé I, devant le jury composé de :

Président : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : NGAMENI Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

Membre : TCHAKOUTE KOUAMO Hervé, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

EMADAK ALPHONSE, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

BIKELE MAMA Désiré, Maître de Conférences, Université de Douala



Dédicace

DEDICACE

*A Mes parents : DEDZO ANDRE & KAMENE
MARIE*

A ma tendre épouse : BOUTIANALA MICHELE

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail a été conçu et réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquées (LCPAA) de l'Université de Yaoundé I. C'est avec un immense plaisir que j'exprime ma reconnaissance aux personnes qui de près ou de loin ont contribué-- à sa réalisation. J'adresse mes sincères remerciements :

Au Professeur NGAMENI Emmanuel, Chef de l'équipe de recherche de Chimie Analytique du LCPAA de l'Université de Yaoundé I, pour l'accueil au sein de cette grande équipe et pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour son sens de l'écoute, sa disponibilité, ses conseils et les moyens mis à la disposition de l'équipe de recherche.

Au Docteur KENNE DEDZO Gustave, pour son expertise, les caractérisations des matériaux utilisés dans ce travail et sa disponibilité pour les échanges scientifiques que nous avons eu. Pour sa participation à tous les niveaux dans la réalisation de ce travail, Il a toujours su m'encourager et m'orienter.

Au Professeur NANSEU-NJIKI Charles Péguy, pour son expérience scientifique et ses conseils dont j'ai bénéficié tout au long de ces années. Je le remercie pour sa rigueur en vue du bon fonctionnement du laboratoire.

A tous les enseignants-chercheurs du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquées de l'Université de Yaoundé I pour leurs conseils.

Au Docteur H.L. Tcheumi, pour m'avoir initié aux manipulations en électrochimie dès mon arrivée au laboratoire. Je le remercie pour ses critiques, ses conseils et sa disponibilité. Aux Docteurs NGASSA PIEGANG Guy, SEUMO TCHEKWAGEP Patrick, PENGOU Martin, TCHIEDA Victor, NJINE Charles, NJIMOU Jacques, YANKE MBOKANA Jenna, MABOU Jules, NGUELO Boniface Bruno, KAMENI Wendji Aude, NGOUNE Bertrand pour avoir facilité mon insertion au sein de l'équipe de recherche.

A mes camarades de Laboratoire et de promotion : E. Mouafo, M. Sieugaing, R. Tchoffo, Dr B. Ngana, O. Kamdoum pour leur collaboration et la bonne ambiance qu'ils ont entretenues entre nous.

A KUNGO Serge, FOZING Ariane, Wamba Tchio, TCHOUMI Firmin, MATANGOUO Baudelaire, NDOUNKEU Blondel, POUANGAM Gilles et tous les autres doctorants de

l'équipe de recherche de Chimie Analytique, pour leur franche collaboration et pour tous les moments passés ensemble.

A mes amis et collègues Nyengue Sebastien, Togue William, Foadien Alvine, Kemtchouang, Kuisseu Joseline, pour leurs encouragements et leurs soutient durant tout ce travail.

Aux familles TSAPI, FOUODJI, NZANGUE et NZIETCHOU pour leur soutien, et les encouragements incessants.

A mes frères et sœurs pour leur soutien moral pendant les moments difficiles et de stress.

J'adresse des remerciements particuliers aux membres du jury qui ont bien voulu prendre de leur temps pour examiner ce travail.



Sommaire

SOMMAIRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES ABREVIATIONS	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
RESUME	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Revue de la littérature	4
1.1. Minéraux argileux	4
1.1.1. Généralités sur les minéraux argileux	4
1.1.2. Kaolinite	12
1.2. Dérivés de la kaolinite (kaolinites hybrides).....	16
1.2.1. Intercalation	16
1.2.2. Greffage	22
1.3. Applications des dérivés de la kaolinite obtenue par greffage.....	28
1.3.1. Application à l'élaboration de capteurs électrochimiques.....	28
1.3.2. Encapsulation et relargage de composés	31
1.3.3. Corrosion	32
Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales	39
2.1. Matériaux et réactifs.....	39
2.1.1. Matériaux.....	39
2.1.2. Réactifs chimiques.....	39
2.1.3. Modification de la kaolinite.....	42
2.2. Techniques de caractérisation des matériaux	44
2.2.1. Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	44
2.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ¹³ C (RMN).....	44
2.2.3. Diffractométrie des rayons X (DRX)	45
2.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	46
2.2.5. Détermination de la surface spécifique par adsorption-désorption de l'azote.....	47
2.2.6. Microscopie électronique à balayage	47
2.3. Relargage contrôlé du méthyle viologène intercalé dans la kaolinite	48
2.3.1. Procédure expérimentale de relargage.....	48
2.3.2. Analyse de la cinétique de relargage : Modèle de Korsmeyer-Peppas.....	49

2.4. Électroanalyse du méthyl viologène	50
2.4.1. Préparation des électrodes	50
2.4.2. Étude des interactions entre le MV et la kaolinite par voltammétrie cyclique.....	50
2.4.3. Electroanalyse quantitative du MV	52
2.5. Utilisation de la méthoxykaolinite modifiée par TAZ pour la protection du cuivre contre la corrosion.....	54
2.5.1. Mesures du potentiel à circuit ouvert	54
2.5.2. Courbes de polarisation	55
2.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	57
Chapitre III : Résultats et discussion	60
3.1. Étude des interactions kaolinite-méthyl viologène et applications	60
3.1.1. Étude des interactions kaolinite-méthyl viologène.....	60
3.1.2. Application de K-MV pour le relargage contrôlé du méthyl viologène.....	77
3.1.3. Application électroanalytique des interactions entre la méthoxykaolinite et le MV	81
3.2. Étude des interactions méthoxy kaolinites-1,2,4-triazole et Applications	95
3.2.1. Étude des interactions entre la méthoxykaolinite et la 1,2,4-triazole.....	95
3.2.2. Application de la méthoxykaolinite modifiée par la 1,2,4-triazole pour la protection du cuivre contre la corrosion	101
Conclusion générale et perspectives	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	118
Liste des communications et articles scientifiques tirés de ce travail	134

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG : Analyse thermogravimétrique

CV : Carbone vitreux

K : Kaolinite

CV/K : Carbone vitreux modifiée par un film de kaolinite

K-M : Méthoxykaolinite

CV/K-M : Carbone vitreux modifiée par un film de Méthoxykaolinite

DRX : Diffractométrie des Rayons X

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MV : Méthyl viologène

K-MV : Kaolinite modifiée par intercalation du méthyl viologène dans la méthoxykaolinite

K-N : Kaolinite modifiée par intercalation de N-méthylformamide

TAZ : 1,2,4-triazole

K-TAZ : Kaolinite modifiée par intercalation de la TAZ dans la méthoxykaolinite

LD : Limite de Détection

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

NMF : N-méthylformamide

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

VDI : Voltammétrie Différentielle Impulsionnelle



Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique (a), d'un octaèdre et d'une couche octaédrique (b) issus de l'empilement des différents plans anionique.	6
Figure 2: Structure d'une sépiolite et d'une palygorskite.....	8
Figure 3: Structure des minéraux de type 1:1	9
Figure 4: Structure d'un minéral de type 2:1	10
Figure 5: Succession des feuillets au sein de minéraux argileux interstratifiés ordonnés et aléatoires.	11
Figure 6: Classification des minéraux argileux	12
Figure 7: Structure de la kaolinite et illustration des interactions interfeuillets	14
Figure 8: Mécanisme d'intercalation direct entre les feuillets de la kaolinite	17
Figure 9: Intercalation entre les feuillets de la kaolinite par déplacement d'un composé préalablement intercalé	18
Figure 10: (a) Structure de l'urée, (b) urée intercalé dans la kaolinite et illustration des différentes liaisons hydrogènes entre les surfaces siloxane et aluminol.....	20
Figure 11: Mécanisme de greffage d'un alcool sur les fonctions aluminol interfoliaire	23
Figure 12: Schéma du principe général d'un capteur électrochimique	29
Figure 13 : Corrosion d'un métal en milieu aqueux acide par formation de micro-piles.....	34
Figure 14: Classement des différentes familles de revêtements	36
Figure 15 : Effet électrochimique d'un inhibiteur A) anodique, B) cathodique ou C) mixte sur les courbes de polarisation	37
Figure 16: Structure chimique du méthyl viologène	40
Figure 17: Structures chimiques de la 1,2,4-triazoles et formes tautomériques.	41
Figure 18: Droite de calibration du méthyle viologène obtenue en traçant l'évolution de l'absorbance à 260 nm en fonction de la concentration de MV en solution aqueuse.....	48
Figure 19: Exemple de voltamogramme cyclique enregistré dans une solution contenant un oxydant dont le réducteur conjugué est électroactif.	52
Figure 20 : Programmation en potentiel utilisée en voltammétrie différentielle impulsionnelle (A) et exemple de voltamogramme enregistré par voltammétrie différentielle impulsionnelle (B)	53
Figure 21: Voltamogramme à balayage linéaire (a) et représentation graphique des droites de Tafel (b).	56
Figure 22: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b)	58

Figure 23: Diffractogrammes sur poudres de la kaolinite (K) et de la kaolinite modifiée au NMF (K-N). Le pic marqué par “*” représente la raie 001 de la fraction de kaolinite dont les feuillets n’ont pas subi l’intercalation.....	61
Figure 24: Diffractogrammes de la kaolinite (K), K-N, K-M et K-MV pour des valeurs de 2θ comprises entre 0 et 70° . Le pic marqué par “*” représente la raie 001 de la fraction de kaolinite dont les feuillets n’ont pas subi l’intercalation	62
Figure 25: Disposition des groupes méthoxy dans l’espace interlamellaire de la kaolinite (Adapté de Tunney and Detellier 1996) [17].....	63
Figure 26 : Dimensions du méthyl viologène estimées à partir du logiciel Chems sketch.....	64
Figure 27: Diffractogrammes sur poudre de la kaolinite (K), méthoxykaolinite (K-M), méthoxykaolinite modifiée au MV dans l’éthanol (K-MV) et dans l’eau (K-MV/Eau). Le pic marqué par “*” représente la raie 001 de la fraction de kaolinite dont les feuillets n’ont pas subi l’intercalation	65
Figure 28: Spectres RMN ^{13}C de K-N et K-M	66
Figure 29: Spectres RMN ^{13}C en phase solide de K-N, K-M et K-MV et en phase liquide (D_2O) de MV. Les pics de faibles intensités marqués par des (*) sur le spectre de K-MV sont des images des pics à 147,0 ppm et 128,0 ppm occasionnées par la rotation de l’échantillon.	67
Figure 30: Spectres infra rouge de MV, de la kaolinite (K), de KN, de KM et KMV dans les domaines de 4000 Cm^{-1} à 2500 Cm^{-1} et 1800 Cm^{-1} à 400 Cm^{-1}	70
Figure 31: Thermogrammes de la kaolinite, K-N, K-M et de K-MV enregistrés sous atmosphère d’azote (A) et courbes dérivées (B).....	72
Figure 32: Images MEB de la kaolinite et des matériaux hybrides	74
Figure 33: Isothermes d’adsorption/désorption de l’azote à 77 K de la kaolinite et des matériaux hybrides KM et KMV.....	76
Figure 34: Structure de KMV proposée à l’issue des caractérisations physico-chimiques	77
Figure 35: Profil de relargage du méthyl viologène dans l’eau à pH 6,8 à partir de diverses formulations.	78
Figure 36: transformés linéaires des modèles de Korsmeyer-Peppas.....	79
Figure 37: Profils de relargage du méthyl viologène pour différentes valeur de pH.....	81
Figure 38: Voltammogramme cyclique d’une solution de paraquat (5.10^{-5}M) en milieu NaCl (0,1M), $V = 50\text{ mv/s}$, enregistré sur CV	82
Figure 39: Voltammogrammes multicycliques d’une solution de MV (5.10^{-5} M) en milieu NaCl (0.1M) enregistrés sur CV-K (A) et CV-KM (B); Évolution du signal en fonction du nombre de cycles (C); superposition des signaux à l’équilibre (D).....	83

Figure 40: Voltammogrammes cycliques du MV (50 μM) sur CV/K et CV-KM pour des vitesses de balayage comprises entre 10 mV.s^{-1} et 210 mV.s^{-1} .	85
Figure 41: Représentations graphiques des courants de pic du MV (50. μM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur CV/K (A) et CV/K-M (B). Représentations graphiques des logarithmes du courant de pic du MV (50. μM) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage sur CV/K (C) et CV/K-M (D).	86
Figure 42: Signaux de voltammétrie différentielle impulsionnelle sur CV/K et CV/K-M après 5 minutes de préconcentration dans une solution de MV 50 μM et détection dans NaCl (0.1M)	87
Figure 43: (A) voltammogrammes d'une solution de MV 50 μM en milieu NaCl 0.1 M sur CV/K-M enregistrés pour des temps d'accumulation compris entre 30 s et 600 s. (B) évolution de l'intensité du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.	88
Figure 44: Variation du courant de pic en fonction du pH du milieu d'analyse. Temps d'accumulation 5 min dans une solution de MV 50 μM et détection dans une solution de NaCl 0,1 M.	89
Figure 45: (A) Voltammogrammes obtenus sur CV/K-M lors de l'étude de l'influence de la concentration du MV. 5 min d'accumulation et détection dans une solution de NaCl 0,1 M à pH 8. (B) Variation des courants de pics en fonction de la concentration en MV et droite de calibration.	90
Figure 46: Signaux de VDI d'une solution de méthyl viologène (4.10^{-5} M) enregistrés sur CV/K-M en milieu NaCl (0,1 M) après 5 min d'accumulation.	93
Figure 47: Droites de calibrations sur CV/K-M enregistrés après 5 min d'accumulation dans une eau déionisée, une eau de source, une eau de puits et une eau de robinet contenant des concentrations variables de MV. La détection est effectuée dans une solution de NaCl 0,1M à pH 8.	94
Figure 48: Diffractogrammes sur poudre de la kaolinite (K), méthoxykaolinite (K-M) et de la méthoxykaolinite modifiée par TAZ (K-TAZ).	95
Figure 49: Spectres RMN ^{13}C de K-M et K-TAZ	97
Figure 50: Thermogrammes et courbes dérivées de la kaolinite (K), méthoxykaolinite (K-M) et de la méthoxykaolinite modifiée par TAZ (K-TAZ).	98
Figure 51: Spectres IRTF de KM et de K-TAZ	99
Figure 52: Structure de K-TAZ proposée à l'issue des caractérisations physico-chimiques	100
Figure 53 : Évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl (0,5 M) en l'absence et à différentes concentrations en inhibiteur (A). Évolution du	

potentiel libre et du temps d'anoblissement maximal en fonction de la concentration de K-TAZ (B)	102
Figure 54: Courbes de polarisation du cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ.....	103
Figure 55: (A) Courbes de Nyquist enregistrées sur électrode de cuivre en milieu NaCl 0,5 M en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ. (B) Circuit électrique utilisé pour la simulation des données expérimentales.	106
Figure 56: Evolution du potentiel de corrosion à circuit-ouvert à l'équilibre en fonction de la température en présence de KTAZ (150 mg.L ⁻¹).....	108
Figure 57: courbes de polarisation obtenues pour le cuivre en milieu NaCl (0,5M) en absence (A) et en présence (B) de 150 mg.L ⁻¹ de KTAZ à différentes températures	109
Figure 58: Droites d'Arrhenius du cuivre dans NaCl 0,5 M en absence puis en présence de 150 mg.L ⁻¹ de KTAZ à différentes températures.....	111
Figure 59: Courbe de polarisation anodique et cathodique du cuivre en milieu NaCl (0.5M) en absence et en présence de différentes formulations	112



Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Domaines d'applications de la kaolinite [2, 4, 5, 68-71]	15
Tableau II: Composés intercalés dans la kaolinite par déplacement.....	18
Tableau III: Quelques kaolinites hybrides obtenues par greffage de composés dans l'espace interfoliaire.....	23
Tableau IV: Taux d'occupation de quelques greffons au sein de l'espace interfoliaire	25
Tableau V: Elaboration des capteurs électrochimiques à base de kaolinites modifiées par greffage.	30
Tableau VI: Réactifs chimiques utilisés	39
Tableau VII: Interprétation des mécanismes de libération par diffusion à partir de films polymères.....	50
Tableau VIII: Fréquences caractéristiques des liaisons mises en évidence dans les différents matériaux.....	69
Tableau IX: Formules chimiques des kaolinites hybrides obtenues	73
Tableau X: Surfaces spécifiques BET des matériaux obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K.....	76
Tableau XI : Paramètres de relargage pour les modèles de Korsmeyer-Peppas.....	80
Tableau XII: paramètres de relargage pour les modèles de Korsmeyer-Peppas à pH 4,0; 6,8 et 9.....	81
Tableau XIII: Performance des électrodes élaborées dans ce travail par rapport à celles de la littérature.....	91
Tableau XIV: Taux de variation du courant de pic du MV 50×10^{-5} M, enregistré sur CV/K-M en présence d'ions interférents	92
Tableau XV: Sensibilités et limites de détection du capteur CV-KM dans quelques milieux réels dans les conditions optimales	94
Tableau XVI: Bandes caractéristiques IR du TAZ présentes dans le spectre du matériau K-TAZ.....	100
Tableau XVII: Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ.....	105
Tableau XVIII: Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de Nyquist enregistrées par spectroscopie d'impédance électrochimique sur électrode de cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ.....	107

Tableau XIX: Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes potentiodynamiques enregistrées sur électrode de cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en présence de K-TAZ 150 mg.L⁻¹ à différentes températures..... 110

Tableau XX: Paramètres thermodynamiques obtenus à partir des tracés des droites d'Arrhenius en utilisant les densités de courants de corrosion obtenus sur électrode de cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en présence de K-TAZ 150 mg.L⁻¹ à différentes températures. 111

Tableau XXI: Paramètres de polarisation pour le cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes formulations 113



Résumé

RESUME

Dans ce travail, une méthoxykaolinite (K-M) a été utilisée comme précurseur pour l'intercalation de deux composés : le méthyl viologène (MV), un des pesticides les plus utilisés dans le monde et la 1,2,4-triazole (TAZ), un composé employé entre autres comme inhibiteur de corrosion. Les interactions favorables entre ces deux composés et la méthoxykaolinite ont par la suite été exploitées pour des applications environnementales. Les méthodes caractérisations (DRX, IRTF, RMN¹³C, ATG) confirment la présence du MV et de la TAZ dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite avec des distances basales de 13,10 et 11,05 Å respectivement pour la méthoxykaolinite modifiée au MV (K-MV) et la méthoxykaolinite modifiée par TAZ (K-TAZ). Ces caractérisations ont également permis de déterminer les formules chimiques de ces kaolinites hybrides :

$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,72}(\text{OCH}_3)_{0,28}(\text{MV})_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,82}$ et

$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,72}(\text{OCH}_3)_{0,28}(\text{TAZ})_{0,50}(\text{H}_2\text{O})_{0,17}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0,06}$.

La capacité de K-M à accumuler le MV a été exploitée pour l'élaboration d'un capteur électrochimique destiné à la détection de ce pesticide. Ainsi, dans les conditions optimales, une électrode de carbone vitreux recouverte par un film de K-M présente une sensibilité de 3,91 $\mu\text{A M}^{-1}$ et une limite de détection de 0,14 nM. Cette limite de détection située largement en dessous des seuils recommandés demeure intéressante même lors d'une détection en milieu réel (eau de robinet, eau de source, eau de puits). Une autre application liée aux interactions entre K-M et MV a consisté à l'étude du relargage contrôlé du pesticide intercalé dans l'eau afin d'évaluer l'avantage qu'il y aurait à utiliser K-MV pour la formulation d'herbicides avec un impact environnemental minimal. Les résultats obtenus révèlent un ralentissement considérable de la libération du MV dans l'eau à cause de son confinement dans l'espace interfoliaire de K-M. Par la suite, tirant avantage des propriétés anticorrosives de la TAZ, le matériau K-TAZ a été appliqué à la protection du cuivre contre la corrosion en milieu NaCl 0,5 M. A la différence de la TAZ qui est un inhibiteur anodique, K-TAZ est un inhibiteur mixte grâce aux nouvelles propriétés issues de la combinaison entre K-M et TAZ. Ces propriétés inhibitrices ont d'ailleurs permis d'atteindre des taux de protection de l'ordre de 95%. Ces performances sont essentiellement liées au renforcement de la couche d'oxyde protectrice qui se forme à la surface du métal, par adsorption de la TAZ relarguée et de particules du matériau hybride.

Mots clés : méthoxykaolinite, méthyl viologène, 1,2,4-triazole, relargage contrôlé, capteur électrochimique, inhibiteur de corrosion.



Abstract

ABSTRACT

In this work, methoxykaolinite (K-M) was used as precursor for the intercalation of two compounds: methyl viologen (MV), one of the most widely used pesticides in the world, and 1,2,4-triazole (TAZ), a compound used among others as corrosion inhibitor. The favorable interactions between these two compounds and methoxykaolinite were then exploited for environmental applications. The characterizations methods (XRD, FTIR, ^{13}C -NMR, TGA) confirm the presence of MV and TAZ in the interlayer space of methoxykaolinite with basal spacing of 13.1 and 11.05 Å for MV-modified methoxykaolinite (K-MV) and TAZ modified methoxykaolinite (K-TAZ) respectively. These characterizations also allowed to determine the chemical formulae of these hybrid kaolinites: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,72}(\text{OCH}_3)_{0,28}(\text{MV})_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,82}$ and $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,72}(\text{OCH}_3)_{0,28}(\text{TAZ})_{0,50}(\text{H}_2\text{O})_{0,17}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0,06}$.

The ability of K-M to accumulate MV was exploited for the development of an electrochemical sensor for the detection of this pesticide. Under optimal conditions, a glassy carbon electrode covered by a K-M film showed a sensitivity of $3.91 \mu\text{A M}^{-1}$ and a detection limit of 0.14 nM. This detection limit, far below the recommended thresholds, remains interesting even when the sensor was applied in a real environment (tap water, spring water, well water). Another application consisted in the study of controlled release of the intercalated pesticide in water in order to evaluate the advantage of using K-MV for the herbicides formulation to reduce its environmental impact. The results obtained reveal a considerable slowing down of the MV release in water due to its confinement in the interlayer space of K-M. Taking advantage of the anticorrosive properties of TAZ, K-TAZ material was applied to the protection of copper against corrosion in concentrated NaCl solution (0.5 M). Unlike TAZ which is an anodic inhibitor, K-TAZ is a mixed inhibitor due to the association of K-M and TAZ. At optimal condition, 95% protection was achieved. These performances were essentially due to the reinforcement of the protective oxide layer at metal surface by adsorption of the released TAZ and the particles of hybrid material.

Key words: methoxykaolinite, methyl viologene, 1,2,4-triazole, controlled release, electrochemical sensor, corrosion inhibitor

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La nature regorge des matières premières indispensables aux êtres vivants. Certains de ces matériaux à l'instar des minéraux argileux sont abondants et bon marché car facilement exploitables [1]. L'intérêt croissant porté à ces matériaux s'explique par leurs structures ordonnées et des propriétés chimiques et physiques pouvant être exploitées avantageusement dans de nombreux domaines. Pour ces raisons, ces matériaux sont abondamment utilisés par les hommes depuis des milliers d'années [2-5]. La kaolinite occupe une place de choix parmi ces matériaux au regard de son abondance. La kaolinite est en effet le minéral argileux le plus foisonnant dans la nature [6]. Au Cameroun, elle est largement présente mais reste sous-exploitée [7]. Elle est très utilisée sous sa forme native (poterie, peinture, revêtement, production de briques, etc.) et peu sollicitée pour des applications technologiques à cause de sa faible réactivité à la différence des smectites par exemple.

La kaolinite est un minéral argileux 1:1 de formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Elle présente une faible surface spécifique (entre 8 et 12 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) et une capacité d'échange cationique négligeable (entre 3 et 15 meq/100g) à cause du faible degré de substitutions isomorphiques en sites octaédriques et tétraédriques [8]. Entre deux feuillets consécutifs, l'espace interlamellaire délimité par une couche d'oxygènes (surface siloxanes) faisant face à une couche d'hydroxyles (surface aluminols) est peu expansible à cause du dense réseau de ponts hydrogènes qui assure la cohésion entre les feuillets consécutifs. Pour cette raison, les modifications apportées à la kaolinite se sont longtemps limitées à l'intercalation de quelques composés (diméthylsulfoxyde, N-méthyl formamide, urée, potassium acétate etc.) capables de fragiliser les liaisons interfeuillets [9-11]. Par la suite, ces pré-intercalats ont été utilisés comme précurseurs pour intercaler des composés plus volumineux et complexes [12-14]. Malheureusement, les domaines d'application de ces matériaux hybrides obtenus par intercalation de composés dans la kaolinite demeurent limités à cause de leur instabilité. En effet, une fois dispersée dans un solvant polaire, la kaolinite est rapidement régénérée par dé-intercalation des composés invités [15, 16]. Au début des années 90, le greffage du méthanol sur les fonctions aluminols de l'espace interlamellaire par formation de liaisons Al-O-CH_3 a été rapporté [17]. Ce nouveau matériau (méthoxykaolinite) présentait une importante stabilité thermique (perte de groupes méthoxy au-dessus de 400°C). Par ailleurs, les solvants polaires tels que l'eau n'étaient plus capables de régénérer la kaolinite. La même stratégie a été par la suite adoptée et améliorée pour le greffage d'autres composés organiques (alcools, amino

alcools, alkoxy-silanes, acides carboxyliques, liquides ioniques) dans l'espace interfoliaire de la kaolinite [18-27]. Bien que de nombreuses tentatives plus ou moins fructueuses aient été réalisées par quelques équipes de recherche [26, 28, 29], les domaines d'application de ces matériaux demeurent limités surtout à cause des difficultés rencontrées au cours de leurs synthèses. En effet, des conditions expérimentales strictes sont en général nécessaires pour réaliser un greffage dans l'espace interfoliaire de la kaolinite, ce qui limite naturellement le nombre de composés pouvant être greffés [11]. La température et le solvant de synthèse doivent par exemple être judicieusement choisis de sorte que le pré-intercalât ne puisse pas se décomposer avant l'intercalation et le greffage du modifiant.

La méthoxykaolinite est de loin l'hybride de la kaolinite obtenu par greffage dont la préparation est la plus simple et la plus efficace avec l'impact environnemental le moins important. Ce matériau est obtenu à température ambiante par simple déplacement du NMF, du DMSO ou de l'urée préalablement intercalé par le méthanol [17, 30, 31]. Le greffage du méthanol fragilise les interactions qui assurent la cohésion des feuillets, ce qui a permis son utilisation comme précurseur pour l'intercalation des composés plus volumineux tels que les amines, les silanes et les liquides ioniques. Des travaux récents ont montré que cette réactivité pouvait être exploitée pour l'amélioration des propriétés des polymères (nanocomposites) et pour la préparation de matériaux poreux tubulaires similaires à l'halloysite [21, 32]. Plus récemment encore, la méthoxykaolinite a été utilisée pour l'encapsulation du pesticide amitrole suivi de son relargage en solution aqueuse [29], ouvrant ainsi de nouvelles perspectives d'application de ce matériau. Ces applications montrent clairement que la méthoxykaolinite est un matériau largement sous-exploité, susceptible d'être appliqué directement dans de nombreux domaines ou servir de matériau de base pour la préparation de matériaux beaucoup plus fonctionnels. C'est dans ce contexte que se situe le présent travail dont l'objectif générale vise l'exploration des potentialités d'application de la méthoxykaolinite dans de nombreux domaines.

En pratique, il s'agira d'exploiter les interactions entre la méthoxykaolinite et certains composés d'intérêt pour étendre le domaine d'application de ce matériau. Ces travaux s'intéressent à :

(i) l'encapsulation d'un inhibiteur de corrosion (1,2,4-triazole (TAZ)) et l'utilisation du matériau résultant pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieu sodium chlorure concentré ;

(ii) l'étude des interactions entre la méthoxykaolinite et le méthyl viologène, un composé utilisé comme herbicide systématique. Ces interactions seront par la suite exploitées pour la détection électrochimique de cette substance polluante. Ces interactions seront également explorées dans le sens de la diminution des quantités de pesticide appliquées en préparant un matériau composite méthoxykaolinite-méthyl viologène capable de libérer le pesticide progressivement sur la cible une fois épandu.

La problématique liée à la pollution par les pesticides est particulièrement importante dans le monde à cause de son impact sur l'environnement et sur la santé humaine. Au Cameroun, cette problématique est encore plus accentuée à cause du peu de contrôle exercé par les autorités sur la nature, les quantités et les modes d'application des pesticides.

La corrosion des métaux représente quand-à elle un important enjeux économique dans le monde. On estime en effet à plusieurs milliards de dollars, les dépenses annuelles associées aux sinistres dues à la corrosion des métaux [33].

Le premier chapitre de ce document présente des généralités axées sur les minéraux argileux et plus particulièrement la kaolinite et son dérivé la méthoxykaolinite qui sera très sollicité dans le cadre de ce travail. Quelques principes sur les capteurs électrochimiques, la corrosion et l'encapsulation suivie du relargage contrôlé sont également présentés. Le deuxième chapitre consacré à la partie expérimentale, présente les réactifs chimiques, les matériaux et matériel, ainsi que les procédures expérimentales utilisées dans ce travail. Ce chapitre présente également les techniques de caractérisation des matériaux, ainsi que les techniques électrochimiques d'analyse. Le troisième chapitre dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail est subdivisé en deux parties. La première traite de l'étude des interactions entre la méthoxykaolinite et le méthyl viologène et les applications qui en découlent (détection électrochimique puis encapsulation suivie du relargage contrôlé du MV). La seconde partie est consacrée à l'étude des interactions entre la méthoxykaolinite et la TAZ et l'application du matériau hybride pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieu sodium chlorure concentré.



Chapitre I : revue de la littérature

Chapitre I : Revue de la littérature

La recherche et l'intérêt portés aux minéraux argileux sont sans cesse croissants depuis des décennies. Certains auteurs les considèrent d'ailleurs comme le matériau du 21^{ème} siècle du fait de leur abondance et de leur impact environnemental négligeable [34]. Bien que l'utilisation de ces matériaux par l'homme remonte aux toutes premières civilisations, ils demeurent de nos jours encore indispensables dans de nombreux domaines. L'utilisation des minéraux argileux dans de nouveaux domaines de pointe nécessite une bonne compréhension de leurs structures et propriétés. Pour cette raison, la première partie de ce chapitre se focalise sur la structuration des minéraux argileux et plus particulièrement la kaolinite, matériau qui fera l'objet de ce travail.

I.1. Minéraux argileux

Avant de présenter les aspects liés à la genèse et à la structure de la kaolinite, de brèves généralités doivent être faites sur les minéraux argileux

I.1.1. Généralités sur les minéraux argileux

Il existe de nombreuses ambiguïtés dans la littérature concernant la définition et la différenciation entre les termes argile et minéral argileux. L'association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) et la clays mineral society (CMS) ont essayé de lever ces équivoques en proposant une définition consensuelle. Ainsi, les argiles sont des matériaux naturels se présentant sous la forme de particules de faible taille ($< 2\mu\text{m}$) ; dotée de propriétés plastiques avec une proportion d'eau suffisante, elles durcissent une fois séchée [35, 36]. La fraction minérale dominante des argiles responsable de ses propriétés caractéristiques est constituée de minéraux argileux.

I.1.1.1. Processus de formation des minéraux argileux

Les minéraux argileux se forment en grande partie par altération (hydrolyse physique et chimique) des roches volcaniques et magmatiques sous l'action des eaux. Les minéraux résiduels obtenus sont ensuite déplacés dans les bassins de sédimentation par le vent et les pluies. Par la suite, en fonction de quelques paramètres tels que la nature de la roche mère (acide ou basique), le climat, la durée de la réaction, il se forme des minéraux argileux spécifiques [37-40]. À titre d'exemple, une roche mère acide (granite) après altération produira de la kaolinite alors que les smectites sont issues de l'altération de roches basiques (basalte)

[38]. Chaque minéral argileux provenant d'un gisement possède une histoire géologique et des caractéristiques qui lui sont propres. Pour cette raison, les argiles sont toujours référencées avec leur lieu de provenance.

De manière générale, les minéraux argileux peuvent se retrouver dans la nature selon divers processus :

- ↳ L'héritage de la roche mère : ici les minéraux argileux présents dans la roche sont libérés après altération, sans modifications. Ces minéraux argileux sont dit détritiques ;
- ↳ La transformation à partir de l'argile détritique pour donner de nouveaux minéraux argileux ;
- ↳ La diagenèse : les minéraux argileux détritiques ou ceux issus de la transformation se dissolvent sous l'effet des ions transportés dans l'eau et de la température pour donner naissance à des minéraux argileux secondaires.

I.1.1.2. Structures des minéraux argileux

Les minéraux argileux présentent des structures tridimensionnelles complexes. Pour faciliter leur description, il est courant d'utiliser des sous-ensembles tels que les couches d'atomes et les organisations géométriques des atomes qui les constituent (unités tétraédriques et octaédriques).

I.1.1.2.1. Plan d'atomes et formation des couches

De nombreux minéraux argileux sont organisés en plans ioniques successifs [41]. Leurs structures cristallines sont en effet assimilables à une charpente d'anions O^{2-} et HO^- au sein de laquelle des cations sont dispersés plus ou moins uniformément [42]. Il existe trois types de plan anionique :

- ↳ Le plan anionique X, constitué uniquement d'un assemblage d'anions O^{2-}
- ↳ Le plan anionique Y, constitué à la fois d'anions O^{2-} et HO^-
- ↳ Le plan anionique Z, constitué exclusivement d'anions HO^- .

La Figure 1 présente la disposition spatiale de ces trois plans d'atomes et la localisation des cations métalliques.

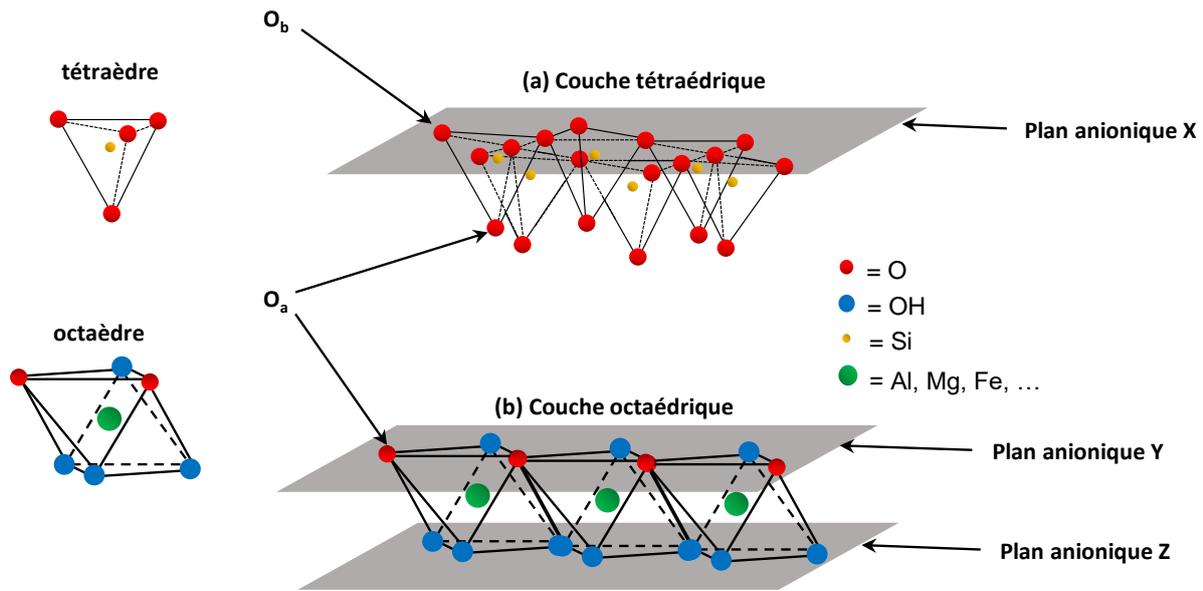


Figure 1 : Représentation d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique (a), d'un octaèdre et d'une couche octaédrique (b) issus de l'empilement des différents plans anionique.

La combinaison entre ces plans d'atomes et les cations métalliques coordonnés donne naissance à une autre sous-unité plus complexe ayant la forme d'un tétraèdre ou d'un octaèdre dont les sommets sont constitués d'anions et les centres occupés par un cation métallique. Ces sous-unités se révèlent plus pratiques pour la description structurale des minéraux argileux.

I.1.1.2.2. Couche tétraédrique

L'empilement d'un plan anionique Y et d'un plan anionique X forme une couche tétraédrique. Un cation (essentiellement Si^{4+}) occupe le centre du tétraèdre tandis que les sommets sont occupés par 4 anions O^{2-} . Les trois atomes d'oxygène qui constituent la base de ce tétraèdre (O_b de la Figure 1) appelés oxygène pontant ou basal [43, 44] sont liés aux tétraèdres adjacents appartenant à la même couche. Le quatrième atome d'oxygène, encore appelé oxygène apical (O_a de la Figure 1), assure le lien avec la couche suivante. La Figure 1 (a) présente la structure d'un tétraèdre et de l'association de plusieurs tétraèdres pour former la couche tétraédrique.

I.1.1.2.3. Couche octaédrique

Les couches octaédriques (Figure 1 (b)) sont constituées d'octaèdres formés à partir de deux plans anioniques Y ou d'un plan Y et d'un plan Z (comme indiqué à la Figure 1 (b)) avec un cation divalent (Mg^{2+} , Fe^{2+} etc.) ou trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} etc.) au centre. Dans le cas des cations trivalents, l'électroneutralité n'est respectée que si deux sites octaédriques sur trois sont

occupés. Le minéral argileux considéré est dit dioctaédrique. Par contre, avec des cations divalents, l'ensemble des sites octaédriques sont occupés (trois sites octaédriques sur trois). Le minéral argileux dans ce cas est dit trioctaédrique [43, 44].

Les couches octaédriques et tétraédriques partagent un atome d'oxygène (O_a) qui assure le lien entre ces deux sous-structures. L'association des couches donne des feuillets, qui sont les véritables unités structurales des minéraux argileux, responsables de l'essentiel de leurs propriétés physiques.

I.1.1.3. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux se répartissent en trois grands groupes : les minéraux argileux fibreux, phylliteux et interstratifiés. Bien qu'ils aient en commun les couches octaédriques et tétraédriques, ils présentent cependant d'importantes différences structurales. [45].

I.1.1.3.1. Minéraux argileux fibreux

Ils sont formés de pseudo-feuillets obtenus en associant une couche octaédrique (essentiellement magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (siliciques). Ils sont qualifiés de pseudo-feuillets car une inversion périodique des tétraèdres permet d'obtenir des canaux à sections rectangulaires et une structure en rubans discontinus et réguliers. Cette structure en ruban se manifeste à grande échelle par l'aspect fibreux de cette classe de minéraux argileux. L'intérieur des canaux est occupé par des molécules d'eau de coordination directement liées aux magnésiums en bordure du ruban et des molécules d'eau zéolitiques uniquement maintenues par des liaisons hydrogènes. Selon les dimensions de la section des canaux rectangulaires définis par la périodicité de l'inversion des tétraèdres silicique, on distingue deux grandes familles des minéraux argileux fibreux (Figure 2) :

- ↳ **La palygorskite ou Attapulgite** caractérisée par une inversion des tétraèdres toutes les 4 unités. Un ruban présente ainsi 5 octaèdres dont les centres sont occupés par des atomes de magnésium ou d'aluminium.
- ↳ **La sépiolite**, dont les tétraèdres s'inversent toutes les 6 unités, ce qui produit un empilement des plans faisant apparaître un ruban à 8 octaèdres occupés par le magnésium.

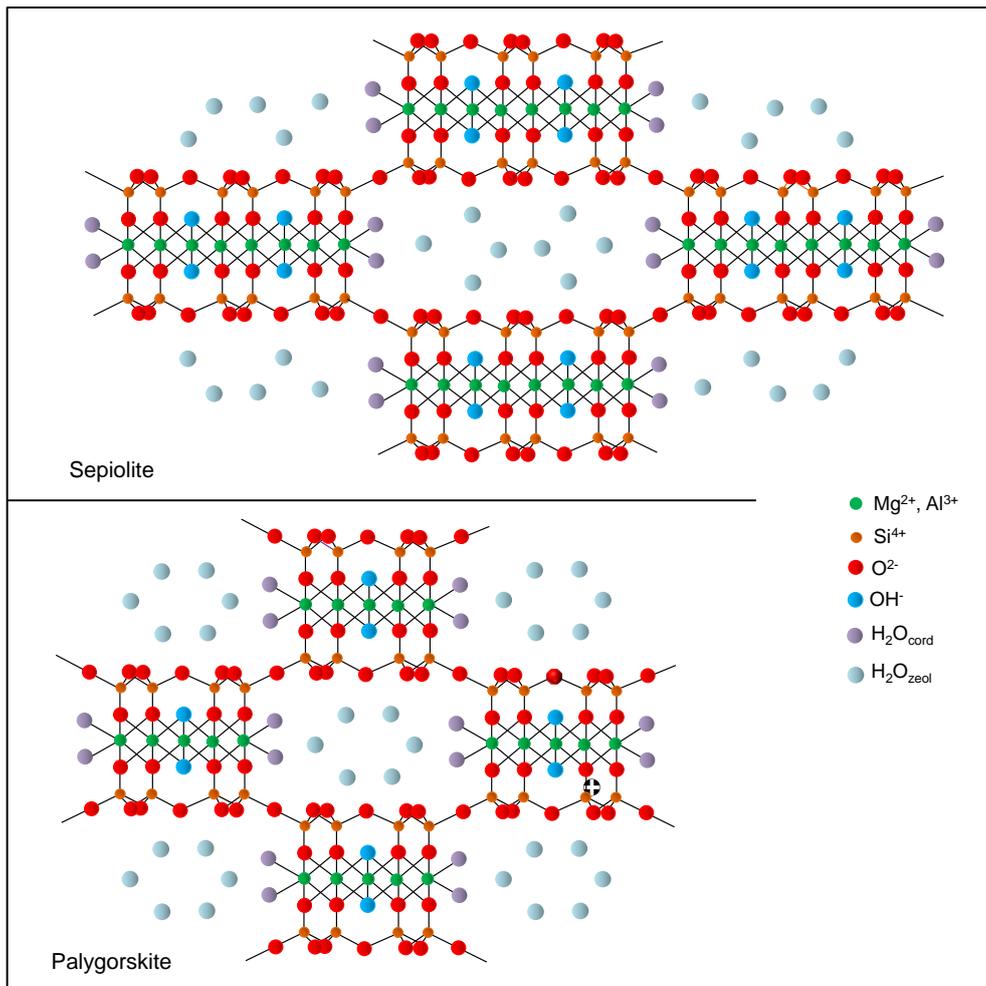


Figure 2: Structure d'une sépiolite et d'une palygorskite

I.1.1.3.2. Minéraux argileux phylliteux (phyllites)

Ce sont les minéraux argileux les plus étudiés et les plus abondants. Ils sont ainsi nommés en rapport avec leur structure en feuillets. Contrairement aux minéraux fibreux, les inversions d'unité tétraédriques ne sont pas observées. Il en résulte des structures en feuillets individualisés et empilés les uns sur les autres. L'espace compris entre deux feuillets consécutifs est appelé espace interfoliaire ou interlamellaire. Les interactions entre deux feuillets consécutifs assurent la cohésion des phyllites.

Selon le nombre de couches impliquées dans la constitution d'un feuillet élémentaire, il existe trois types de minéraux argileux phylliteux : les minéraux de type 1:1 (TO), les minéraux de type 2:1 (TOT) et les minéraux de type 2:1:1 (TOTO).

a) Les minéraux argileux de type 1:1 (TO)

Le feuillet élémentaire des minéraux argileux 1:1 est constitué d'une couche tétraédrique associée à une couche octaédrique (Figure 3).

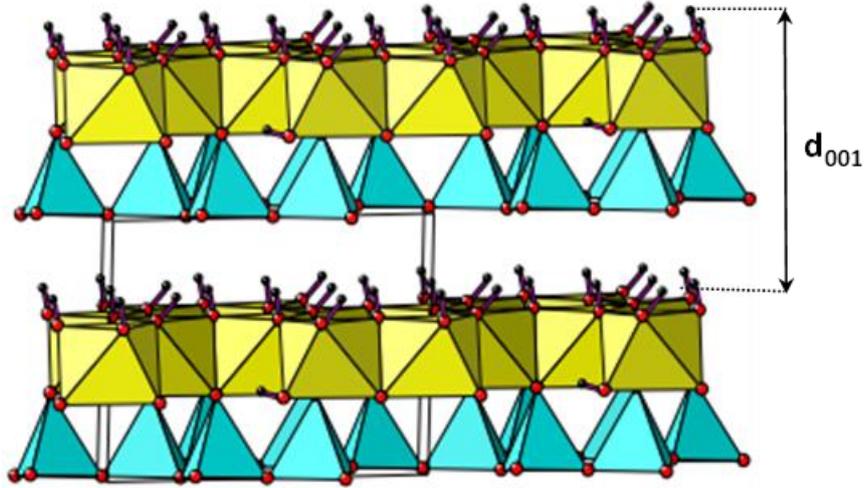


Figure 3: Structure des minéraux de type 1:1

Dans ce groupe de minéraux argileux on rencontre :

- ↪ Le sous-groupe des kaolins de formule générale $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ constitué de minéraux argileux dioctaédriques. La distance basale (d_{001}) ici est de l'ordre de 7 Å, à l'exception de certaines halloysites qui présentent des valeurs comprises entre 7 et 10 Å à cause de la présence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. [43, 46].
- ↪ Le sous-groupe des serpentines constitué des minéraux trioctaédrique de formule structurale $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Ici, le feuillet élémentaire est semblable à celui des kaolins à la seule différence que les sites octaédriques sont occupés par des ions métalliques divalents tel que le Mg^{2+} .

Les phyllites 1:1 présentent très peu de substitutions isomorphiques des cations en sites octaédriques ou tétraédriques. Pour cette raison, ils ne contiennent pas de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. Certains contiennent cependant des molécules d'eau localisées entre les feuillets. C'est le cas de certaines halloysites.

b) Les minéraux de type 2:1 (TOT)

Les minéraux argileux 2:1 ou phyllites 2:1 présentent un feuillet élémentaire constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 4). Au sein de cette classe de minéraux argileux, de nombreuses substitutions de cations en sites octaédriques et tétraédriques sont possibles. Ainsi, les cations Si^{4+} peuvent être remplacés par Al^{3+} et/ou Fe^{3+}

dans la couche tétraédrique. De même, les ions Fe^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} peuvent substituer Al^{3+} dans la couche octaédrique. Ces substitutions entraînent un déficit de charge positive compensé par des cations plus ou moins hydratés logés dans l'espace interfoliaire. Par conséquent, la présence de ces cations compensateurs induit une augmentation de l'espacement basal selon la nature de l'ion et son degré d'hydratation [43].

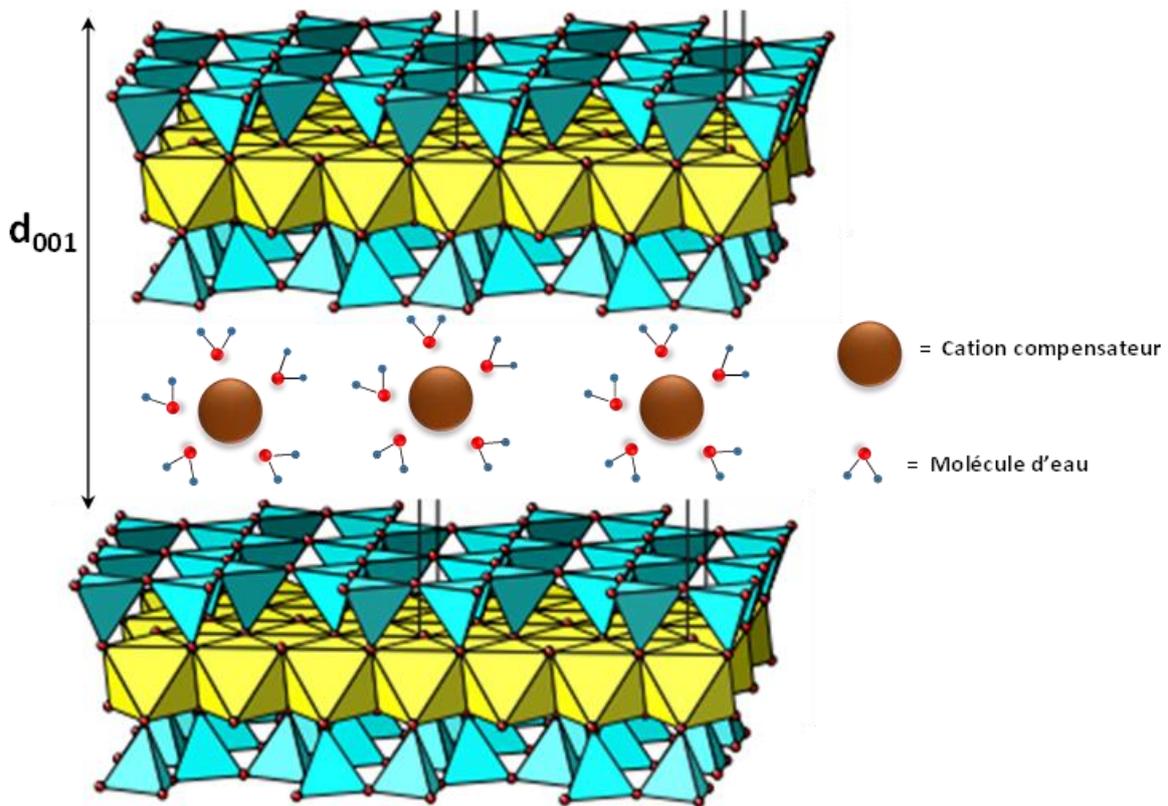


Figure 4: Structure d'un minéral de type 2:1

c) Les minéraux de type 2:1:1(TOTO).

Les minéraux argileux 2:1:1 sont en réalité des minéraux 2:1 dont les cations compensateurs sont remplacés par une couche octaédrique chargée positivement. Ils présentent une distance basale de 14 Å. Les chlorites représentent le minéral de base de ce groupe [47].

I.1.1.3.3. Les minéraux argileux interstratifiés

Dans la nature, il est courant d'observer des minéraux argileux combinant des feuillets de différentes natures empilés les uns sur les autres ; ce sont des minéraux argileux interstratifiés (Figure 5). Il devient difficile de dire s'il s'agit de minéraux argileux 1 :1, 2 :1 ou 2 :1 :1.

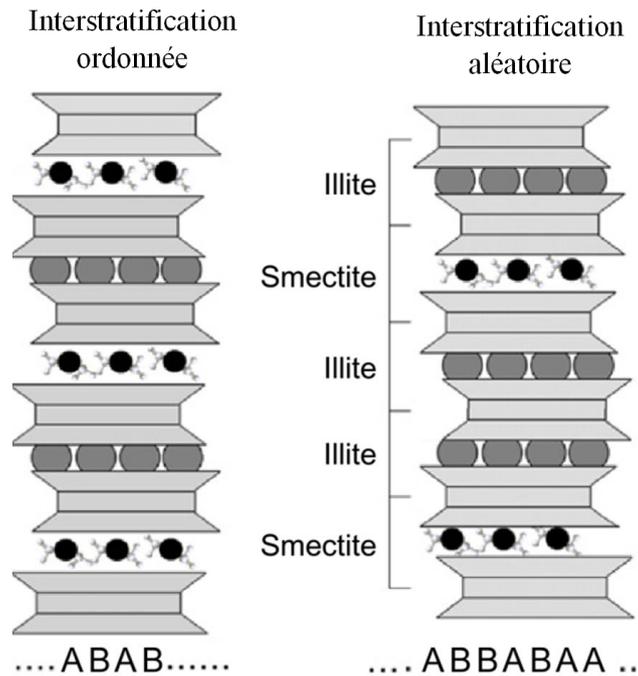


Figure 5: Succession des feuillets au sein de minéraux argileux interstratifiés ordonnés et aléatoires.

Dans certains cas, ces minéraux argileux interstratifiés peuvent être ordonnés (les feuillets de natures différents s’alternent suivant une séquence régulière) et dans d’autres cas désordonnés (aucun ordre n’est observé dans la séquence d’empilement des feuillets). Généralement, la nomenclature des minéraux argileux interstratifiés se fait en utilisant les noms de chaque feuillet composant l’empilement séparé par un tiret (Illite-smectite, kaolinite-smectite) [48].

Le diagramme de la Figure 6 regroupe de manière schématique la classification des minéraux argileux, avec quelques noms de minéraux types.

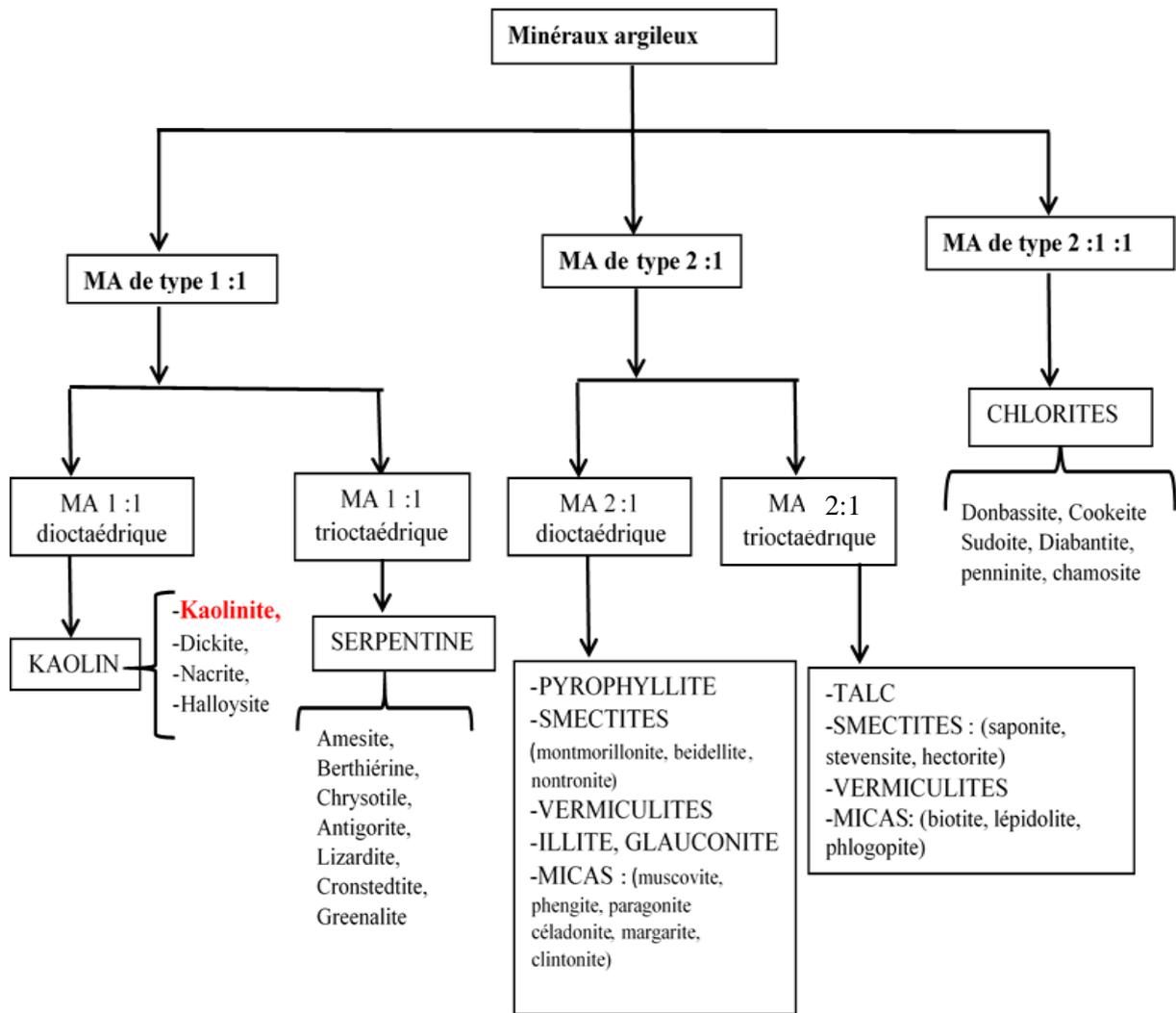


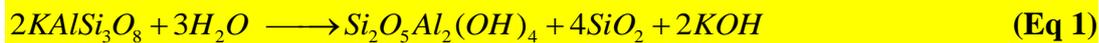
Figure 6: Classification des minéraux argileux

I.1.2. Kaolinite

Les kaolins sont des argiles principalement composées de kaolinite et utilisées depuis des siècles en Chine pour la fabrication de porcelaines de qualités exceptionnelle [34]. Le terme kaolin dérive d'ailleurs du mot Chinois « Kauling » (goling) qui signifie « haute collines ». Cette appellation fait allusion à une ancienne carrière de kaolin exploitée dans la province de Jiangxi en Chine [49-51]. Le mot kaolinite est utilisé pour la première fois par Johnson et Blake en 1867 pour désigner le principal minéral du kaolin. Plus tard, Ross et Kerr (1931) montreront que le kaolin peut en réalité selon son origine contenir différents minéraux majoritaires (kaolinite, nacrite, dickite et halloysite) [52, 53].

I.1.2.1. Processus de formation de la kaolinite et abondance

La kaolinite est issue de l'altération hydrothermale de roches silico-alumineuses riches en Feldspath et quartz tels que le granite, la granodiorite et la pegmatite. [54]. Au cours du processus d'altération, il y'a majoritairement formation de $Al(OH)_3$ et de $Si(OH)_4$. Ces unités de base réagissent par la suite par sialisation pour former la kaolinite [55]. L'équation 1 résume la transformation d'un feldspath potassique en kaolinite en présence d'eau.



Dans la nature, la kaolinite contient des impuretés (5 à 15%) constitués essentiellement de quartz, de muscovite, de smectites, d'anatase et de pyrite [56]. Au Cameroun, et plus précisément à Mayouom dans la région de l'Ouest, on retrouve un important gisement de kaolin. Ce gisement contient une grande proportion de kaolinite estimée à environ 85 % en masse [7].

Avec le développement des méthodes de synthèse hydrothermales, de nombreux travaux rapportent la synthèse de la kaolinite en laboratoire à partir de réactifs riches en silicium et en aluminium [57].

I.1.2.2. Structure de la kaolinite

La kaolinite de formule brute $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, est un minéral argileux de type 1:1. Son feuillet élémentaire est constitué d'une couche de tétraèdres siliciques et d'une couche d'octaèdres aluminiques. L'empilement des feuillets au sein d'une kaolinite se fait suivant l'axe cristallographique c. Cet empilement permet de délimiter une distance interfoliaire de 7,1 Å [58, 59].

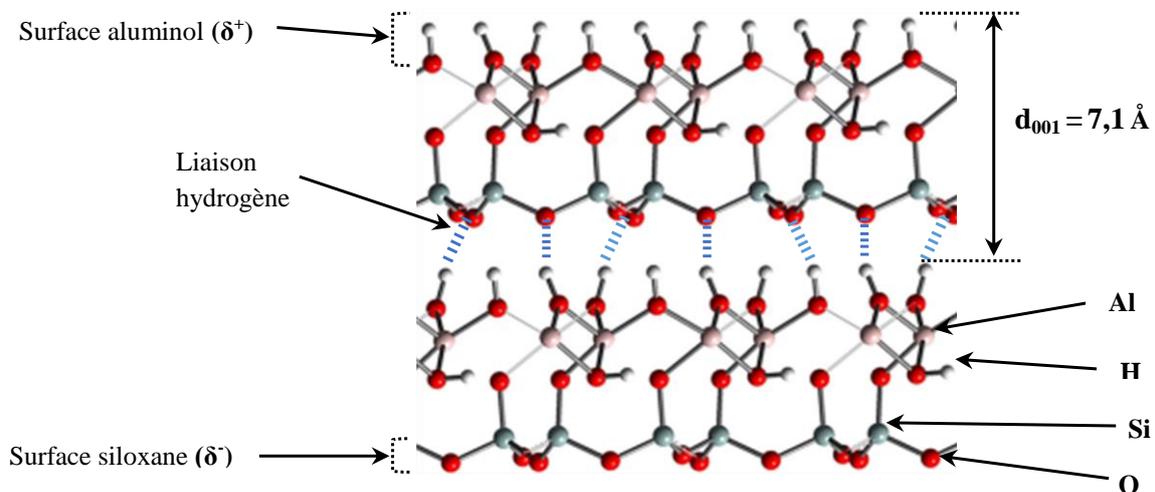


Figure 7: Structure de la kaolinite et illustration des interactions interfeuillet

La structure de la kaolinite, présentée à la Figure 7 révèle la présence de 4 groupes hydroxyles (-OH) par demi maille. Selon leur localisation dans la structure cristalline, il existe deux types de groupements hydroxyles ;

↳ Le premier type d'hydroxyle (3 sur 4 par demi-maille) est dirigé vers l'espace interfoliaire et forme la surface aluminol. Ces groupes hydroxyles établissent des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène de la surface basale adjacente (surface siloxane). Ce sont ces interactions multiples qui sont responsables de la forte cohésion entre les feuillets. La cohésion entre les feuillets est renforcée par les interactions électrostatiques entre les surfaces aluminols (portant une charge globale positive) et les surfaces siloxanes (portants une charge globale négative) (Figure 7).

↳ Le deuxième type de groupement hydroxyle (1 sur 4 par demi-maille) est emprisonné entre les couches octaédriques et tétraédriques. Ce groupe hydroxyle ne participe donc pas aux interactions par ponts hydrogènes qui assurent la cohésion entre les feuillets. C'est d'ailleurs pour cette raison que lors des différentes modifications de la kaolinite, ces groupements ne sont pas affectés étant donné qu'ils sont difficilement accessibles [58, 60-62].

Par ailleurs, la kaolinite présente très peu de substitutions isomorphiques. Par conséquent, le feuillet élémentaire de ce minéral argileux est neutre, ce qui explique l'absence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire comme c'est le cas avec les smectites. Dans la pratique, le feuillet présente une charge légèrement négative due aux rares substitutions isomorphiques et surtout aux défauts de charge situés en bordure de feuillets. Cette charge négative est à l'origine de la faible capacité d'échange cationique de la kaolinite [11].

I.1.2.3. Relation structure propriétés de la kaolinite

La disposition structurelle des plans d'atomes et des différents groupements de la kaolinite explique ses propriétés :

- ↳ Les surfaces basales siloxanes et aluminols ainsi que les bordures des feuillets présentent des sites capables de participer à des processus d'adsorption. Ainsi, les surfaces siloxanes présentent une affinité pour les composés organophiles, contrairement aux surfaces aluminols
- ↳ Le vaste réseau de ponts hydrogène interfeuillet et la polarité du feuillet élémentaire sont à l'origine de la forte cohésion entre les feuillets consécutifs. Comme conséquence, à la différence de la majeure partie des minéraux argileux 2:1, les feuillets de la kaolinite

sont difficilement expansibles [63-66]. Une autre conséquence de cette importante cohésion est la forte agrégation des particules de kaolinites sous forme de plaquettes empilées les unes sur les autres (suivant l'axe c). Par conséquent, la kaolinite présente une surface spécifique faible (entre 8 et 15 m² g⁻¹).

↳ La quasi inexistence de substitutions isomorphiques au sein de la kaolinite engendre une faible capacité d'échange cationique (entre 3 et 15 meq/100 g). L'espace interfoliaire étant dépourvu de cations, cette CEC est principalement due aux cations échangeables situés sur les surfaces externes [8]. Cependant, la CEC de la kaolinite est fortement liée au pH du milieu à cause des réactions acide-base qui induisent des charges sur les groupes –OH et Si-OH situés en bordure des feuillets [67].

De manière générale, la kaolinite peut donc être considérée comme un minéral argileux très peu réactif. Pour cette raison, elle est essentiellement utilisée comme charge inerte dans les polymères. D'autre part, lors du chauffage, la kaolinite se transforme successivement en phases amorphe puis cristalline. Ces différentes phases possèdent des propriétés exploitées pour la préparation de céramiques, porcelaines, briques et plus récemment des ciments géopolymères. Le Tableau I regroupe les utilisations les plus courantes de la kaolinite.

Tableau I: Domaines d'applications de la kaolinite [2, 4, 5, 68-71]

Domaine d'application	Fonctions
Peinture	Donne une surface lisse au film de peinture
Papiers	Accroît la brillance et l'aspect lisse du papier
Encre	Accroît la résistance et étend la pigmentation de l'encre
Céramique	Production de faïences et de porcelaines
Contrôle de la pollution	Assure la fixation des polluants présents dans l'eau par adsorption (physisorption)
Plastiques	Accroît la stabilité thermique et la résistance contre les agents chimiques et le climat

Les propriétés exploitées dans ces applications sont essentiellement associées aux surfaces externes de la kaolinite. Cependant, l'espace interfoliaire "inaccessible" représente de loin la surface la plus importante. De plus, il regorge de fonctions aluminols très réactives. Grâce à des stratégies et méthodes de modifications efficaces, ces surfaces et fonctionnalités interlamellaires peuvent être exploitées pour étendre les domaines d'application de la kaolinite.

I.2. Dérivés de la kaolinite (kaolinites hybrides)

Les kaolinites hybrides sont obtenues en exploitant la réactivité du minéral argileux avec des composés chimiques. Ces réactions chimiques peuvent conduire à une intercalation ou à un greffage.

I.2.1. Intercalation

I.2.1.1. Définition et historique

L'intercalation est une réaction généralement réversible qui consiste à insérer une espèce chimique neutre ou chargée entre les feuillets d'un composé lamellaire.

Du fait de la forte attraction entre deux feuillets consécutifs de la kaolinite, il est difficile d'insérer un composé chimique entre ces feuillets. Ceci explique pourquoi ce minéral argileux a été longtemps délaissé pour ce type de chimie, à la différence des minéraux argileux gonflants tels que les smectites.

Malgré cette propriété particulière de la kaolinite, Gastuche et al en 1954 ont essayé sans succès de rompre ses liaisons hydrogènes interfeuille avec des composés accepteurs de protons tels que le nitrobenzène et le nitrométhane [72]. C'est plus tard en 1961 que Wada intercale pour la première fois dans l'espace interfoliaire de la kaolinite, de l'acétate de potassium. Cette intercalation se traduit par une augmentation de la distance basale de 7,1 à 14,2 Å. Le nouveau matériau hybride obtenu présente également quelques propriétés intéressantes :

- ↳ Un chauffage à 100°C réduit la distance basale à 11,4 Å, indiquant que lors du processus de modification, des molécules d'eau sont co-intercalées avec le potassium acétate ;
- ↳ En lavant le matériau à l'aide d'une série de solutions salines concentrées, (ammonium acétate, potassium carbonate, ammonium nitrate, ammonium chlorure et potassium chlorure), d'autres variétés de kaolinites intercalées sont obtenues suite au déplacement du potassium acétate pré-intercalé [10].

Suite à ces travaux pionniers, de nombreux chercheurs se sont lancés dans cet axe de recherche. Ainsi, dès la même année, Weiss rapporte l'intercalation de l'urée dans l'espace interfoliaire de la kaolinite à partir d'un mélange sec ou encore d'une solution saturée en ce composé. Le matériau hybride présente une distance basale de 10,68 Å [73]. Au fil des ans, de

nombreux composés tels que le diméthylsulfoxyde, l'acétamide, le formamide, l'hydrazine et la thiourée seront intercalés [74-77].

I.2.1.2. Mécanisme d'intercalation

L'intercalation d'un composé dans l'espace interfoliaire de la kaolinite peut être directe ou indirecte selon qu'un intermédiaire est utilisé ou non.

I.2.1.2.1. Intercalation directe

L'intercalation directe se produit lorsque le minéral argileux et la substance à intercaler sont mis en contact dans un même milieu réactionnel. Cette réaction peut se faire en solution (concentrée ou saturée) ou par mélange physique (broyage plus ou moins vigoureux sans solvant) [78]. Au cours de ce processus, les molécules diffusent à partir des bordures des feuillets et finissent par occuper l'espace interfoliaire en entier (Figure 8) [21, 59, 79, 80]. La distance basale subit une augmentation en rapport direct avec la taille et la configuration adoptée par le composé intercalé. Généralement, les matériaux hybrides obtenus par intercalation directe dans la kaolinite retrouvent leurs états initiaux (d_{001} de 7,1 Å) lorsqu'ils subissent un chauffage ou sont lavés à l'eau. [15, 16].

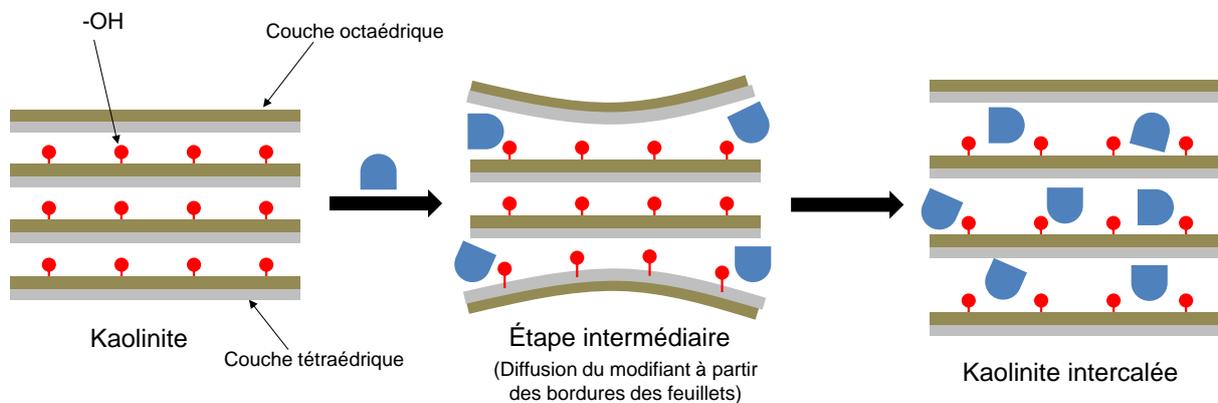


Figure 8: Mécanisme d'intercalation direct entre les feuillets de la kaolinite

Le succès du processus d'intercalation passe par le respect de certaines conditions expérimentales susceptibles d'influencer la vitesse et le taux d'intercalation. Il s'agit entre autres de la taille et de la cristallinité des particules de kaolinite, la présence d'impuretés, la température, la concentration et le type de composés à intercaler [78, 81-83].

I.2.1.2.2. Intercalation par réaction de déplacement

Une fois que les liaisons hydrogènes interfoliaires de la kaolinite sont fragilisées et/ou rompues à la suite d'une intercalation directe, d'autres composés (plus difficiles à intercaler directement) peuvent s'insérer de manière indirecte par réaction de déplacement. Au cours de ce processus, de manière concertée, le composé invité remplace progressivement le composé hôte par diffusion progressive (Figure 9).

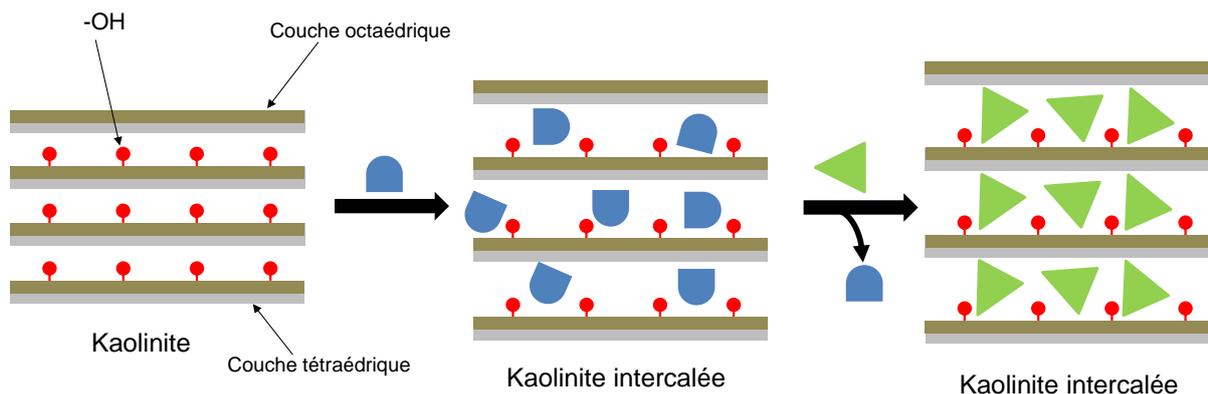


Figure 9: Intercalation entre les feuillets de la kaolinite par déplacement d'un composé préalablement intercalé

La méthode d'intercalation par déplacement a permis d'insérer au sein de la kaolinite de nombreux composés comme le montrent les exemples du Tableau II.

Tableau II: Composés intercalés dans la kaolinite par déplacement

Composés intercalés	Pré intercalât	Distance basale (Å)	Référence
Eau	K-DMSO	10,01	[84]
2-pyrrolidone	K-N	11,9	[85]
2-piperidone	K-N	12,7	[85]
Acrylamide	K-N	11,3	[86]
Acide acrylique	K-DMSO	11,7	[87]
Ethanolamine	K-N ou K-DMSO	10,5 / 10,7	[14]
3-amino-1-propanol	K-DMSO	11,1	[14]

Méthanol	K-N	8,6	[23, 30]
1-méthyl-2-pyrrolidone	K-DMSO	12,3	[12]
Adonitol	K-DMSO	10,4	[88]
D-sorbitol	K-DMSO	11,9	[88]
1-éthylpyridinium	K-DMSO	13,5	[13]
Succinimide	K-DMSO	12,0	[89]
Glutarimide	K-DMSO	12,3	[89]
Sels pyrrolidinium	K-DMSO	13,2-14,0	[90]
Méthacrylamide	K-DMSO	12,5	[91]

I.2.1.3. Propriétés des composés destinés à l'intercalation

D'une manière générale, les composés destinés à l'intercalation entre les feuillets de la kaolinite doivent être capables de fragiliser les liaisons interfeuillets. À partir des intercalations réalisées avec succès dans la littérature, on constate que les composés capables de s'intercaler de manière directe dans la kaolinite peuvent être classés en 4 groupes :

- ↳ Les composés bon donneurs et accepteurs de liaisons par ponts hydrogènes. Ces composés peuvent à la fois établir des liaisons plus ou moins fortes avec les surfaces aluminols et les surfaces siloxanes. C'est le cas de l'urée, de l'hydrazine, du formamide, et du N-méthylformamide [15, 36, 92]. La Figure 10 présente le cas de l'urée qui comporte un groupement carbonyle (accepteur de liaisons par pont hydrogène) et deux groupements amine (donneurs de liaisons par pont hydrogène) qui établissent des liaisons avec les surfaces aluminol et les surfaces siloxanes [93].

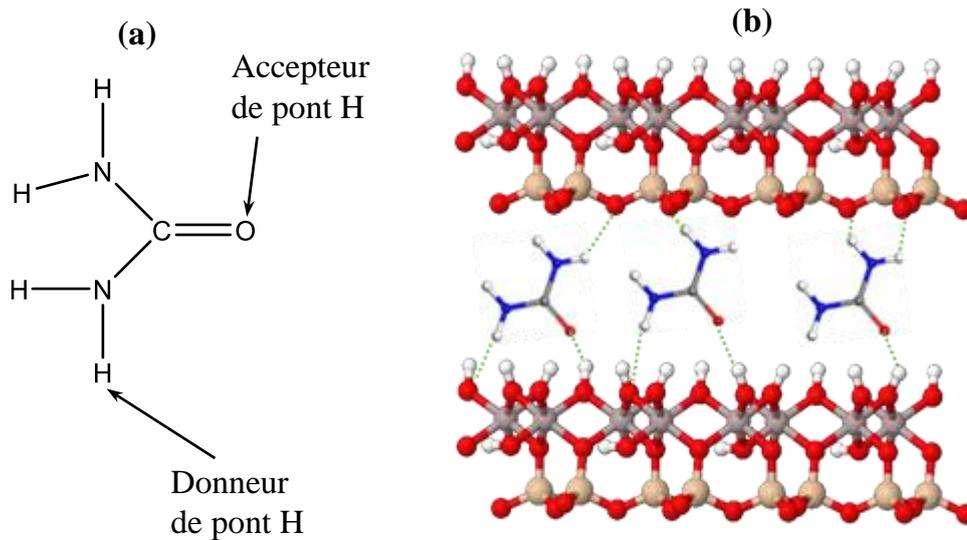


Figure 10: (a) Structure de l'urée, (b) urée intercalé dans la kaolinite et illustration des différentes liaisons hydrogènes entre les surfaces siloxane et aluminol

- ↪ Les composés ayant un moment dipolaire important tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la pyridine-N-oxyde. Ces composés en s'alignant suivant la polarité des surfaces siloxanes (négatives) et aluminols (positives) sont susceptibles de s'insérer entre les feuillets et y adopter des configurations stables. L'intercalation des composés polaires est également facilitée par la présence en leur sein de groupes excellents accepteurs de liaisons par pont hydrogène [78, 94-96].
- ↪ Certains sels d'acide gras à courte chaîne carbonée tels que le potassium acétate et le potassium propionate [10, 65].
- ↪ Les halogénures alcalins tels que le potassium iodure, le sodium chlorure et bien d'autres [15, 16].

Cependant, la taille des composés capables de s'intercaler directement semble être un facteur important. En effet, jusqu'à ce jour, aucune étude ne rapporte l'intercalation directe de composés plus volumineux que le potassium acétate ou la pyridine-N-oxyde.

I.2.1.4. Applications des intercalâts

Les matériaux obtenus par intercalation des composés au sein de la kaolinite trouvent des applications dans le domaine des matériaux nanocomposites, des conducteurs ioniques et aussi en adsorption

I.2.1.4.1. Nanocomposites

Dispersés de manière régulière dans les polymères, les minéraux argileux permettent d'accroître leurs propriétés mécaniques. La kaolinite est limitée pour ce type d'applications à cause de sa faible capacité à se disperser, due à sa tendance à former des agrégats. L'intercalation dans l'espace interfoliaire réduit cette propriété d'agrégation et donc participe à son application dans l'élaboration de polymères mécaniquement et thermiquement plus stables. Trois stratégies sont généralement utilisées pour préparer les nanocomposites kaolinite/polymères :

- ↳ La dispersion d'un intercalât dans une matrice polymère à travers un mélange physique. Dans ce cas, la kaolinite intercalée est directement dispersée dans le polymère. Mbey et al en 2012 ont utilisé cette méthode pour élaborer un composite kaolinite-amidon de manioc à partir d'un intercalât au DMSO [97]
- ↳ L'intercalation d'un monomère dans la kaolinite par déplacement d'un composé pré intercalé et ensuite sa polymérisation au sein de l'espace interfoliaire. À travers cette méthode, un polymère a été intercalé pour la première fois dans la kaolinite par Sugahara et al en 1988 en polymérisant de l'acrylonitrile [98-100].
- ↳ L'intercalation directe d'un polymère au sein de la kaolinite par déplacement d'un composé préalablement intercalé [101, 102]. Ici, le polymère fondu est mélangé à un pré-intercalât à température élevée.

Il peut arriver que pendant l'intercalation, l'exfoliation (séparation complète des feuillets) de la kaolinite se produise. Dans ce cas, des nanocomposites avec des feuillets individualisés de kaolinites dispersées dans la matrice polymère sont obtenus. Le premier résultat de ce type a été obtenu par Letaief et al., [103] lors de la préparation d'un nanocomposite à base de kaolinite et d'un poly-liquide ionique.

I.2.1.4.2. Conducteurs ioniques

L'étude de la conductivité électrique des kaolinites intercalées a été réalisée pour la première fois par Letaief et al. [104]. Ces auteurs s'étaient fixés pour objectif de mesurer les conductivités électriques de kaolinite dont les feuillets avaient été intercalés par une série de liquides ioniques dérivés de l'imidazolium. Il ressort de leur étude que la modification par les liquides ioniques transforme la kaolinite en conducteur électrique. En effet, des valeurs de conductivité électrique de l'ordre de $2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante et $4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 170°C ont été enregistrées. Cette conductivité électrique est due à la disposition particulière

des cations des liquides ioniques entre les feuillets de telle sorte qu'ils forment des tunnels occupés par les anions. Cette disposition permet une libre circulation des anions dans ces canaux lorsqu'un champ électrique est appliqué.

I.2.1.4.3. Adsorption

Les kaolinites hybrides obtenues par intercalation ont également été utilisées comme adsorbants. C'est le cas de la kaolinite modifiée par intercalation des alkyl ammonium, utilisée avec succès pour l'adsorption du chrome et de l'arsenic en milieu aqueux [69].

Malheureusement, dans l'ensemble, les kaolinites hybrides obtenues par intercalation sont instables en milieux aqueux. En effet, ce solvant polaire diffuse aisément entre les feuillets de la kaolinite et déplace le modifiant intercalé. Les feuillets reviennent alors à leur état initial (d_{001} de 7,1 Å). Cette instabilité limite les domaines d'application des kaolinites hybrides obtenues par intercalation.

I.2.2. Greffage

Le greffage est un processus de modification conduisant à la formation d'une liaison chimique covalente. Dans le cas des minéraux argileux, les groupements susceptibles d'être impliqués dans les réactions de greffages sont localisés sur les surfaces externes. Il s'agit surtout des hydroxydes (-Si-OH, -Al-OH, -Mg-OH, etc.) situés sur les surfaces basales et les bordures des feuillets. Les minéraux argileux de type 1:1 présentent un avantage certain vis-à-vis du greffage en comparaison des autres minéraux argileux. Les fonctions aluminols susceptibles d'être fonctionnalisées sont plus abondantes. Cette fonctionnalisation se heurte malheureusement à un inconvénient majeur : ces fonctions aluminols sont confinées dans l'espace interfoliaire difficilement accessible.

I.2.2.1. Mécanisme de greffage dans l'espace interfoliaire

C'est au début des années 90 que Tunney et Detellier rapportent les premiers résultats indiquant la fonctionnalisation de l'espace interfoliaire de la kaolinite par greffage d'alcools. La procédure expérimentale décrite par ces auteurs a très peu évolué au fil du temps. Elle consistait à déplacer un composé préalablement intercalé par l'espèce chimique capable de se greffer.

La Figure 11 résume le processus de greffage d'un alcool dans l'espace interfoliaire de la kaolinite en deux étapes.

- ↳ La préparation du précurseur (pré-intercalât) par intercalation d'un composé (DMSO, NMF, urée, ...) afin de fragiliser les interactions entre les feuillets et accroître la distance basale dans le but de rendre les fonctions aluminol disponibles. Le choix de la molécule à préintercaler est capital. Elle ne doit pas réagir avec le composé à greffer et doit être thermiquement stable à la température fixée pour le greffage.
- ↳ L'intercalation de la molécule à greffer par déplacement, suivie du greffage. Dans ce cas de figure, le greffage se fait avec formation de liaisons Al-O-C. La nature de cette liaison dépend du composé greffé. En effet, certains auteurs rapportent le greffage d'organosilanes avec formation de liaisons Al-O-Si [26, 105].

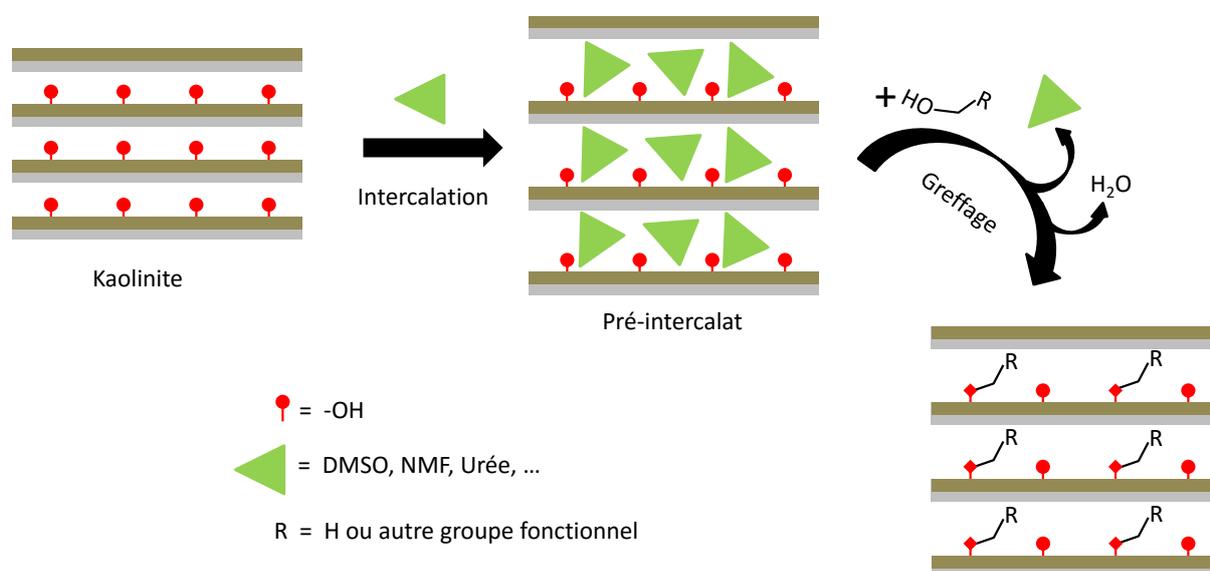


Figure 11: Mécanisme de greffage d'un alcool sur les fonctions aluminol interfoliaire

Le Tableau III présente quelques dérivés de la kaolinite obtenus par greffage dans l'espace interfoliaire.

Tableau III: Quelques kaolinites hybrides obtenues par greffage de composés dans l'espace interfoliaire

Composés greffés	Précurseurs	d_{001} (Å)	Références
Ethylène glycol	K-DMSO	9.5	[106]
Propane-1,2-diol	K-DMSO	10.9	[106]
Méthanol	K-DMSO	8.2	[23]
Adonitol	K-DMSO	10.3	[88]
Propane-1,2-diol	KM	10.8	[22]
Propane-1,3-diol	KM	11.1	[22]

Butane-1,2-diol	KM	11.8	[107]
Diéthanolamine	K-DMSO	10.2	[108]
Glycérol	K-KAc	11.0	[109]
3-Aminopropyltriéthoxysilane	K-DMSO	16.4	[26]
1-(2-Hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium chlorure	K-DMSO	10.3	[27]
1-benzyl-3-(2-hydroxyéthyl) imidazolium chlorure	K-DMSO	15.8	[19]
1-(2-Hydroxyéthyl)-pyridinium chlorure	K-DMSO	12.8	[28]
2-Amino-2-méthyl-1,3-propanediol	K-DMSO	10.8	[110]
D-mannitol	K-N	11.3	[25]
1-heptanol	K-DMSO	11.3	[60]
1-phénoxy-2-propanol	K-DMSO	11.3	[60]

K-M = methoxykaolinite, K-KAc = kaolinite intercalée au potassium acétate, K-N = kaolinite intercalée au N-Méthylformamide et K-DMSO = kaolinite intercalée au diméthylsulfoxyde

I.2.2.2. Propriétés des composés destinés au greffage

Tout comme les composés destinés à l'intercalation directe, ceux susceptibles d'être greffés dans l'espace interfoliaire de la kaolinite présentent des fonctionnalités et propriétés spécifiques.

- ↳ Ils doivent être polaires et posséder des groupements accepteurs ou donneurs de liaisons par ponts hydrogènes. Ils peuvent ainsi s'insérer entre les feuillets pour déplacer les composés préintercalés sans toutefois réagir avec eux.
- ↳ Ces composés doivent présenter dans leur structure des groupements pouvant réagir avec les fonctions hydroxyles. Les groupements les plus sollicités dans la littérature sont les groupements hydroxyles des alcools et les alcoxysilanes [26, 60, 105].
- ↳ Ces composés doivent avoir une stabilité thermique suffisante afin d'éviter leur décomposition au cours du greffage.

I.2.2.3. Structuration des greffons au sein de l'espace interfoliaire

Lors du greffage dans l'espace interfoliaire de la kaolinite, comme on pouvait s'y attendre, toutes les fonctions –OH ne participent pas à la réaction. En effet, les OH emprisonnés entre les couches tétraédrique et octaédrique, de même que les OH interfoliaires orientés parallèlement à la surface aluminol, ne participent pas au greffage. Ainsi, par demi maille, seul deux OH sur quatre sont susceptibles d'être fonctionnalisés. Par ailleurs, l'encombrement stérique empêche le greffage simultané sur ces deux groupes fonctionnels. En pratique, en

moyenne 1 groupement –OH sur 8 participe au greffage comme le montre quelques exemples regroupés dans le tableau IV

Tableau IV: Taux d’occupation de quelques greffons au sein de l’espace interfoliaire

Molécules greffées	Proportion de Al–OH participant à la fonctionnalisation	Références
Ethylène glycol	2/10 de OH	[106]
Propane-1,2-diol	1/8 de OH	[22]
Propane-1,3-diol	1/8 de OH	[22]
Ethanolamine	2/8 de OH	[17]
Méthanol	2/8 de OH	[17]
	1/8 de OH	[23]
1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chlorure	1/8 de OH	[19]
1-(2-Hydroxyethyl)-pyridinium chlorure	≈1/8 de OH	[28]
1-(2-hydroxyethyl)-4-ethylpyridinium chlorure	1/10 de OH	[20]

En combinant les données obtenues par diffractométrie de rayons X (DRX) et les dimensions du composé greffé, il est possible de déterminer l’orientation des groupements greffés dans l’espace interfoliaire de la kaolinite. Les résultats obtenus dans la littérature en se basant sur cette stratégie ont permis de constater une variété d’orientations des groupes greffés. Une orientation quasi verticale a été rapportée pour les composés insaturés tels que les composés aromatiques (liquides ioniques à base de méthylimidazolium et de pyridinium). Les composés saturés plus “souples” comme les alcools et les diols adoptent une orientation horizontale [19, 20].

Dans le cadre de ce travail, la kaolinite modifiée au méthanol (méthoxykaolinite) a été utilisée. Il convient de faire une présentation plus détaillée de ce matériau.

I.2.2.4. Méthoxykaolinite

La méthoxykaolinite est un matériau hybride obtenu par greffage du méthanol sur les fonctions aluminols présentes dans l’espace interfoliaire de la kaolinite.

I.2.2.4.1. Synthèse de la méthoxykaolinite

Les premiers travaux rapportant le greffage du méthanol ont été effectués par Tunney et Detellier en 1993 [17]. De manière pratique, ces auteurs ont fait réagir un excès de méthanol sur une kaolinite préintercalée au DMSO ou au NMF. La réaction se déroule sous haute pression en réacteur fermé et à température élevée (190 – 270°C) pendant environ 90 heures. La méthoxykaolinite obtenue présente une distance basale de 8,2 Å. Plus tard, les conditions expérimentales de synthèse seront simplifiées en opérant à température ambiante et en réacteur ouvert à partir d'un pré-intercalât au NMF [23]. Le procédé consiste à effectuer une série de lavages du pré-intercalât par un excès de méthanol. La méthoxykaolinite obtenue présente une distance basale de 8,6 Å au lieu de 8,2 Å rapporté par Tunney et Detellier. Cette différence serait due à la co-intercalation des molécules d'eau lorsque le greffage du méthanol s'effectue à température ambiante et en réacteur ouvert.

Il sera démontré par la suite que le pré-intercalât au DMSO permet également d'obtenir la méthoxykaolinite à température ambiante [29, 31, 111]. Plus tard, les travaux de Li et al ont permis de montrer que le pré-intercalât au NMF est le meilleur substrat de départ pour la préparation de la méthoxykaolinite. Le DMSO est en effet plus difficilement déplacé par le méthanol contrairement au NMF, ce qui allonge le temps nécessaire pour une modification complète.

De nouvelles stratégies de préparation plus rapides de la méthoxykaolinite ont été récemment proposées. Qu et al. sont parvenus à synthétiser la méthoxykaolinite par extraction au méthanol à l'aide d'un extracteur Soxhlet. Cette méthode réduit considérablement le volume de méthanol utilisé et surtout le temps de réaction (6 h au lieu de 240 h) [112]. Les travaux de Jia et al. ont permis encore de réduire de façon substantielle le temps de réaction en ajoutant des acides (acide acétique, acide sulfurique, acide nitrique) dans le milieu réactionnel chauffé à 90 °C. Dans ces conditions, seulement 30 minutes sont nécessaires pour obtenir de la méthoxykaolinite [113]. Cependant, des caractérisations fines demeurent nécessaires pour s'assurer que de telles méthoxykaolinites présentent réellement des structures et des compositions chimiques identiques à celles obtenues par la méthode de Komori et al.

I.2.2.4.2. Structure et réactivité de la méthoxykaolinite

Lors du greffage du méthanol, il y a fixation des groupements méthoxy (-O-CH₃) sur la surface aluminol par formation d'une liaison de type -Al-O-CH₃. Le taux de greffage varie en fonction de la méthode de greffage et de l'origine de la kaolinite. Cependant, moins de 1/3 des groupes

aluminol est fonctionnalisé [17, 114]. En pratique, ce greffage n'affecte la cristallinité de la kaolinite que suivant la direction de l'axe c. Ceci se traduit par l'accroissement de la d_{001} qui passe de 7,1 Å à 8,6 Å. Cependant, on note dans l'ensemble des pics de diffraction moins intenses après greffage du méthanol. Ceci est la preuve que lors du processus il se produit une délamination partielle du minéral avec formation d'agrégats de tailles moins importantes.

La méthoxykaolinite présente également une stabilité remarquable :

- ↳ Le matériau demeure stable même après un séjour prolongé dans l'eau, preuve que la liaison covalente formée n'est pas facilement hydrolysable [11, 67] ;
- ↳ D'autre part, la méthoxykaolinite présente une stabilité thermique exceptionnelle comparée aux autres dérivés de la kaolinite. En effet, ce matériau est stable même à des températures avoisinant 400 °C.

Cette importante stabilité permet d'envisager de multiples modifications pour obtenir d'autres matériaux fonctionnels.

I.2.2.4.3. Modification de la méthoxykaolinite

La méthoxykaolinite est susceptible d'être modifiée en utilisant diverses stratégies telles que l'intercalation, le greffage et l'exfoliation.

a) Intercalation

La méthoxykaolinite étant très stable même en milieu aqueux, il est possible d'intercaler entre ses feuillets divers composés de tailles variées. D'autre part, les groupements méthoxy améliorent l'organophilie de l'espace interfoliaire, ce qui permet d'envisager l'intercalation d'une large gamme de composés organiques, y compris ceux ne pouvant pas s'intercaler directement. Fort de ce constat, des auteurs rapportent l'intercalation d'amines à longues chaînes dans la méthoxykaolinite [21, 115]. D'autres composés plus complexes tels que le benzylalkylammonium chlorure et l'azobenzène ont pu être intercalés plus récemment [116].

b) Greffage

Kuroda et Itagaki ont montré qu'il était possible d'utiliser la méthoxykaolinite comme substrat de base pour des réactions de greffage. Ces auteurs rapportent ainsi le greffage du propane-1,2-diol et du propane-1,3-diol dans la méthoxykaolinite. Au cours de la réaction, le diol s'intercale, puis remplace le groupement méthoxy greffé [22].

c) L'exfoliation

L'intercalation des alkylamines et des surfactants cationiques à longues chaînes dans la méthoxykaolinite permet d'obtenir des valeurs de d_{001} tellement importantes (parfois supérieures à 4 nm) que les feuillets se dissocient les uns des autres. On dit qu'il y a exfoliation. Très souvent, ces feuillets individualisés s'enroulent pour former des tubes similaires à ceux de l'halloysite tubulaire [21, 32, 117].

I.3. Applications des dérivés de la kaolinite obtenue par greffage

Les dérivés de la kaolinite obtenus par greffage sont appliqués dans de nombreux domaines : encapsulation et relargage contrôlé des composés, capteurs électrochimiques, corrosion, adsorption, etc.

I.3.1. Application à l'élaboration de capteurs électrochimiques

Pour le contrôle des éléments en trace dans différents milieux, il existe des techniques traditionnelles d'analyse (spectrométrie par fluorescence atomique, spectroscopie de masse couplée au plasma, électrophorèse capillaire haute performance, chromatographie, ...) qui renseignent sur leur nature et leur abondance. Malgré leur efficacité, ces techniques présentent néanmoins diverses limitations. C'est le cas entre autres des interférences d'autres analytes en présence, le coût élevé des analyses, la longueur importante des temps d'analyse, et la pollution générée par ces analyses. Le développement de nouvelles techniques d'analyses ou l'amélioration de celles existantes permet de limiter ces inconvénients ou de réduire leur impact. Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur les techniques électrochimiques (plus particulièrement la voltampérométrie) qui feront l'objet d'une partie de ce travail.

I.3.1.1. Principe général et enjeux de la modification des capteurs électrochimiques

Un capteur chimique est un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce) en un signal facilement exploitable pour analyse [118]. Pour un capteur électrochimique, l'information est une transformation électrochimique, c'est-à-dire qu'elle met en jeu des échanges d'électrons. Dans le cas spécifique d'un capteur voltampérométrique (illustré à la Figure 12), la transformation électrochimique produit un courant mesurable lorsque l'analyte considéré est électroactif (capable de s'oxyder et/ou de se réduire). L'électrode de travail (surface active) représente le dispositif sur lequel se déroule la transformation électrochimique. Le potentiostat est le dispositif électronique qui impose les

conditions optimales pour la réalisation de cette transformation (potentiel idéal pour la réaction électrochimique) et pour l'échantillonnage du courant généré. Par la suite, un traitement informatique de ce signal permet de faire correspondre l'intensité du courant mesuré à la concentration de l'analyte au sein du milieu d'analyse.[119, 120].

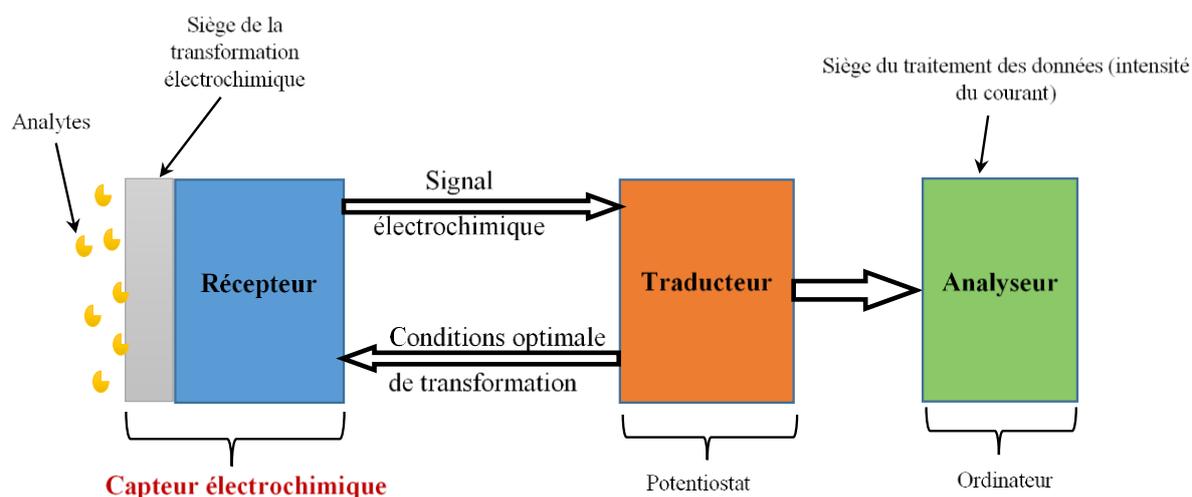


Figure 12: Schéma du principe général d'un capteur électrochimique

Ainsi, c'est l'électrode de travail qui représente le point le plus sensible d'un capteur voltampérométrique, susceptible d'affecter de manière notable ses performances. Habituellement, elles sont faites à partir de métaux présentant une excellente conductivité électrique (mercure, cuivre, platine, or, argent) ou d'autres matériaux conducteurs faciles à manipuler (graphite, carbone vitreux, diamant dopé). Ces électrodes de travail dites conventionnelles permettent d'obtenir des limites de détection appréciables. Toutefois, leurs sensibilités ne sont très souvent pas suffisantes pour la détection des analytes à l'état de traces. Ajouté à cela, leurs performances sont fortement diminuées dans les milieux complexes à cause des interférences d'autres espèces chimiques en présence. L'une des approches simples pour améliorer les performances des électrodes conventionnelles consiste à modifier leurs surfaces par des matériaux ou des espèces chimiques afin d'accroître leurs sensibilités et leurs sélectivités. Les matériaux sollicités à cet effet sont des polymères, des matériaux silicatés synthétiques (silices, zéolites), des matériaux lignocellulosiques et des minéraux argileux. Ghosh et Bard furent les premiers à utiliser les minéraux argileux comme modifiant d'électrode [121]. Les montmorillonites sont très utilisées à cet effet du fait de leur grande surface spécifique et leur importante capacité d'échange cationique. Depuis quelques années, la kaolinite est de plus en plus sollicitée comme modifiant d'électrodes.

I.3.1.2. Utilisation des kaolinites modifiées pour l'élaboration des capteurs électrochimiques

Les propriétés intrinsèques de la kaolinite (Feuillets fortement liés, faible surface spécifique et capacité d'échange ionique négligeable) ont longtemps empêché son usage pour la modification des électrodes. Les premiers travaux rapportant l'utilisation de ce minéral argileux comme modifiant d'électrode datent de 2007 [26]. Tonle et al ont en effet utilisé une kaolinite dont l'espace interfoliaire est fonctionnalisée par un aminosilane pour modifier une électrode de carbone vitreux. Par la suite, d'autres chercheurs ont développé des capteurs à partir des kaolinites non modifiées ou des hybrides obtenus par greffage comme l'indique le tableau V.

Tableau V: Elaboration des capteurs électrochimiques à base de kaolinites modifiées par greffage.

Composés greffés dans la kaolinite	Composés analysés	Electrodes	Références
3-aminopropyltriméthoxysilane	[Ru (CN) ₆] ⁻	platine	[26]
Trihydroxyéthylméthylammonium	CN ⁻	Carbone vitreux	[104]
1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chlorure	SCN ⁻	Carbone vitreux	[27]
3-chloropropyltriéthoxysilane	Pb ²⁺	Électrode à pate de carbone	[105]
1-benzyl-3-(2-hydroxyethyl)imidazolium chlorure et	SCN ⁻ , SO ₃ ⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻	Carbone vitreux	[19]
1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chlorure			
1-benzyl-3-(2-hydroxyethyl)imidazoliumchlorure	I ⁻	Carbone vitreux	[122]

Malgré ces nombreuses investigations, aucun travail ne mentionne l'utilisation de la méthoxykaolinite comme modifiant d'électrode. Pourtant, l'importante réactivité de ce matériau en comparaison avec la kaolinite serait un atout non négligeable pour améliorer les performances d'un capteur électrochimique. Dans le cadre de ce travail, l'utilisation de la méthoxykaolinite comme modifiant d'électrode pour la détection du méthyl viologène (substance présente dans un herbicide total très utilisé) sera explorée.

I.3.2. Encapsulation et relargage de composés

Certains composés d'intérêt présentent des propriétés physiques ou chimiques les rendant instables dans leurs milieux d'action. Afin de protéger ces composés de leur environnement avant l'atteinte de la cible visée, il est courant de recourir à l'encapsulation.

I.3.2.1. Définition et principe de l'encapsulation

L'encapsulation est un procédé permettant d'isoler une espèce chimique de l'environnement externe en la confinant au sein d'un matériau poreux ou dans une vésicule. La substance encapsulée peut par la suite être libérée (relarguée) dans un milieu donné de manière passive ou suite à la modification d'un paramètre physique (température, humidité, pression, ...) ou chimique (pH, espèce interférente, ...) de l'environnement. Ce procédé d'encapsulation-relargage présente de nombreux avantages :

- ↳ Le contrôle de l'instant adéquat pour la libération d'un composé pendant une période donnée. Ceci permet de limiter la pollution lorsque la substance est nocive à forte dose [123] ;
- ↳ La protection d'un composé fragile en évitant sa dégradation sous l'action des conditions ou d'agents externes (oxygène, humidité, lumière, température, pH, ...) ;
- ↳ Le contrôle du lieu de libération d'un composé. Ce ciblage accroît l'efficacité du processus et réduit considérablement les pertes de substances qui n'atteignent pas leurs cibles ;
- ↳ Le conditionnement des substances sous des formes qui facilitent le transport et le stockage avant utilisation.
- ↳ La possibilité de masquer les goûts ou les odeurs désagréables de certains composés.
- ↳ La protection d'un composé volatile afin de le maintenir durablement dans une formulation. [124].

L'encapsulation trouve ainsi de nombreuses applications utiles en médecine (imagerie médicale, ciblage et destruction de cellules cancéreuses, ...), en cosmétique (emprisonnement d'un parfum ou d'un actif cosmétique pour une action prolongée sur la peau), en agriculture pour le contrôle de la prolifération des nuisibles (contrôle de la quantité de pesticides épandus).

Il existe une multitude de matrices qui peuvent servir d'hôtes à l'encapsulation des molécules organiques. Ces matrices peuvent être entre autres des polymères, des lipides, les zéolites et des silices mésoporeuses. Les minéraux argileux sont de plus en plus appliqués comme

réservoir pour l'encapsulation de composés. Il s'agit en grande partie des smectites et de l'halloysite dont l'usage est aisé et mieux maîtrisé [125].

I.3.2.2. Utilisation des kaolinites modifiées pour la séquestration et relargage de composés

L'espace interfoliaire représente l'essentiel de la surface de la kaolinite. Cet espace confiné représenterait un environnement idéal pour l'encapsulation de diverses substances. Cependant, malgré cette accessibilité difficile, des auteurs ont effectué une adsorption surfacique de l'acide salicylique et de l'ibuprofène sur une kaolinite afin d'étudier leur relargage en milieu aqueux. Comme attendu, l'accumulation de ces composés est négligeable car elle se fait exclusivement sur les surfaces basales des plaquettes d'argile. De plus, leur relargage est très rapide et ne présente par conséquent que peu d'intérêt [126, 127].

Les kaolinites hybrides obtenues par greffage peuvent cependant être utilisées pour emmagasiner encore plus de substances. En effet, malgré la présence de composés greffés, ces matériaux disposent de suffisamment d'espace disponible pour accueillir des composés invités. Le premier exemple de ce type est rapporté par Dedzo et Detellier. Ces auteurs rapportent l'encapsulation de l'acide salicylique et de l'acide gallique dans l'espace interfoliaire d'une kaolinite modifiée par un liquide ionique. Les deux composés phénoliques sont encapsulés sous leur forme anionique par échange avec les anions chlorures du liquide ionique [28]. Une autre étude mentionne l'utilisation de la méthoxykaolinite pour la séquestration et le relargage contrôlé de l'amitrole [29]. Dans le cadre de ce travail, les interactions entre la méthoxykaolinite et le méthyl viologène seront exploitées pour préparer un matériau par séquestration du composé organique entre les feuillets de la méthoxykaolinite. Ce matériau sera par la suite appliqué comme formulation de pesticide pour un contrôle du relargage du principe actif en solution aqueuse.

I.3.3. Corrosion

L'usage des métaux est répandu dans quasiment tous les secteurs. Ils sont d'ailleurs incontournables dans le génie civil où ils sont massivement utilisés comme squelettes qui assurent la robustesse des ouvrages. Ce sont également les matériaux les plus prisés pour la réalisation des canalisations des liquides et des gaz (canalisations d'eau, oléoducs, gazoducs...). Malheureusement, ils sont soumis aux dégâts causés par la corrosion qui les dégrade.

I.3.3.1. Définition et principe

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau (métal ou alliage, céramiques et polymères) avec son environnement conduisant à sa dégradation ou sa dissolution. Dans le cas des métaux, elle se produit surtout suite aux réactions chimiques et électrochimiques [128]. Selon la nature de l'agent corrosif, la corrosion peut être sèche, bactérienne ou électrochimique.

I.3.3.1.1. Corrosion sèche

La corrosion sèche se produit lorsqu'un métal ou alliage est oxydé sous l'action d'un gaz corrosif tel que l'oxygène, le chlore, le fluor, ... [129]. Cette corrosion se manifeste par la formation d'une couche de métal oxydé associé à l'agent corrosif réduit. Le fer par exemple qui s'associe facilement avec l'oxygène subit une oxydation en sa présence pour former une couche d'oxyde (équation 1) perméable. Cette perméabilité permet une attaque du métal en dessous de la couche d'oxyde suite à la diffusion du dioxygène. Dans le cas du cuivre par contre, une couche d'oxyde moins perméable se forme en présence d'oxygène (équation 2). Lorsque l'épaisseur de cette couche est conséquente, elle protège efficacement le cuivre contre la corrosion par l'oxygène [130, 131]. Un mécanisme similaire (formation d'une couche d'oxyde d'aluminium) permet d'expliquer la stabilité de l'aluminium en présence de dioxygène.



I.3.3.1.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'un métal se trouve dans une solution électrolytique corrosive (très souvent une solution aqueuse). Ce processus qui implique un transfert de charge entre un conducteur électronique (métal) et un conducteur ionique (électrolyte) est le mode de corrosion des métaux le plus répandu.

La corrosion électrochimique fait intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique, qui conduit à la dissolution partielle ou totale du métal par oxydation, et simultanément une réaction cathodique impliquant un oxydant présent en solution (oxygène dissous, proton, eau, ...).

La Figure 13 présente de manière schématique les processus électrochimiques et les transferts de matières associés à la corrosion d'un métal (M) plongeant dans une solution corrosive (protons). Cette Figure indique la formation de véritables micro-piles à l'origine de la corrosion. En effet, au cours de la corrosion le métal se dissout (se corrode) sur les zones anodiques tandis que les agents corrosifs se réduisent sur les domaines cathodiques. Les électrons générés à l'anode se déplacent dans le métal vers la cathode. La solution électrolytique permet de fermer le circuit en assurant la mobilité d'espèces ioniques pour compenser les déficits et excès de charges générés à l'anode et à la cathode suite aux transformations électrochimiques.

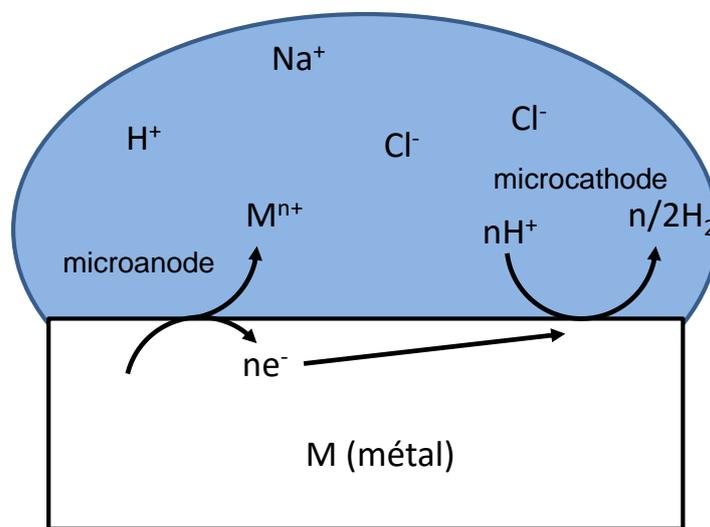


Figure 13 : Corrosion d'un métal en milieu aqueux acide par formation de micro-piles.

Comme dans le cas de la corrosion sèche, le métal oxydé peut s'associer à d'autres espèces chimiques en solution pour former des dépôts (hydroxydes métalliques, sulfures métalliques, chlorures, ...) plus ou moins stables à la surface du métal. Les processus de corrosion en milieu aqueux sont très souvent aggravés par la présence d'espèces chimiques qui solubilisent rapidement ces couches protectrices. C'est le cas des chlorures qui accélèrent la corrosion de nombreux métaux tels que le fer, le cuivre et l'aluminium.

I.3.3.1.3. Corrosion bactérienne (bio-corrosion)

C'est un type de corrosion occasionné par les bactéries agissant directement ou indirectement comme agent de corrosion. En pratique, les microorganismes se fixent à la surface du métal pour former un biofilm. Les microorganismes de ce biofilm peuvent produire (comme produits secondaires de leur métabolisme) des composés corrosifs tels que l'acide

sulfurique. C'est le cas des bactéries sulfo-oxydantes. D'autres microorganismes dégradent les métaux en s'attaquant à l'inhibiteur de corrosion présent dans le milieu ou en détruisant le revêtement qui les protège. En effet, certaines bactéries sont capables de transformer les nitrates (utilisés dans certains cas comme inhibiteurs de corrosion) en nitrites ou ammoniacque qui attaquent le métal [132].

La corrosion occasionne annuellement des accidents et des pertes financières qui se chiffrent à l'échelle mondiale à des milliards de dollars [33]. La protection des métaux contre la corrosion est par conséquent un important enjeu mondial.

I.3.3.2. Protection des métaux contre la corrosion

Plusieurs stratégies sont utilisées pour la protection des métaux contre la corrosion. Elles ralentissent la vitesse de corrosion des métaux suivant divers mécanismes.

I.3.3.2.1. Les méthodes classiques de protection des métaux contre la corrosion

Faisant face à la corrosion des métaux depuis des siècles, l'homme a développé depuis de nombreuses années des stratégies visant sa protection.

- ↳ **Utilisation des anodes sacrificielles** : Cette méthode permet une protection cathodique à travers le sacrifice de l'anode. Son principe repose sur le fait que lorsque deux métaux en contact sont immergés dans le même électrolyte, il se forme naturellement une pile électrique. Le métal le plus noble joue le rôle de la cathode et est protégé tandis que le moins noble joue le rôle d'anode et est corrodé. On dit qu'il est sacrifié au détriment du métal le plus noble [133]. Cette stratégie est couramment utilisée pour la protection des coques de navires, des conduites sous-terraines et des citernes enfouies. Cependant, le métal sacrifié doit être régulièrement remplacé.
- ↳ **Compensation du courant de corrosion** : Cette stratégie consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger (E_p) à une valeur inférieure au potentiel de corrosion du métal (E). En dessous de ce potentiel, l'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu en faisant circuler un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).
- ↳ **Revêtement** : Ce type de protection agit principalement comme une barrière physique sur la surface du métal pour limiter le contact avec les agents de corrosion. Elle contribue généralement à lutter contre la corrosion atmosphérique [134]. La Figure 14 regroupe les différents types de revêtements couramment utilisés.

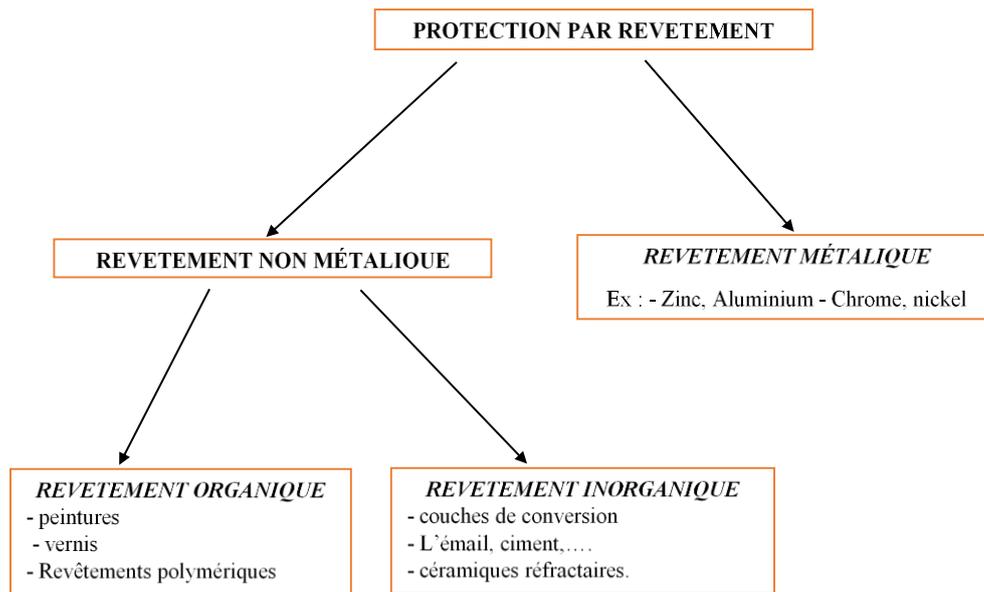


Figure 14: Classement des différentes familles de revêtements

Certains revêtements combinent les propriétés de barrière physique avec la protection par anodes sacrificielles. C'est le cas de vernis contenant des particules de zinc ou de magnésium.

I.3.3.2.2. Protection des métaux par usages des inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à un milieu corrosif à faible concentration, stoppe ou ralentit la vitesse de corrosion du métal [135]. Un inhibiteur de corrosion doit être actif à faible concentration, facile à mettre en œuvre, ne pas modifier les propriétés physiques de la solution et être peu onéreux. Il doit également vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ↳ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- ↳ Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement ;
- ↳ Être stable dans le domaine des températures d'application.

Les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur mode d'action. Ainsi, du point de vue électrochimique, on distingue trois types d'inhibiteurs dont les caractéristiques $\ln(i) = f(E)$ sont représentées à la Figure 15 :

- Les inhibiteurs anodiques qui ralentissent la vitesse de la réaction d'oxydation du métal et augmentent le potentiel de corrosion (Figure 15 A),

- Les inhibiteurs cathodiques qui ralentissent la vitesse des réactions cathodiques et abaissent le potentiel de corrosion (Figure 15.B),
- Les inhibiteurs mixtes qui agissent simultanément en tant qu'inhibiteurs anodiques et cathodiques. Par conséquent, ils modifient peu le potentiel de corrosion (Figure 15.C).

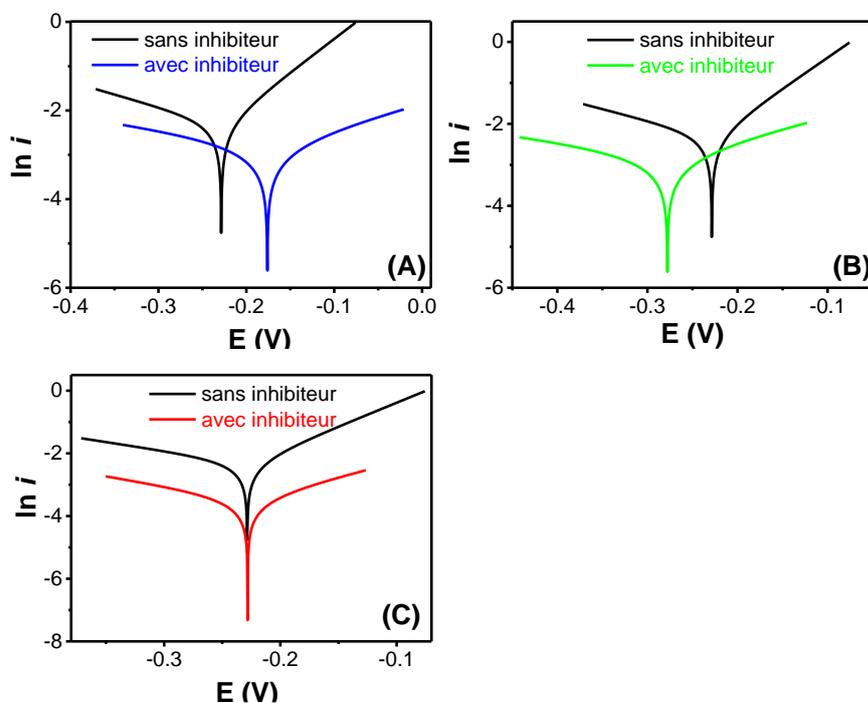


Figure 15 : Effet électrochimique d'un inhibiteur A) anodique, B) cathodique ou C) mixte sur les courbes de polarisation

Les inhibiteurs de corrosion sont très utilisés dans les formulations destinées au décapage des pièces métalliques et pour le nettoyage des canalisations. Malheureusement, ils sont dans la majeure partie des cas toxiques et coûteux. Les travaux actuels s'orientent de plus en plus vers l'utilisation d'extraits végétaux ayant montré des propriétés intéressantes. L'usage de ces extraits de végétaux se heurte une fois de plus aux considérations environnementales car leur production en masse est limitée à cause de la disponibilité des plantes considérées.

I.3.3.3. Utilisation des minéraux argileux modifiés pour la protection des métaux contre la corrosion

Depuis quelques années, les chercheurs explorent la possibilité d'utiliser les minéraux argileux comme inhibiteurs de corrosion. De nombreux avantages militent en faveur de ces matériaux comme alternatives aux composés habituellement utilisés :

- Ce sont des ressources abondantes dans la nature et disponibles sur toute l'étendue du globe terrestre ;
- Leur présence même en abondance est relativement peu dangereuse pour l'environnement en comparaison aux inhibiteurs organiques couramment utilisés ;
- Ils présentent à leur surface des groupes fonctionnels susceptibles de se lier aux surfaces métalliques afin de former des films protecteurs.

Malgré ces avantages, les tests effectués pour l'utilisation des smectites comme inhibiteur de corrosion se sont révélés peu satisfaisants [136].

Des approches plus récentes exploitent plutôt la capacité de ces matériaux à encapsuler des inhibiteurs pour un relargage progressif et contrôlé dans le milieu agressif. [137-142].

Parmi les minéraux argileux de type 1:1, seule l'halloysite a été utilisée pour l'encapsulation des inhibiteurs de corrosion, en raison de sa structure tubulaire [143, 144]. En effet, Abdullayev et al rapportent la séquestration de la benzotriazole à l'intérieur des tubes de l'halloysite. Ce matériau composite est par la suite incorporé dans une peinture afin d'évaluer son efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion du cuivre. Un relargage progressif de l'inhibiteur et une protection efficace du métal en milieu corrosif est obtenue. Aucun travail à notre connaissance ne rapporte l'utilisation de la kaolinite pour ce type d'applications. Pourtant l'important espace interfoliaire pourrait être utilisé avantageusement pour la séquestration d'inhibiteurs de corrosion. Dans le cadre de ce travail, la méthoxykaolinite beaucoup plus réactive, a été utilisée pour la séquestration d'un inhibiteur de corrosion (la 1,2,4-triazole) et appliquée à la protection du cuivre en milieu NaCl concentré.

Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons le matériau argileux utilisé, le protocole expérimental mis en œuvre pour sa purification et sa modification ainsi que les réactifs utilisés à cet effet. Dans un second temps, une description des méthodes de caractérisation physico-chimiques des kaolinites naturelles et hybrides est présentée ainsi que les méthodes exploitées pour leur application à l'électroanalyse, au relargage et à la corrosion.

II.1. Matériaux et réactifs

II.1.1. Matériaux

Le mineral argileux utilisé dans ce travail est la kaolinite de référence KGa-1b provenant de Géorgie. Elle a été obtenue de la Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA).

II.1.2. Réactifs chimiques

Les réactifs et les composés chimiques utilisés dans ce travail sont regroupés au sein du Tableau VI.

Tableau VI: Réactifs chimiques utilisés

Formules chimiques	Noms	Origine	Pureté
NaOH	Sodium Hydroxyde	Scharlau	98,5 %
HCl	Acide chlorhydrique	Scharlau	37 %
KBr	Potassium bromure	Pike technologies	100%
NaCl	Sodium chlorure	Prolabo	>99,5
C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂	Méthylviologène	Aldrich	98 %
C ₂ H ₃ N ₃	1,2,4-triazole	Aldrich	98 %
CH ₃ OH	méthanol	Fisher	99.8%
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	Fisher	99%
C ₂ H ₅ NO	N-méthyle formamide	Acros Organics	> 99 %
CaCl ₂	Calcium dichlorure	Labosi	80%
KCl	Potassium chlorure	Labsynth	99 %
CuSO ₄	Cuivre sulfate	AcrosOrganic	98 %
MgSO ₄	Magnésium sulfate	M&B	98 %
Ag(NO ₃)	Argent Nitrate	Prolabo	99,9%

Le méthyl viologène et la 1,2,4-triazole sont les composés utilisés pour la modification de la kaolinite. Nous présentons ci-dessous quelques informations essentielles concernant ces composés chimiques.

II.1.2.1. Méthyl viologène

Le méthyl viologène (1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium) est un composé chimique appartenant à la famille des bipyridines. C'est un cation organique dont le squelette de base est celui de la 4,4'-bipyridine (Figure 16).

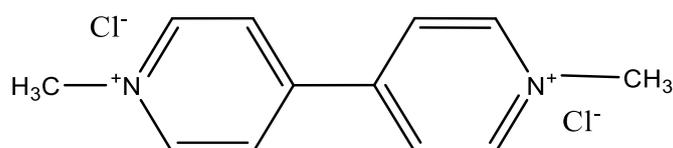
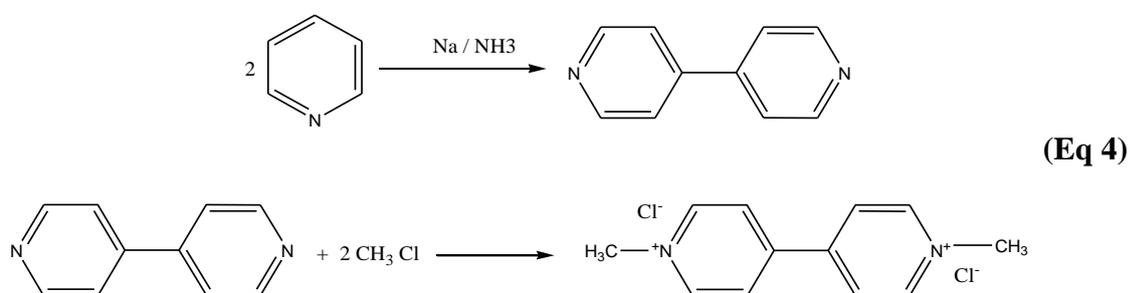


Figure 16: Structure chimique du méthyl viologène

Ce composé a été synthétisé pour la première fois en 1882 par Weibel et Rosso [145]. Cette synthèse se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, le couplage de la pyridine en présence de sodium métallique et d'ammoniaque permet d'obtenir la 4,4'-bipyridine. La bipyridine est ensuite méthylée par réaction avec du chlorométhane (Équation 4).



Initialement utilisé comme indicateur Redox, les propriétés herbicides du méthyl viologène (MV) sont découvertes en 1955 [146]. Cette application est directement liée aux propriétés redox du MV. En effet, c'est un oxydant capable de subir deux réductions monoélectroniques successives pour former un composé neutre. Le composé intermédiaire est un radical monocationique d'un bleu intense en solution aqueuse. C'est cette coloration qui est exploitée lors de l'utilisation du MV comme indicateur de fin de dosage au cours des titrages redox. En tant qu'herbicide ce composé est un excellent accepteur d'électrons qui perturbe la chaîne photosynthétique. C'est d'ailleurs l'un des herbicides les plus utilisés dans le monde.

➤ Toxicité du méthyl viologène

Des études montrent qu'après épandage du MV dans les domaines agricoles, juste une infime partie atteint sa cible. La proportion restante se retrouve dans l'environnement, causant des problèmes de pollution non négligeables [147]. Chez l'homme, ce composé est très nocif. Après ingestion, il peut endommager l'appareil digestif, les reins et les poumons entre autres. Dans ce dernier cas, la fibrose pulmonaire est la pathologie la plus courante. Elle résulte de la transformation de l'oxygène présent dans les poumons en radicaux libres. Ces radicaux libres produisent par la suite toute une multitude d'autres composés radicalaires hautement réactifs et responsables de la destruction des parois cellulaires [148].

II.1.2.2. 1,2,4-triazole

Les triazoles font partie de la famille chimique des azoles. Ce sont des composés cycliques insaturés à cinq chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes, dont au moins un atome d'azote. La 1,2,4-triazole (TAZ) contient trois atomes d'azotes et existe sous deux formes tautomériques telles que présentées à la Figure 17.

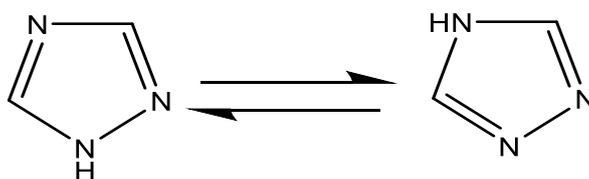
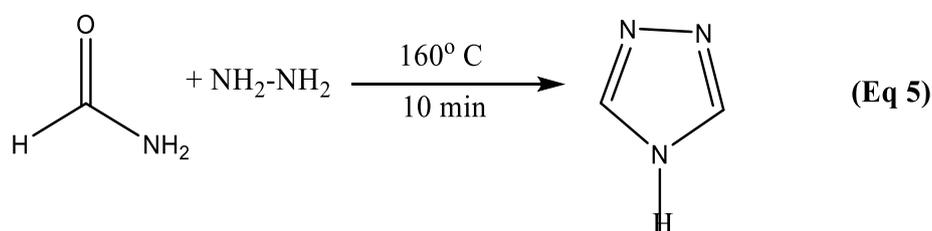


Figure 17: Structures chimiques de la 1,2,4-triazoles et formes tautomériques.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des triazoles dans la littérature, mais la plus simple schématisée à l'équation (5) ne nécessite pas de catalyseurs et utilise l'hydrazine et le formamide comme réactifs.



La 1,2,4-triazole et ses dérivées sont utilisés dans de nombreux domaines :

- Comme intermédiaire synthétique dans la préparation de composés aux propriétés antivirales, anti-tumorales, antimicrobiennes, antiépileptiques, antiallergiques antiprolifératives, antibactériennes, anti-inflammatoires, ou antifongiques [149] ;
- Dérivés utilisés en agrochimie comme insecticides et herbicides capables d'inhiber la photosynthèse [150] ;
- De nombreux travaux rapportent également l'application de la TAZ comme inhibiteur de la corrosion des aciers et du cuivre [151, 152].

II.1.3. Modification de la kaolinite

Avant le processus de modification, la fraction de kaolinite de diamètre de particules < 2 µm est collectée. Cette collecte permet d'obtenir un matériau ayant une granulométrie bien définie. Ce processus améliore également la pureté du minéral argileux.

II.1.3.1. Collecte de la fraction fine de kaolinite

La collecte de la fraction fine de kaolinite a été réalisée suivant le protocole décrit par Tunney en 1995 [80]. Une masse de 30 g de kaolinite est introduite dans 2 L d'eau déionisée. Le mélange est agité et le pH ajusté à 9 à l'aide d'une solution de NaOH 0,1M. A ce pH, l'agrégation des particules de kaolinite est faible. La suspension est transvasée dans une colonne de sédimentation. Le temps de sédimentation est déterminé à partir de la loi de Stokes (équation 6).

$$g \frac{(d_p - d_f)}{18\eta} d^2 = \frac{H}{t} \quad \text{(Eq 6)}$$

g est l'accélération de la pesanteur (978,34 cm.s⁻² à Yaoundé), d_p (2,65) et d_f (1) respectivement les densités de la particule (quartz) et du fluide (eau) ; η (8,904 x 10⁻³ Poises à 25 °C) la viscosité de l'eau ; d (cm) le diamètre de la particule; H (cm) la profondeur de prélèvement de la suspension par rapport au niveau supérieur du liquide au repos et t (s) le temps de sédimentation.

Dans ces conditions, pour des particules de tailles inférieures à 2 µm, le temps de sédimentation sur une hauteur de 20 cm est de 13 h 42 min.

Les suspensions siphonnées sont combinées dans un contenant et le pH ajusté à 5 à l'aide d'une solution de HCl (0,1 M) afin de provoquer la sédimentation rapide des particules. A ce pH, les charges des particules diminuent, ce qui favorise leur agglomération. Les particules sont alors récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtention du test négatif

des ions chlorures au nitrate d'argent. Le solide est séché à l'air libre, puis à l'étuve à 50 °C pendant 8 h. Cette kaolinite de diamètre de particules < 2 µm dénommé K dans ce travail est conservée dans un flacon étanche.

II.1.3.2. Modification de la kaolinite

La modification de la kaolinite débute par l'intercalation du NMF afin d'accroître l'espacement basal et fragiliser les liaisons hydrogène de la kaolinite.

II.1.3.2.1. Intercalation du N-méthylformamide

Le NMF a été intercalé dans la kaolinite en suivant la procédure décrite dans la littérature par Tunney et Detellier [102]. Ainsi, 5 g de kaolinite sont dispersés dans 80 mL de NMF. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 3 jours à 60 °C. Le solide est récupéré par filtration et séché à l'air libre pendant 48 heures, puis à l'étuve à 50 °C pendant 8 h. Le matériau obtenu dénommé K-N est conservé dans un flacon étanche.

II.1.3.2.2 Greffage du méthanol

L'opération de greffage du méthanol a été réalisée en utilisant K-N comme précurseur. 4 g de K-N sont dispersés dans 100 mL de méthanol, l'ensemble est agité pendant 24 h. Après séparation par centrifugation, le solide est redispersé dans 100 mL de méthanol et agité de nouveau pendant 24 h. Cette démarche est répétée pendant 10 jours. Au terme de cette procédure, le solide est séché à l'air libre pendant 24 heures, puis à l'étuve à 50 °C. Le matériau obtenu est dénommé K-M (méthoxykaolinite) est conservé dans un flacon étanche.

II.1.3.2.3. Intercalation du méthyl viologène

En ce qui concerne l'intercalation du méthyl viologène dans la méthoxykaolinite, 2,4 g de K-M ont été introduit dans 100 mL d'une solution éthanolique de méthyl viologène (2×10^{-2} M). Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solide est séparé par filtration sur Büchner et séché pendant 24 h à température ambiante. Le matériau obtenu est dénommé K-MV.

II.1.3.2.4. Intercalation de la 1, 2,4-triazole

La kaolinite modifiée par la 1,2,4-triazole a été obtenu en dispersant 2,5 g de K-M dans 100 mL d'une solution éthanolique de TAZ 1 M. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solide est séparé par filtration sur Büchner et séché pendant 24 h à

l'étuve à 50 °C. Le solide résultant nommé K-TAZ a été stocké dans un flacon scellé pour une utilisation ultérieure.

II.2. Techniques de caractérisation des matériaux

Plusieurs méthodes d'analyse et de caractérisations physico-chimiques ont été utilisées dans le cadre ce travail afin de s'assurer de l'effectivité des modifications apportées à la kaolinite.

II.2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse très utilisée pour déterminer la nature des groupements fonctionnels présents au sein d'un composé. Elle permet également de mettre en évidence les liaisons entre différents atomes présents dans un matériau [153]. Il est donc possible à partir de cette technique de déceler des changements au niveau structurel suite à la modification d'un matériau. Expérimentalement, l'analyse d'un matériau par spectroscopie IRTF se fait en irradiant un échantillon par un faisceau de rayonnements électromagnétiques appartenant au domaine de l'IR. Certaines de ces radiations sont absorbées par l'échantillon lorsque leurs fréquences correspondent aux fréquences de vibrations de liaisons présentes au sein du matériau. Cette absorption se traduit par l'apparition des bandes d'absorption sur le spectre IR. L'exploitation du spectre infrarouge d'un échantillon permet donc de déduire les types de liaisons chimiques et par conséquent la nature des groupements fonctionnels qui le constituent.

Dans le cadre de ce travail, les spectres IR ont été enregistrés en utilisant la méthode par transmission sur un spectromètre de marque alpha de la firme Bruker. Les échantillons à analyser ont été préparés sous forme de pastilles en diluant le matériau dans du KBr. Les pastilles sont obtenues à l'aide d'une presse manuelle. Les spectres IR de ces pastilles sont immédiatement enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Chaque spectre est la moyenne de 40 spectres enregistrés consécutivement.

II.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^{13}C (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode d'analyse permettant d'obtenir des renseignements sur l'environnement chimique autour de certains atomes présents au sein d'un composé ou d'un matériau. Il est par la suite possible d'élucider les structures des composés chimiques ou mettre en évidence des transformations structurales

au sein d'un matériau après sa modification. Son principe réside sur l'étude du comportement des noyaux atomiques possédant un spin non nul tels que ^1H , ^{27}Si , ^{13}C , etc. lorsqu'ils baignent dans un champ magnétique intense. On démontre que le comportement de chacun des noyaux au sein de l'échantillon est directement lié à son environnement chimique. Autrement dit, la nature des atomes voisins affecte le signal en RMN [154].

Les matériaux utilisés dans le cadre de ce travail étant issus du greffage et de l'intercalation des composés contenant du carbone, la RMN du ^{13}C s'est avérée idéale pour mettre en évidence les différentes modifications. Elle permet également d'identifier d'éventuelles modifications structurales des composés après réaction avec le minéral argileux.

Les spectres RMN du ^{13}C à l'état solide et en solution ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de type Bruker AVANCE 200. Au cours de l'enregistrement, une vitesse de rotation de 4,5 kHz est appliquée à l'échantillon afin d'accroître la sensibilité de l'analyse.

II.2.3. Diffraction de rayons X (DRX) sur poudre

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse non destructive généralement utilisée pour identifier et/ou de quantifier les minéraux cristallins contenus dans un solide [155]. Dans certains cas, elle permet également d'identifier l'état d'amorphisation du matériau analysé. Cette méthode exploite la diffraction des rayons X par les plans atomiques organisés de façon régulière pour l'élucidation des structures cristallines. À partir de la relation de Bragg (Équation 7), et connaissant la valeur de l'angle d'incidence (θ ($^\circ$)) du faisceau de rayons X de longueur d'onde λ (nm) diffracté, il est possible de déterminer de manière précise la distance séparant les plans d'atomes (d_{hkl} (nm)) impliqués dans le phénomène de diffraction (distance inter-réticulaire).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq 7})$$

n représente l'ordre de diffraction.

Cette technique est très importante pour le suivi des modifications des phyllites lorsqu'ils impliquent des intercalations dans l'espace interfoliaire. En effet, l'insertion de composés dans l'espace interlamellaire des minéraux argileux phylliteux s'accompagne d'une expansion des feuillets. Dans le cas de la kaolinite, l'intercalation ou la dé-intercalation se traduit par une variation de la distance séparant les plans 001 (d_{001}).

Dans le cadre de ce travail, les diffractogrammes ont été enregistrés sur des échantillons conditionnés sous la forme de poudres. L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque Rigaku Ultima IV, disposant d'une cathode de cuivre produisant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54056$ nm. Le dispositif est alimenté par un générateur opérant sous une tension de 45 kV et une intensité de courant de 40 mA. Le balayage angulaire est réalisé entre des valeurs de 2θ comprises entre 2° et 70° .

II.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse basée sur le suivi des variations de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé progressivement sous atmosphère contrôlée. Ces variations enregistrées sont dues à des pertes de matières occasionnées par la désorption de composés volatiles ou à la dégradation du matériau avec dégagement de substances volatiles lorsque la température convenable est atteinte. Les courbes alors obtenues (thermogrammes) se présentent sous la forme d'une variation de la masse de l'échantillon analysé en fonction de la température [156]. Dans la pratique, les courbes dérivées sont préférées pour une meilleure identification des températures correspondant aux pertes de masses.

L'ATG est très utilisée pour la caractérisation des minéraux argileux car leurs déhydroxylation se produisent avec des pertes de masses précises dans un intervalle de température défini selon la nature du minéral argileux considéré. Cette technique est donc couramment utilisée pour l'identification des minéraux argileux. Par ailleurs, lorsque les minéraux argileux sont modifiés par des composés organiques, l'ATG permet l'étude de la stabilité thermique du matériau hybride en déterminant la température de perte du modifiant. Elle peut également dans certaines conditions être utilisée pour estimer de manière efficace la quantité de composés organiques présents au sein du matériau hybride.

Dans le cadre de ce travail, les thermogrammes ont été enregistrés sur un appareil de marque TA Instruments Q5000 en utilisant des masses d'échantillons comprises entre 5 et 10 mg. Les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'azote circulant à 25 mL min^{-1} , la vitesse de chauffage étant programmée à $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Pour la détermination des quantités de matières organiques présentes au sein des kaolinites modifiées, les thermogrammes ont été enregistrés sous un flux d'air ($25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une isotherme de 5 min à 950°C afin de s'assurer de la combustion complète de la matière organique présente dans le matériau.

II.2.5. Détermination de la surface spécifique par adsorption-désorption de l'azote

La mesure de la surface spécifique des matériaux permet de déterminer la surface disponible susceptible d'être exploitée pour d'éventuelles applications. Son principe est basé sur l'utilisation d'un composé qui sert de sonde pour la mesure de cette surface disponible par adsorption sur le matériau. Par la suite, connaissant la quantité adsorbée et la surface occupée par une molécule, la surface totale disponible est facilement déterminée. Dans la pratique, le diazote gazeux est couramment utilisé comme sonde. Il suffit alors simplement de mesurer le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface d'une masse d'échantillon connue. La surface spécifique du matériau est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [157].

Dans le cadre de ce travail, les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur ASAP 2010 de marque Micromeritics analyzer. Les isothermes d'adsorption ont été tracés en mesurant en continu les quantités de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre à 77 K. 0,2 g de matériau est préalablement dégazé sous vide à 110 °C avant l'analyse afin d'éliminer les molécules d'eau et autres composés adsorbés susceptibles d'occuper les pores des matériaux. Un logiciel intégré dans l'appareil permet d'obtenir automatiquement les différentes grandeurs issues des isothermes d'adsorption/désorption enregistrés (surface spécifique totale et volumes des pores)

II.2.6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Cette technique est utilisée pour étudier la morphologie des matériaux et la microstructure des matériaux solides [158]. Le principe de cette technique est basé sur une interaction électron-matière. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés frappe la surface d'un matériau, plusieurs types d'émissions sont générées : des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X et des rayonnements visibles. Des détecteurs appropriés peuvent analyser ces émissions en temps réel et ainsi fournir des informations utiles pour la caractérisation du matériau.

Parmi les particules émises, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont les plus exploitées en microscopie électronique à balayage, car ils sont produits près de la surface de l'échantillon du fait de leurs faibles énergies. Ils forment ainsi des images (pouvant atteindre de hautes résolutions de l'ordre de 3 nm à 5 nm) en rapport direct avec la morphologie de l'échantillon analysé [159].

Dans ce travail, les observations microscopiques des échantillons ont été effectuées sur un microscope de type JEOL JSM-7500F utilisant un canon à électrons à effet de champ, avec une tension accélératrice de 1 kV.

II.3. Relargage contrôlé du méthyl viologène intercalé dans la kaolinite

Le matériau obtenu par intercalation du méthyle viologène dans la méthoxykaolinite (K-MV) a été exploité pour l'étude du relargage du pesticide intercalé en milieu aqueux.

II.3.1. Procédure expérimentale de relargage

Lors de l'étude du relargage du méthyl viologène (MV), une suspension obtenue en dispersant 12 mg de K-MV et 5 ml d'eau déionisée est introduite dans un sac de dialyse en cellulose (de marque Spectrum Laboratories) et scellé. L'ensemble est introduit dans un bécher contenant 300 mL d'eau déionisée à pH 6,8 sous agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique. A intervalle de temps régulier, 1 mL de solution est prélevée et la quantité de MV relarguée à travers le sac de dialyse est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS à une longueur d'onde de 260 nm. À cette longueur d'onde, l'absorbance du MV croît de façon linéaire avec la concentration en solution comme l'indique la droite de calibration (Figure 18) utilisée pour convertir les absorbances en concentrations

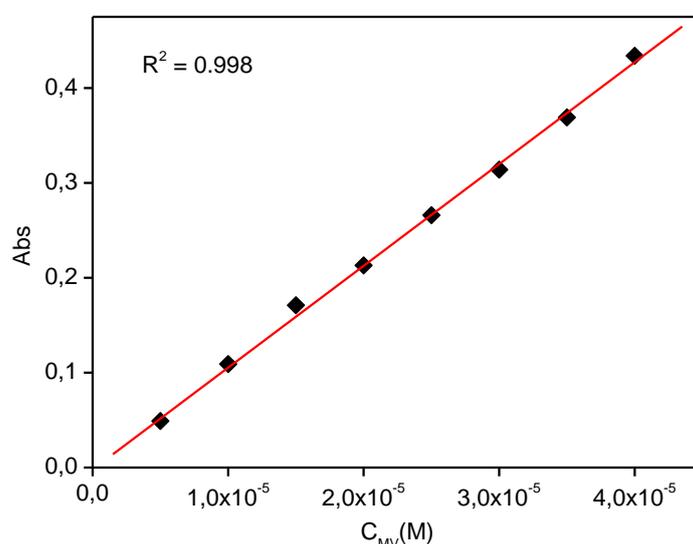


Figure 18: Droite de calibration du méthyl viologène obtenue en traçant l'évolution de l'absorbance à 260 nm en fonction de la concentration de MV en solution aqueuse.

Pour des raisons de comparaison, plusieurs séries d'expériences ont été menées à partir de matériaux obtenus à travers des mélanges directs de kaolinite (9.28 mg) + MV (2.72 mg), méthoxykaolinite (9.28 mg) + MV (2.72 mg) ou uniquement du MV (2.72 mg). Comme

précédemment, ces mélanges sont dispersés dans 5 ml d'eau déionisée avant d'être introduits dans un sac de dialyse. Le processus de relargage et la mesure des quantités en MV relarguées suivent le même protocole décrit précédemment.

Dans une autre série de manipulations, l'effet du pH sur le relargage du MV contenu dans le matériau K-MV a été étudié. Le protocole expérimental est identique à celui décrit au paragraphe 2.3.1, à la seule différence que le relargage est effectué dans 500 mL d'eau déionisée dont le pH a été préalablement ajusté à pH 9,0, et 4,0 à l'aide de solutions décimolaires de HCl et de NaOH.

II.3.2. Analyse de la cinétique de relargage : Modèle de Korsmeyer-Peppas

Le modèle de Korsmeyer-Peppas traduit par l'équation 8, a été développé en 1983 par Korsmeyer et al. pour l'étude de la libération des principes actifs hydrosolubles contenus dans une matrice polymérique [160].

$$\frac{C_t}{C_0} = Kt^n \quad (\text{Eq 8})$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln K + n \ln(t) \quad (\text{Eq 9})$$

Où C_t (mol/L) et C_0 (mol/L) représentent respectivement les concentrations à un temps de relargage t (min) et à l'équilibre (lorsque le relargage est complet), K la constante de relargage et n l'indice de relargage.

Le tracé de la transformée linéaire de cette équation (Equation 9) permet de déterminer les constantes K et n utiles pour caractériser le processus de relargage. En effet, selon la valeur de n , il est possible d'établir une classification des mécanismes qui régissent le relargage des principes actifs d'une matrice vers un milieu donné. Le Tableau VII regroupe ces différents mécanismes en fonction de l'indice de relargage.

Tableau VII: Interprétation des mécanismes de libération par diffusion à partir de films polymères

Mécanisme de libération	n
Diffusion Fickienne (cas I)	0,5
Transport irrégulier ou non Fickienne (anormale)	$0,5 < n < 1,0$
Transport cas II (cinétique d'ordre zéro)	1,0
Transport super cas II (transport extrême)	$n > 1,0$

Par ailleurs, une valeur de K élevée traduit un processus de relargage rapide.

II.4. Electroanalyse du méthyl viologène

II.4.1. Préparation des électrodes

Dans le cadre de ce travail, le MV a été analysé sur électrode de carbone vitreux recouverte par un film de kaolinite non modifiée ou traitée au méthanol (4 g.L^{-1}).

L'électrode de carbone vitreux est au préalable nettoyée par polissage sur un tapis soyeux imbibé d'une suspension aqueuse d'alumine dont les particules ont des diamètres inférieurs à $0,05 \mu\text{m}$. L'électrode est abondamment rincée à l'eau déionisée afin d'éliminer toute trace d'alumine à sa surface. À l'aide d'une micropipette, un volume de $10 \mu\text{L}$ d'une suspension de kaolinite ou de K-M (obtenue en dispersant 8 mg de matériau dans 2 mL d'eau déionisée à l'aide d'un bac à ultrasons) est déposé délicatement à la surface de l'électrode de carbone vitreux. Après séchage à l'air libre pendant 2 h, l'électrode modifiée (dénommée CV/K ou CV/K-M selon la nature du modifiant) est directement utilisée pour les analyses électrochimiques. Ces analyses ont consisté en l'étude des interactions entre le MV et les matériaux d'électrode et électroanalyse quantitative de ce composé.

II.4.2. Étude des interactions entre le MV et la kaolinite par voltammétrie cyclique

L'étude des interactions entre le MV et les matériaux d'électrode (kaolinite et méthoxykaolinite) a été réalisée par voltammétrie cyclique en suivant un protocole expérimental couramment utilisé dans la littérature.

II.4.2.1. Procédure expérimentale

Le protocole expérimental appliqué lors de l'étude électrochimique des interactions entre le MV et le matériau d'électrode consiste à plonger l'électrode à film dans 50 mL d'une solution de NaCl 0,1 M contenant du MV à la concentration 50 μ M. Dans cette solution plongent également une électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode (fil de platine). Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat PGSTAT 12 de la firme Metrohm et piloté à l'aide du logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) par l'intermédiaire d'un microordinateur. Une série de voltamogrammes cycliques est immédiatement enregistrée après avoir plongé l'électrode de travail dans la solution électrolytique contenant le MV.

II.4.2.2. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est la technique de prédilection lorsqu'on désire obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques qui ont lieu à la surface d'une électrode. Il s'agit entre autres des informations sur la nature des processus redox qui ont lieu à la surface de l'électrode, la cinétique des échanges électroniques, la mise en évidence des phénomènes d'adsorption et l'identification de potentielles réactions chimiques couplées aux processus redox [161]. Cette technique permet ainsi d'étudier les interactions entre un analyte et la surface de l'électrode.

Lors de l'enregistrement d'un voltamogramme cyclique, un balayage de potentiel entre le potentiel initial (E_i) et le potentiel final (E_f), suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial à vitesse constante est appliqué à l'électrode de travail. Ce balayage triangulaire permet de former un cycle de potentiel. Durant le balayage de potentiel, le courant est mesuré, ce qui permet de tracer une courbe intensité-potentiel dénommée voltamogramme cyclique. La Figure 19 présente le signal caractéristique enregistré dans une solution non agitée contenant un oxydant en solution. Le réducteur formé lors du balayage allé s'oxyde au balayage retour. Le processus peut être répété plusieurs fois et le signal obtenu est un voltamogramme multicyclique. Le signal de la Figure 19 présente certaines caractéristiques essentielles qui permettent la compréhension du système étudié. Il s'agit des courants de pics anodique (I_{Pa}) et cathodique (I_{Pc}) et des potentiels de pics anodique (E_{Pa}) et cathodique (E_{Pc}).

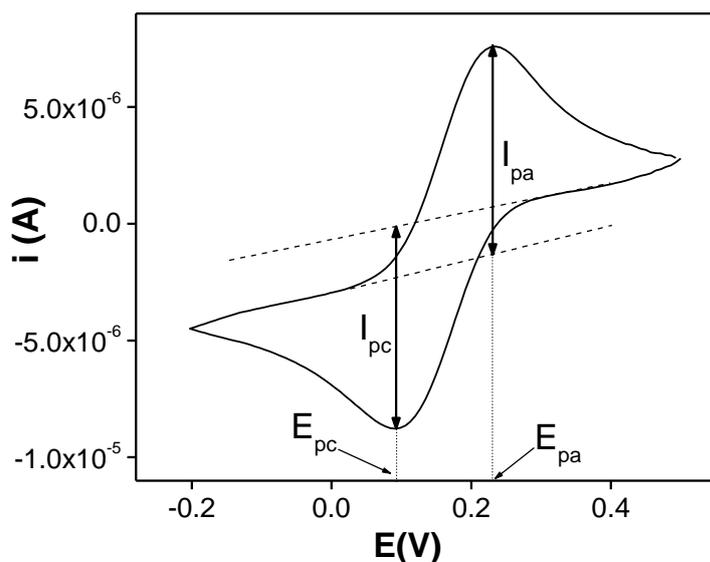


Figure 19: Exemple de voltamogramme cyclique enregistré dans une solution contenant un oxydant dont le réducteur conjugué est électroactif.

Dans le cadre de ce travail, les voltammogrammes multicycliques ont été enregistrés à 50 mV/s sur CV, CV/K et CV/K-M dans une solution de NaCl 0,1 M contenant MV 50 μ M afin d'étudier la capacité de ces capteurs à accumuler l'analyte. L'étude de l'influence de la vitesse de balayage a permis d'élucider le mécanisme de la transformation électrochimique sur ces électrodes.

II.4.3. Electroanalyse quantitative du MV

La détermination des faibles quantités de MV en solution passe par l'utilisation des méthodes plus précises et sensibles. Les méthodes impulsionnelles sont plus sollicitées à cet effet car elles offrent plusieurs avantages : les temps de mesures sont courts et les bruits de fond sont fortement atténués, ce qui améliore la sensibilité des analyses.

II.4.3.1. Procédure expérimentale de quantification

Les travaux préliminaires ayant montré une faible sensibilité des capteurs lorsque le MV est directement introduit dans la solution électrolytique, la stratégie par accumulation-détection a été sollicitée pour l'électroanalyse quantitative. Cette stratégie comporte deux étapes :

- Une étape d'accumulation en circuit ouvert. Elle consiste à plonger l'électrode modifiée dans une solution aqueuse contenant le méthyl viologène (solution d'accumulation) pendant un temps convenable (temps d'accumulation). Durant cette étape, l'analyte s'adsorbe sur le modifiant déposé à la surface de l'électrode.

- Une étape de détection. L'électrode est retirée du milieu d'accumulation, rincée à l'eau déionisée (pour éliminer les espèces non-adsorbées) et plongée dans la solution électrolytique (milieu de détection) contenant déjà les électrodes de référence et auxiliaire connectées au potentiostat. Le signal électrochimique est immédiatement enregistré par voltammétrie différentielle impulsionnelle.

II.4.3.2. Voltammétrie différentielle impulsionnelle

La voltammétrie par impulsion regroupe un ensemble de méthodes électrochimiques qui consistent à soumettre l'électrode de travail à une combinaison de balayage et d'impulsion de potentiel. Le but principal étant d'augmenter la sensibilité de la technique en réduisant sensiblement les bruits de fonds. Pour cela, elle exploite la différence entre les vitesses de décroissance des courants capacitif et faradique suite à une impulsion de potentiel. En effet, après une impulsion de potentiel dans un domaine favorable à une transformation électrochimique, le courant capacitif subit une décroissance exponentielle rapide tandis que le courant faradique diminue beaucoup plus lentement. Ainsi, quelques fractions de secondes après une impulsion, le courant capacitif devient rapidement négligeable. Le courant mesuré n'est quasiment qu'une contribution de la composante faradique [161].

La voltammétrie différentielle à impulsion qui fait partie des techniques impulsionnelle a été utilisée dans le cadre de ce travail pour l'électroanalyse quantitative du MV. La voltammétrie différentielle à impulsion consiste à appliquer à l'électrode de travail des impulsions de forte hauteur et de courte durée surimposées à la fin de chaque incrément de potentiel (Figure 20 (A)).

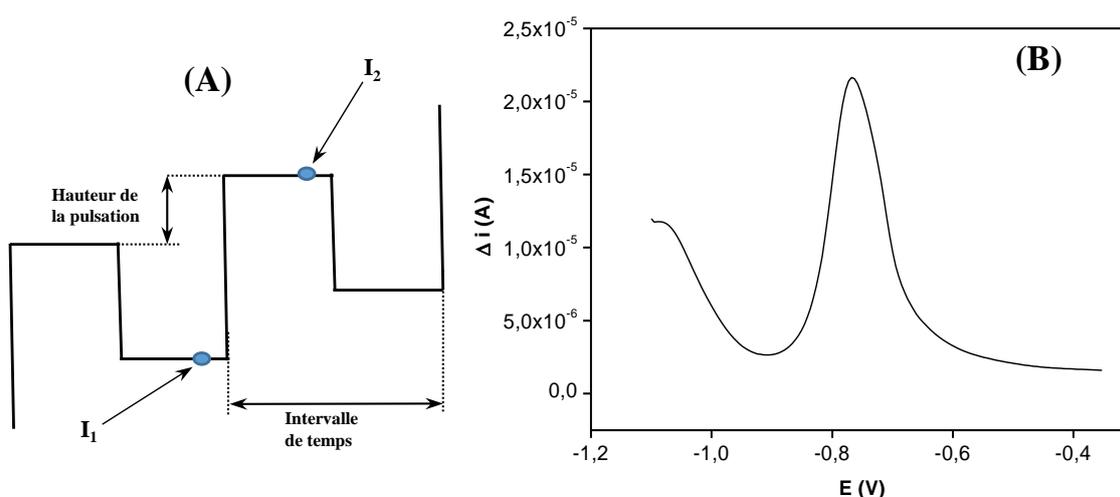


Figure 20 : Programmation en potentiel utilisée en voltammétrie différentielle impulsionnelle (A) et exemple de voltamogramme enregistré par voltammétrie différentielle impulsionnelle (B)

Le courant est mesuré deux fois : immédiatement avant l'impulsion (courant I_1) et à la fin de l'impulsion (courant I_2). C'est la différence entre les deux courants ($\Delta I = I_2 - I_1$) qui est ensuite enregistrée en fonction du potentiel imposé. Le voltamogramme obtenu (Figure 20 (B)) se présente sous forme d'une gaussienne dont la hauteur du pic est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution [162].

II.5. Utilisation de la méthoxykaolinite modifiée par TAZ pour la protection du cuivre contre la corrosion

Le matériau issu de la modification de la méthoxykaolinite par TAZ a été appliqué à la protection du cuivre contre la corrosion en milieu NaCl concentré. Le suivi de l'effet de ce matériau sur la stabilité du cuivre a été étudié en mesurant le potentiel à circuit ouvert, en traçant les courbes de polarisation et en réalisant des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Avant de réaliser ces mesures, une tige cylindrique de cuivre de diamètre 2 mm dont la surface basale est utilisée comme électrode de travail est polie. Le polissage est effectué sur du papier abrasif en carbure de silicium, puis rincée abondamment à l'eau désionisée. La surface latérale est par la suite recouverte par du téflon afin que seule la surface basale de la tige soit en contact direct avec la solution corrosive.

II.5.1. Mesures du potentiel à circuit ouvert

Le suivi du potentiel à circuit ouvert ou potentiel libre en fonction du temps est une information préliminaire facile à obtenir et utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'une solution corrosive [163]. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire. Cette information est capitale pour réaliser des mesures plus fines comme l'établissement des diagrammes d'impédance électrochimique.

II.5.1.1. Procédure expérimentale de mesure du potentiel à circuit ouvert

La procédure expérimentale de mesure du potentiel à circuit ouvert est simple. Elle consiste à introduire l'électrode de cuivre dans une cellule électrochimique contenant 50 mL de NaCl 0,5 M et une masse précise de matériau, l'ensemble étant maintenu sous agitation constante. Dans cette solution plonge également une électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode de platine, toutes connectées à un potentiostat PGSTAT 12. Le suivi du potentiel à circuit-ouvert a été réalisé par chronopotentiométrie.

II.5.1.2. Chronopotentiométrie à circuit-ouvert

La chronopotentiométrie à circuit-ouvert consiste à suivre en continu en fonction du temps et à circuit-ouvert, le potentiel entre l'électrode de travail et la référence. Le potentiel peu variable obtenu en fin de mesure est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel libre, potentiel d'abandon ou tout simplement potentiel à circuit-ouvert.

II.5.2. Courbes de polarisation

Une courbe de polarisation est une courbe intensité-potentiel obtenue en variant de manière linéaire et progressive le potentiel d'une électrode de travail tout en mesurant le courant qui circule entre cette dernière et la contre électrode. La plage de potentiel explorée est comprise entre deux valeurs extrêmes de potentiel qui incluent le potentiel de corrosion. À partir de cette courbe, il est possible d'extraire d'importantes données cinétiques permettant de quantifier le degré de protection du métal par l'inhibiteur ajouté dans le milieu corrosif. Elles permettent également d'élucider le mécanisme mis en jeu au cours des processus de corrosion.

II.5.2.1. Procédure expérimentale

La procédure expérimentale utilisée pour le tracé des courbes de polarisation est similaire à celle employée lors de la mesure du potentiel de corrosion. La seule différence se situe au niveau de la technique électrochimique employée. Il s'agit de la voltammétrie à balayage linéaire.

II.5.2.2. Voltammétrie à balayage linéaire

La voltammétrie à balayage linéaire est une technique électrochimique présentant d'importantes similitudes avec la voltammétrie cyclique. La seule différence réside au niveau du balayage de potentiel qui ne se fait pas de manière cyclique. En effet, le potentiel de l'électrode de travail est varié de manière linéaire entre un potentiel initial (E_1) et un potentiel final (E_2).

Les conditions expérimentales d'enregistrement des signaux correspondent à ceux d'une cinétique de réaction gouvernée par le transfert électronique (Espèces participant aux transformations électrochimiques en très grande concentration et plage de potentiel explorée suffisamment réduite pour que les concentrations de ces espèces soient considérées constantes).

Dans ces conditions, la relation de Butler-Volmer (Equation 10) décrit avec satisfaction l'allure du voltamogramme enregistré (Figure 21 (A)).

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \right] \quad \text{(Eq 10)}$$

Où i (A) est le courant mesuré, i_{corr} (A) le courant d'échange encore appelé courant de corrosion dans ce cas particulier, η (V) la surtension appliquée à l'électrode, α le coefficient de transfert de charge, n le nombre de moles d'électrons échangés par moles de substance active, F (96485 C mol⁻¹) le faraday (charge d'une mole d'électrons), R (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) la constante des gaz parfait et T (K) la température d'expérimentation.

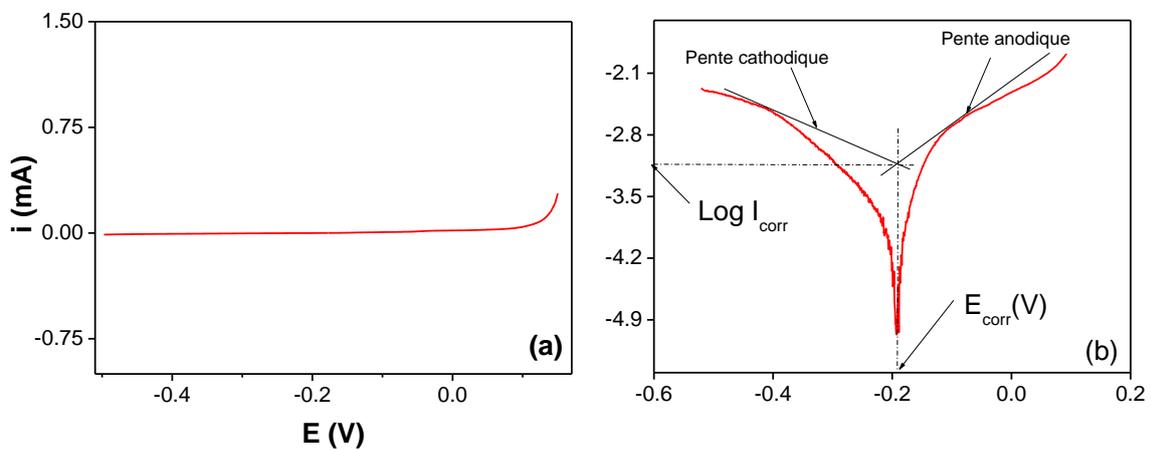


Figure 21: Voltamogramme à balayage linéaire (a) et représentation graphique des droites de Tafel (b).

Dans le cas particulier des expériences de corrosion, cette relation est exprimée plus simplement sous la forme de l'équation 11.

$$i = i_{corr} \left[e^{\beta_a \eta} - e^{\beta_c \eta} \right] = i_{corr} e^{\beta_a \eta} - i_{corr} e^{\beta_c \eta} = i_a - i_c \quad \text{(Eq 11)}$$

Ou β_a et β_c représentent respectivement les pentes anodiques et cathodiques de Tafel.

Les grandeurs i_{corr} , β_a et β_c sont obtenues en traçant les transformées logarithmiques des branches anodiques et cathodiques de l'équation 11. Dans la pratique, il suffit de tracer $\log(i) = f(E)$. La courbe de polarisation prend alors l'allure caractéristique de la Figure 21 (b).

Lors du tracé des droites de Tafel anodiques et cathodiques, les valeurs de potentiel proches du potentiel d'équilibre et celles suffisamment éloignées pour que le transfert de masse contrôle le processus ne sont pas considérées. Le point d'intersection entre ces deux droites de pentes respectives β_a et β_c a pour coordonnées le courant de corrosion (i_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{cor}).

La valeur de i_{corr} permet de déterminer l'efficacité d'inhibition (Ei (%)) qui mesure le degré de protection du métal contre la corrosion (Equation 12).

$$Ei = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} 100 \quad \text{(Eq 12)}$$

Ou i_{corr} (A) et i'_{corr} (A) représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

II.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique, qui permet d'avoir des informations sur les étapes du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface métal/solution. Elle est très sollicitée lors de l'étude des phénomènes de corrosion car elle permet de mettre en évidence d'importantes informations qualitatives et quantitatives en relation avec le processus de corrosion.

II.5.3.1. Procédure expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique est similaire à celui employé lors de la mesure du potentiel de corrosion. Les trois électrodes sont connectées au module d'impédance d'un potentiostat PGSTAT12 qui est cette fois piloté par le logiciel FRA (Frequency Response Analyser).

II.5.3.2. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal électrique sinusoïdal (en potentiel ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique, et à suivre la réponse sinusoïdale pour différentes fréquences du signal appliqué [164].

L'impédance électrochimique noté $Z(\omega)$ définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée ($Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I}$) représente la principale grandeur déterminée au cours des analyses. L'expression de cette impédance fait ressortir une partie réelle (Z_{re}) et une partie imaginaire (Z_{im}) (Equation 13) :

$$Z(\omega) = Z_{re} - jZ_{im} \quad (\text{Eq 13})$$

Ces mesures ne peuvent être effectuées de façon précise et reproductible que si l'on opère dans des conditions telles que le système a un comportement linéaire. Cette condition de linéarité est satisfaite lorsque l'amplitude du signal sinusoïdal appliqué autour de l'état d'équilibre est très faible. En pratique, lorsque c'est une tension sinusoïdale qui est appliquée comme perturbation, l'amplitude ne doit pas excéder 10 mV autour du potentiel à circuit-ouvert.

Les diagrammes d'impédance électrochimique peuvent être représentés de multiples façons. Cependant les représentations les plus populaires sont les représentations de Nyquist et de Bode. La représentation de Nyquist qui sera la plus sollicitée dans le cadre de ce travail correspond au tracé de la composante imaginaire de l'impédance (Z_{im}) en fonction de la composante réelle de l'impédance (Z_{re}) pour différentes fréquences considérées.

À partir de cette représentation, il est possible d'effectuer des simulations permettant de trouver un circuit électrique modèle équivalent à celui mis en jeu au cours des transformations ayant lieu à la surface de l'électrode. À titre d'exemple, le diagramme de Nyquist de la Figure 22 (a) correspond à celui obtenu lorsque les transformations à l'électrode sont simulées à l'aide du circuit équivalent en inset de la Figure 22 (a). Le diagramme de Bode correspondant est présenté à la Figure 21 (b).

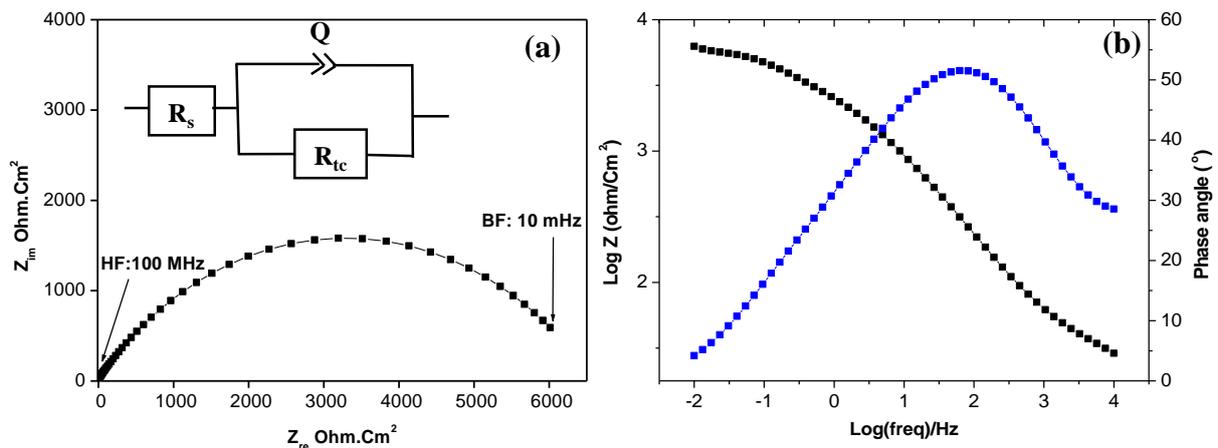


Figure 22: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b)

BF : basse fréquences,

HF : haute fréquences.

Cette modélisation du diagramme de Nyquist permet d'extraire des données importantes caractéristiques du processus de corrosion. Il s'agit surtout de la capacité de double couche (C_{dc}) et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Cette dernière grandeur est utilisée pour quantifier le degré de corrosion du métal à travers l'efficacité inhibitrice, déterminée suivant l'équation 14

$$Ei = \frac{R_{TC_{inh}} - R_{TC_{corr}}}{R_{TC_{inh}}} 100 \quad \text{(Eq 14)}$$

Où $R_{TC_{corr}}$ (Ω) et $R_{TC_{inh}}$ (Ω) correspondent respectivement aux résistances de transfert de charge enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

En pratique, au cours de ce travail, la SIE est enregistrée directement après le suivi du potentiel à circuit ouvert pendant 3h. Le balayage de fréquence du potentiel sinusoïdal appliqué à l'électrode de travail est compris entre 10 kHz et 0,1 mHz avec une amplitude de 10 mV autour d'une valeur centrale correspondant au potentiel à circuit-ouvert. Les points enregistrés correspondent à 50 fréquences sélectionnées sur une base logarithmique.

Chapitre III : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Dans un premier temps, il traite de l'étude des interactions entre la méthoxykaolinite et le méthyl viologène et les applications qui en découlent (détection électrochimique puis encapsulation suivie du relargage contrôlé du MV). La seconde partie est consacrée à l'étude des interactions entre la méthoxykaolinite et la TAZ et l'application du matériau hybride pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieu sodium chlorure 0,5 M.

III.1. Étude des interactions kaolinite-méthyl viologène et applications

III.1.1. Étude des interactions kaolinite-méthyl viologène

Dans cette partie, après la synthèse de la méthoxykaolinite, une série d'expériences a été réalisée afin d'améliorer la compatibilité avec le méthyl viologène. Les diverses caractérisations physico-chimiques (DRX, RMN ^{13}C , ATG, FTIR, MEB, détermination de la surface spécifique) des matériaux à différentes étapes de synthèse permettent de mettre en évidence la nature de ces interactions et surtout la structuration des matériaux hybrides obtenus.

III.1.1.1. Caractérisation des matériaux par diffractométrie des rayons X

L'empilement des feuillets de la kaolinite se fait suivant l'axe c. Par conséquent, une intercalation se traduit par un accroissement de la distance entre deux plans 00l consécutifs, en rapport avec la taille des composés intercalés et leurs orientations. La DRX est la technique la plus indiquée pour apprécier ces modifications.

III.1.1.1.1. Diffractogrammes de la kaolinite avant et après traitement au NMF (K-N)

La Figure 23 présente les diffractogrammes sur poudre de la kaolinite non modifiée (K) et intercalée au NMF (K-N) enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 2° et 70° .

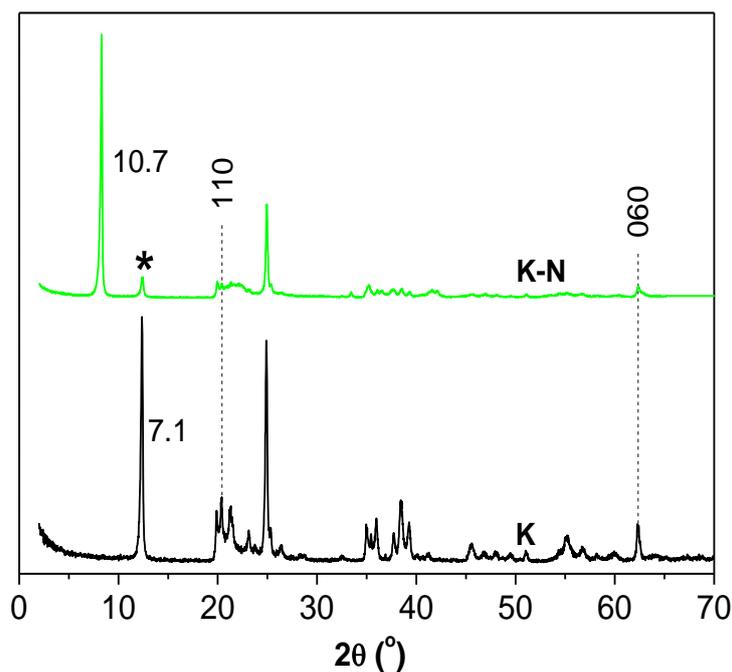


Figure 23: Diffractogrammes sur poudres de la kaolinite (K) et de la kaolinite modifiée au NMF (K-N). Le pic marqué par “*” représente la raie 001 de la fraction de kaolinite dont les feuillets n’ont pas subi l’intercalation.

Le diffractogramme de la kaolinite présente deux pics bien définis d’intensités quasi équivalentes à des valeurs de 2θ de $12,3^\circ$ et $24,6^\circ$. Ces pics sont associés respectivement aux raies 001 et 002, correspondant aux distances inter réticulaires respectives de $7,1 \text{ \AA}$ et $3,7 \text{ \AA}$ caractéristiques de la kaolinite [12, 63]. La présence de ces pics intenses confirme la bonne cristallinité de la KGa1b. Les pics correspondant aux raies 110 ($20,1^\circ$) et 060 ($63,2^\circ$) présents sur le diffractogramme permettent de confirmer un agencement ordonné des atomes dans le plan a,b du minéral argileux.

Après le traitement au NMF, la raie 001 se déplace vers des angles plus faibles (de $12,3^\circ$ à $8,22^\circ$), correspondant à un accroissement de la d_{001} qui passe de $7,1$ à $10,7 \text{ \AA}$. Cette augmentation de la d_{001} est la conséquence de l’insertion des molécules de NMF entre les feuillets de la kaolinite. D’autre part, les raies 110 et 060 demeurent présentes sur le diffractogramme de K-N à des positions équivalentes à celles de la kaolinite. Ceci indique que l’intercalation du NMF provoque une augmentation de la distance séparant les feuillets consécutifs sans pour autant modifier l’ordre dans les autres plans cristallins. De manière générale, ce diffractogramme est similaire à ceux rencontrés dans la littérature après traitement de la KGa1b par le NMF [14, 23].

III.1.1.1.2. Diffractogrammes de la kaolinite modifiée par le méthanol (K-M) et le méthyl viologène (K-MV)

Le matériau K-N a été utilisé comme précurseur pour le greffage du méthanol dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. Ce dérivé de la kaolinite plus réactif, permet d'intercaler une plus importante variété de composés dans l'espace interfoliaire de la kaolinite [31, 165].

Le diffractogramme de la kaolinite traitée au méthanol (K-M) est présenté à la Figure 24. Afin de mettre en évidence les modifications sur les diffractogrammes à différentes étapes du traitement, cette Figure contient également les diffractogrammes de la kaolinite et de K-N.

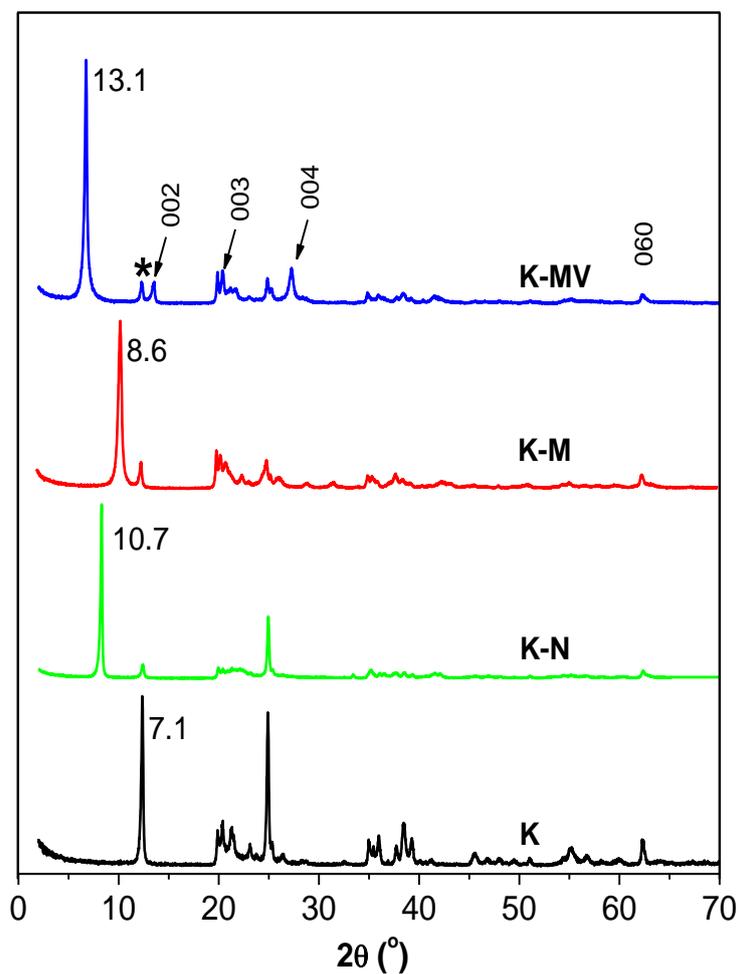


Figure 24: Diffractogrammes de la kaolinite (K), K-N, K-M et K-MV pour des valeurs de 2θ comprises entre 0 et 70° . Le pic marqué par “*” représente la raie 001 de la fraction de kaolinite dont les feuillets n’ont pas subi l’intercalation

Après le traitement de K-N au méthanol, la raie 001 se déplace vers des valeurs de 2θ plus importantes (de $8,22^\circ$ à $10,31^\circ$), correspondant à une diminution de la d_{001} qui passe de $10,7 \text{ \AA}$ à $8,6 \text{ \AA}$. Ce déplacement s'accompagne de la disparition complète de la raie correspondant à la d_{001} caractéristique de K-N ($10,7 \text{ \AA}$). Ces observations sont la preuve que le NMF a été remplacé par le méthanol dans l'espace interlamellaire. Le méthanol étant moins volumineux que le NMF, sa présence entre les feuillets de la kaolinite provoque une expansion moins importante.

Le pic 001 de K-M est plus large que les raies 001 de KN et K, ce qui montre que le traitement au méthanol diminue l'ordre d'empilement dans la direction c. D'autre part, la stabilité des raies 110 et 060 confirme que les transformations issues du traitement au méthanol n'affectent que l'empilement suivant l'axe c de la kaolinite. Depuis les travaux pionniers de Tunney et Detellier [17], il est accepté que le traitement de K-N (ou d'un pré-intercalât au Diméthylsulfoxyde) au méthanol se traduit par le greffage de groupes méthoxy dans l'espace interfoliaire, par réaction avec les fonctions aluminols. Il y a alors formation d'une liaison de type Al-O-CH₃. [23, 166]. La Figure 25 est une représentation schématique de la disposition des groupes méthoxy greffés dans l'espace interfoliaire de la kaolinite.

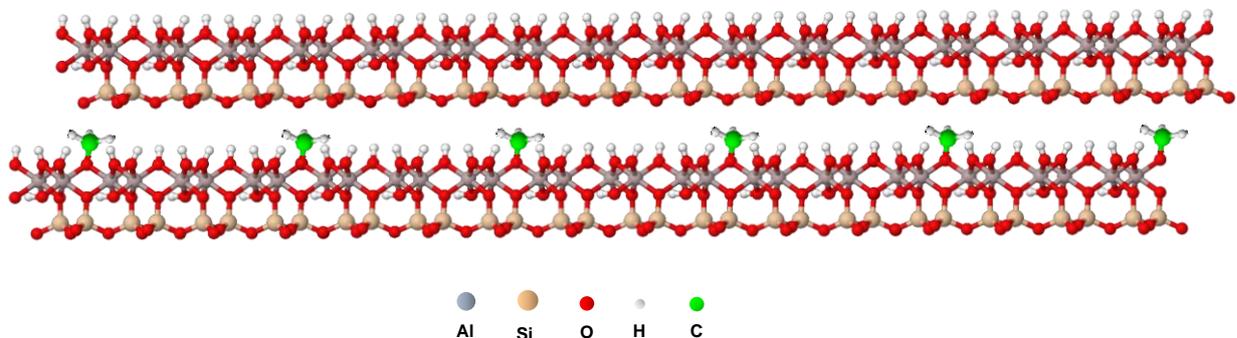


Figure 25: Disposition des groupes méthoxy dans l'espace interlamellaire de la kaolinite (Adapté de Tunney and Detellier 1996) [17]

Le diffractogramme de la méthoxykaolinite traitée par une solution éthanolique ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$) de méthyl viologène (K-MV) présente une augmentation substantielle de la d_{001} . Elle vaut $13,1 \text{ \AA}$, soit un accroissement de $4,5 \text{ \AA}$ par rapport à la d_{001} de K-M et $6,0 \text{ \AA}$ par rapport à la d_{001} de la kaolinite. Le feuillet élémentaire de la kaolinite étant neutre, ce déplacement du pic de la raie 001 suggère une intercalation du méthyl viologène accompagné de ses contre ions (Chlorures). Afin de déterminer l'orientation du MV dans l'espace interfoliaire, les dimensions

de ce cation organique ont été estimées à partir du logiciel Chems sketch. La Figure 26 présente les deux dimensions extrêmes de ce composé (4,4 et 11,0 Å).

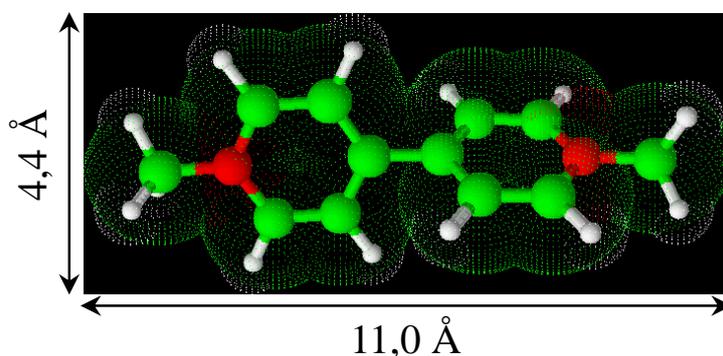


Figure 26 : Dimensions du méthyl viologène estimées à partir du logiciel Chems sketch.

Il ressort de cette estimation que le MV adopte une orientation horizontale dans l'espace interfoliaire. Dans cette configuration, une d_{001} proche de 13,1 Å est retrouvée (13,0 Å) en sommant la plus petite dimension du cation (4,4 Å) à la d_{001} de K-M (8,6 Å). Une disposition verticale ne peut être considérée car elle correspondrait à une d_{001} théorique de l'ordre de 20 Å.

Une analyse plus approfondie du diffractogramme de K-MV révèle des pics plus fins et intenses comparé à ceux de K-M. Il semblerait que l'intercalation du MV améliore la structuration ordonnée du matériau. Une tendance similaire a été rapportée dans la littérature lorsque la kaolinite est modifiée par certains composés organiques aromatiques [167, 168] En effet, dans certaines conditions, la présence de matière organique favorise l'empilement des plaquettes de kaolinite sur les surfaces basales. Dans le cas particulier de K-MV, cette structuration ordonnée est encore confirmée par la présence des raies 002, 003 et 004 bien définis sur le diffractogramme. Par ailleurs, la présence du pic correspondant à la raie 060 confirme que l'intercalation de MV n'affecte que la direction c [28].

Les tentatives d'intercalation directe du MV dans la kaolinite ou K-N se sont révélées infructueuses. Dans le premier cas, MV ne présente probablement pas une polarité suffisante pour une intercalation directe. Dans le cas de K-N, la stabilité du NMF serait plus importante dans l'espace interfoliaire de la kaolinite comparée au MV. Par ailleurs, l'intercalation du MV au sein de K-M en utilisant l'eau comme solvant a produit une intercalation partielle du matériau. En effet, le diffractogramme enregistré (Figure 27) présente à la fois la d_{001}

caractéristique de K-MV et de celle de K-M, ce qui montre que le matériau résultant est un mélange des deux phases.

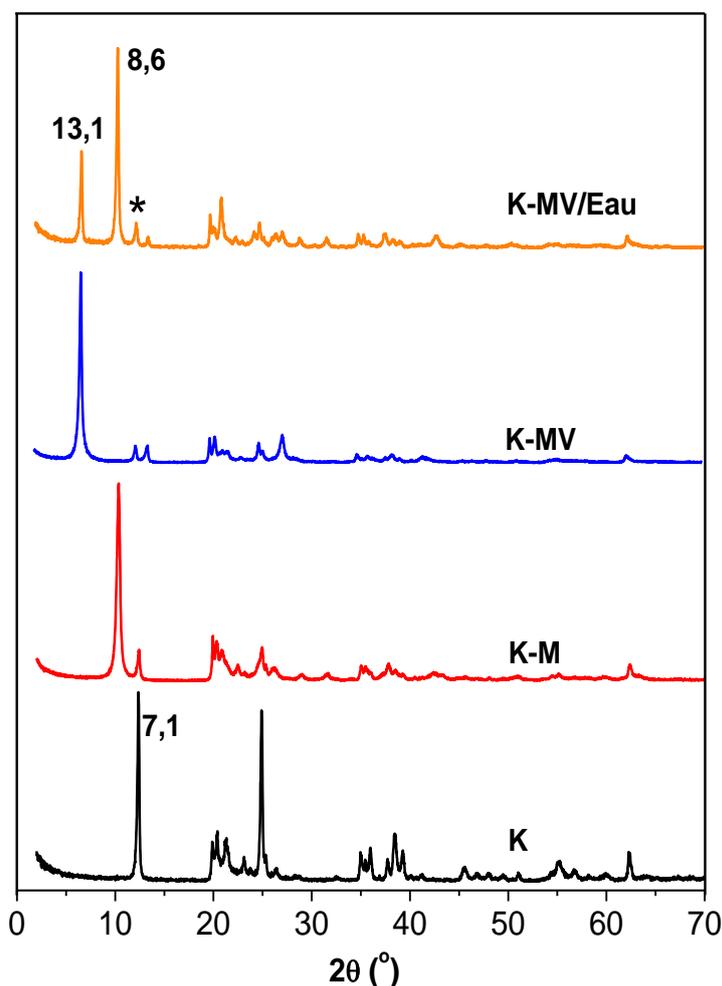


Figure 27: Diffractogrammes sur poudre de la kaolinite (K), méthoxykaolinite (K-M), méthoxykaolinite modifiée au MV dans l'éthanol (K-MV) et dans l'eau (K-MV/Eau). Le pic marqué par “*” représente la raie 001 de la fraction de kaolinite dont les feuillets n'ont pas subi l'intercalation

La faible intercalation observée pourrait s'expliquer par la forte solubilité du méthyl viologène dans l'eau (650 g L^{-1}) par rapport à l'éthanol (143 g L^{-1}). En effet, pendant le processus d'intercalation, la stabilité du méthyl viologène dans l'eau empêcherait son intercalation quantitative dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite. Dans l'éthanol, il semblerait que ce soit l'intercalation qui prédomine.

III.1.1.2. Caractérisation des matériaux par spectrométrie RMN ^{13}C

La spectroscopie RMN ^{13}C a permis de mettre en évidence la structure des composés intercalés afin de déterminer d'éventuelles modifications structurales consécutives à l'intercalation.

III.1.1.2.1. Spectres RMN ^{13}C des précurseurs (K-N et K-M)

Les spectres RMN ^{13}C de K-N et K-M sont regroupés à la Figure 28.

Le spectre de K-N présente deux pics intenses à 159,2 et 22,3 ppm correspondant respectivement au carbone du groupement carbonyle ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-$) et au carbone du groupe méthyle du N-méthyle formamide ($-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Ces déplacements chimiques sont proches de ceux obtenus en RMN ^{13}C haute résolution lorsque ce composé est solubilisé dans du chloroforme deutéré (163.26 ppm et 24.77 ppm). Les différences de valeurs (de l'ordre de 3 ppm à 4 ppm) renseignent sur les interactions plus ou moins importantes entre le NMF intercalé et les fonctionnalités de l'espace interfoliaire de la kaolinite. Ces interactions modifient la densité électronique autour des carbones du NMF intercalé. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature portant sur l'intercalation du NMF dans l'espace interfoliaire de la kaolinite [106].

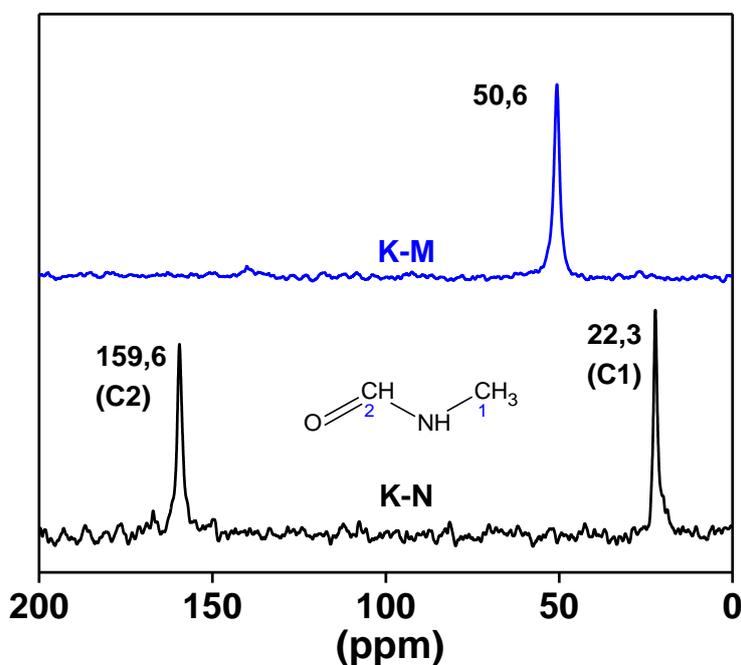


Figure 28: Spectres RMN ^{13}C de K-N et K-M.

Suite au traitement de K-N au méthanol, le spectre RMN ^{13}C ne présente plus qu'un seul pic à 50,6 ppm, attribué au carbone d'un groupe méthyl directement lié à l'oxygène. Ce résultat en accord avec plusieurs travaux de la littérature confirme le greffage du méthanol par formation de liaisons Al-O-CH₃ [23]. Les signaux des carbones du NMF sont absents du spectre de K-M, ce qui est la preuve du remplacement total du NMF dans l'espace interlamellaire par le méthanol lors du processus de greffage [22, 107].

III.1.1.2.2. Spectre RMN ^{13}C de K-MV

Le spectre RMN ^{13}C à l'état solide de K-MV a été enregistré et présenté à la Figure 29. Pour des besoins de comparaison, cette figure comporte également les spectres de K-N, K-M et MV en phase liquide.

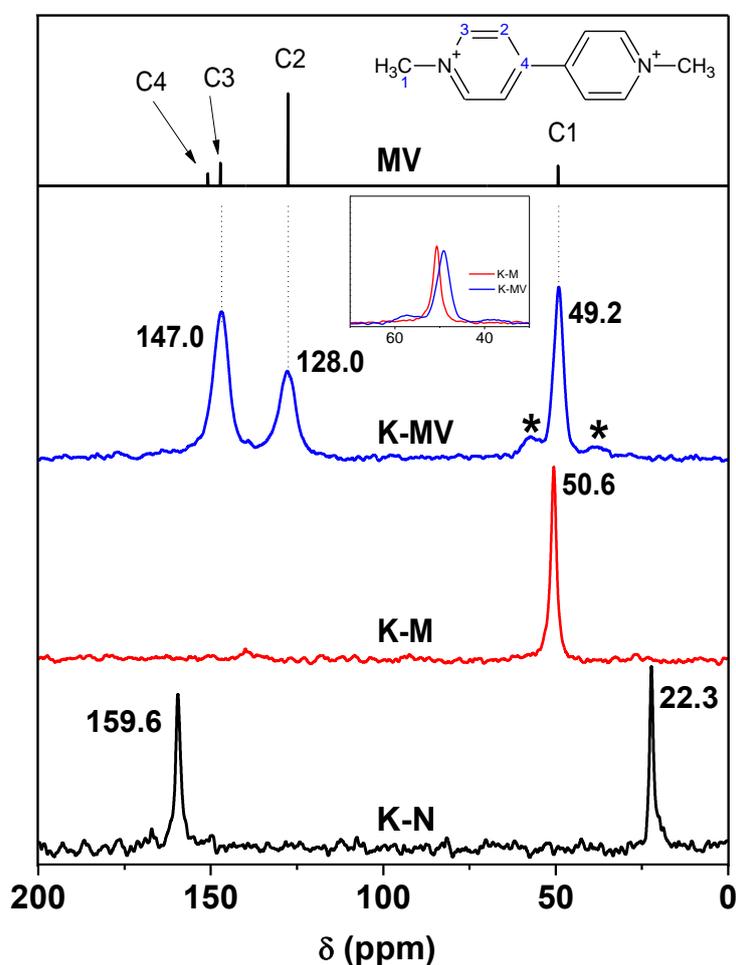


Figure 29: Spectres RMN ^{13}C en phase solide de K-N, K-M et K-MV et en phase liquide (D_2O) de MV. Les pics de faibles intensités marqués par des (*) sur le spectre de K-MV sont des images des pics à 147,0 ppm et 128,0 ppm occasionnées par la rotation de l'échantillon.

Le spectre de K-MV présente 3 pics bien définis. Le pic à 49.2 ppm est attribué aux carbones des deux groupes méthyles terminaux du méthyl viologène ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N}^+\equiv$). Cependant, dans les conditions de réaction au cours de l'intercalation du MV, le groupe méthoxy devrait toujours être présent dans la structure du matériau modifié. En effet, un agrandissement de ce pic permet de constater qu'il s'agit en fait de la fusion entre les carbones du groupe méthoxy (50,6 ppm) et de ceux des méthyles du MV (Inséré de la Figure 29). Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle les groupes méthoxy demeurent présents après la réaction avec le MV, le spectre RMN ^{13}C de K-MV après déintercalation complète du MV (par lavage du matériau dans de l'eau déionisée) a été enregistré (résultat non présenté). Comme attendu, le spectre obtenu est identique à celui de K-M.

Le pic des quatre carbones C2 ($\equiv\text{N}^+\text{-CH}=\underline{\text{C}}\text{H-C}\equiv$) apparaît à 128.0 ppm tandis que ceux des quatre carbones C3 ($\equiv\text{N}^+\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-C}\equiv$) et des deux carbones C4 ($\equiv\text{N}^+\text{-CH}=\text{CH-}\underline{\text{C}}\equiv$) apparaissent fusionnés à 147,0 ppm. De manière générale, si l'on ignore la fusion des pics des carbones C3 et C4 présentant des déplacements chimiques voisins (150.7 ppm et 147.2 ppm), le spectre du MV en phase liquide se superpose quasi parfaitement à celui de K-MV. Ceci est la preuve que le MV conserve sa structure chimique une fois intercalé entre les feuillets de la méthoxykaolinite.

III.1.1.3. Caractérisation des matériaux par spectrométrie IRTF

La Figure 30 présente les spectres IRTF des matériaux dans deux domaines spectraux ($4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, et $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$) choisis pour facilement mettre en évidence les modifications sur les matériaux à différentes étapes de modification. Le spectre du MV a été également enregistré afin de faciliter l'identification des différentes bandes d'absorption sur K-MV. Le Tableau VIII regroupe l'ensemble des bandes d'absorption extraites de ces spectres

Tableau VIII: Fréquences caractéristiques des liaisons mises en évidence dans les différents matériaux

Nombre d'onde (cm ⁻¹)				Attribution des bandes
K	K-N	K-M	K-MV	
3695, 3669, 3652	3695, 3673, 3654	3695, 3646	3695	v O-H interfoliaire
3620	3620	3620	3620	v O-H interne
	3419			v N-H
3420			3400	vH ₂ O
			3052, 3020, 2994	v C-H des noyaux aromatique
		2844, 2915, 2960		v _s C-H, v _a C-H des méthoxy
	2885			v C-H du méthyl
	1683			v C=O
1641			1641	δH ₂ O
			1562, 1508	v C=C des noyaux aromatiques
	1527			δN-H
	1419, 1376			δO-NH
			1355, 1270	v C-N ⁺
	1236			v C-N
1005, 1033, 1111	1005, 1033, 1111	1005, 1033, 1111	1005, 1033, 1111	vSi-O
940, 912	940, 912	940, 912	912	δAl-O-H interne
			970, 815	v C-C
789, 755, 700, 432	789, 755, 700, 432	789, 755, 700, 432	789, 755, 700, 432	δSi-O
538	538	538	538	δAl-O-Si
431	431	431	431	δSi-O-Si

v : vibration d'élongation ; v_s : vibrations d'élongation symétrique; δ : vibration de déformation

Le spectre IR de la kaolinite présente dans le domaine 4000 – 2500 cm⁻¹, quatre bandes de vibration caractéristiques des liaisons O-H à 3695, 3669, 3652 et 3620 cm⁻¹ [13, 169]. Une analyse globale des spectres des matériaux modifiés révèle d'ailleurs que dans ce domaine spectral, les fréquences de vibration des O-H participant aux interactions avec les surfaces siloxane adjacentes dans l'espace interfoliaire (3669 et 3652 cm⁻¹) sont fortement affectées par la nature de composés intercalés ou greffés. Les bandes à 1005, 1033 et 1111 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O et les bandes à 789, 755, 700 et 432 cm⁻¹ sont

attribuables aux vibrations de déformation des liaisons Si-O. Entre 940 et 912 cm^{-1} , les bandes observées sont associées à la vibration de déformation des liaisons Al-O-H tandis que celles entre 538 et 431 cm^{-1} correspondent aux vibrations de Si-O-Al et Si-O-Si. Les bandes d'absorption qui apparaissent autour de 3420 et 1641 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation et de déformation des molécules d'eau physisorbées.

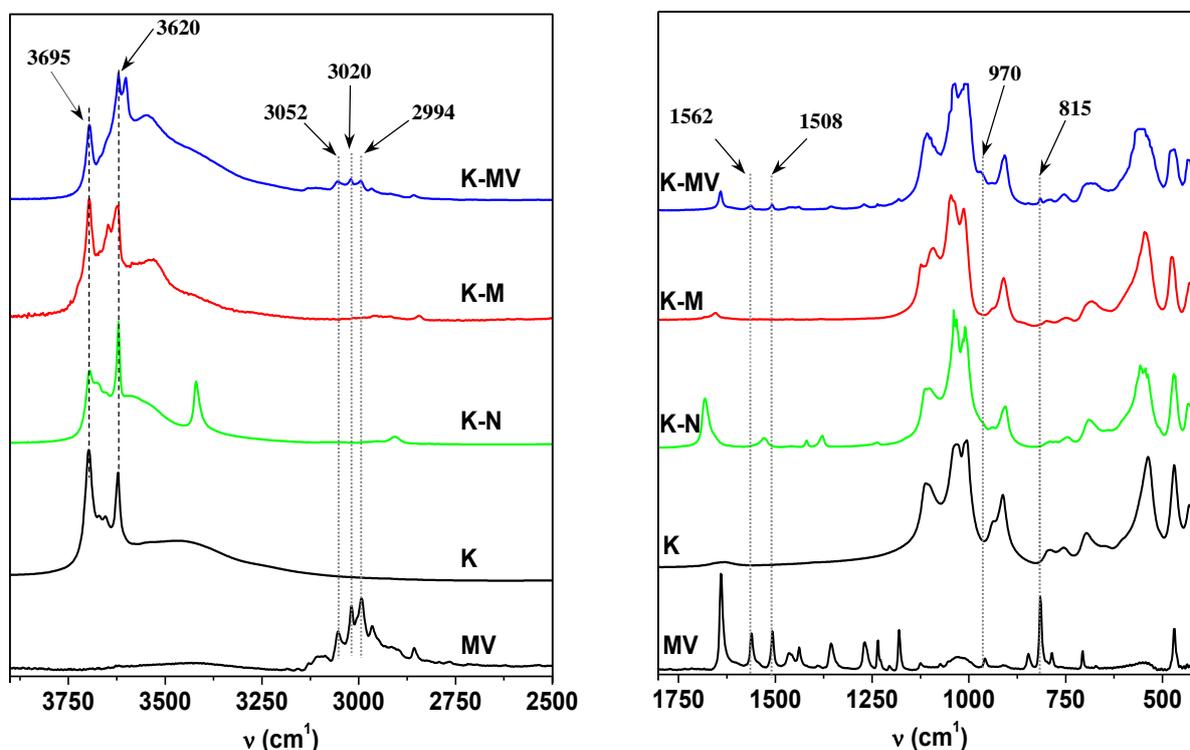


Figure 30: Spectres infra rouge de MV, de la kaolinite (K), de KN, de KM et KMV dans les domaines de 4000 à 2500 Cm^{-1} et 1800 à 400 cm^{-1}

Le spectre de K-N présente deux bandes caractéristiques du NMF. Il s'agit des bandes de vibration par élongation des liaisons N-H à 3419 cm^{-1} et C=O à 1683 cm^{-1} . Les bandes dues aux vibrations des liaisons C-H du groupe méthyl sont également présentes autour de 2800 cm^{-1} .

Sur le spectre de K-M, on note la disparition totale des bandes des N-H et C=O, ce qui montre que le NMF a été entièrement remplacé par le méthanol lors du processus d'échange. Ce résultat confirme d'ailleurs celui obtenu lors de la caractérisation par spectroscopie RMN du ^{13}C .

Dans le cas de K-MV, de nouvelles bandes apparaissent à 3052, 3020 et 2994 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des noyaux aromatique et des carbones aliphatiques du MV. Les bandes à 1562 et 1508 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations

d'élongation des liaisons C=C des noyaux aromatiques. Celles à 1355 et 1270 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-N⁺ du MV. Les bandes à 970 et 815 cm^{-1} sont attribuables à la liaison C-C servant de pont entre les deux blocs pyridinium du MV. Toutes ces bandes se superposent parfaitement à celles présentes sur le spectre du MV. La présence abondante de molécules d'eau au sein de K-MV est marquée par la large bande de vibration des OH des molécules d'eau liés par ponts hydrogènes à 3400 cm^{-1} et à la bande intense située à 1641 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des molécules d'eau.

III.1.1.3. Caractérisation des matériaux par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet d'étudier les modifications structurales d'un matériau en fonction de la température. Ces modifications peuvent être observées à partir de la variation en masse du matériau en fonction de la température.

III.1.1.3.1. Thermogrammes ATG de la kaolinite à différentes étapes de la modification

La Figure 31 regroupe les thermogrammes et les courbes dérivées de la kaolinite, K-N, K-M et K-MV enregistrés sous atmosphère d'azote entre la température ambiante et 950 °C.

Le thermogramme de la kaolinite montre une seule perte de masse centrée autour de 510 °C. Cette perte de masse (13.91%) est due à la déhydroxylation du minéral argileux avec formation de métakaolinite [26, 108].

Sur le thermogramme de K-N, en plus de la déhydroxylation à 512 °C (avec une perte de masse de 11,8%), on observe un accident thermique à 130 °C accompagné d'une perte de masse de 12,7% due à la perte du NMF intercalé. Cette perte de masse se fait dans un intervalle de température réduit (entre 110 et 180⁰ C), ce qui montre que le NMF est faiblement retenu entre les feuillets de la kaolinite, probablement par des interactions de type ponts hydrogènes. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [22, 24].

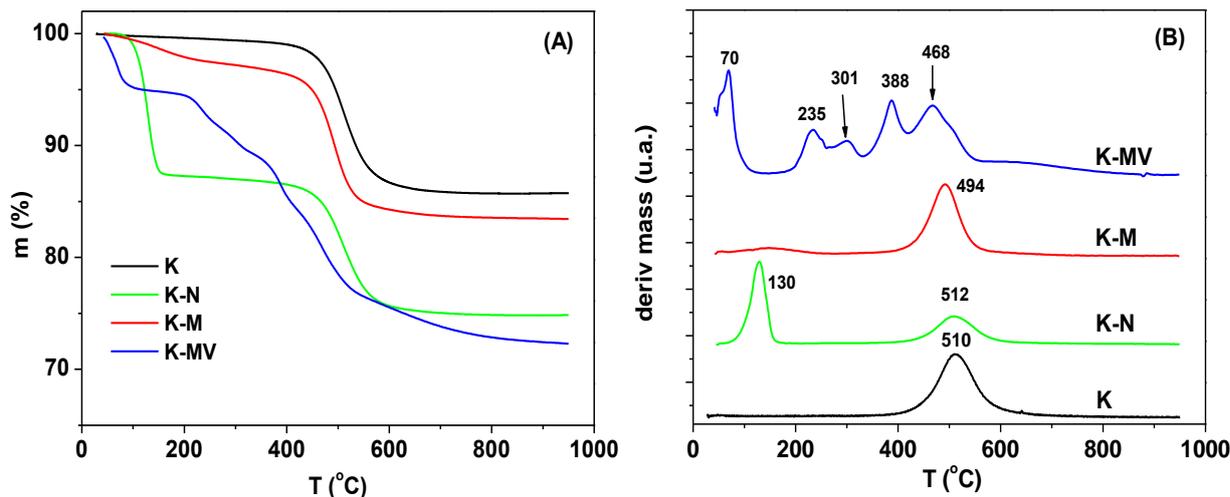


Figure 31: Thermogrammes ATG et DTG de la kaolinite, K-N, K-M et de K-MV enregistrés sous atmosphère d’azote (A) et courbes dérivées (B).

Le thermogramme de K-M présente une perte de masse de l’ordre de 3,47% entre 50 et 200 °C, correspondant à la perte des rares molécules de méthanol libre et aux molécules d’eau co-intercalée. À 494 °C on observe une seconde perte de masse de 13,1% attribuée selon la littérature à la perte des groupes méthoxy greffés et à la déhydroxylation de la kaolinite [17, 22]. La diminution de la température de déhydroxylation est caractéristique des kaolinites greffées [110].

Le thermogramme de K-MV est beaucoup plus complexe. La décomposition des molécules d’eau physisorbées avec une perte de masse de 5,53% s’observe à 70 °C. Cette quantité importante d’eau laisse suggérer qu’elle est essentiellement localisée entre les feuillets de la kaolinite. Cette abondance de molécules d’eau s’explique par le caractère hydrophile du MV. Un tel phénomène a été observé avec de nombreux matériaux hybrides de la kaolinite obtenus par greffage de liquides ioniques très hydrophiles dans l’espace interfoliaire. Dans certains cas, des pertes en eau supérieures à 7% ont été enregistrées [20, 28]. Les trois pertes de masses successives à 235 °C, 301 °C et 388 °C sont associées à la décomposition du MV en plusieurs étapes. La perte de masse à partir de 468 °C est quant à elle associée à la fois à la déhydroxylation de la kaolinite et à la perte des groupements méthoxy greffés. La perte de masse progressive entre 550 °C et 900 °C est due à la lente décomposition de la matière organique non complètement pyrolysée.

III.1.1.3.2. Utilisation de l'analyse thermogravimétrique pour la détermination des formules chimiques des kaolinites hybrides

En réalisant l'analyse thermique en milieu fortement oxydant (air atmosphérique), il est possible de déterminer avec une précision acceptable la quantité de modifiants présente au sein de la kaolinite modifiée [110]. Par la suite, par simple calcul, la masse de modifiant présente au sein du matériau m' (g) peut être obtenue à partir de l'équation 15.

$$m' = m_{(100)} - \frac{m_{MK} \cdot M_K}{M_{MK}} \quad (\text{Eq.15})$$

Où $m_{(100)}$ (g) représente la masse du matériau à déshydrater 100 °C, m_{MK} (g) la masse de la métakaolinite obtenue à 950 °C, M_K (258 g/mol) et M_{MK} (222 g/mol) les masses molaires respectives d'une demi maille de kaolinite et de la métakaolinite.

Par la suite, les formules chimiques sont obtenues en déterminant le nombre de moles de modifiant présent dans une mole de kaolinite.

Dans le cas particulier de K-MV, les calculs sont effectués en supposant que le nombre de groupes méthoxy greffés reste invariable durant l'intercalation du MV. Cette supposition est raisonnable au regard des résultats de RMN ¹³C qui ont montré qu'après dé-intercalation du MV, le spectre enregistré est parfaitement superposable à celui de K-M.

Le Tableau IX regroupe les formules chimiques des matériaux à différentes étapes de la modification

Tableau IX: Formules chimiques des kaolinites hybrides obtenues

Matériau	Formule chimique
Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
K-N	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{NMF})_{0,60}$
K-M	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,72} (\text{OCH}_3)_{0,28}$
K-MV	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,72} (\text{OCH}_3)_{0,28}(\text{MV})_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,82}$

De l'analyse des résultats obtenus, il ressort que même le NMF qui permet d'obtenir le dérivé le plus stable de cette série de matériaux, présente moins d'une unité structurale par demi-maille de la kaolinite (soit 60% de demi-maille occupée par une molécule de NMF). Dans le cas de la méthoxykaolinite, seulement 28% des demi-mailles de kaolinite sont fonctionnalisées par un groupe méthoxy. Ce pourcentage se réduit à 17% pour le MV. Ces résultats tendent à montrer que l'accès de matière dans l'espace interfoliaire de la kaolinite est difficile, sans doute à cause

de la force électrostatique qui tend à rapprocher les feuillets adjacents. Malgré cette restriction, les quantités de matière intercalées demeurent appréciables.

III.1.1.5. Analyse morphologique des matériaux par microscopie électronique à balayage

L'étude morphologique des matériaux a été réalisée par microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 32.

La kaolinite se présente sous la forme d'agrégats de plaquettes d'épaisseur comprise entre 0,1 et 0,05 μm , empilées les unes sur les autres. Cette morphologie est une caractéristique des kaolinites, qui ont une tendance naturelle à s'empiler suivant l'axe c [168].

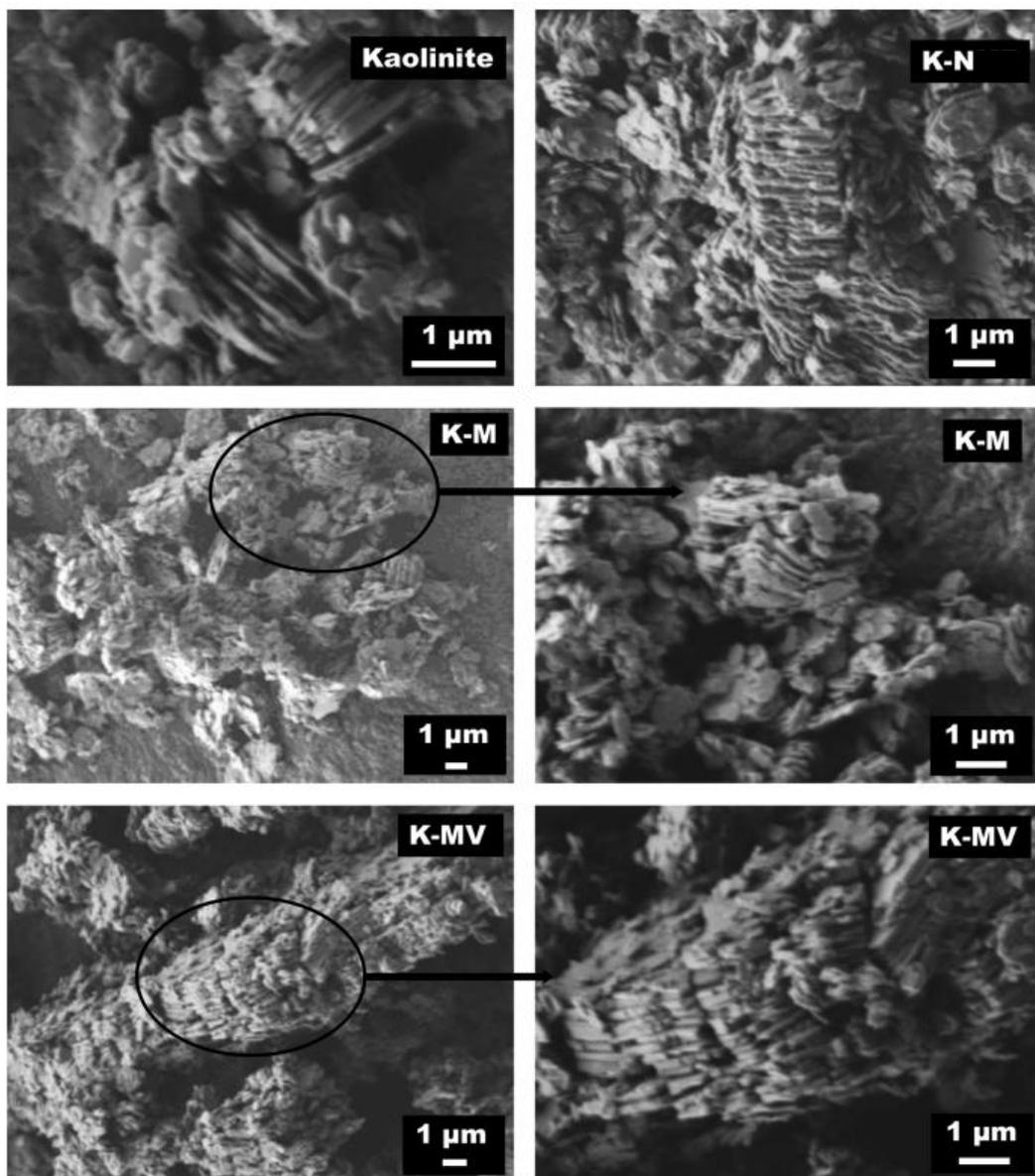


Figure 32: Micrographes de la kaolinite et des matériaux hybrides.

L'intercalation du N-méthyl formamide a pour effet d'améliorer cette tendance à l'empilement à travers la formation d'agrégats de taille plus importante (cinq fois plus important que ceux observés au sein d'un échantillon de kaolinite). Des travaux récents ont permis de constater que des composés organiques tels que les asphaltènes avaient un effet similaire sur la kaolinite sans que l'intercalation soit nécessaire [168, 170]. Ces résultats sont en accord avec le diffractogramme de K-N caractéristique d'un matériau bien organisé suivant l'axe c (pic de la raie 001 fin et intense).

Le greffage du méthanol qui s'accompagne de l'élimination complète des molécules de NMF réduit considérablement cette capacité à former des agrégats. Les images de la méthoxy kaolinite montrent en effet des agrégats de particules encore moins importantes que celles de la kaolinite. Une observation rapprochée de ces plaquettes de kaolinite révèle la présence de nombreux feuillets incurvés. Ces courbures indiquent un début d'exfoliation du minéral argileux [20]. Ainsi, le traitement au méthanol désorganise fortement la structuration de la kaolinite. Le diffractogramme de la méthoxykaolinite (avec le pic de la raie 001 large et peu intense) laissait déjà présager un tel phénomène.

Après intercalation de MV dans la méthoxykaolinite, les images enregistrées montrent de nouveau d'importants agrégats de particules argileuses. Ce résultat confirme une fois de plus que la matière organique abondante a tendance à structurer les particules de kaolinite en larges agrégats ordonnés.

III.1.1.6. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et mesure des surfaces spécifiques

Les différentes modifications apportées à la kaolinite sont susceptibles d'avoir un impact sur la surface spécifique du minéral argileux. Cette caractéristique a été suivie en mesurant les surfaces spécifiques des matériaux à différentes étapes de la modification. Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K sont regroupés à la Figure 33.

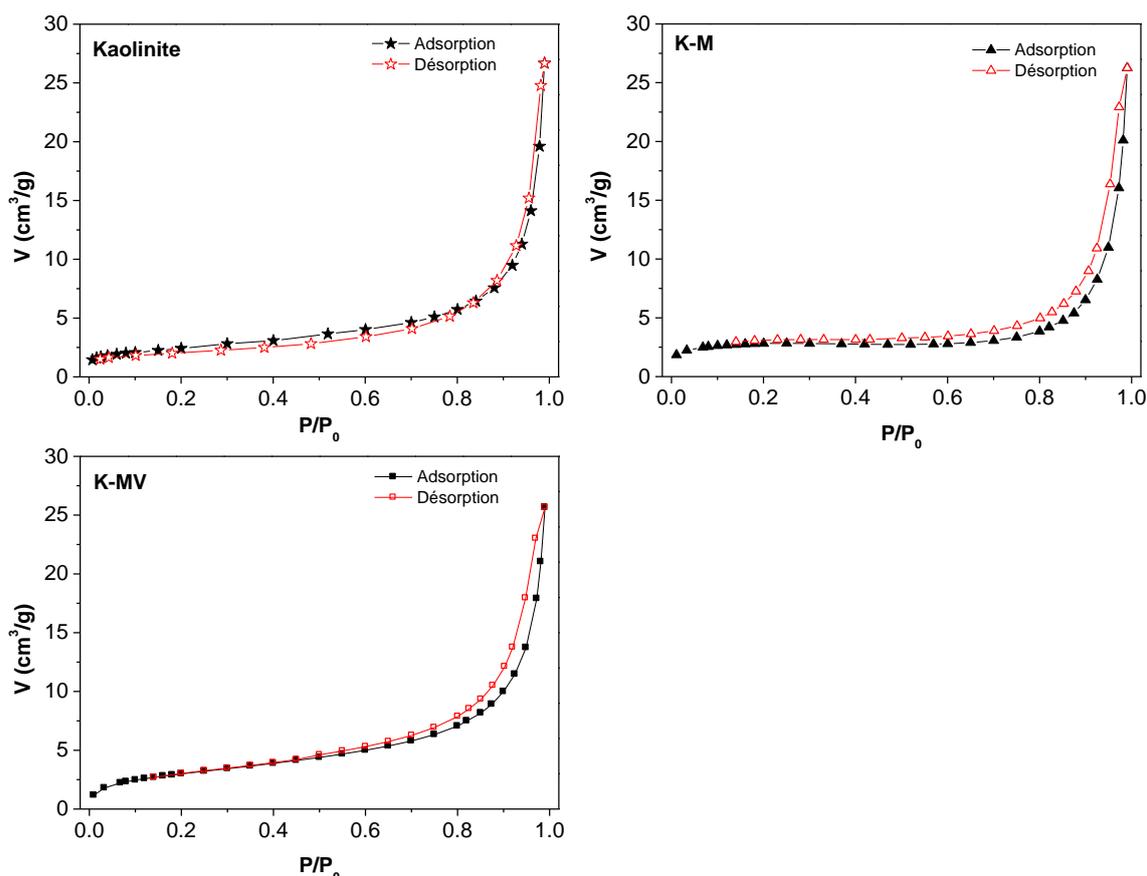


Figure 33: Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K de la kaolinite et des matériaux hybrides KM et KMV.

La forme de ces courbes montre que tous les matériaux analysés décrivent des isothermes de type II, caractéristiques des matériaux non poreux ou macroporeux. Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de BET sont regroupées dans le Tableau X.

Tableau X: Surfaces spécifiques BET des matériaux obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)
Kaolinite	8,9
KM	9,8
KMV	11,1

L'observation de ce tableau montre que dans l'ensemble, la surface spécifique de la kaolinite n'est pas affectée de manière significative par les différentes modifications effectuées. Un tel comportement a été rapporté dans la littérature, même lorsque des molécules volumineuses sont greffées dans l'espace interfoliaire de la kaolinite [19, 20]. Ce phénomène s'explique par le fait

que l'azote utilisé comme sonde lors des mesures des surfaces spécifique ne peut s'adsorber dans l'espace interfoliaire de la kaolinite (certainement à cause du caractère apolaire du N₂). Par conséquent, ce gaz ne peut mesurer efficacement la porosité générée dans l'espace interfoliaire suite à l'intercalation ou au greffage.

De l'analyse globale des résultats de caractérisations physico-chimiques, il ressort clairement que le pre-intercalat au NMF et la méthoxykaolinite ont été préparés avec succès. A partir du spectre RMN ¹³C de K-MV, il a été constaté que la structure du MV est conservée après intercalation. D'autre part, le diffractogramme de K-MV montre que l'intercalation du MV s'accompagne d'une augmentation de la d₀₀₁ de 4,5 Å par rapport à la méthoxykaolinite. Cette distance correspond à la plus petite dimension du cation organique, ce qui montre que le MV s'intercale sous la forme d'une monocouche de cations organiques orientés latéralement. La kaolinite étant globalement neutre, le cation MV s'intercale certainement avec ses contre-ions (chlorures). Compte tenu des groupes méthyle greffés, du nombre de moles de MV intercalées par unité élémentaire de kaolinite et de la présence de molécules d'eau, la structure de la méthoxykaolinite intercalée au méthyl viologène est proposée à la Figure 34.

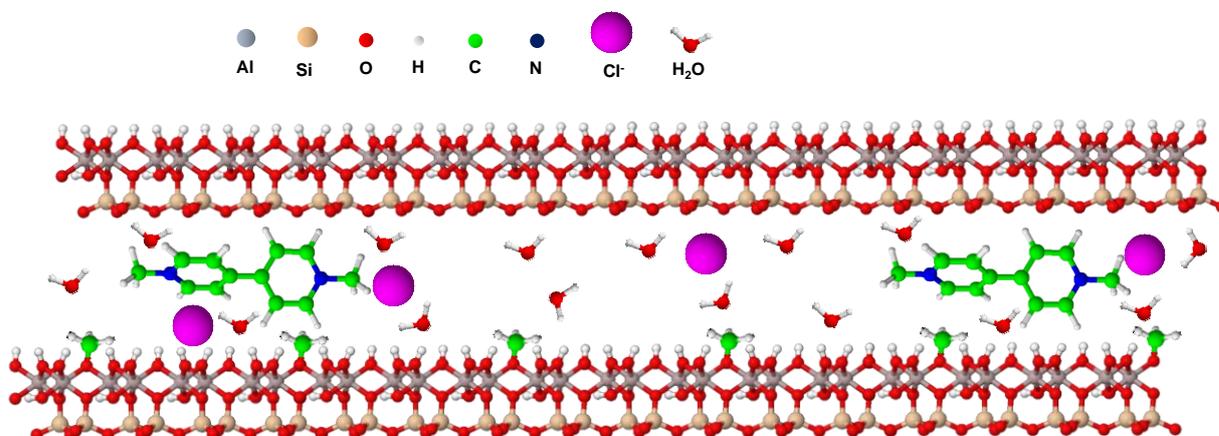


Figure 34: Structure de K-MV proposée à l'issue des caractérisations physico-chimiques

III.1.2. Application de K-MV pour le relargage contrôlé du méthyl viologène

Les résultats de caractérisation ont montré que le MV peut être encapsulé quantitativement dans l'espace interfoliaire de la méthoxy kaolinite. Or le MV associé aux chlorures, est couramment utilisé comme pesticide dont le nom courant est paraquat. La forte toxicité de ce pesticide pour la faune en général a conduit de nombreux pays à interdire son usage comme désherbant [171]. Au Cameroun tout comme dans de nombreux pays Africain, il demeure

largement utilisé pour le désherbage des plantations. Le développement des stratégies visant à réduire les quantités utilisées en ciblant plus efficacement les plantes non-désirées permettrait de réduire la toxicité de cette substance pour les agriculteurs. En effet, lors des épandages classiques de pesticides, moins de 5% de substances actives atteignent les cibles à cause du vent et du lessivage rapide par les pluies [172]. Dans le cadre de ce travail, la capacité de la méthoxykaolinite à retenir ce pesticide entre ses feuillets a été exploitée pour accroître l'efficacité du pesticide en limitant son lessivage.

III.1.2.1. Profil de relargage du méthyl viologène intercalé dans la méthoxykaolinite

La technique utilisée pour apprécier l'aptitude du matériau K-MV à relarguer le MV intercalé en solution a consisté à introduire le matériau dans une poche de dialyse et à mesurer la quantité de pesticide ayant diffusée en solution aqueuse en fonction du temps. La Figure 35 présente l'évolution du pourcentage de MV relargué en solution en fonction du temps. Pour des raisons de comparaison, la figure présente également les profils de relargage du MV seul, des mélanges physiques K+MV et K-M + MV.

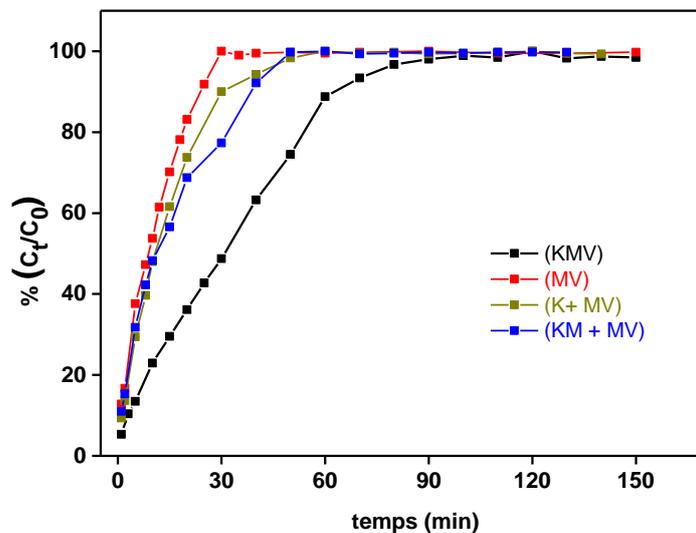


Figure 35: Profil de relargage du méthyl viologène dans l'eau à pH 6,8 à partir de diverses formulations.

Dans l'ensemble, les profils de relargage du méthyl viologène présentent des allures similaires. Un relargage rapide dans les premiers instants, suivi d'un ralentissement progressif, puis de la formation d'un palier. Ce palier traduit une concentration équivalente en MV au sein de la poche de dialyse et dans la solution. Cependant, les différentes étapes enregistrées prennent plus ou moins de temps selon le contenu de la poche de dialyse. Ainsi :

- seulement 30 min sont nécessaires pour un relargage complet lorsque MV seul est introduit dans la poche de dialyse. Ce temps correspond à la durée nécessaire pour que les concentrations en MV s'équilibrent de part et d'autre de la membrane de dialyse.
- un effet similaire est observé pour les mélanges physiques K+MV et K-M+MV, avec cependant un relargage légèrement moins rapide. Il faut en effet environ 40 minutes pour une libération complète du pesticide ;
- lorsque MV est intercalé dans la méthoxykaolinite, le relargage est encore plus lent. Seulement 50% de MV sont relargués après 30 min et il faut 90 min pour un relargage de 100%. Cette libération plus lente avec le matériau composite confirme la capacité de la méthoxykaolinite à retenir le MV entre ses feuillets. Cependant, cette capacité de rétention demeure limitée certainement à cause de la forte solubilité du pesticide dans l'eau, combiné au caractère hydrophile de l'espace interfoliaire. En effet, lors du relargage, les molécules d'eau s'intercalent rapidement entre les feuillets et lessivent le MV intercalé.

Pour une analyse plus précise de la cinétique de relargage du MV, les données des profils de relargages ont été analysées par un modèle cinétique couramment utilisé dans ce domaine d'étude.

III.1.2.2. Cinétique de relargage du méthyl viologène

La cinétique de relargage du MV a été évaluée en utilisant le modèle de Korsmeyer-Peppas. La Figure 36 présente la transformée linéaire de ce modèle pour chacune des formulations étudiées correspondant à moins de 60% du méthyl viologène relargué. Les constantes issues de ce modèle (n et k) sont regroupées au sein du Tableau XI.

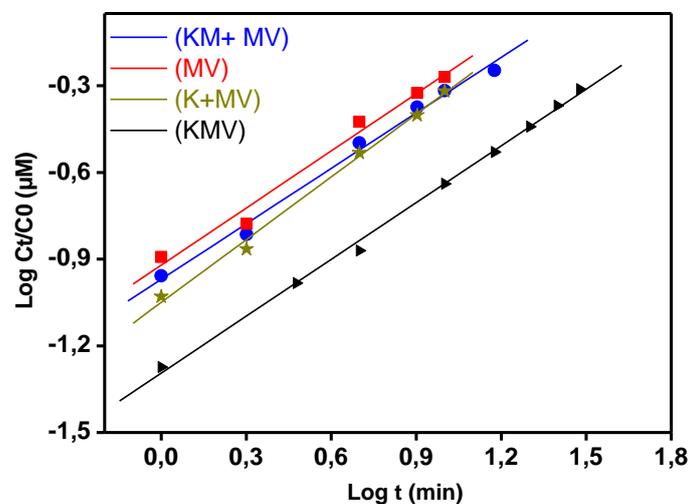


Figure 36: Transformés linéaires des modèles de Korsmeyer-Peppas

Les tracés présentent une excellente linéarité ($R^2 > 0,99$), ce qui indique que le modèle de Korsmeyer-Peppas est bien adapté pour l'interprétation des données issues du relargage du MV. Comme attendu, MV seul présente le coefficient de relargage (k) le plus important (0,172). Ce coefficient diminue faiblement pour les mélanges physiques K+MV (0,144) et K-M+MV (0,106) ce qui montre que la présence de ces matériaux ralentit faiblement la vitesse de relargage du MV à cause des interactions entre le pesticide et les surfaces argileuses. Dans le cas de K-MV, on note une diminution importante de k (0,047), ce qui confirme l'effet bénéfique de l'intercalation du MV pour la diminution de la vitesse de relargage du pesticide.

Par ailleurs, les valeurs de l'indice de relargage (n) comprises entre 0,5 et 1 indiquent que le mécanisme de relargage correspond à une diffusion anormale ne respectant pas la diffusion de Fick.

Tableau XI : Paramètres de relargage pour les modèles de Korsmeyer-Peppas

Matériaux	Korsmeyer-Peppas		
	N	K	R ²
MV	0,74	0,172	0,99
K + MV	0,69	0,144	0,99
KM + MV	0,80	0,106	0,99
KMV	0,68	0,047	0,99

III.1.2.3. Influence du pH sur la cinétique de relargage

Lors des applications en situations réelles, très souvent, l'eau utilisée pour la préparation des formulations par les agriculteurs présente des valeurs de pH très variées. Or les propriétés des suspensions aqueuses de minéraux argileux varient fortement en fonction du pH. L'effet de ce paramètre expérimental sur le relargage du MV intercalé dans K-M a été étudié pour trois valeurs de pH (6,8 ; 4,0 et 9,0). La Figure 37 présente l'allure des profils de relargage pour différentes valeurs de pH de la solution.

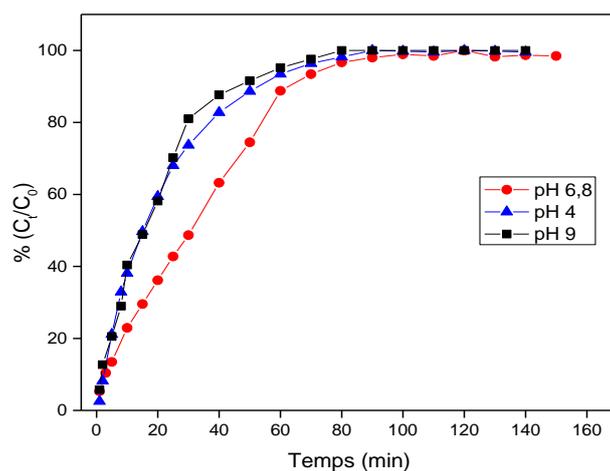


Figure 37: Profils de relargage du méthyl viologène pour différentes valeur de pH

À l'observation de cette figure, les profils de relargage à pH 9,0 et 4,0 sont presque identiques pendant les 30 premières minutes et légèrement plus rapides que ceux enregistrés à pH 6,8. Les constantes de relargage obtenues à partir du modèle de Korsmeyer-Peppas (tableau XII) confirment cette tendance (0,070 à pH 4,0 et 0,072 à pH 9,0).

Tableau XII: Paramètres de relargage pour les modèles de Korsmeyer-Peppas à pH 4,0; 6,8 et 9

pH	K	N	R ²
4,0	0,070	0,72	0,98
6,8	0,047	0,68	0,99
9,0	0,072	0,71	0,98

Ces résultats peuvent être expliqués par les réactions acide-base qui se produisent vraisemblablement sur les surfaces latérales des feuillets de la méthoxykaolinite et qui modifient sa charge surfacique.

III.1.3. Application électroanalytique des interactions entre la méthoxykaolinite et le MV

Les résultats des caractérisations physico-chimiques ainsi que les tests de relargage ont démontré que la méthoxykaolinite accumule quantitativement le MV. Une telle interaction favorable peut être utilisée en électrochimie pour l'élaboration d'un capteur dédié au suivi de la concentration de ce pesticide dans l'environnement. Pour y parvenir, une électrode de carbone vitreux a été modifiée par un film de méthoxykaolinite. Avant d'être appliqué à l'analyse

quantitative du méthyl viologène, le comportement électrochimique du pesticide sur l'électrode modifiée a été dans un premier temps étudié. Cette étude préliminaire permet une bonne connaissance du système étudié et confirme l'opportunité de la mise en œuvre d'un tel capteur.

III.1.3.1 Comportement électrochimique du méthyl viologène sur une électrode de carbone vitreux modifiée par la K-M

Le comportement électrochimique du MV sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de méthoxykaolinite a été étudié par voltammétrie cyclique afin de mettre en évidence la capacité d'accumulation du pesticide. En prélude à cette étude, le signal du MV a été enregistré sur électrode de carbone vitreux (CV). La Figure 38 représente deux voltammogrammes cycliques consécutifs enregistrés sur CV dans une solution aqueuse de MV 50 μ M contenant du NaCl 0,1 M.

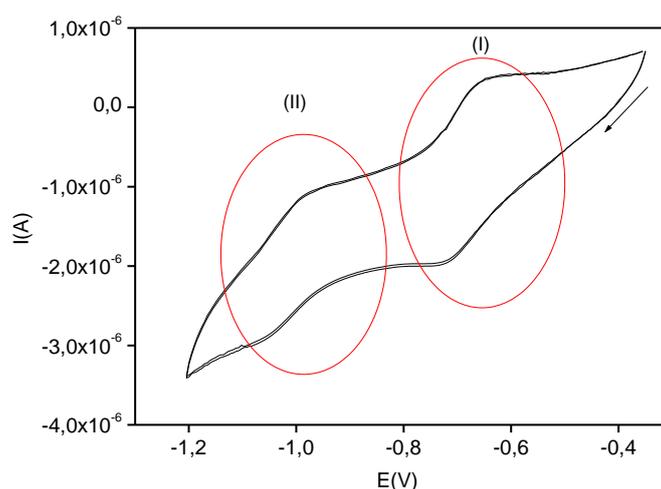


Figure 38: Voltammogramme cyclique d'une solution de paraquat ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en milieu NaCl (0,1M), $V = 50$ mv/s, enregistré sur CV

Au balayage allé (en réduction), il se forme deux réductions successives ($E_{PC1} = -0,720$ V et $E_{PC2} = -1,056$ V) et deux oxydations successives au balayage retour ($E_{PA1} = -0,647$ V et $E_{PA2} = -0,990$ V). Ces signaux sont associés aux deux systèmes redox impliquant le méthyl viologène (équations 16 et 17).



Les valeurs des différences de potentiels de pics proches de 60 mV ($\Delta E_{P1} = 73$ mV et $\Delta E_{P2} = 66$ mV) et des rapports des courants de pics proches de l'unité (0,97) confirment que ces transformations sont monoélectroniques et rapides sur électrode de carbone vitreux. Ce comportement a été largement rapporté dans la littérature [173, 174].

Une série de voltammogrammes cycliques a été par la suite enregistrée sur CV/K-M plongeant dans la même solution. Pour des raisons de comparaison, cette expérience a été également effectuée sur électrode modifiée par un film de kaolinite (CV/K). La Figure 39 (A et B) présente les voltammogrammes multicycliques enregistrés sur chacune de ces électrodes.

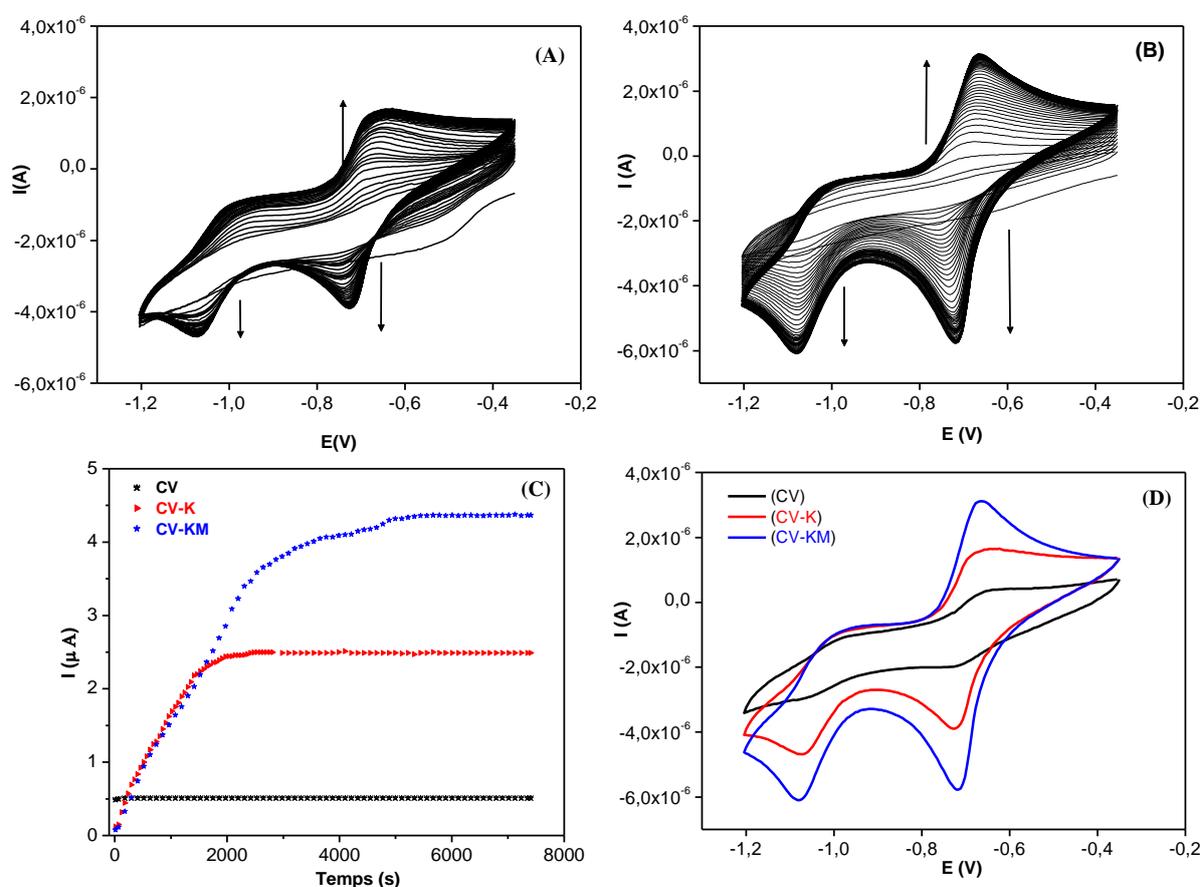


Figure 39: Voltammogrammes multicycliques d'une solution de MV ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en milieu NaCl (0.1M) enregistrés sur CV-K (A) et CV-KM (B); Évolution du signal en fonction du nombre de cycles (C); superposition des signaux à l'équilibre (D)

Les électrodes modifiées présentent un signal quasiment plat au premier balayage, indiquant l'absence de MV à la surface active de l'électrode. Ce phénomène est dû au caractère isolant des matériaux argileux à la surface desquelles la réaction électrochimique n'est pas possible. Un tel phénomène a été observé sur les électrodes modifiées par un film de smectites

[175]. Cette explication est confirmée par le signal enregistré sur l'électrode nue, indiquant les signaux bien définis des deux systèmes du MV dès le premier balayage. Les balayages suivants se caractérisent par une croissance progressive des intensités des signaux avec le nombre de cycles de balayages. Cette augmentation est la conséquence de la diffusion progressive du MV à travers le film de matériau argileux vers la surface active (conductrice) de l'électrode. Cette accumulation très dynamique dès le départ, ralentit progressivement jusqu'à formation d'un signal stable qui n'évolue plus avec le nombre de balayages. L'atteinte de cet état d'équilibre indique une saturation des films déposés à la surface de l'électrode et confirme dans le même temps l'aptitude de la kaolinite et de la méthoxykaolinite à accumuler quantitativement le MV.

La capacité de la kaolinite à accumuler le MV est connue dans la littérature et avait été exploitée pour la détection de ce pesticide sur une électrode à pâte de carbone modifiée par la kaolinite [176]. En effet, la kaolinite présente une capacité d'échange cationique relativement faible (de l'ordre de $8,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), due aux défauts présents sur les bordures de feuillets [19]. Par ailleurs, les surfaces basales de la kaolinite (surtout les surfaces siloxanes) présentent une bonne affinité pour les composés organiques à travers des interactions de type Van Der Waals favorables. En principe, ces propriétés sont conservées suite à la fonctionnalisation de la kaolinite par le méthanol. Plus encore, la méthoxykaolinite est capable d'adsorber le MV à l'intérieur de l'espace interfoliaire, ce qui augmente sa capacité d'adsorption. Le tracé de l'évolution des intensités des signaux en fonction du nombre de cycles de balayage (Figure 39 (C)) et la superposition des signaux à l'équilibre (Figure 39 (D)) confirme la capacité plus importante de K-M à accumuler le MV. En effet, CV/K-M présente un signal ($4,45 \mu\text{A}$) 8 fois plus intense que celui obtenu sur CV ($0,51 \mu\text{A}$) et 2 fois plus intense que sur CV-K ($2,46 \mu\text{A}$).

Une analyse de la Figure 39 C révèle qu'il faut environ 100 cycles de balayages pour atteindre la saturation sur CV/K-M contre seulement 45 cycles sur CV/K. La saturation plus rapide sur CV/K est la conséquence d'une adsorption rapide sur les surfaces basales facilement accessibles de la kaolinite. La saturation plus lente sur CV/K-M est associée à la combinaison d'une adsorption sur les surfaces basales, et surtout à une accumulation plus difficile dans l'espace confiné situé entre les feuillets de la méthoxy kaolinite.

III.1.3.2. Étude du processus de diffusion du MV à travers les films de kaolinite et de méthoxykaolinite

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement du signal électrochimique en voltammétrie cyclique est une stratégie fréquemment employée pour l'étude

des mécanismes électrochimiques. La Figure 40 présente les voltammogrammes enregistrés sur CV/K et CV/K-M plongeant dans une solution de MV 50 μM pour des vitesses de balayages comprises entre 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

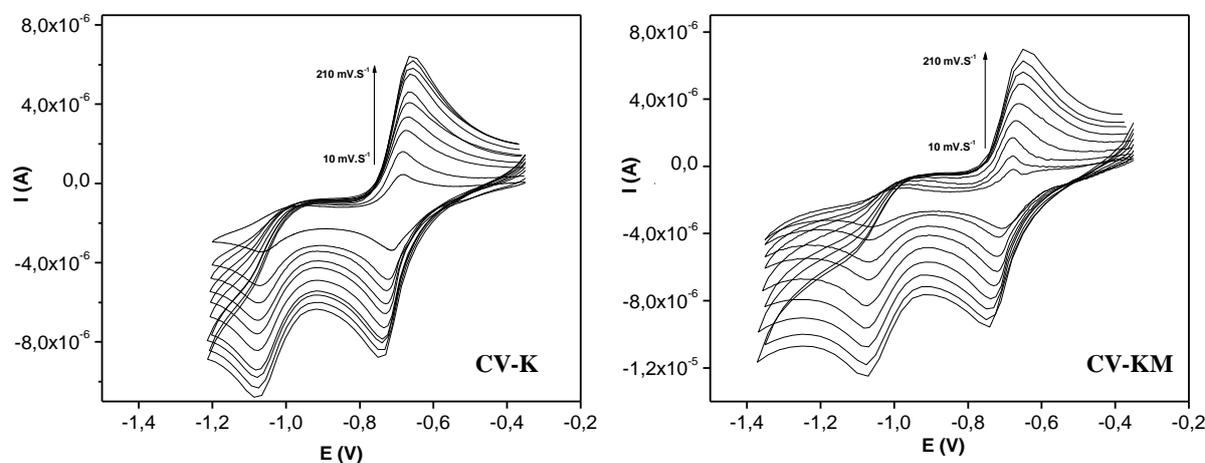


Figure 40: Voltammogrammes cycliques du MV (50 μM) sur CV/K et CV-KM pour des vitesses de balayage comprises entre 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 210 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Comme attendu, les intensités des signaux augmentent avec la vitesse de balayage. Cet accroissement est consécutif à l'augmentation du gradient des espèces électroactives à la surface de l'électrode, due à la réduction de l'épaisseur de la couche de diffusion [177]. En voltammétrie cyclique, la relation de Randles-Sévicq établit une dépendance entre l'intensité du courant de pic et la vitesse de balayage, pour un système mettant en jeu une espèce chimique qui diffuse librement de la solution vers la surface de l'électrode (Équation 18).

$$I_p = 268,6n^{3/2}Av^{1/2}C_eD^{1/2} \quad (\text{Eq 18})$$

Où v (V/s) est la vitesse de balayage, n le nombre d'électrons échangés par mole de substance, A (cm^2) la surface de l'électrode, C_e ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) la concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode et D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion de l'espèce chimique considérée.

Le tracé de l'intensité du courant de pic de réduction du MV en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les deux électrodes (CV/K et CV/K-M) est présenté à la Figure 19 (A et B). Ces tracés présentent tous une allure linéaire ($R^2 > 0,99$), ce qui montre que la cinétique de la transformation électrochimique du MV à la surface de ces électrodes est contrôlée par la diffusion de l'analyte de la solution vers le voisinage de la surface de l'électrode.

Le tracé du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage a également été effectué (Figure 41 C et D).

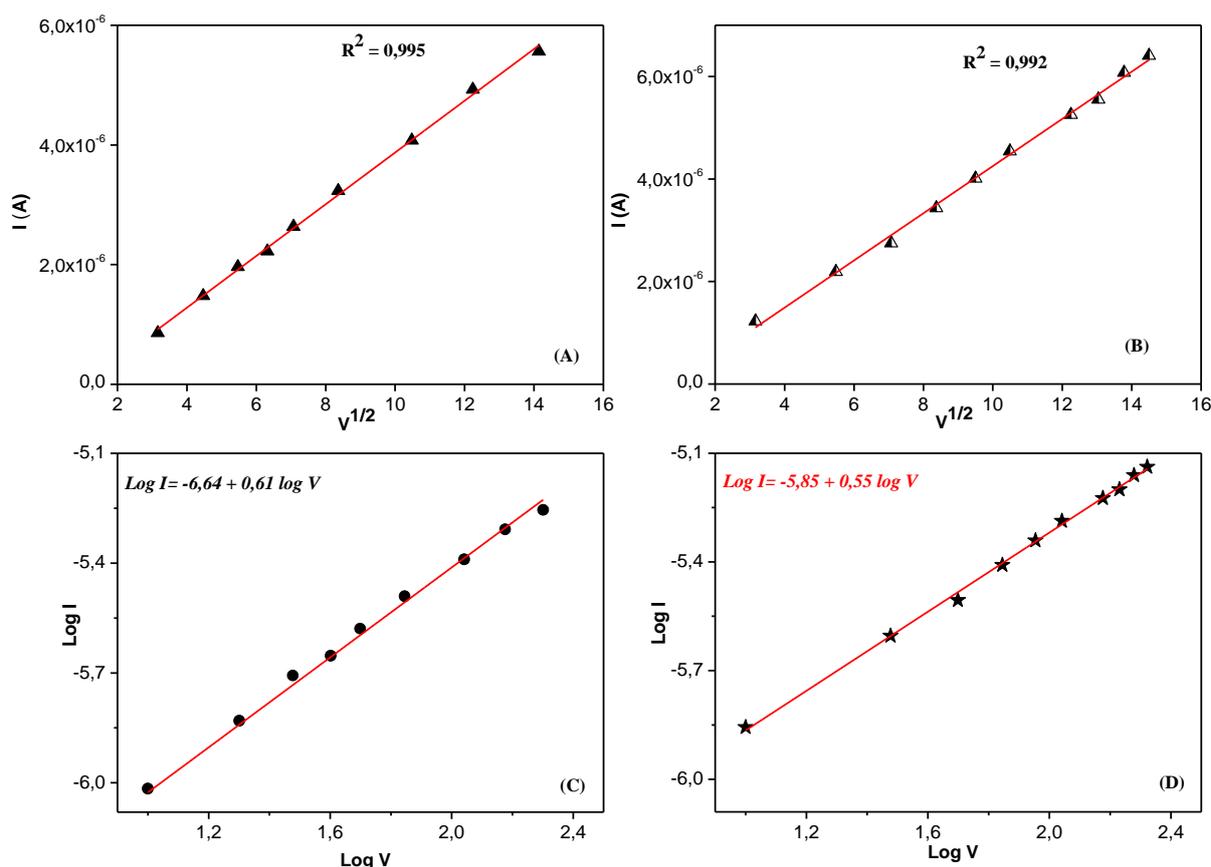


Figure 41: Représentations graphiques des courants de pic du MV (50 μM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur CV/K (A) et CV/K-M (B). Représentations graphiques des logarithmes du courant de pic du MV (50. μM) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage sur CV/K (C) et CV/K-M (D).

Les résultats présentés à cette figure montrent une bonne linéarité des courbes obtenues ($R^2 > 0,99$) avec des pentes de l'ordre de 0.55 et 0.61 respectivement pour CV/K et CV/K-M. Une pente de 0,5 indique un mécanisme contrôlé exclusivement par la diffusion tandis qu'une pente de 1 est associée à un mécanisme gouverné par l'adsorption de l'analyte à la surface de l'électrode. Les valeurs des pentes obtenues sont comprises entre ces deux valeurs. Les mécanismes des transformations électrochimiques sont donc mixtes, gouvernés à la fois par la diffusion et l'adsorption [178, 179].

III.1.3.4. Détection du méthyl viologène par voltammétrie différentielle impulsionnelle et quantification du paraquat

Cette partie traitant exclusivement de la détection du MV, la voltammétrie différentielle impulsionnelle (VDI) a été choisie comme technique analytique afin d'accroître la sensibilité de la détection. L'analyse des données obtenues par voltammétrie cyclique ainsi que la

caractérisation ont montré que la kaolinite et surtout la méthoxykaolinite sont capables d'accumuler le MV. Pour cette raison, afin d'accroître la sensibilité des électrodes modifiées, l'analyte a préalablement été accumulée à circuit ouvert dans une solution ne contenant que l'analyte. La Figure 42 présente les signaux enregistrés par VDI sur CV/K et CV/K-M après 5 minutes de préconcentration dans une solution aqueuse de MV 50 μM .

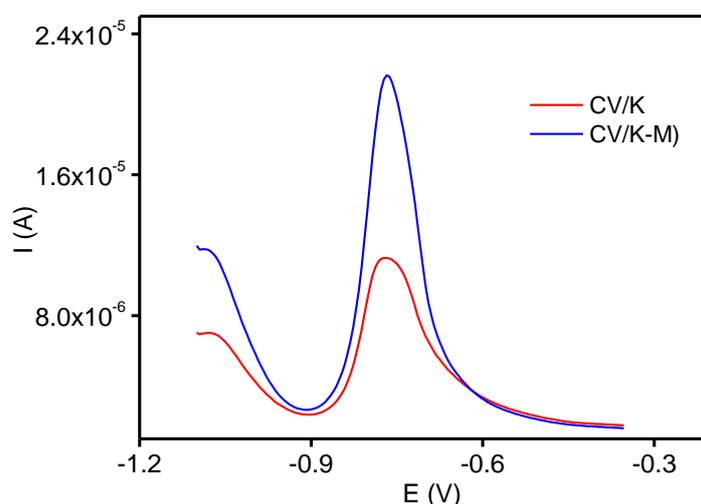


Figure 42: Signaux de voltammétrie différentielle impulsionnelle sur CV/K et CV/K-M après 5 minutes de préconcentration dans une solution de MV 50 μM et détection dans NaCl (0.1M)

La réponse électrochimique obtenue pour chacune des électrodes montre un signal bien défini centré autour de -0,76 V, traduisant l'oxydation du MV^{+} en MV^{2+} . Le courant enregistré sur CV/K-M (19,65 μA) est environ deux fois plus intense que celui obtenu sur CV/K (9,21 μA). Ce résultat confirme celui obtenu en voltammétrie cyclique. Il s'explique certainement par la capacité de K-M à accumuler le MV à la fois sur les surfaces externes et dans l'espace interfoliaire, à différence de la kaolinite qui n'accumule que sur les surfaces externes du minéral argileux. Pour cette raison, pour la suite des travaux traitant de l'optimisation des paramètres expérimentaux de détection du MV, seule l'électrode modifiée par la méthoxykaolinite a été utilisée.

III.1.3.4.1. Optimisation des paramètres de détection du MV

Quelques paramètres chimiques et électrochimiques pouvant avoir un impact sur l'électroanalyse du MV seront étudiés dans cette partie. Il s'agit du pH du milieu de détection et du temps d'accumulation.

a) Influence du temps d'accumulation

L'effet du temps d'accumulation sur le signal du MV a été étudié en variant ce paramètre entre 30 s et 600 s pour une solution de MV 50 μ M. La Figure 43 représente les voltammogrammes différentiels impulsionnels enregistrés et le tracé de l'évolution du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.

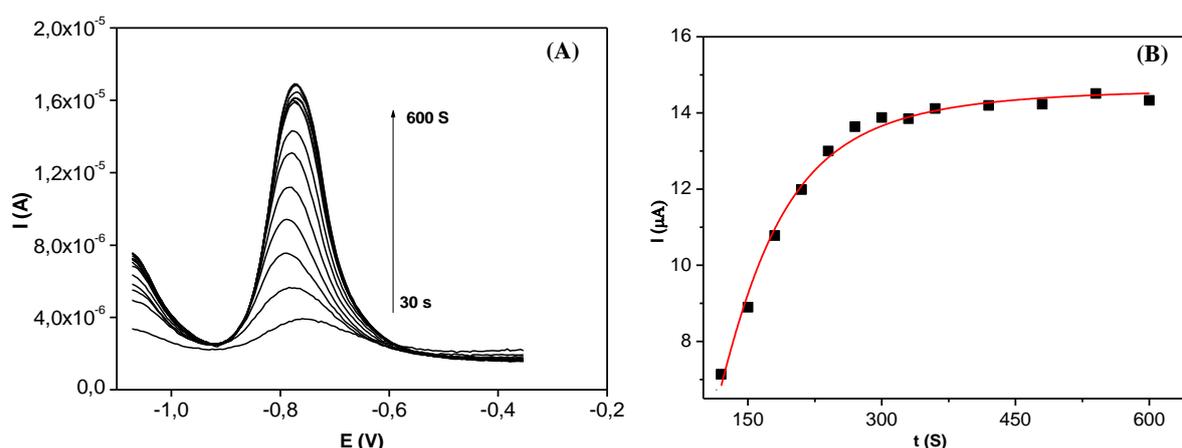


Figure 43: (A) Voltammogrammes d'une solution de MV 50 μ M en milieu NaCl 0.1 M sur CV/K-M enregistrés pour des temps d'accumulation compris entre 30 s et 600 s. (B) évolution de l'intensité du courant de pic en fonction du temps d'accumulation.

L'allure des voltammogrammes (Figure 43 (A)) indique une croissance globale de l'intensité des signaux à mesure que le temps d'accumulation augmente. Le tracé des courants de pics en fonction du temps d'accumulation (Figure 43 (B)) révèle un accroissement rapide et quasi-linéaire de l'intensité du signal durant les 3 premières minutes. Cette augmentation devient par la suite de moins en moins importante jusqu'à formation d'un palier à partir de 5 min.

Lorsque l'électrode modifiée est plongée dans la solution d'accumulation, le méthyl viologène est accumulé par le film de K-M. Dès les premiers instants, les sites d'adsorption étant largement disponibles, l'accumulation est rapide, ce qui explique l'augmentation presque linéaire du courant de pic avec le temps d'accumulation. Par la suite, pour des temps d'accumulation plus importants (après 3 minutes) les sites d'adsorption devenant de moins en moins disponibles, le matériau d'électrode accumule moins efficacement l'analyte. La formation du palier représente le cas limite marquant la saturation complète du film. Un tel comportement est habituellement rencontré sur des électrodes modifiées par des films de matériaux adsorbants [180, 181]. Pour la suite des travaux, un temps d'accumulation optimal de 5 min a été choisi.

b) Influence du pH du milieu d'analyse

La kaolinite possède à sa surface des fonctionnalités susceptibles de participer à des échanges acido-basiques. C'est le cas des fonctions Si-OH et Al-OH situés en bordure des feuillets. Ces réactions acide-base modifient à la fois la charge surfacique des particules du minéral argileux et sa capacité d'agglomération. Ces modifications sont susceptibles d'affecter l'aptitude du matériau à accumuler le MV.

L'influence du pH du milieu de détection sur le signal du MV (50 μM) a été étudiée pour des valeurs comprises entre 2 et 10. La Figure 44 présente la variation des intensités de pic des signaux enregistrés en fonction du pH de la solution électrolytique.

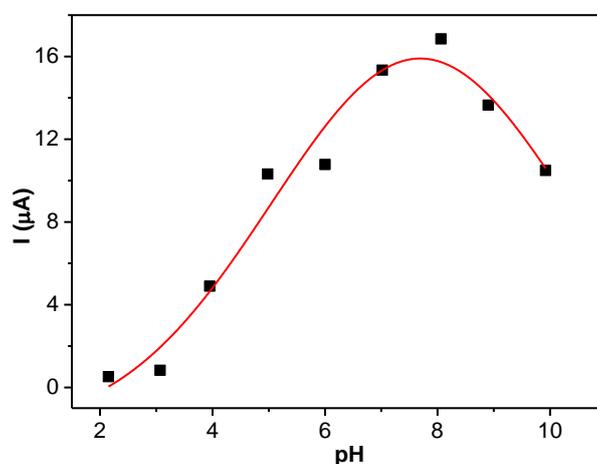


Figure 44: Variation du courant de pic en fonction du pH du milieu d'analyse. Temps d'accumulation 5 min dans une solution de MV 50 μM et détection dans une solution de NaCl 0,1 M.

Pour des valeurs de pH fortement acide (entre 2 et 3), presque aucun courant de pic n'est enregistré. Un accroissement progressif du courant est ensuite observé lorsque le pH augmente jusqu'à une valeur maximale de 8. Cette croissance est immédiatement suivie d'une diminution rapide du courant pour des valeurs de pH plus élevées. Les faibles courants enregistrés à pH acide s'expliquent d'une part par la désorption rapide du MV suite à la compétition entre les protons de la solution électrolytique et le MV et d'autre part, par l'hydrolyse partielle de la kaolinite. Pour des valeurs de pH supérieur à 8, la diminution du courant observée pourrait s'expliquer par l'hydrolyse partielle du MV [176].

Pour la suite des travaux, le pH de la solution électrolytique a été fixé à 8.

c) Influence de la concentration et droite de calibration

A partir de résultats obtenus lors de l'optimisation des paramètres expérimentaux, l'effet de la concentration du MV sur le signal électrochimique a été évalué dans la plage de concentration comprise entre 0,03 μM et 0,90 μM (Figure 45).

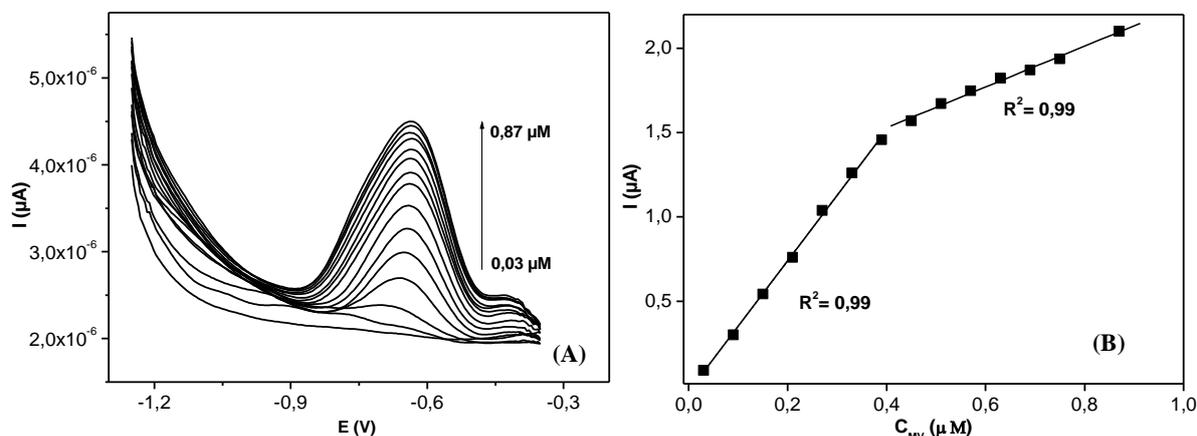


Figure 45: (A) Voltammogrammes obtenus sur CV/K-M lors de l'étude de l'influence de la concentration du MV. 5 min d'accumulation et détection dans une solution de NaCl 0,1 M à pH 8. (B) Variation des courants de pics en fonction de la concentration en MV et droite de calibration.

Les voltammogrammes enregistrées révèlent une augmentation des intensités des signaux avec la concentration en MV. Le tracé des intensités de pics en fonction de la concentration en MV présente deux domaines de linéarité bien définis ($R^2 > 0,99$). Le premier domaine avec une sensibilité de $3,91 \mu\text{A M}^{-1}$, correspond à la plage de concentration comprise entre 0,03 μM et 0,4 μM . Le second dans la plage 0,5 μM à 0,9 μM présente une sensibilité moins importante ($1,21 \mu\text{A M}^{-1}$).

La baisse de sensibilité pour des concentrations élevées en MV est due à la saturation des sites d'adsorption comme observé lors de l'étude de l'effet du temps d'accumulation [174, 182]. Des limites de détection de 0,14 nM et 0,45 nM pour des plages de concentration 0,03-0,4 μM et 0,5-0,9 μM respectivement ont été déterminées sur la base d'un rapport signal/bruit de fond égale à 3. Ces limites de détection sont inférieures ou comparables aux valeurs obtenues avec d'autres capteurs électrochimiques trouvés dans la littérature comme l'indique le tableau XIII.

Tableau XIII: Performance des électrodes élaborées dans ce travail par rapport à celles de la littérature

Électrodes	Modifiants	Limites de détections (nM)	Références
CV	Kaolinite	89	Ce travail
CV	KM	0,14	Ce travail
Électrode a goutte de mercure	/	15	[183]
CV	Cu ₂ O/polyvinyle pyrrolidone-Graphene	260	[173]
Epc	Argile naturelle	1,63	[184]
Epc	Biochar/microparticules d'antimoine	34	[185]
CV	Nafion	1,94	[186]
Epc	Kaolinite	0,21	[176]
CV	Sciure d'Ayous	3,02	[174]
CV	Smectite naturelle	3,8	[182]
Epc	Chitine	0,267	[180]

d) Étude de l'effet de quelques ions interférents

L'étude des ions interférents permet d'évaluer l'effet de la présence de certaines espèces ioniques susceptibles de se trouver en milieu réel, sur la réponse électrochimique du capteur en présence de l'analyte ciblé. Ainsi, à partir de cette étude, il est possible d'apprécier l'applicabilité ou non de l'électrode modifiée à la détection électrochimique du MV dans un environnement réel. En pratique, il s'agit d'enregistrer le signal du MV à une concentration connue (50 µM) et ensuite d'ajouter de manière continue à des concentrations variables (de 50 µM à 10 mM) l'ion interférent dans le milieu d'accumulation. Quatre espèces interférentes susceptibles de se retrouver dans les sols ou les eaux contenant le MV ont été choisies (Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Al³⁺).

Les effets des espèces interférentes ont été évalués en déterminant les variations des signaux à partir de l'équation 19.

$$I(\%) = \frac{I}{I'} \times 100 \quad (\text{Eq 19})$$

Où I et I' sont les intensités du signal de MV en présence et en absence de l'ion interférent. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau XIV

Tableau XIV: Taux de variation du courant de pic du MV 50×10^{-5} M, enregistré sur CV/K-M en présence d'ions interférents

Ions interférents	Quantité d'ions interférents ajoutés par rapport à la concentration du MV	Pourcentage de variation de l'intensité de pic
Ca^{2+}	1	101,55
	2	103,83
	20	104,12
	200	104,58
Cu^{2+}	1	101,67
	2	100,21
	20	96,45
	200	95,75
Mg^{2+}	1	90,87
	2	85,1
	20	73,48
	200	70,36
Al^{3+}	1	76,27
	2	58,46
	20	46,27
	200	38,24

Les résultats obtenus indiquent une interférence quasi négligeable de CaCl_2 et CuSO_4 , car même pour des concentrations 200 fois supérieures à celle du MV, la variation de l'intensité du signal est inférieure à 5%. Par contre, la présence du MgSO_4 provoque une décroissance progressive de l'intensité du courant. Pour une concentration en MgSO_4 200 fois plus importante, cette diminution est de l'ordre de 29%. Cette interférence plus importante du MgSO_4 traduit une bonne affinité entre K-M et les ions Mg^{2+} . Cependant, le matériau présente une nette préférence pour MV, certainement à cause de son caractère organophile. CV/K-M peut donc être utilisé pour la quantification du MV dans des eaux contenant des concentrations élevées de ces substances interférentes.

e) Étude de la reproductibilité du signal

La reproductibilité d'un signal électrochimique sur une électrode conditionne son application pratique. Pour l'étude de ce paramètre, une série de cinq accumulation-détection successives a été réalisée sur la même électrode. Les signaux enregistrés sont présentés à la Figure 46.

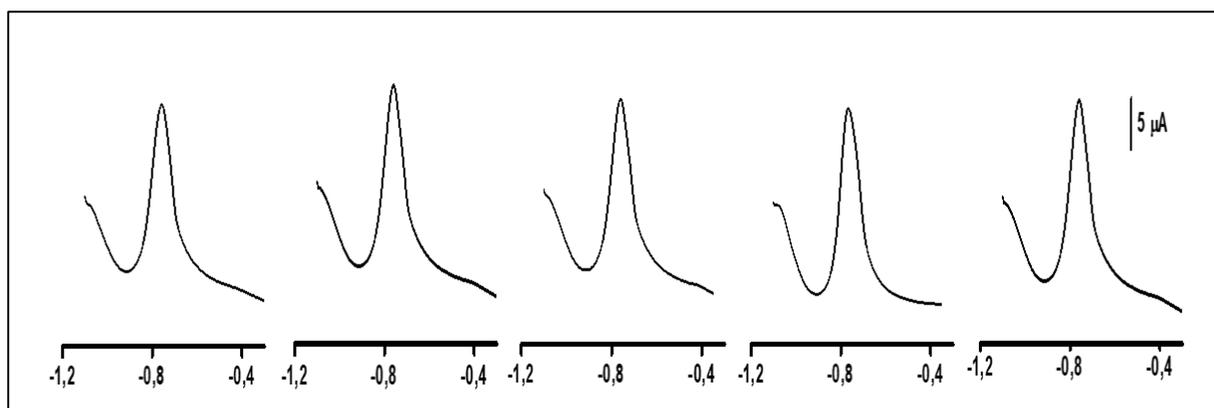


Figure 46: Signaux de VDI d'une solution de méthyl viologène ($4 \cdot 10^{-5}$ M) enregistrés sur CV/K-M en milieu NaCl (0,1 M) après 5 min d'accumulation.

Les courants de pics obtenus indiquent une bonne reproductibilité du signal avec une variation de l'ordre de 3 %. Cette variation du signal est suffisamment faible pour envisager une application du capteur avec une bonne fiabilité pour la quantification du MV.

f) Application au dosage du MV en milieu réel

Le capteur électrochimique CV/K-M a été utilisé pour la détection du MV dans divers échantillons d'eau (eau de source, eau du robinet, et eau de puits) collectés dans la ville de Yaoundé plus précisément dans la localité de Mendong. Ces échantillons d'eau ont été utilisés pour préparer la solution d'accumulation contenant des quantités connues de MV. La procédure et les conditions expérimentales optimales appliquées sont identiques à celles utilisées pour l'établissement de la droite de calibration dans l'eau déionisée. Les droites de calibration obtenues en traçant les courants de pic en fonction des concentrations correspondantes aux trois milieux sont présentées à la Figure 47.

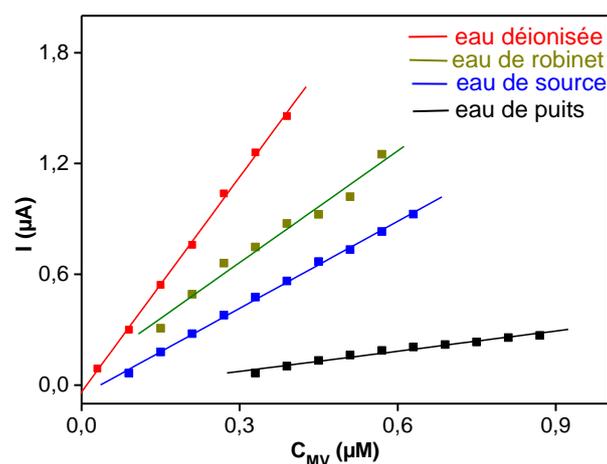


Figure 47: Droites de calibrations sur CV/K-M enregistrés après 5 min d’accumulation dans une eau déionisée, une eau de source, une eau de puits et une eau de robinet contenant des concentrations variables de MV. La détection est effectuée dans une solution de NaCl 0,1M à pH 8.

Dans l’ensemble, les points expérimentaux présentent une excellente linéarité ($R^2 > 0,99$) dans les domaines de concentration explorés. Cependant, les sensibilités du capteur dans ces milieux (Tableau XV) sont beaucoup plus faibles que celle obtenue dans l’eau déionisée. Cette sensibilité est 10 fois moins importante dans l’eau de puits et environ 2 fois moins importante dans les eaux de source et de robinet.

Tableau XV: Sensibilités et limites de détection du capteur CV-KM dans quelques milieux réels dans les conditions optimales

Milieu d’analyse	R^2	Sensibilité ($\mu\text{A}\cdot\text{M}^{-1}$)	Limite de détection (nM)
Eau déionisée	0,996	3,91	0,14
Eau de robinet	0,992	2,02	1,41
Eau de source	0,995	1,57	1,64
Eau de puits	0,994	0,36	8,3

Cette baisse de sensibilité pourrait s’expliquer par la nature et la quantité d’espèces interférentes présentes dans ces milieux naturels. Cependant, la considérable baisse de performance enregistrée dans l’eau de puits pourrait s’expliquer par la présence de fines particules de minéraux argileux tels que les smectites généralement rencontrées dans les eaux de puits. En effet, ces minéraux argileux sont capables d’adsorber fortement le MV par intercalation dans l’espace interfoliaire [187, 188].

Les limites de détection déterminées sur la base d'un rapport signal/bruit de fond de 3 (Tableau XV) révèlent néanmoins des valeurs de l'ordre de 10^{-9} M. Ces LD sont bien moins importantes que la concentration maximale autorisée du MV dans les eaux par l'OMS [189].

III.2. Étude des interactions méthoxy kaolinites–1,2,4-triazole et Applications

Dans cette partie, la disponibilité accrue de l'espace interfoliaire de la kaolinite rendue possible par le greffage des groupements méthoxy a permis d'explorer l'intercalation de la 1,2,4-triazole, un composé cyclique azoté doté aux multiples propriétés [149].

III.2.1. Étude des interactions entre la méthoxykaolinite et la 1,2,4-triazole

Les interactions entre la méthoxykaolinite et la 1,2,4-triazole (TAZ) ont été étudiés par diffractométrie de rayons X, RMN ^{13}C , IRTF et analyse thermogravimétrique.

III.2.1.1. Caractérisation par diffractométrie des rayons X

Les tests préliminaires effectués pour l'intercalation directe de TAZ dans la kaolinite modifiée par le DMSO ou le NMF se sont révélés infructueux. Ce résultat est la preuve que TAZ est très peu stable dans l'espace interfoliaire de la kaolinite. La Figure 48 présente le diffractogramme enregistré lorsque l'intercalation est réalisée en utilisant la méthoxykaolinite comme précurseur et l'éthanol comme solvant. Pour des raisons de comparaison, cette figure présente également les diffractogrammes de la kaolinite et de la méthoxykaolinite.

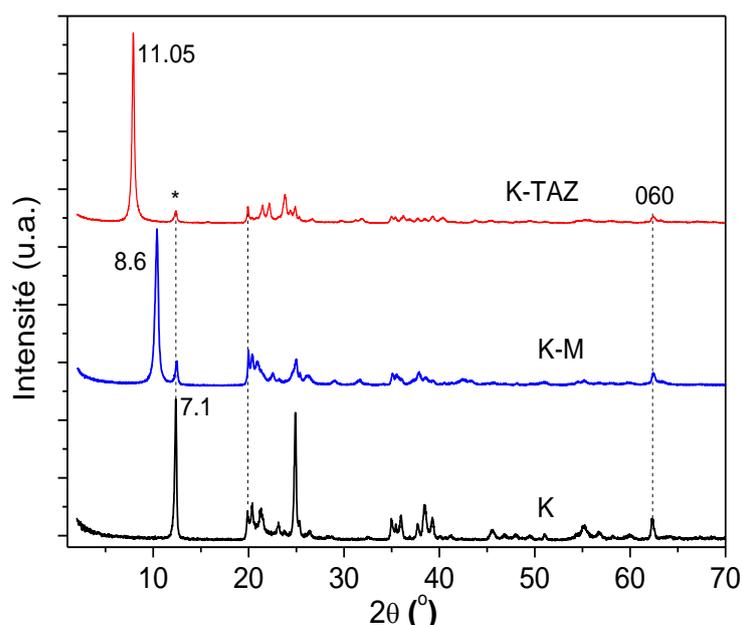


Figure 48: Diffractogrammes sur poudre de la kaolinite (K), méthoxykaolinite (K-M) et de la méthoxykaolinite modifiée par TAZ (K-TAZ)

Les diffractogrammes de la kaolinite et de la méthoxykaolinite présentent les allures similaires à celles rapportées dans la littérature. Elles présentent des d_{001} de 7.1 Å pour la kaolinite et de 8.6 Å pour la méthoxykaolinite.

La réaction entre K-M et TAZ dans l'éthanol comme solvant s'accompagne d'une augmentation de la d_{001} de 8.6 Å à 11.05 Å. Cette augmentation de la d_{001} traduit l'intercalation de TAZ dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite.

On note également l'accroissement du degré d'ordre suivant l'axe c après intercalation de TAZ, traduite par le pic de la raie 001 plus fin et plus intense que celui de K-M. L'intercalation de TAZ améliore donc l'organisation des feuillets de K-M. Un tel comportement est similaire à celui observé avec le méthyl viologène et avec d'autres composés organiques dans la littérature, conduisant même à des agrégats de plaquettes de kaolinite de tailles micrométriques [167, 168]. Par ailleurs, la présence des pics bien définis associés aux plans d'atomes autres que 001 (110 à 4.5 Å et 060 à 1.4 Å) dont les positions demeurent inchangées à différentes étapes du traitement, confirment que la modification provoque essentiellement un gonflement du minéral argileux suivant la direction c. Des tentatives d'intercalation en utilisant l'eau comme solvant se sont révélées infructueuses. Ce résultat s'explique certainement par l'instabilité de TAZ dans l'espace interfoliaire en milieu aqueux ou encore à cause de la forte solvation de ce composé par les molécules d'eau. Ceci conduirait à une stabilité préférentielle du composé organique dans l'eau plutôt que dans l'espace interfoliaire. Avec l'éthanol, il semblerait que le pouvoir de solvation moins important de ce solvant autorise une stabilité de TAZ dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite. Ce comportement présente donc des similarités notables avec ce qui avait été observé lors de l'intercalation du méthyl viologène dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite.

III.2.1.2. Caractérisation de K-TAZ par spectrométrie RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C de K-TAZ et de K-M sont superposés à la Figure 49.

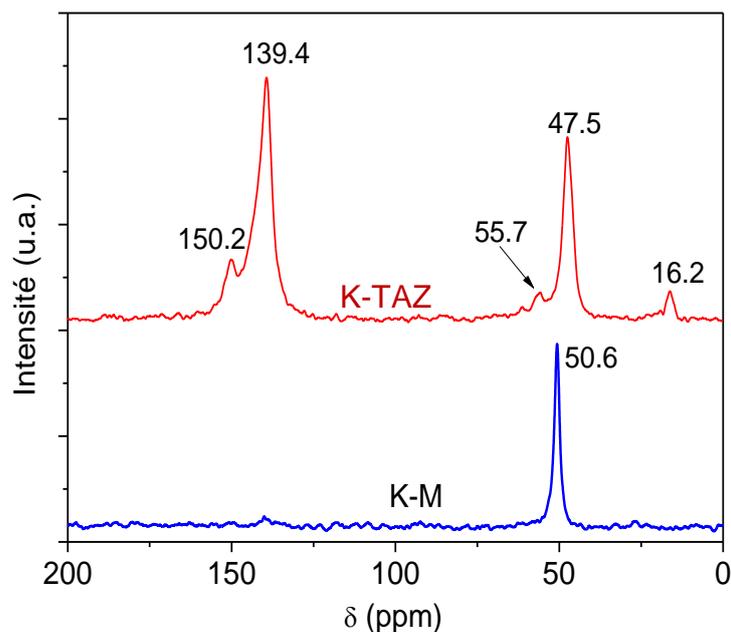


Figure 49: Spectres RMN ^{13}C de K-M et K-TAZ

Le spectre de K-TAZ présente 2 pics intenses (139,4 ppm et 47,5 ppm) et 3 pics de faibles intensités. Le pic à 139,4 ppm est dû aux deux atomes de carbone équivalents de TAZ. Cette valeur du déplacement chimique est moins importante que celle obtenue en phase liquide (146 ppm). Ainsi, l'environnement de l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite réduit l'intensité du déblindage des carbones de TAZ. Un tel comportement est fréquemment rencontré pour des composés confinés entre les feuillets de la kaolinite et même d'autres matériaux lamellaires comme les smectites [190]. Dans le cas de la kaolinite, cet effet peut se révéler très prononcé comme c'est le cas avec le diméthylsulfoxyde, à cause de la dissymétrie existant entre les feuillets [191]. Le pic intense et bien défini à 47.5 ppm est attribué au groupe méthoxy greffé. Comparé au spectre de K-M, ce pic est déplacé de 2.9 ppm vers les champs forts. Ce déplacement est certainement provoqué par la présence de TAZ dans l'espace interfoliaire qui modifie l'environnement chimique du carbone du groupe méthoxy. Cet effet peut être la conséquence de l'éloignement des feuillets ou encore occasionné par les interactions directes (de type Van der Waals) entre le groupe méthyl et le composé intercalé. Ces deux effets combinés peuvent également être à l'origine de cette observation. On note également la présence de pics de faibles intensités à 16.2 ppm et 55.7 ppm certainement associés aux carbones des traces d'éthanol résiduels provenant de l'intercalation du TAZ. En effet, il est possible que des traces de solvants se soient retrouvées piégées dans l'espace interfoliaire de K-M. Le pic de faible intensité à 150.2

ppm est vraisemblablement associé aux traces de TAZ faiblement adsorbées en surface du matériau.

III.2.1.3. Analyse thermogravimétrique de K-TAZ

Les thermogrammes ainsi que les courbes dérivées des précurseurs (kaolinite et K-M) et de K-TAZ sont présentés à la Figure 50.

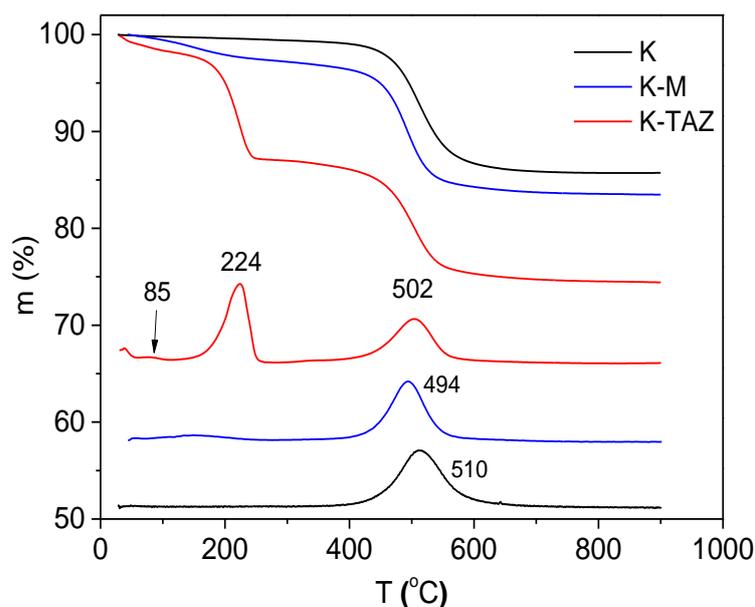


Figure 50: Thermogrammes ATG/DTG de la kaolinite (K), méthoxykaolinite (K-M) et de la méthoxykaolinite modifiée par TAZ (K-TAZ).

Le Thermogramme de K-TAZ présente une importante perte de masse (11.27%) entre 150° C et 260° C marquée sur la courbe dérivée par un pic à 224° C. Cette perte de masse est associée au départ de TAZ intercalé. Cette perte de masse a permis d'estimer la quantité de TAZ intercalée par unité de masse de matériau modifié à 115.1 mg/g. ce qui correspond à 1.67 mmol/g.

La déhydroxylation (502 °C) se produit à une température inférieure à celle de la kaolinite (510 °C) mais supérieure à celle de K-M (494 °C). Ce résultat démontre que la perte de TAZ affecte la stabilité thermique de K-M, certainement en provoquant la perte partielle des groupes méthyl greffés. On note également une perte de masse en dessous de 50 °C associée aux molécules d'eau physisorbées. Une légère perte de masse est également observée entre 70 °C et 100 °C. Elle a été attribuée aux traces d'éthanol co-intercalée déjà observables sur le spectre RMN ¹³C de K-TAZ.

Les différentes pertes de masses associées aux composés chimiques présents au sein de K-TAZ ont permis de déterminer la formule chimique de ce matériau :



Il ressort de cette estimation que 50% des demi-mailles de la méthoxykaolinite sont occupées par une molécule de TAZ. Ce taux d'occupation est plus important que celui enregistré avec le MV (17%). Cette importante différence peut s'expliquer par la taille des différents composés considérés. En effet, le cation MV est bien plus volumineux que TAZ. De plus, 1 MV s'intercale avec deux ions chlorures, ce qui contribue à accroître l'encombrement stérique dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite. Cet encombrement stérique créé par la présence abondante de TAZ dans l'espace interfoliaire peut également être à l'origine de la faible quantité d'eau présente (17% des demi-mailles au lieu de 82% dans le cas de K-MV).

III.2.1.4. Analyse fonctionnelle du matériau hybride par spectrométrie IRTF

La Figure 51 présente les spectres IR de TAZ et des matériaux dans le domaine 3800 2700 cm^{-1} et 1800 – 400 cm^{-1} .

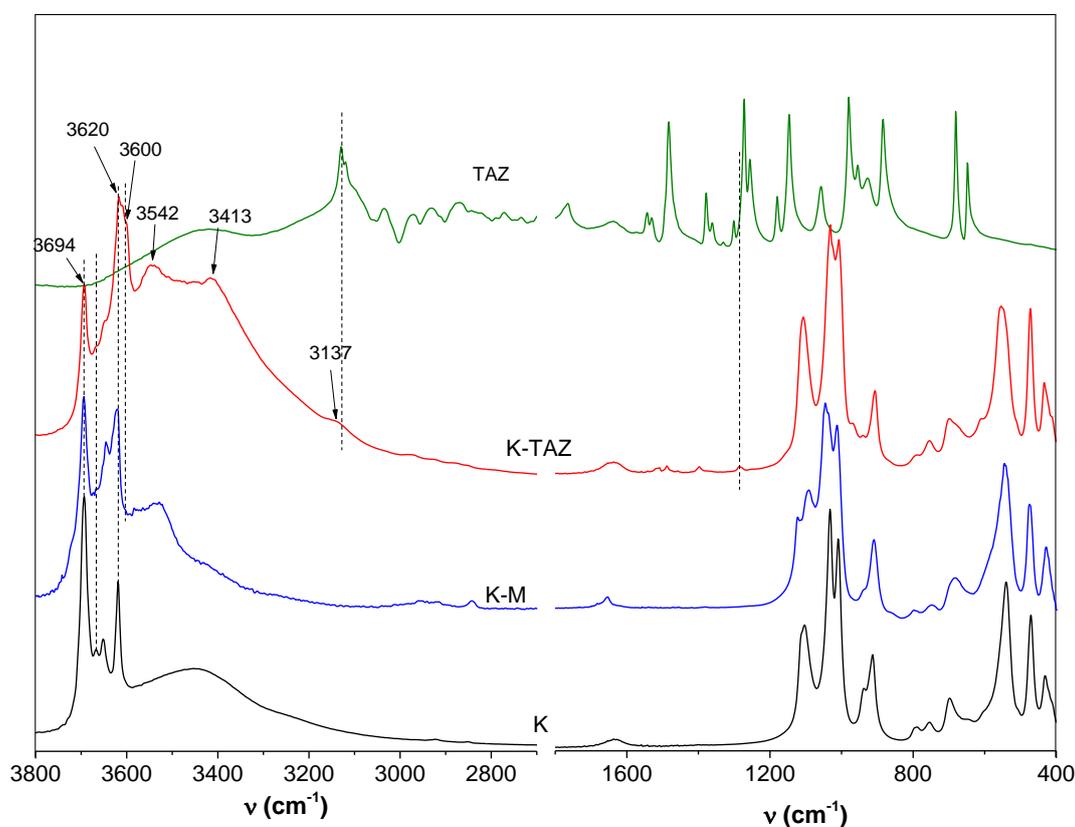


Figure 51: Spectres IRTF de KM et de K-TAZ.

Comme attendu, les bandes à 3667 et 3652 cm^{-1} correspondant aux OH interagissant directement avec la surface basale siloxane sont très sensibles à la présence de composés intercalés ou greffés. Ainsi, la présence de TAZ induit la présence d'une nouvelle bande à 3600 cm^{-1} . Des travaux récents indiquent que cette bande est due aux OH internes dont la vibration est perturbée par un atome ou groupe d'atome inséré dans le macrocycle siloxane de la surface basale [192]. Ce résultat suggère que les molécules de TAZ intercalées sont orientées de sorte qu'un atome est piégé dans le macrocycle siloxane.

Les deux nouvelles bandes à 3542 et 3413 cm^{-1} sur le spectre de TAZ sont attribuées aux groupes hydroxyles perturbés par le composé intercalé. La nouvelle bande à 3137 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison H-N de TAZ [193].

Des modifications marquées dans le domaine compris entre 400 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} (Tableau XVI) traduits par la présence de bandes sur K-TAZ qui se superposent à celles présentes sur le spectre de TAZ confirment la présence effective de TAZ dans le matériau hybride.

Tableau XVI: Bandes caractéristiques IR du TAZ présentes dans le spectre du matériau K-TAZ

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes
1538	$\nu N \equiv N$
1285	$\nu C-N$
1480, 1523	$\delta C=C$

ν : vibration d'élongation δ : vibration de déformation

À partir de ces estimations, la structure du matériau est proposée à la Figure 52.

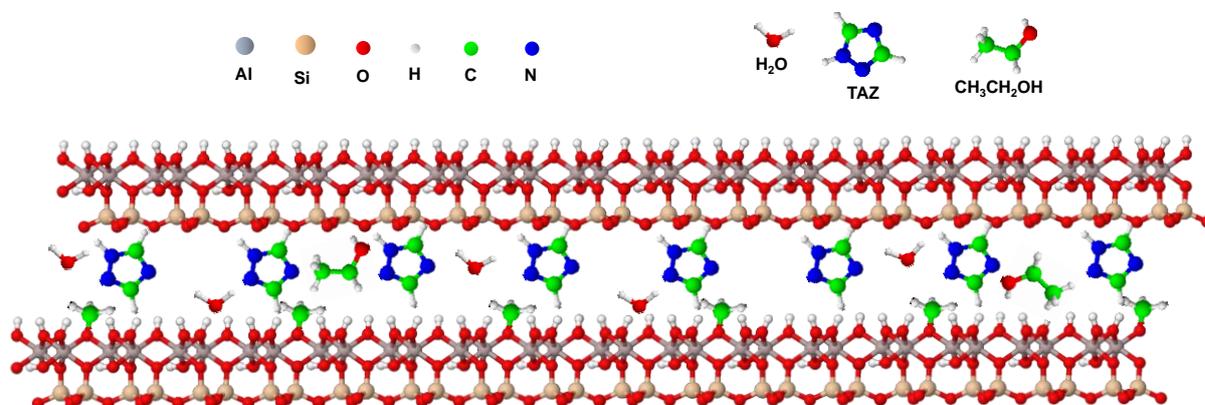


Figure 52: Structure de K-TAZ proposée à l'issue des caractérisations physico-chimiques

III.2.2. Application de la méthoxykaolinite modifiée par la 1,2,4-triazole pour la protection du cuivre contre la corrosion

Les triazoles et leurs dérivées grâce à leurs propriétés chimiques particulières, sont généralement utilisées pour la protection des métaux contre la corrosion [152]. Malheureusement, leur utilisation intensive s'accompagne d'un impact environnemental non négligeable. Leur encapsulation dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite peut représenter une bonne stratégie pour réduire les quantités de TAZ utilisées pour la protection des métaux contre la corrosion. Cette approche permettrait ainsi de réduire la pollution occasionnée par l'utilisation de ce composé. Dans le cadre de ce travail, l'aptitude du matériau K-TAZ pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieu NaCl 0,5 M a été évaluée. Le suivi du processus de corrosion a été réalisé exclusivement par des méthodes électrochimiques (suivi du potentiel de corrosion à circuit-ouvert, tracé des courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique).

III.2.2.1. Influence de la concentration de K-TAZ sur l'inhibition de la corrosion du cuivre

III.2.2.1.1 Suivi du potentiel de corrosion à circuit ouvert par chronopotentiométrie

Lorsque l'électrode de cuivre plonge dans une solution corrosive de NaCl, les concentrations des espèces chimiques au voisinage de la surface en contact avec la solution évoluent à cause de la dissolution du métal. Cette modification de la composition de la solution occasionne la variation du potentiel de l'électrode. Le potentiel stable obtenu après une durée plus ou moins importante correspond au potentiel de corrosion à circuit-ouvert, et traduit une vitesse de corrosion constante atteinte par le système.

Le potentiel à circuit-ouvert de l'électrode de cuivre plongeant au sein d'une solution de NaCl 0,5 M a été mesuré en continu pendant 160 min par chronopotentiométrie. Le matériau K-TAZ a été ajouté dans cette solution corrosive de manière à avoir des concentrations massiques comprises entre 0 et 320 mg.L⁻¹. La Figure 53 (A) regroupe les tracés des courbes chronopotentiométriques enregistrées.

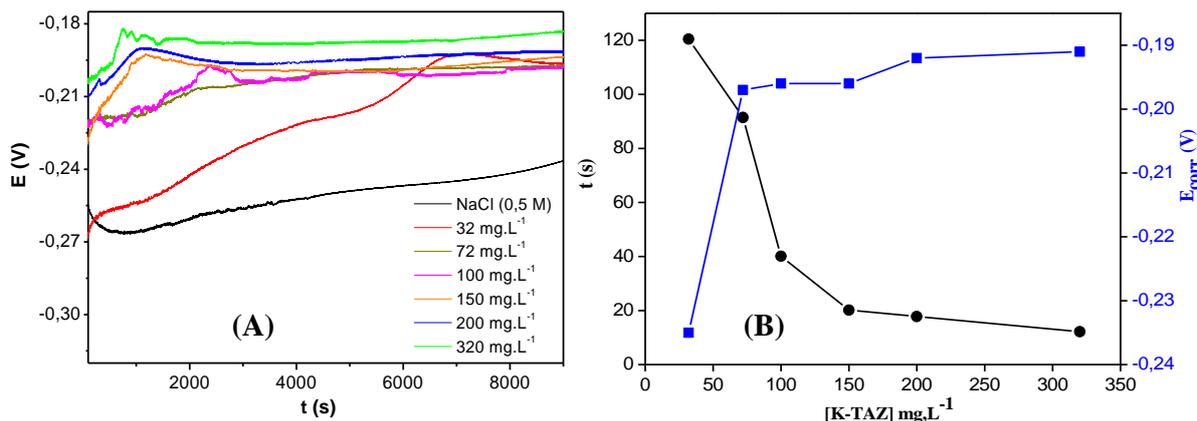


Figure 53 : Évolution du potentiel libre en fonction du temps d’immersion dans une solution de NaCl (0,5 M) en l’absence et à différentes concentrations en inhibiteur (A). Évolution du potentiel libre et du temps d’anoblissement maximal en fonction de la concentration de K-TAZ (B)

En absence d’inhibiteurs, le potentiel diminue rapidement durant les 15 premières minutes. Le potentiel d’électrode augmente par la suite d’une manière régulière durant toute la durée des mesures. La décroissance rapide du potentiel dès les premiers instants traduit la corrosion rapide du cuivre. Elle est par la suite suivie de la formation de couches issues des produits de corrosion (certainement des chlorures et des oxydes de cuivre) qui ralentissent la dissolution du métal. Après 160 min, le potentiel de l’électrode vaut -0,235 V.

En présence de K-TAZ (32 mg.L^{-1}), le potentiel augmente plutôt très rapidement durant les premiers instants suivant l’immersion. Cette augmentation du potentiel traduit la formation rapide d’une couche protectrice issue des produits de corrosion. Le potentiel évolue ensuite beaucoup plus lentement et se stabilise lorsque la vitesse du processus de corrosion devient constante. Pour des concentrations en K-TAZ plus importantes, l’allure des courbes est quasiment similaire avec cependant les potentiels à circuit-ouvert à l’équilibre qui augmentent avec la quantité de K-TAZ présente dans la solution corrosive comme l’indique la Figure 53 (B). Ainsi, la présence de quantités de plus en plus importantes de K-TAZ améliore la protection du cuivre contre la corrosion

On note par ailleurs que pour des concentrations en K-TAZ élevé, le potentiel à circuit-ouvert à l’équilibre est atteint plus rapidement. En effet, pour 32 mg.L^{-1} d’inhibiteur, ce potentiel atteint son maximum après 120 min. Par contre, en présence d’une concentration 10 fois plus importante, ce potentiel est atteint après seulement 12 minutes (Figure 53 (B)). Cette observation

montre qu'en présence des fortes concentrations en inhibiteur, la formation de couches protectrices à la surface du métal est plus rapide. Le cuivre s'anoblit donc plus rapidement lorsqu'il est immergé dans une solution de NaCl contenant une forte concentration en KTAZ

III.2.2.1.2. Polarisation linéaire

Les courbes de polarisation anodique et cathodique du cuivre en milieu NaCl 0,5 M en absence puis en présence de différentes quantités de KTAZ sont présentées à la Figure 54.

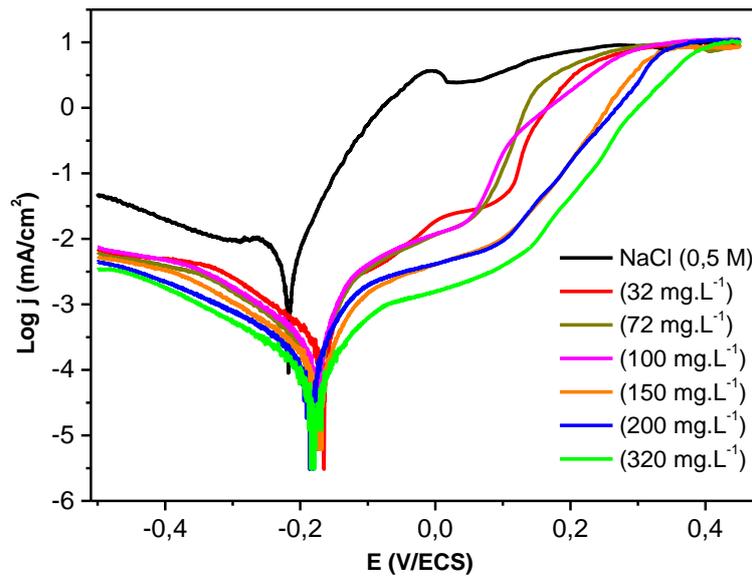


Figure 54: Courbes de polarisation du cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ.

En l'absence de K-TAZ, la branche cathodique est associée à la réduction de l'oxygène dissout (Équation 20) [194].



La branche anodique est quand-à elle associée à plusieurs réactions électrochimiques. Dans un premier temps, il y a oxydation du cuivre en Cu^+ suivant l'équation 21 [195].



La solution étant riche en chlorures, il se forme rapidement du $CuCl$ qui s'adsorbe sur le métal (Équation 22).



Pour certains auteurs, les réactions des équations 21 et 22 se résument en réalité en une seule réaction au cours de laquelle le cuivre s'oxyde en CuCl en présence de chlorures (Équation 23) [196].



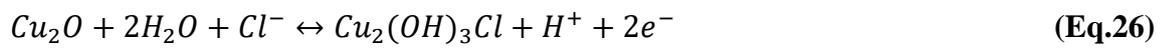
Le CuCl offre une mauvaise protection contre la corrosion car il est poreux et se dissout par formation de $CuCl_2^-$ (Equation 24) [197].



Le $CuCl_2^-$ peut également réagir avec les hydroxydes issus de la réaction cathodique pour former du Cu_2O (Équation 25), beaucoup plus efficace pour la protection contre la corrosion [198]



À des potentiels plus importants, le film protecteur est rompu suite à l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) avec formation de l'atacamite ($Cu_2(OH)_3Cl$), un composé très poreux (équation 26) [198].



Les ions Cu^{2+} peuvent également se former par oxydation de $CuCl_2^-$ présent au voisinage de la surface de l'électrode (Équation 27).



La couche protectrice est ainsi détruite à la surface du métal, ce qui explique l'augmentation de l'intensité du courant observée à des potentiels de plus en plus anodiques. La formation du palier de courant à des potentiels encore plus importants indique une corrosion rapide du métal à une vitesse quasiment constante.

Après ajout de K-TAZ, des modifications marquées sur les branches cathodiques et anodiques sont observées.

- Sur la branche cathodique : le courant cathodique diminue en présence de quantités de plus en plus importantes de K-TAZ en solution. Ce matériau agit donc comme un inhibiteur cathodique. Ce résultat est en accord avec les résultats antérieurs indiquant un caractère d'inhibiteur cathodique de TAZ [199].

- Sur la branche anodique : la diminution du courant anodique est encore plus importante que celle observée dans le domaine cathodique. Le matériau agit donc également comme un inhibiteur anodique, en accord avec les comportements attendus en présence de TAZ en solution [200]. Pour des valeurs de potentiel élevées (supérieures à 0,2 V), une importante augmentation du courant de corrosion est observée, traduisant la rupture du film protecteur formé à la surface du métal. Cette rupture se produit à des potentiels de plus en plus anodiques lorsque la concentration en K-TAZ est importante en solution. Ce résultat montre que la présence de K-TAZ renforce la couche protectrice à la surface du cuivre responsable de la diminution de la vitesse de corrosion du métal.

Dans l'ensemble, l'allure des courbes semble indiquer que c'est le TAZ présent dans le matériau qui est responsable de la protection du métal. Cependant, le rôle joué par le minéral argileux ne peut être ignoré. Cet aspect sera investigué par la suite (voir section 3.2.2.3).

L'application de la méthode de Tafel aux courbes potentiodynamiques a permis d'obtenir des paramètres utiles pour l'analyse des données (potentiels et densités de courants de corrosion et pentes de Tafel). Ces données sont confinées au sein du Tableau XVII.

Tableau XVII: Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ

K-TAZ (mg.L ⁻¹)	E _{corr} (mV/ECS)	J _{corr} (μA.Cm ²)	Ba (mV/dec)	β _c (mV/dec)	EI (%)
0	-0,235	3,585	56,9	205,5	/
32	-0,197	0,520	88,0	247,6	85,49
72	-0,196	0,317	54,2	152,4	91,15
100	-0,196	0,269	111,4	218,3	92,5
150	-0,192	0,204	91,1	213,7	94,30
200	-0,191	0,196	54,5	144,3	94,53
320	-0,183	0,111	122,6	183,1	96,9

L'ajout de K-TAZ s'accompagne d'une augmentation du potentiel de corrosion (jusqu'à 53 mV pour une concentration de 320 mg.L⁻¹). La densité de courant de corrosion subit également une importante diminution en fonction de la quantité de K-TAZ en solution. L'efficacité inhibitrice déterminée à partir de ces courants de corrosion révèle une protection de 85,49% en présence de 32 mg.L⁻¹ de K-TAZ. Cette protection augmente avec la concentration en K-TAZ pour atteindre

une valeur de 96,9% à 320 mg.L⁻¹. Ces résultats confirment une fois de plus l'aptitude de K-TAZ à protéger efficacement le cuivre contre la corrosion en milieu NaCl 0,5 M.

III.2.2.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Figure 55 présente les diagrammes de Nyquist enregistrés dans le domaine de fréquence 10 mHz - 10 kHz sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de NaCl 0,5 M en présence ou non de K-TAZ à diverses concentrations. Les potentiels de corrosion à circuit-ouvert déterminés précédemment ont été utilisés pour l'enregistrement de ces courbes.

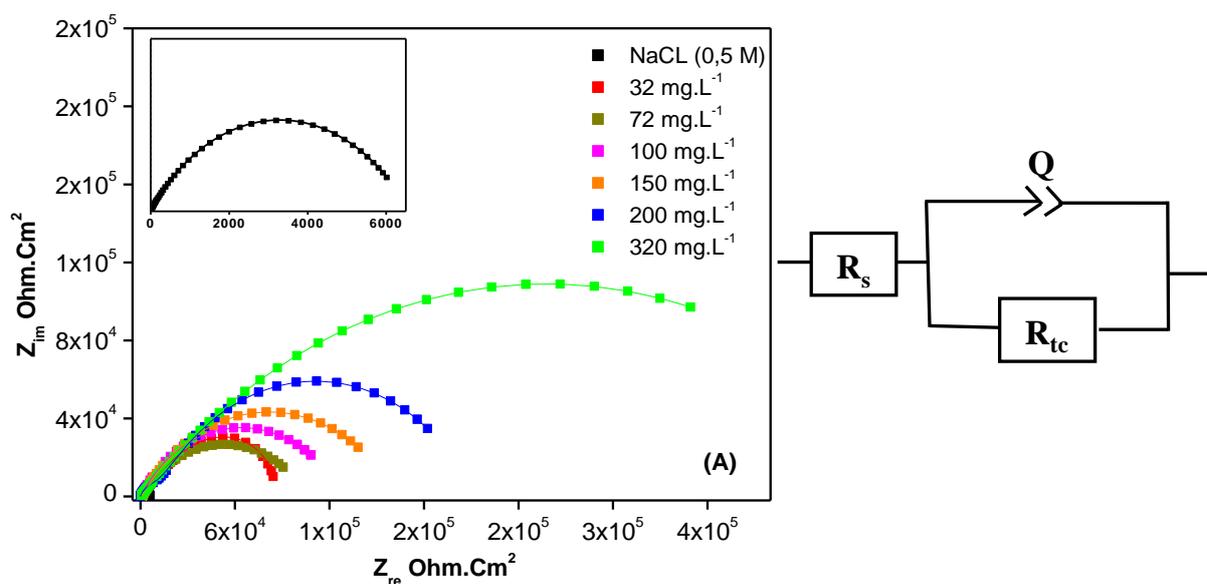


Figure 55: (A) Courbes de Nyquist enregistrées sur électrode de cuivre en milieu NaCl 0,5 M en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ. (B) Circuit électrique utilisé pour la simulation des données expérimentales.

Les courbes d'impédance obtenues en absence puis en présence de diverses quantités d'inhibiteurs présentent toutes une seule boucle capacitive associée au transfert de charge consécutif à la dissolution du métal occasionnée par la corrosion. Le diamètre de ces boucles capacitives représente la résistance de transfert de charge associée aux processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode solution [201]. Le diamètre de ces boucles capacitives augmente fortement en présence de K-TAZ dans la solution corrosive, ce qui montre une nouvelle fois que ce matériau hybride est efficace pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieu NaCl. Une observation plus rigoureuse permet de constater que ces boucles capacitives ne sont pas symétriques (elles ne présentent pas l'allure de demi-cercles parfaits), ce

qui traduit une hétérogénéité de la surface du métal due à une répartition non uniforme des charges à l'interface métal/électrolyte [202].

Pour une analyse fine, les données expérimentales ont été simulées à l'aide du circuit électrique équivalent de la Figure 55. Ce circuit comprend en plus de la résistance de la solution (R_s), une résistance de transfert de charge (R_{tc}) montée en parallèle avec un élément de phase constante (Q_{dl}) caractéristique de la double couche électrique. Les différentes grandeurs extraites de ces simulations sont regroupées au sein du Tableau XVIII.

Tableau XVIII: Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes de Nyquist enregistrées par spectroscopie d'impédance électrochimique sur électrode de cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes concentrations de K-TAZ

KTAZ (mg L ⁻¹)	R_{ct} (k Ω Cm ²)	$Q_{dl} \times 10^{-6}$ (S ^{adl} Ω^{-1} cm ⁻²)	α_{dl}	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	$\chi^2 \times 10^{-3}$	η_{Rct} (%)
0	7.02	268.02	0.52	486.20	2.3	/
32	84.09	12.26	0.68	12.51	5.1	91.7
72	108.11	10.40	0.72	10.78	3.5	93.5
100	126.62	9.60	0.85	9.60	3.5	94.5
150	160.45	7.35	0.87	7.43	2.8	95.6
200	209.45	6.25	0.90	6.52	4.6	96.6
320	569.80	3.98	0.95	4.29	6.2	98.7

De l'analyse des données de ce tableau, il ressort que la résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente avec la concentration de K-TAZ dans la solution corrosive (de 7,02 k Ω cm² à 569,80 k Ω cm² en l'absence puis en présence de K-TAZ respectivement), ce qui indique une nette amélioration de la protection du métal contre la corrosion. Cette tendance était attendu au regard des résultats obtenus lors des mesures des potentiels de corrosion à circuit-ouvert. Les efficacités inhibitrices enregistrées à partir de ces valeurs de R_{tc} comprises entre 91% à 32 mg.L⁻¹ et 98,7% à 320 mg.L⁻¹ regroupées au Tableau XVIII confirment les bonnes performances de K-TAZ pour l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M.

La valeur de Q_{dl} diminue en présence de K-TAZ. La diminution de Q_{dl} et l'augmentation de la R_{tc} s'explique par l'adsorption de TAZ sur la couche d'oxyde de cuivre qui se forme naturellement à la surface du métal dans ce milieu corrosif. Cette adsorption renforce cette couche protectrice poreuse en comblant les vides à travers lesquels diffusent les agents corrosifs

pour atteindre la surface du métal. En effet, cette nouvelle couche plus stable et moins perméable réduit drastiquement le phénomène de corrosion par piqure occasionné par les ions Cl^- présents en abondance en solution. Cette tendance est confirmée par la capacité de la double couche (C_{dl}) et le paramètre d'homogénéité α_{dl} calculé à partir de Q_{dl} (Tableau 2). En effet, la capacité de double couche diminue alors que le paramètre d'homogénéité augmente en présence d'une quantité croissante d'inhibiteur, indiquant la présence d'un film plus compact à la surface du métal.

III.2.2.2. Influence de la température sur l'effet inhibiteur de la KTAZ

Nous avons montré que la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M s'accompagne de la formation de films protecteurs plus ou moins stables. Or la formation et la stabilité de ces films est fortement affectée par la température [203, 204]. L'étude de l'influence de la température permet d'approfondir la compréhension des processus mis en jeu au cours de l'inhibition de la corrosion. Dans le cadre de ce travail, la plage de température explorée est comprise entre 20 °C et 50 °C et la concentration en K-TAZ fixée à 150 mg.L^{-1} .

Les travaux préliminaires ont consisté à suivre à différentes températures le potentiel à circuit-ouvert à l'équilibre en fonction de la température lorsque l'électrode de cuivre plonge dans une solution contenant du NaCl 0,5 M et K-TAZ 150 mg.L^{-1} . La Figure 56 présente la courbe obtenue.

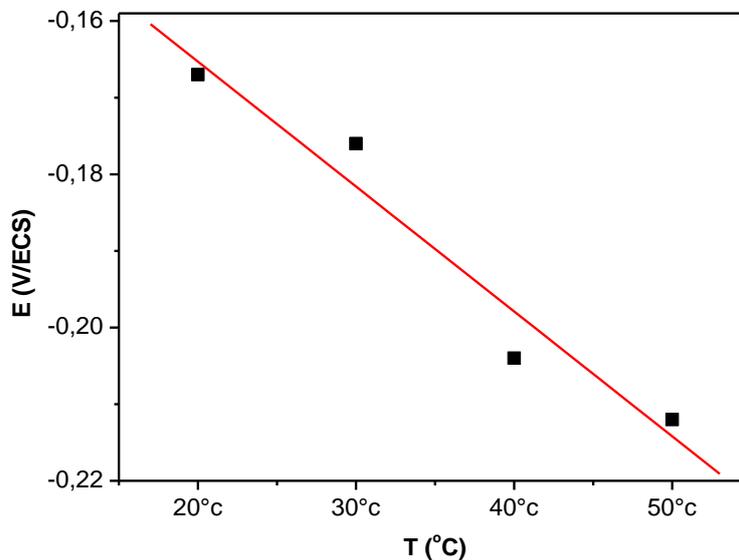


Figure 56: Evolution du potentiel de corrosion à circuit-ouvert à l'équilibre en fonction de la température en présence de KTAZ (150 mg.L^{-1})

L'analyse de cette courbe révèle que le potentiel à circuit-ouvert diminue de manière quasi-linéaire ($R^2 = 0,92$) avec la température. L'augmentation de la température tend donc à favoriser la corrosion du métal, certainement par déstabilisation de la couche protectrice qui se forme sur l'électrode.

III.2.2.2.1. Courbes de polarisation à différentes températures

La Figure 57 (A et B) regroupe les courbes de polarisation enregistrées sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de NaCl 0,5 M en l'absence ou en présence de K-TAZ 150 mg.L⁻¹ pour des températures comprises entre 20 °C et 50 °C.

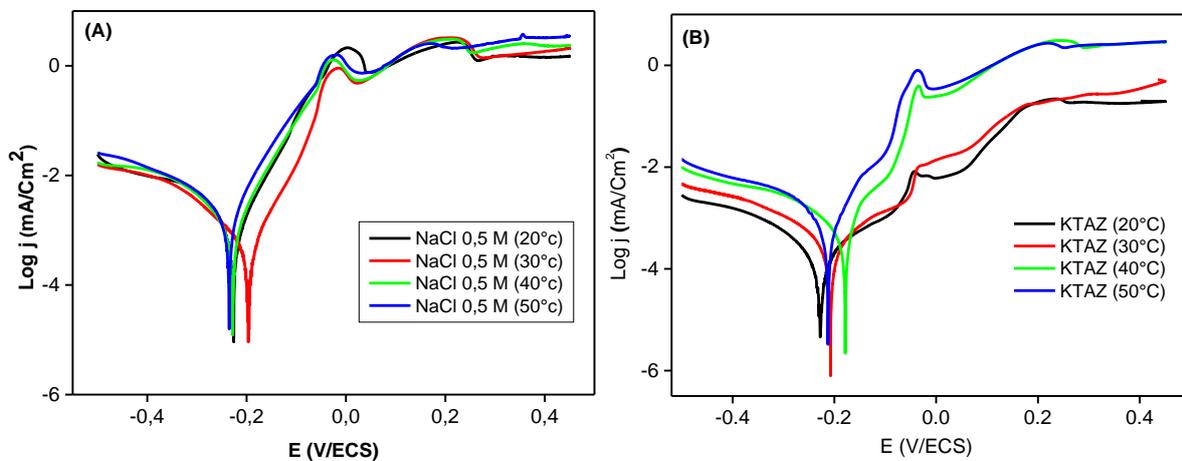


Figure 57: Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre en milieu NaCl (0,5M) en absence (A) et en présence (B) de 150 mg.L⁻¹ de KTAZ à différentes températures

L'augmentation de la température provoque l'accroissement des intensités de courant cathodiques et anodiques. Cet accroissement est nettement plus marqué en présence d'inhibiteur, certainement à cause de l'épaisseur de la couche protectrice plus importante susceptible de se former dans ces conditions. En l'absence de K-TAZ, puisque la couche protectrice ne se forme que faiblement à cause des chlorures qui occasionnent sa dissolution, la température n'a pratiquement pas d'effet sur la stabilité du cuivre.

Les données extraites par la méthode de Tafel sont regroupées au sein du tableau XIX.

Tableau XIX: Paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes potentiodynamiques enregistrées sur électrode de cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en présence de K-TAZ 150 mg.L⁻¹ à différentes températures

T (°C)	NaCl (0,5 M)		K-TAZ 150 mg L ⁻¹		η_{Icor} (%)
	J_{corr} ($\mu\text{A Cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV)	J_{corr} ($\mu\text{A Cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV)	
20	2,74	-210	0,10	-165	96,28
30	3,10	-228	0,15	-173	95,17
40	3,75	-240	0,41	-203	89,07
50	3,98	-254	0,63	-211	84,17

Une première analyse de ces données confirme que la variation de température affecte très peu le comportement du cuivre en milieu NaCl 0,5 M en l'absence de K-TAZ. Ce résultat est une fois de plus en accord avec le quasi absence de film protecteur stable dans cette plage de température. En présence de K-TAZ, les potentiels de corrosion diminuent avec la température, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de la mesure des potentiels à circuit-ouvert. Les densités de courant de corrosion augmentent avec la température, ce qui se traduit naturellement par une diminution de l'efficacité inhibitrice. Par ailleurs, les valeurs des pentes anodique (β_a) et cathodique (β_b) en présence de K-TAZ augmentent avec l'élévation de la température. Ce résultat confirme de manière pratique que les mécanismes des processus cathodiques et anodiques sont affectés par l'augmentation de la température.

III.2.2.2.2. Détermination des paramètres thermodynamiques associés à la corrosion du cuivre

Les densités de courant de corrosion ont été exploitées pour déterminer quelques paramètres thermodynamiques (Énergie d'activation (E_a) et variations d'enthalpie et d'entropie libre d'activation (ΔH_a et ΔS_a respectivement)) associés au processus de corrosion du cuivre en l'absence puis en présence de K-TAZ 150 mg.L⁻¹. Les équations d'Arrhenius ont été utilisées à cet effet.

$$J_{corr} = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq 28})$$

$$J_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq 29})$$

Où J_{corr} (A.cm^{-2}) représente la densité de courant de corrosion ; K la constante d'Arrhenius ; E_a (KJ.mol^{-1}) l'énergie d'activation ; T (K) la température ; R ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la constante des gaz

parfaits, h (J.s) la constante de Plank; N (mol^{-1}) le nombre d'Avogadro; ΔH_a^o (KJ.mol^{-1}) l'enthalpie d'activation et ΔS_a^o ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) l'entropie d'activation [205, 206].

Les transformées linéaires de ces équations (Eq. 30 et 31) sont représentées à la figure 58 et les différentes grandeurs obtenues regroupées au sein du Tableau XX.

$$\ln j_{corr} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (\text{Eq. 30})$$

$$\ln \frac{j_{corr}}{T} = -\frac{\Delta H_a}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R} \quad (\text{Eq. 31})$$

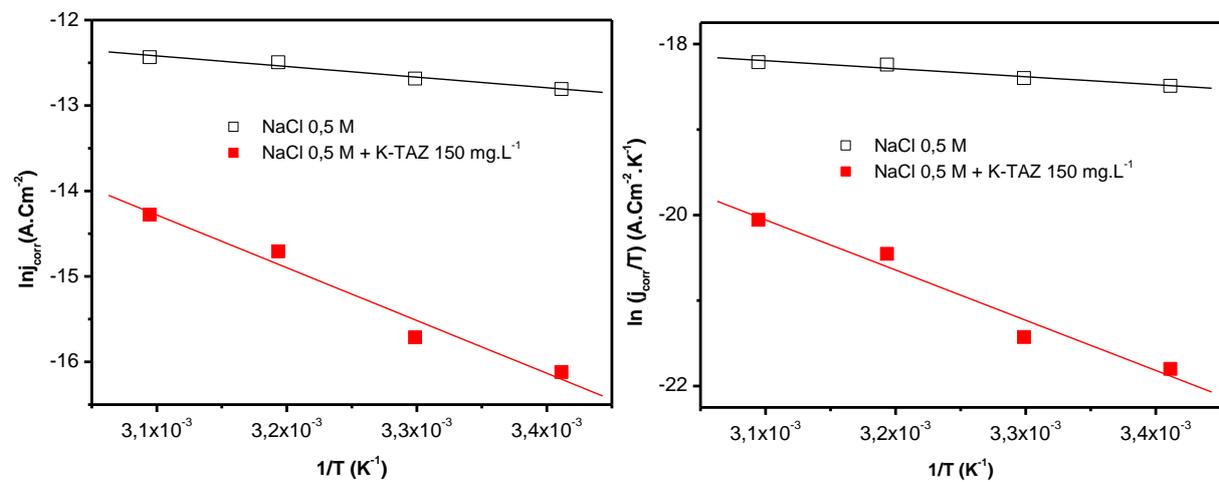


Figure 58: Droites d'Arrhenius du cuivre dans NaCl 0,5 M en absence puis en présence de 150 mg.L⁻¹ de KTAZ à différentes températures.

Tableau XX: Paramètres thermodynamiques obtenus à partir des tracés des droites d'Arrhenius en utilisant les densités de courants de corrosion obtenus sur électrode de cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en présence de K-TAZ 150 mg.L⁻¹ à différentes températures.

	E_a (KJ mol ⁻¹)	R^2	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
NaCl 0.5 M	10.32	0.96	7.76	-324.74	0.93
NaCl 0.5 M + K-TAZ 150 mg L ⁻¹	50.83	0.95	48.273	-214.58	0.94

Les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des pentes des droites de la figure 35 montrent une augmentation de 40,51 kJ.mol⁻¹ en présence de K-TAZ. Un accroissement de cet ordre (de 10.32 à 50.83 kJ.mol⁻¹) laisse suggérer une adsorption physique (physisorption) conduisant à la formation d'un film protecteur à la surface du métal [207]. Comme précédemment suggéré, ce film est sans doute renforcé par action de K-TAZ ajouté en solution.

Les valeurs positives des variations d'enthalpies d'activation (ΔH_a) en absence et en présence d'inhibiteurs indiquent un processus endothermique associé à la dissolution du cuivre. Par contre, les valeurs des variations d'entropies (ΔS_a) déterminées dans les mêmes conditions sont toutes négatives bien qu'en présence de K-TAZ, une diminution de $110 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ soit observée. Cet abaissement qui traduit une diminution du désordre associée à la corrosion du métal, confirme une fois de plus la stabilité de la couche protectrice lorsque l'inhibiteur est ajouté à la solution de NaCl [207, 208].

Rendu à ce stade, bien que des performances soient enregistrées, il est difficile d'associer la protection du cuivre à la seule présence de TAZ présent au sein de K-TAZ. Afin d'apprécier la contribution des différents constituants de ce matériau sur la protection du cuivre contre la corrosion, une série d'expériences a été réalisée en présence de divers composés et matériaux constitutifs de K-TAZ.

III.2.2.3. Évaluation des capacités inhibitrices des différentes composantes de K-TAZ

La Figure 59 présente les courbes potentiodynamiques enregistrées sur une électrode de cuivre plongeant au sein d'une solution de NaCl 0,5 M contenant soit TAZ, de la kaolinite, de la méthoxykaolinite ou encore des mélanges de TAZ et de kaolinite ou méthoxykaolinite. Les quantités de matériaux et de TAZ ajoutées correspondent aux proportions contenues dans K-TAZ ajouté pour obtenir une concentration de 150 mg.L^{-1} . Les données obtenues à partir des droites de Tafel sont présentées au Tableau XXI.

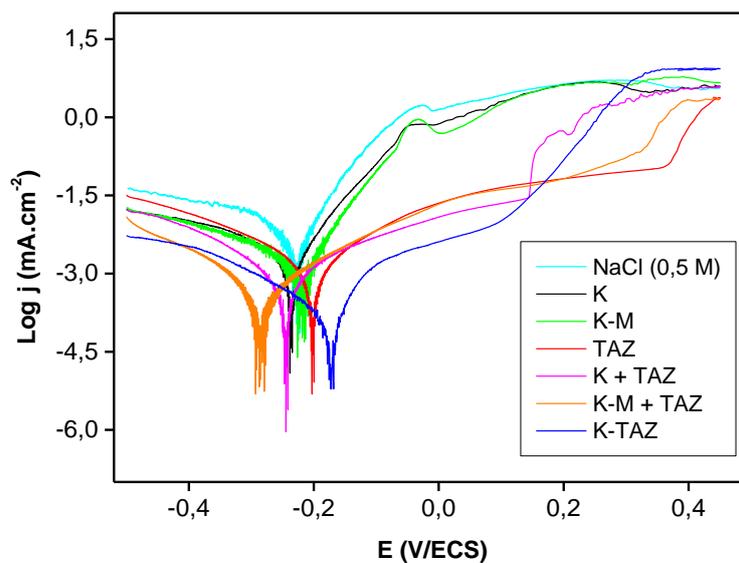


Figure 59: Courbe de polarisation anodique et cathodique du cuivre en milieu NaCl (0.5M) en absence et en présence de différentes formulations

Plusieurs informations peuvent être tirées de l'analyse de ces courbes.

- La kaolinite et la méthoxykaolinite abaissent le courant cathodique et affectent très peu les courants anodiques. Ces matériaux sont donc efficaces pour inhiber la réaction cathodique. L'efficacité plus marquée de K-M peut s'expliquer par la présence de particules plus fines en son sein (comme l'indiquaient les résultats de microscopie électronique à balayage), capables de se déposer à la surface du cuivre. Ce recouvrement diminue la surface accessible à l'oxygène. Les pourcentages d'inhibition obtenus bien que faibles confirment l'efficacité plus prononcée de la méthoxykaolinite.

Tableau XXI: Paramètres de polarisation pour le cuivre en milieu NaCl (0,5 M) en absence puis en présence de différentes formulations

Formulations	E_{corr} (mV/ECS)	J_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	B_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	EI (%)
0,5 M NaCl	-0.235	3,585	56.9	205.5	
125,25 mg.L ⁻¹ K	-0.233	2,356	75.5	205.1	34,28
133,5 mg.L ⁻¹ K-M	-0.224	1.98	60.7	215.7	44,77
17,26 mg.L ⁻¹ TAZ	-0.186	1,66	103.6	132.9	53,69
125,25 mg K + 17,26 mg.L ⁻¹ TAZ	-0.190	0,807	117.6	145.6	77,49
133,5 mg K-M + 17,26 mg.L ⁻¹ TAZ	-0.184	0,485	110.3	121.3	86,47
K-TAZ 150 mg.L ⁻¹	-0.192	0,204	91.1	213.7	94,30

- En présence de TAZ seul en solution, on observe une diminution importante des courants anodiques et moins importante pour les courants cathodiques. Ce résultat indique que TAZ agit plus comme inhibiteur anodique. Ce résultat est en accord avec les travaux de la littérature attribuant au TAZ des propriétés d'inhibiteur anodique du cuivre en milieu NaCl [199, 209]

- Les mélanges K + TAZ et K-M + TAZ produisent des signaux qui sont pratiquement les sommes des contributions individuelles des deux composantes. La baisse du courant cathodique est quasiment exclusivement assurée par le matériau argileux tandis que le composé organique diminue le courant anodique. Il semblerait que dans ces cas, les deux constituants agissent indépendamment. Les pourcentages d'inhibition enregistrés sont de 77,49% et 86,47% pour K + TAZ et K-M + TAZ respectivement.

- L'utilisation de K-TAZ permet d'obtenir une courbe présentant des courants cathodiques du même ordre de grandeur que ceux enregistré avec le mélange K-M + TAZ. Par contre, les courants anodiques sont bien plus faibles que ceux enregistrés avec les autres formulations. Ce résultat est la preuve que l'effet du matériau K-TAZ ne se résume pas simplement à la somme des contributions de K-M et de TAZ. En effet, lorsque K-TAZ est utilisé, la densité de courant de corrosion est environ 2,4 fois plus faible que celle enregistrée en présence de K-M+TAZ, ce qui correspond à une efficacité inhibitrice de 94,3% au lieu de 86,47%.

Ces résultats montrent à suffisance l'intérêt qu'il y a à utiliser le matériau K-TAZ pour la protection du cuivre en milieu NaCl 0,5 M. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène :

(i) en plus de TAZ libéré et des particules argileuses qui participent à la formation du film protecteur dont le rôle est d'inhiber la corrosion du métal, des particules de K-M associées à la TAZ (intercalée) participent également à la consolidation du film. De telles particules pourraient être plus efficaces que K-M et TAZ pris séparément à cause de leurs doubles propriétés (à la fois inhibiteurs cathodique et anodique).

(ii) La quantité de TAZ relarguée en solution étant progressive, la consolidation du film protecteur est plus efficace en évitant les encombrements dus à un afflux trop important de TAZ à la surface du métal.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail avait pour objectif l'extension des domaines d'application de la méthoxykaolinite, un des dérivés de la kaolinite le plus connu obtenu par greffage. Pour y parvenir, le méthyl viologène (un des pesticides les plus utilisés dans le monde) et la 1,2,4-triazole (un composé employé entre autres comme inhibiteur de corrosion) ont été intercalés dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite. Ces interactions favorables ont par la suite été exploitées pour diverses applications ayant en commun la protection de l'environnement.

La méthoxykaolinite utilisée dans le cadre de travail a été synthétisée à partir d'un pre-intercalat au NMF par réaction de déplacement. Le MV et la TAZ ont été ensuite intercalés dans l'espace interfoliaire de la méthoxykaolinite à température ambiante. Les caractérisations physicochimiques confirment ces intercalations, notamment à travers un accroissement de l'espacement basal qui passe de 8,6 Å à 13,1 Å pour K-MV et à 11,05 Å pour K-TAZ. La quantification des composés au sein des matériaux hybrides par analyse thermogravimétrique indique une abondance de TAZ intercalé 3 fois plus importante que MV essentiellement à cause de sa plus petite taille.

Ces matériaux hybrides ainsi caractérisés ont été appliqués à plusieurs domaines :

- La première a consisté à l'étude du relargage contrôlé du MV intercalé au sein de K-MV dans l'eau afin d'évaluer l'intérêt qu'il y aurait à utiliser ce matériau hybride pour la formulation d'herbicides ayant un impact environnemental moins désastreux. Les résultats obtenus révèlent un ralentissement considérable de la libération du MV dans l'eau, certainement à cause de son confinement dans l'espace interfoliaire de K-M.

- Les interactions favorables entre la méthoxykaolinite et MV ont conduit à l'utilisation de K-M comme modifiant d'une électrode de carbone vitreux destiné à l'électroanalyse quantitative du MV en milieu aqueux. La droite de calibration tracée dans les conditions optimales a permis d'obtenir une limite de détection de 0,14 nM. Le capteur CV/K-M a été également appliqué avec succès à la détection du MV dans 3 milieux réels à savoir une eau de source, une eau de puits et une eau de robinet. Il ressort de ces mesures que le capteur demeure efficace dans ces milieux malgré les légères baisses de sensibilité enregistrées dues aux interférences.

- Une autre application a consisté à l'utilisation du matériau hybride obtenu par intercalation de la TAZ pour protéger le cuivre contre la corrosion en milieu NaCl (0,5 M). Cette application a été inspirée par les propriétés anticorrosives naturelles de TAZ. Contrairement à TAZ qui est

un inhibiteur anodique, K-TAZ s'est avéré être un excellent inhibiteur de corrosion avec un caractère mixte (à la fois anodique et cathodique). Des taux d'inhibition de l'ordre de 94% sont enregistrés pour une concentration en K-TAZ de 100 mg L⁻¹. Ces performances liées au renforcement (imperméabilisation) de la couche d'oxyde lié à la présence du matériau sont dues d'une part au TAZ relargué en solution. D'autre part les fines particules de méthoxykaolinites et de K-TAZ pourraient également s'adsorber à la surface du métal et ainsi renforcer la couche passivante.

Ce travail montre que les domaines d'application de la méthoxykaolinite sont multiples. Ce matériau robuste dont la synthèse est aisée pourrait en effet être utilisé pour la résolution de nombreux problèmes environnementaux. Pour la suite, concernant les applications explorées dans le cadre de ce travail, des essais de préparation des matériaux à grande échelles sont nécessaires pour envisager de potentielles applications commerciales

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Konta, Clay and man: clay raw materials in the service of man, *Applied Clay Science*, 10 (1995) 275-335.
- [2] H. Murray, Applied clay mineralogy today and tomorrow, *Clay minerals*, 34 (1999) 39-49.
- [3] H. Murray, C. Alves, C. Bastos, Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil, *Clay Minerals*, 42 (2007) 145-151.
- [4] H. Murray, W. Bundy, C. Harvey, Kaolin genesis and utilization, *The Clay Minerals Society, Special Publication*, 1 (1993) 341.
- [5] H.H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science*, 17 (2000) 207-221.
- [6] J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Science*, 23 (2003) 133-139.
- [7] A. Njoya, C. Nkoumbou, C. Grosbois, D. Njopwouo, D. Njoya, A. Courtin-Nomade, J. Yvon, F. Martin, Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon), *Applied Clay Science*, 32 (2006) 125-140.
- [8] C. Ma, R.A. Eggleton, Cation exchange capacity of kaolinite, *Clays and Clay minerals*, 47 (1999) 174-180.
- [9] G.K. Dedzo, C. Detellier, Clay minerals—ionic liquids, nanoarchitectures, and applications, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1703845.
- [10] K. Wada, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 46 (1961) 78-91.
- [11] G.K. Dedzo, C. Detellier, Functional nanohybrid materials derived from kaolinite, *Applied Clay Science*, 130 (2016) 33-39.
- [12] J.E. Gardolinski, P. Peralta-Zamora, F. Wypych, Preparation and characterization of a kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone intercalation compound, *Journal of Colloid and Interface Science*, 211 (1999) 137-141.
- [13] S. Letaief, C. Detellier, Reactivity of kaolinite in ionic liquids: preparation and characterization of a 1-ethyl pyridinium chloride–kaolinite intercalate, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 4734-4740.
- [14] J.J. Tunney, C. Detellier, Interlamellar amino functionalization of kaolinite, *Canadian Journal of Chemistry*, 75 (1997) 1766-1772.

- [15] J.G. Thompson, N. Gabbitas, P.J. Uwins, The intercalation of kaolinite by alkali halides in the solid state: A systematic study of the intercalates and their derivatives, *Clays and Clay minerals*, 41 (1993) 73-86.
- [16] J.G. Thompson, P.J. Uwins, A.K. Whittaker, I.D. Mackinnon, Structural characterisation of kaolinite: NaCl intercalate and its derivatives, *Clays and Clay Minerals*, 40 (1992) 369-380.
- [17] J.J. Tunney, C. Detellier, Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite, *Journal of Materials Chemistry*, 6 (1996) 1679-1685.
- [18] E. De Faria, K. Ciuffi, E. Nassar, M. Vicente, R. Trujillano, P. Calefi, Novel reactive amino-compound: Tris (hydroxymethyl) aminomethane covalently grafted on kaolinite, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 516-521.
- [19] G.K. Dedzo, S. Letaief, C. Detellier, Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 20593-20601.
- [20] G.K. Dedzo, B.B. Nguelo, I.T. Kenfack, E. Ngameni, C. Detellier, Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 445-451.
- [21] J. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Clay Minerals*, 40 (2005) 547-556.
- [22] T. Itagaki, K. Kuroda, Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 1064-1068.
- [23] Y. Komori, H. Enoto, R. Takenawa, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups, *Langmuir*, 16 (2000) 5506-5508.
- [24] S. Letaief, I.K. Tonle, T. Diaco, C. Detellier, Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide, *Applied Clay Science*, 42 (2008) 95-101.
- [25] E. TA, C. Detellier, Interlamellar grafting of polyols in kaolinite, *Clay Science*, 12 (2005) 38-46.
- [26] I.K. Tonle, T. Diaco, E. Ngameni, C. Detellier, Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 6629-6636.

- [27] I.K. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni, C. Detellier, Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 5996-6003.
- [28] G.K. Dedzo, C. Detellier, Intercalation of two phenolic acids in an ionic liquid–kaolinite nanohybrid material and desorption studies, *Applied Clay Science*, 97 (2014) 153-159.
- [29] D. Tan, P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, D. Liu, H. He, Methoxy-modified kaolinite as a novel carrier for high-capacity loading and controlled-release of the herbicide amitrole, *Scientific reports*, 5 (2015) 8870.
- [30] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite, *Journal of Materials Research*, 13 (1998) 930-934.
- [31] X. Li, X. Cui, S. Wang, D. Wang, K. Li, Q. Liu, S. Komarneni, Methoxy-grafted kaolinite preparation by intercalation of methanol: Mechanism of its structural variability, *Applied Clay Science*, 137 (2017) 241-248.
- [32] J. Matusik, A. Gaweł, E.b. Bielańska, W. Osuch, K. Bahranowski, The effect of structural order on nanotubes derived from kaolin-group minerals, *Clays and Clay Minerals*, 57 (2009) 452-464.
- [33] U.M. Angst, Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete, *Materials and Structures*, 51 (2018) 1-20.
- [34] C. Detellier, Functional kaolinite, *The Chemical Record*, 18 (2018) 868-877.
- [35] S. Guggenheim, R. Martin, Definition of clay and Clay Mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays and clay minerals*, 43 (1995) 255-256.
- [36] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Developments in Clay Science*, 1 (2006) 1-18.
- [37] D. Eberl, Clay mineral formation and transformation in rocks and soils, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 311 (1984) 241-257.
- [38] E. Galán, Genesis of clay minerals, *Developments in Clay Science*, 1 (2006) 1129-1162.
- [39] M. Wilson, The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives, *Clay Minerals*, 34 (1999) 7-25.
- [40] G. Millot, *Géologie des argiles: altérations, sédimentologie, géochimie*, Masson, 1964.
- [41] D.G. Schulze, *Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X*. Alain Bouchet, Alain Meunier and Paul Sardini. *Bullétin Centre Recherches*

- Elf Exploration Production Mémoire 23, 136 pp., 126 figures, 30 tables, 2000. ISBN 2-901 026-50-8, Clay Minerals Society, 2002.
- [42] S. Caillère, *Minéralogie des argiles. II: classification et nomenclature*, (1982).
- [43] K.L. Konan, *Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*, Limoges, 2006.
- [44] E. Eslinger, D.R. Pevear, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, 1988.
- [45] S. Guggenheim, J. Adams, D. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V. Drits, M.L. Formoso, E. Galán, T. Kogure, H. Stanjek, Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006, *Clays and Clay minerals*, 54 (2006) 761-772.
- [46] M.F. Brigatti, E. Galan, B. Theng, Structures and mineralogy of clay minerals, *Developments in clay science*, 1 (2006) 19-86.
- [47] R.E. White, *Principles and practice of soil science: the soil as a natural resource*, John Wiley & Sons 2013.
- [48] F. Bergaya, G. Lagaly, *Handbook of clay science*, Newnes 2013.
- [49] R.E. Grim, *Clay mineralogy* 2 nd ed, McGraw-hill Book Company 1968.
- [50] E. Dana, *A textbook of mineralogy*. Revised by: WE FORD, 12th printing, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949.
- [51] P.-Y. Chen, M.-L. Lin, Z. Zheng, On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, *Applied Clay Science*, 12 (1997) 1-25.
- [52] S. Johnson, J.M. Blake, ART. XXXIX.--Contributions from the Sheffield Laboratory of Yale College.--XIV. On Kaolinite and Pholerite, *American Journal of Science and Arts* (1820-1879), 43 (1867) 351.
- [53] C.S. Ross, P.F. Kerr, The clay minerals and their identity, *Journal of Sedimentary Research*, 1 (1931) 55-65.
- [54] G. Millot, Relations entre la constitution et la genese des roches sedimentaries argileuses, *These Sci. Nancy et Geol. APP, Prospec. Min.*, 2 (1949) 1-352.
- [55] H.C. Helgeson, Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32 (1968) 853-877.
- [56] M. Prasad, K. Reid, H. Murray, Kaolin: processing, properties and applications, *Applied Clay Science*, 6 (1991) 87-119.

- [57] M. Gastuche, J. Fripiat, C. De Kimpe, La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. I Aspect colloidal, Coll. CNRS, 105 (1962) 57-65.
- [58] D. Bish, R. Von Dreele, Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 37 (1989) 289-296.
- [59] C. Detellier, R.A. Schoonheydt, From platy kaolinite to nanorolls, *Elements*, 10 (2014) 201-206.
- [60] J. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization, *Clay Minerals*, 40 (2005) 537-546.
- [61] G. Brindley, M. Nakahra, Further consideration of the crystal structure of kaolinite, *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 31 (1958) 781-786.
- [62] Q. Qiao, H. Yang, J.-L. Liu, S.-P. Zhao, X.-M. Ren, Intercalated supramolecular compounds of kaolinite with ethanolamine and ethylene glycol: structures and dielectric properties, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 5427-5434.
- [63] R.L. Ledoux, J.L. White, Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea, *Journal of Colloid and Interface Science*, 21 (1966) 127-152.
- [64] K. Tsunematsu, H. Tateyama, S. Nishimura, K. Jinnai, Delamination of kaolinite by intercalation of urea, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 100 (1992) 178-181.
- [65] A. Weiss, W. Thielepape, H. Orth, Intercalation into kaolinite minerals, *Proceedings of the International Clay Conference, Jerusalem, 1966*, pp. 277-293.
- [66] M. Valášková, M. Rieder, V. Matějka, P. Čapková, A. Slíva, Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates, *Applied Clay Science*, 35 (2007) 108-118.
- [67] H. Cheng, Y. Zhou, Q. Liu, *Kaolinite Nanomaterials: Preparation, Properties and Functional Applications*, *Nanomaterials from Clay Minerals*, 2019, pp. 285-334.
- [68] W. Jepson, Kaolins: their properties and uses, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 311 (1984) 411-432.
- [69] J. Matusik, L. Matykowska, Behaviour of kaolinite intercalation compounds with selected ammonium salts in aqueous chromate and arsenate solutions, *Journal of Molecular Structure*, 1071 (2014) 52-59.
- [70] H.H. Murray, Kaolin applications, *Developments in Clay Science*, 2 (2006) 85-109.
- [71] C. Nkoumbou, A. Njoya, D. Njoya, C. Grosbois, D. Njopwouo, J. Yvon, F. Martin, Kaolin from Mayouom (Western Cameroon): industrial suitability evaluation, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 118-124.

- [72] M. Gastuche, J. Delvigne, J. Fripiat, Alteration chimique des kaolinites, *Compt. Rend. Congr. Intern. Sci. du Sol*, 2 (1954) 439-459.
- [73] A. Weiss, Eine Schichteinschlussverbindung von kaolinit mit Harnstoff, *Angewandte Chemie*, 73 (1961) 736-736.
- [74] R. Frost, J. Kristof, G. Paroz, J. Klopogge, Intercalation of kaolinite with acetamide, *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 (1999) 257-263.
- [75] S. Olejnik, A. Posner, J. Quirk, The infrared spectra of interlamellar kaolinite-amide complexes. II. Acetamide, N-methylacetamide and dimethylacetamide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 37 (1971) 536-547.
- [76] W. Tang, L. Song, S. Zhang, H. Li, J. Sun, X. Gu, Preparation of thiourea-intercalated kaolinite and its influence on thermostability and flammability of polypropylene composite, *Journal of Materials Science*, 52 (2017) 208-217.
- [77] J.G. Thompson, Interpretation of solid state ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectra of kaolinite intercalates, *Clays and Clay Minerals*, 33 (1985) 173-180.
- [78] J. Raussell-Colom, J. Serratos, *Chemistry of clays and clay minerals*, London: Mineralogical Soc, (1987) 371-422.
- [79] G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics*, 22 (1986) 43-51.
- [80] J.J. Tunney, New nanocomposite materials from kaolinite as a mineral precursor, University of Ottawa (Canada)1995.These de doctorat, 336 page
- [81] F. Franco, L. Pérez-Maqueda, J. Pérez-Rodríguez, The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 107-117.
- [82] E. Galán, P. Aparicio, I. Gonzalez, A. La Iglesia, Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD, *Geologica Carpathica Clays*, 45 (1994) 59-75.
- [83] S. Olejnik, A. Posner, J. Quirk, The intercalation of polar organic compounds into kaolinite, *Clay Minerals*, 8 (1970) 421-434.
- [84] R. Raythatha, M. Lipsicas, Mechanism of synthesis of 10-Å hydrated kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 33 (1985) 333-339.
- [85] Y. Sugahara, S. Kitano, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato, Synthesis of kaolinite-lactam intercalation compounds, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59 (1986) 2607-2610.

- [86] Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato, Preparation of a kaolinite-polyacrylamide intercalation compound, *Clays and Clay Minerals*, 38 (1990) 137-143.
- [87] Y. Sugahara, T. Nagayama, K. Kuroda, A. Doi, C. Kato, Preparation of a kaolinite-acrylic acid intercalation compound and the heat-treated products, *Clay Science*, 8 (1991) 69-77.
- [88] K.B. Brandt, T.A. Elbokl, C. Detellier, Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 2566-2572.
- [89] T.A. Elbokl, C. Detellier, Intercalation of cyclic imides in kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 323 (2008) 338-348.
- [90] S. Letaief, C. Detellier, Ionic liquids-kaolinite nanostructured materials. Intercalation of pyrrolidinium salts, *Clays and Clay Minerals*, 56 (2008) 82-89.
- [91] T.A. Elbokl, C. Detellier, Kaolinite-poly (methacrylamide) intercalated nanocomposite via in situ polymerization, *Canadian Journal of Chemistry*, 87 (2009).
- [92] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Developments in Clay Science*, 2013, pp. 1-19.
- [93] S. Zhang, Q. Liu, F. Gao, X. Li, C. Liu, H. Li, S.A. Boyd, C.T. Johnston, B.J. Teppen, Mechanism associated with kaolinite intercalation with urea: combination of infrared spectroscopy and molecular dynamics simulation studies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 402-409.
- [94] S. Olejnik, A. Posner, J. Quirk, Infrared spectrum of the kaolinite-pyridine N-oxide complex, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 27 (1971) 2005-2009.
- [95] M. Cruz, H. Jacobs, J. Fripiat, The nature of interlayer bonding in kaolin minerals, *Proceedings of the International Clay Conference*, Madrid, 1972, pp. 35-44.
- [96] S. Zhang, Q. Liu, H. Cheng, F. Gao, C. Liu, B.J. Teppen, Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations, *Applied Clay Science*, 151 (2018) 46-53.
- [97] J.-A. Mbey, S. Hoppe, F. Thomas, Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties, *Carbohydrate Polymers*, 88 (2012) 213-222.
- [98] Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato, Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 343-348.

- [99] A. Matsumura, Y. Komori, T. Itagaki, Y. Sugahara, K. Kuroda, Preparation of a kaolinite–nylon 6 intercalation compound, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74 (2001) 1153-1158.
- [100] T.A. Elbokl, C. Detellier, Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 950-955.
- [101] J. Fafard, C. Detellier, Intercalation of a block co-polymer in kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 450 (2015) 361-365.
- [102] J.J. Tunney, C. Detellier, Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly (ethylene glycol)– kaolinite intercalates, *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 927-935.
- [103] S. Letaief, J. Leclercq, Y. Liu, C. Detellier, Single kaolinite nanometer layers prepared by an in situ polymerization–exfoliation process in the presence of ionic liquids, *Langmuir*, 27 (2011) 15248-15254.
- [104] S. Letaief, T. Diaco, W. Pell, S.I. Gorelsky, C. Detellier, Ionic conductivity of nanostructured hybrid materials designed from imidazolium ionic liquids and kaolinite, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 7136-7142.
- [105] I.K. Tonlé, S. Letaief, E. Ngameni, A. Walcarius, C. Detellier, Square Wave Voltammetric Determination of Lead (II) Ions Using a Carbon Paste Electrode Modified by a Thiol- Functionalized Kaolinite, *Electroanalysis*, 23 (2011) 245-252.
- [106] J.J. Tunney, C. Detellier, Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite, *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 747-748.
- [107] J. Murakami, T. Itagaki, K. Kuroda, Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediols, *Solid State Ionics*, 172 (2004) 279-282.
- [108] S. Letaief, C. Detellier, Functionalized nanohybrid materials obtained from the interlayer grafting of aminoalcohols on kaolinite, *Chemical Communications*, (2007) 2613-2615.
- [109] M. Janek, K. Emmerich, S. Heissler, R. Nüesch, Thermally induced grafting reactions of ethylene glycol and glycerol intercalates of kaolinite, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 684-693.
- [110] S. Letaief, C. Detellier, Application of thermal analysis for the characterisation of intercalated and grafted organo-kaolinite nanohybrid materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104 (2011) 831-839.
- [111] S. Zhang, Q. Liu, H. Cheng, Y. Zhang, X. Li, R.L. Frost, Intercalation of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) into kaolinite interlayer with methanol-grafted kaolinite as intermediate, *Applied Clay Science*, 114 (2015) 484-490.

- [112] H. Qu, S. He, H. Su, Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor, *Scientific Reports*, 9 (2019) 1-8.
- [113] X. Jia, H. Cheng, Y. Zhou, S. Zhang, Q. Liu, Time-efficient preparation and mechanism of methoxy-grafted kaolinite via acid treatment and heating, *Applied Clay Science*, 174 (2019) 170-177.
- [114] J. Matusik, E. Scholtzová, D. Tunega, E.H. Rueda, Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite-methanol complex and simulation of its vibrational spectra, *Clays and Clay Minerals*, 60 (2012) 227-239.
- [115] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate, *Applied Clay Science*, 15 (1999) 241-252.
- [116] A. Koteja, J. Matusik, Preparation of azobenzene-intercalated kaolinite and monitoring of the photoinduced activity, *Anna Koteja and Jakub Matusik Clay Minerals, Clay Minerals*, 54 (2019) 57-66.
- [117] Y. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda, One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls, *Langmuir*, 27 (2011) 2028-2035.
- [118] C. Mousty, Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes—new trends, *Applied Clay Science*, 27 (2004) 159-177.
- [119] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14 (2003) 159-173.
- [120] J.í. Janata, Conductometric sensors, *Principles of Chemical Sensors*, Springer 2009, pp. 241-266.
- [121] P.K. Ghosh, A.J. Bard, Clay-modified electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 5691-5693.
- [122] G.K. Dedzo, C. Detellier, Ionic liquid-kaolinite nanohybrid materials for the amperometric detection of trace levels of iodide, *Analyst*, 138 (2013) 767-770.
- [123] J.-H. Park, M.G. Allen, M.R. Prausnitz, Polymer microneedles for controlled-release drug delivery, *Pharmaceutical Research*, 23 (2006) 1008-1019.
- [124] M.A. Augustin, Y. Hemar, Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 902-912.
- [125] A. Rivera, L. Valdés, J. Jiménez, I. Pérez, A. Lam, E. Altshuler, L.C. de Ménorval, J.O. Fossum, E.L. Hansen, Z. Rozynek, Smectite as ciprofloxacin delivery system: Intercalation and temperature-controlled release properties, *Applied Clay Science*, 124 (2016) 150-156.

- [126] S. Mallick, S. Pattnaik, K. Swain, P.K. De, A. Saha, G. Ghoshal, A. Mondal, Formation of physically stable amorphous phase of ibuprofen by solid state milling with kaolin, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 68 (2008) 346-351.
- [127] F. Bonina, M. Giannossi, L. Medici, C. Puglia, V. Summa, F. Tateo, Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments, *Applied Clay Science*, 36 (2007) 77-85.
- [128] A. Popoola, O. Olorunniwo, O. Ige, Corrosion resistance through the application of anti-corrosion coatings, *Developments in Corrosion Protection*, 13 (2014) 241-270.
- [129] S. Nestic, G.T. Solvi, S. Skjerve, Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors, *British Corrosion Journal*, 32 (1997) 269-276.
- [130] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de physique, France: Les Ulis, (1990).
- [131] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* Houston, TX: NACE In, (1974).
- [132] M. El Haji, A. Abdelgader, C. Louis, G. Breton, Un cas de corrosion biologique en eau de bassin portuaire, *La Houille Blanche*, (1998) 65-69.
- [133] C. Brière, La protection cathodique par anodes sacrificielles: adaptation du système pour la Sphinge «au parapluie», épreuve en béton armé, *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels*, (2018) 104-108.
- [134] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Alden, Oxford, 1993.
- [135] E. Norman, *NACE Glossary of Corrosion Terms*, *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [136] D. Gassama, M. Fall, I. Yade, S.M. Seck, M. Diagne, M.B. Diop, Clays valorization as corrosion inhibitors for E400 reinforcing steel, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 27 (2016) 28-35.
- [137] C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier, Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2012) 326-333.
- [138] T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébère, M.-G. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2012) 343-348.
- [139] T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Nam, V.K. Oanh, J.-B. Jorcin, N. Pébère, Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7408-7415.

- [140] K.-C. Chang, S.-T. Chen, H.-F. Lin, C.-Y. Lin, H.-H. Huang, J.-M. Yeh, Y.-H. Yu, Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 13-23.
- [141] M. Bagherzadeh, T. Mousavinejad, Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2012) 589-595.
- [142] T.A. Truc, T.T.X. Hang, V.K. Oanh, E. Dantras, C. Lacabanne, D. Oquab, N. Pébère, Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 4945-4951.
- [143] E. Abdullayev, Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 6681-6687.
- [144] E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (2009) 1437-1443.
- [145] L. Michaelis, E.S. Hill, The viologen indicators, *Journal of General Physiology*, 16 (1933) 859-873.
- [146] R.H. Bromilow, Paraquat and sustainable agriculture, *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 60 (2004) 340-349.
- [147] N. Sharaf, S. Elserougy, A. Hussein, A. Abou-Arab, S. Ahmed, E. Abdel-Hamid, Organochlorine pesticides in breast milk and other tissues of some Egyptian mothers, *American-Eurasian J Agric Environ Sci*, 4 (2008) 434-442.
- [148] B. Mégarbane, Intoxication aiguë par le paraquat, *Encyclopédie Orphanet*, (2003).
- [149] J.K. Shneine, Y.H. Alaraji, Chemistry of 1, 2, 4-triazole: a review article, *Spectroscopy*, 9 (2016) 9c.
- [150] H. Wu, J. Shen, R. Wu, X. Sun, J. Li, W. Han, L. Wang, Biodegradation mechanism of 1H-1, 2, 4-triazole by a newly isolated strain *Shinella* sp. NJUST26, *Scientific reports*, 6 (2016) 1-10.
- [151] E.-S.M. Sherif, R. Erasmus, J. Comins, Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2007) 470-477.
- [152] N.P. Swathi, V.D. Alva, S. Samshuddin, A Review on 1, 2, 4-triazole derivatives as corrosion inhibitors, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 3 (2017) 1-12.

- [153] C.T. Johnston, G. Sposito, D.F. Bocian, R.R. Birge, Vibrational spectroscopic study of the interlamellar kaolinite-dimethyl sulfoxide complex, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 5959-5964.
- [154] F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*, John Wiley & Sons 2013.
- [155] R. Jenkins, R. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc, 89–91 Table 1. Commercially available molybdenum based alloys, (1996).
- [156] M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Geological Institute of Hungary Budapest 2011.
- [157] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [158] D. Braga, *Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV-30 keV)*, Université Paris Sud-Paris XI, 2003.
- [159] J. Verstraete, *Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes: application à un granulats siliceux naturel*, Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2005.
- [160] R.W. Kormeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, N.A. Peppas, Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers, *International Journal of Pharmaceutics*, 15 (1983) 25-35.
- [161] J. Wang, *Analytical electrochemistry Third edition* (Hoboken, New Jersey: A John Wiley & sons, inc.), (2006).
- [162] C. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, 1993.
- [163] G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages—mécanismes et phénomènes*, Hermes (éd.), *Traité MIM*, (2002) 365.
- [164] A. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.-P. Celis, A. Pinto, L. Rocha, J. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, *Electrochimica Acta*, 234 (2017) 16-27.
- [165] J. Matusik, E. Scholtzová, D. Tunega, Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite-methanol complex and simulation of its vibrational spectra, *Clays and Clay Minerals*, 60 (2012) 227-239.
- [166] H. Cheng, X. Hou, Q. Liu, X. Li, R.L. Frost, New insights into the molecular structure of kaolinite–methanol intercalation complexes, *Applied Clay Science*, 109 (2015) 55-63.

- [167] J. Fafard, O. Lyubimova, S.R. Stoyanov, G.K. Dedzo, S. Gusarov, A. Kovalenko, C. Detellier, Adsorption of indole on kaolinite in nonaqueous media: Organoclay preparation and characterization, and 3D-RISM-KH molecular theory of solvation investigation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 18556-18566.
- [168] R. Mansa, G.B. Ngassa Piegang, C. Detellier, Kaolinite aggregation in book-like structures from non-aqueous media, *Clays and Clay Minerals*, 65 (2017) 193-205.
- [169] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31 (2003) 1-10.
- [170] G. Ngnie, D. Baitan, G.K. Dedzo, C. Detellier, Sedimentation of fine particles of kaolinite and polymer-coated kaolinite in cyclohexane: Implications for fines removal from extracted bitumen in non-aqueous processes, *Fuel*, 234 (2018) 218-224.
- [171] M. Kervégant, C. Schmitt, E. Martin, L. Merigot, L. Tichadou, P. Bonnet, L. de Haro, Intoxications au paraquat en Guyane française: utilisation persistante lors de comportements suicidaires en outre-mer, *Annales de toxicologie analytique*, EDP Sciences, 2013, pp. 71-73.
- [172] D. Pimentel, Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics, *Journal of Agricultural and environmental Ethics*, 8 (1995) 17-29.
- [173] X. Ye, Y. Gu, C. Wang, Fabrication of the Cu₂O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173 (2012) 530-539.
- [174] G.K. Dedzo, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: application to the electroanalysis of paraquat, *Talanta*, 99 (2012) 478-486.
- [175] I.K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, From clay-to organoclay-film modified electrodes: tuning charge selectivity in ion exchange voltammetry, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3435-3443.
- [176] M. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, R. Bachirat, A. Chtaini, Accumulation and trace measurement of paraquat at kaolin-modified carbon paste electrode, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010) 833-838.
- [177] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 95 (2018) 197-206.
- [178] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Fundamentals and applications, *Electrochemical Methods*, 2 (2001) 580-632.

- [179] J.G.M. Yanke, G.K. Dedzo, E. Ngameni, Solvent Effect on the Grafting of an Organophilic Silane Onto Smectite- type Clay: Application as Electrode Modifiers for Pesticide Detection, *Electroanalysis*, 29 (2017) 1894-1902.
- [180] H. El Harmoudi, M. Achak, A. Farahi, S. Lahrich, L. El Gaini, M. Abdennouri, A. Bouzidi, M. Bakasse, M. El Mhammedi, Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode, *Talanta*, 115 (2013) 172-177.
- [181] M. El Mhammedi, M. Bakasse, R. Bachirat, A. Chtaini, Square wave voltammetry for analytical determination of paraquat at carbon paste electrode modified with fluoroapatite, *Food Chemistry*, 110 (2008) 1001-1006.
- [182] H. Tcheumi, I. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni, Electrocatalytic and sensors properties of natural smectite type clay towards the detection of paraquat using a film-modified electrode, (2012).
- [183] A. Walcarius, L. Lamberts, Square wave voltammetric determination of paraquat and diquat in aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 406 (1996) 59-68.
- [184] S. Elkasmi, Electrochemical determination of paraquat in potato, lemon, orange and natural water samples using sensitive-rich clay carbon electrode, 2015-Sustainable Industrial Processing Summit, Flogen Star Outreach, 2015, pp. 391-392.
- [185] A. Gevaerd, P.R. de Oliveira, A.S. Mangrich, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino-Junior, Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat, *Materials Science and Engineering: C*, 62 (2016) 123-129.
- [186] T.-H. Lu, I.-W. Sun, Electrocatalytic determination of paraquat using a nafion film coated glassy carbon electrode, *Talanta*, 53 (2000) 443-451.
- [187] C.S. Helling, P.C. Kearney, M. Alexander, Behavior of pesticides in soils, *Advances in Agronomy*, 23 (1971) 147-240.
- [188] J. Moyer, C. Lindwall, Persistence and availability of paraquat in a Lethbridge clay loam soil, *Canadian Journal of Soil Science*, 65 (1985) 523-529.
- [189] F. Séverin, M. Tissut, Principes d'utilisation des herbicides, *Les herbicides: mode d'action et principes d'utilisation* (R. Scalla eds). Paris, INRA, (1991) 282-332.
- [190] S. Hayashi, NMR study of dynamics and evolution of guest molecules in kaolinite/dimethyl sulfoxide intercalation compound, *Clays and Clay Minerals*, 45 (1997) 724-732.

- [191] G. Ngnie, G.K. Dedzo, A template approach for the multifunctionalization of the interlayer space of kaolinite, *Applied Clay Science*, 198 (2020) 105858.
- [192] D. Zich, T. Zacher, J. Darmo, V. Szöcs, D. Lorenc, M. Janek, Far-infrared investigation of kaolinite and halloysite intercalates using terahertz time-domain spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 69 (2013) 1-7.
- [193] M.K. Trivedi, R.M. Tallapragada, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, R. Mishra, S. Jana, Characterization of physical, spectral and thermal properties of biofield treated 1, 2, 4-Triazole, *Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*, 3 (2015) 1000128.
- [194] W. Chen, S. Hong, H.B. Li, H.Q. Luo, M. Li, N.B. Li, Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1, 3, 4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer, *Corrosion Science*, 61 (2012) 53-62.
- [195] F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. Tsai, B. Little, The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater, *Corrosion science*, 36 (1994) 2063-2095.
- [196] C. Yan, H. Lin, C. Cao, Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2815-2821.
- [197] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M.M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 374-383.
- [198] G. Kear, B. Barker, F. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corrosion Science*, 46 (2004) 109-135.
- [199] S.U. Ofoegbu, T.L. Galvão, J.R. Gomes, J. Tedim, H.I. Nogueira, M. Ferreira, M. Zheludkevich, Corrosion inhibition of copper in aqueous chloride solution by 1 H-1, 2, 3-triazole and 1, 2, 4-triazole and their combinations: electrochemical, Raman and theoretical studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 6113-6129.
- [200] E.-S.M. Sherif, A. El Shamy, M.M. Ramla, A.O. El Nazhawy, 5-(Phenyl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 102 (2007) 231-239.
- [201] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion, *Matériaux & Techniques*, 95 (2007) 385-395.
- [202] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corrosion Science*, 85 (2014) 352-363.
- [203] H. Uhlig, *Corrosion et protection*, (1970).

- [204] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J. Crousier, Effet du chrome sur la resistance a la corrosion d'alliages amorphes Fe-Ni-B-P dans H₂SO₄ 0, 1 N, *Materials Chemistry*, 7 (1982) 587-604.
- [205] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1472-1481.
- [206] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine, *Int. J. Electrochem. Sci*, 5 (2010) 1060-1069.
- [207] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid, *Research on Chemical Intermediates*, 39 (2013) 3089-3103.
- [208] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Science*, 92 (2015) 287-300.
- [209] Z. Khiati, A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.-C. Bernard, S. Joiret, E. Sutter, V. Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1, 2, 4-triazole, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3092-3099.

Liste des communications et articles scientifiques tirés de ce travail

Communications Scientifiques :

- **R. Tchoumene**, G. Kenne Dedzo, E. Ngameni, Capteur à base de méthoxykaolinite : élaboration et application à l'électroanalyse du méthylviologène, 10^{ème} Edition des Journées de Chimie Analytique (JCA), 2019, Université de Yaoundé – Cameroun.
- **R. Tchoumene**, G. Kenne Dedzo, E. Ngameni, Encapsulation de la 1,2,4-triazole dans l'espace interfoliaire de la kaolinite : Application à la protection du cuivre contre la corrosion en milieu NaCl concentré, 11^{ème} Edition des Journées de Chimie Analytique (JCA), 2022 Université de Yaoundé – Cameroun.

Articles scientifiques :

- **Rolland. Tchoumene**, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni, Preparation of methyl viologen-kaolinite intercalation compound: controlled release and electrochemical applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018) 34534-34
- **Rolland. Tchoumene**, Gustave Kenne Dedzo, Emmanuel Ngameni, Intercalation of 1, 2, 4-triazole in methanol modified-kaolinite: Application for copper corrosion inhibition in concentrated sodium chloride aqueous solution, *Journal of Solid State Chemistry*, 311 (2022) 123103

Preparation of Methyl Viologen-Kaolinite Intercalation Compound: Controlled Release and Electrochemical Applications

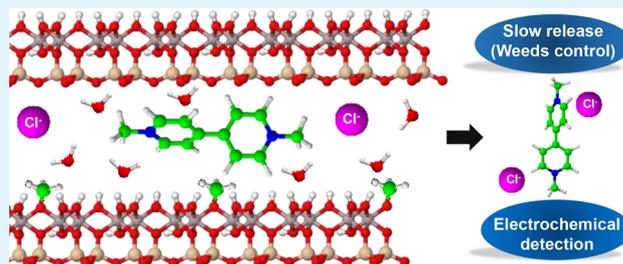
Rolland Tchoumene, Gustave Kenne Dedzo,*[†] and Emmanuel Ngameni

Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, B.P. 812, Yaoundé, Cameroon

Supporting Information

ABSTRACT: This work reports the preparation of novel kaolinite nanohybrid material obtained by intercalation of methyl viologen (MV) in the interlayer space of kaolinite, using methoxykaolinite (K-M) as starting material. Characterization of the resulting material (K-MV) confirmed the presence of MV units in the interlayer space of K-M with lateral orientation, associated with a high amount of water molecules due to the hydrophilic nature of MV. The resulting structural formula of this organoclay based on thermogravimetric analysis was $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.72}(\text{OCH}_3)_{0.28}(\text{MV})_{0.17}(\text{H}_2\text{O})_{0.82}$. The release of MV from the K-MV composite was studied in order to evaluate the advantages of using this material for pesticide formulation with MV as active ingredient. The localization of MV in the interlayer space of K-M significantly slows its release in water. However, the interactions that retain MV in the interlayer space remain sufficiently less intense to ensure a complete release of MV in a relatively short time (2 h). On the basis of the interactions that ensure MV intercalation in methoxykaolinite, K-M was used as electrode modifier and applied for the electrochemical determination of MV. The electrochemical signal of MV on the K-M modified electrode was 2 times more intense compared to the pristine kaolinite modified electrode. After optimization of experimental parameters, a sensitivity of $3.91 \mu\text{A M}^{-1}$ and a detection limit of 0.14 nM were obtained at the K-M modified electrode. This performance represents one of the most important reported so far in the literature during the electrochemical determination of MV. The sensor was also found very efficient for MV determination in real water systems (well, spring, and tap water) despite the decrease of sensitivity due to the presence of interfering species.

KEYWORDS: kaolinite nanohybrid material, methoxykaolinite, methyl viologen intercalation, electrochemical detection, slow release



1. INTRODUCTION

Despite its abundance, chemical modification of kaolinite is still poorly investigated if compared to the less abundant smectites. For several decades, chemical modification of kaolinite was limited to the intercalation of few compounds (mainly DMSO, urea, NMF, and potassium acetate).^{1–5} This was explained by the particular structure of this clay mineral. Indeed, kaolinite is a dioctahedral phyllosilicate with an elemental layer consisting of a sheet of aluminum coordinated octahedra and a sheet of silicon coordinated tetrahedra. A dense interlayer network of hydrogen bonds arises from the superimposition of individual layers along the *c*-axis. This explains the high cohesion energy that strongly holds together adjacent layers.⁶ Unfortunately, the DMSO, urea, and NMF kaolinite intercalates present poor value regarding a potential valuable application. This explains during recent years, the increasing works dedicated to the preparation of new modified kaolinite materials using the guest displacement method. This strategy involved the use of DMSO, urea, or NMF kaolinite preintercalates, as the precursor. The intercalation of numerous compounds and recently the grafting of amino alcohols, silanes, and ionic liquids were thus achieved.^{1,2,7–11} However, the guest-displacement method is still challenging and requires well-defined experimental conditions to be successfully

achieved.² For example, it is necessary to avoid the use of a solvent capable of easily solubilizing the host in the preintercalate. As an unlikely consequence, pristine kaolinite is regenerated far before the guest displacement process. For this reason, methanol modified kaolinite also called methoxykaolinite was found to be an attractive intermediate for intercalation. This material is obtained by displacing DMSO, urea, or NMF previously intercalated in kaolinite, by methanol.^{12,13} The reaction is successful, even under mild conditions (ambient temperature and pressure).^{13,14} Several studies confirmed the grafting of methanol onto the aluminol function of the interlayer space of methoxykaolinite.^{12–14} The resulting material remains stable even after dispersion in polar solvents including alcohols (ethanol, methanol) and water. Recent works have shown that it is possible to use this intermediate to intercalate amines, silanes, surfactants, and ionic liquid.^{15–18} These nanohybrid materials obtained by the modification of methoxykaolinite are essentially used for the improvement of the physical properties of polymers.⁷ Another application includes kaolinite exfoliation obtained by inter-

Received: August 14, 2018

Accepted: September 12, 2018

Published: September 12, 2018

calation of bulky compounds.^{16,19} The nanoscrolls obtained displayed higher specific surface area and consequently improved reactivity. More recently, it has been shown that, by intercalating a pesticide (amitrole) within methoxykaolinite layers, it was possible to control its release in water.²⁰ These applications clearly show that the use of methoxykaolinite as starting material for the preparation of kaolinite hybrid materials is of great interest for the preparation of novel functional materials under mild conditions. In addition, one can consider that the range of possible applications of methoxykaolinite is largely underestimated and still needs to be explored.

In the present work, we extend the family of kaolinite nanohybrid materials by intercalating methyl viologen (MV) in the interlayer space of methoxy kaolinite in soft conditions. The nanohybrid material was characterized by means of XRD, FTIR, ¹³C NMR, and thermogravimetric analysis. MV being widely used as pesticide (its commercial name is paraquat) for weed control, the study of its release in water from the nanohybrid kaolinite was performed. Such application can be useful for the preparation of less polluting pesticide formulations more effective while containing less active ingredients. On the other hand, the ability of methoxykaolinite to encapsulate MV was used advantageously to develop an electrochemical sensor using methoxy kaolinite as electrode modifier. This sensor was used for the quantitative electroanalysis of MV in aqueous solution in order to control water pollution generated by MV used as pesticide.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals. Methyl viologen (98%) was purchased from Aldrich, methanol 99.8% from Fisher Chemical, and *N*-methylformamide (NMF) >99% from Acros Organics. All other chemicals used in this work including CaCl₂, MgSO₄, CuSO₄, KCl, NaOH, and HCl were of analytical grade.

2.2. Kaolinite Modification. Well crystallized kaolinite (KGa-1b, Georgia) was obtained from the Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA).²¹ A fine fraction of the clay mineral (<2 μm) was collected by sedimentation. Kaolinites precursor preparation (NMF) intercalation (to obtain K-N) and methanol grafting (to obtain K-M) were performed according to the procedure described in the literature.^{22,23} For methyl viologen intercalation in methoxykaolinite, 2.4 g of K-M was dispersed in 100 mL of 20 mM MV, solubilized in methanol. Preliminary experiments showed that a less concentrated solution of MV yielded only partial intercalation. The mixture was stirred vigorously for 1 day at ambient temperature (22 °C). The resulting solid was then recovered by filtration, dried at ambient temperature for 1 day, and stored in a sealed vial. This material was denoted K-MV.

2.3. Characterization. Powder XRD patterns were recorded using a Rigaku Ultima IV diffractometer operating with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) using a generator with a voltage of 45 kV and a current of 40 mA.

Solid-state ¹³C NMR CP/MAS spectra were collected on a Bruker AVANCE 200 spectrometer, operating at a spinning rate of 4.5 kHz.

Thermal gravimetric analyses (TGA) were recorded using a TA Instruments Q5000 under nitrogen flow (25 mL min⁻¹) at a heating rate of 10 °C min⁻¹. TGA curves used for the determination of chemical formula of the modified kaolinite (K-M and K-MV) were recorded under house air flow (25 mL min⁻¹) at a heating rate of 10 °C min⁻¹ with an additional 5 min isotherm at 950 °C.

KBr pellets were prepared for the IR analysis and the spectra were recorded on an Alpha spectrometer from Bruker Optics with a resolution of 4 cm⁻¹.

Scanning electron microscope (SEM) images were obtained on a JEOL JSM-7500F FESEM in low secondary electron imaging (LEI) mode with 1 kV or 1.5 kV acceleration voltages.

The BET method was used to determine the specific surface area, using nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K on an ASAP 2010 Micromeritics analyzer. Prior to the measurements, samples were degassed at 110 °C.

2.4. Electrodes Preparation and Electrochemical Experiments. Prior to electrode modification, the glassy carbon electrode (GC) was polished using alumina slurries and rinsed thoroughly with deionized water. 4 g L⁻¹ suspensions of the materials (pristine kaolinite or methoxykaolinite) were prepared by dispersing 8 mg of each material in 2 mL of deionized water. 10 μL of the well-dispersed suspension was casted on the surface of the glassy carbon electrode. The thin film electrode was dried at ambient temperature for 1 h and used without any pretreatment. The electrodes were denoted GC/K and GC/K-M when kaolinite or methoxykaolinite, respectively, were used for suspension preparation.

Electrochemical experiments were performed in the standard three-electrode cell. A calomel saturated electrode was used as reference (all the potentials reported in this study are referred to this reference electrode), a platinum wire as counter electrode, and GC, GC/K, or GC/K-M as the working electrode. These electrodes were connected to an Autolab PGSTAT 12 potentiostat controlled by the GPES (General Purpose Electrochemical System) software. Cyclic voltammetry was used for preliminary experiments on the electrochemical behavior of MV at the modified electrodes and differential pulse voltammetry (dpv) for quantification experiments.

In typical cyclic voltammetry experiments, the working electrode was dipped in the electrochemical solution (0.1 M NaCl) containing 50 μM MV and a series of cyclic voltammograms were recorded. The experiments were repeated almost three times to confirm the tendency observed. For dpv experiments, an accumulation-detection strategy was used. Typically, the modified film electrode was dipped in the accumulation solution containing a known concentration of MV for a fixed accumulation time. The electrode was rinsed with deionized water and transferred in the detection medium (0.1 M NaCl electrolytic solution) and the differential pulse voltammogram was recorded.

2.5. Methyl Viologen Slow Release Experiments. For slow release experiments, a mixture of 12 mg of K-MV and 5 mL of deionized water was introduced in a Regenerated cellulose dialysis bag (MWCO, 12–14 KD) from Spectrum Laboratories and carefully sealed. The bag was then introduced in a beaker containing 300 mL of deionized water (pH 6.8) and stirred with a magnetic agitator (50 rpm) at ambient temperature (28 °C). At a precise time interval, 1 mL of the solution was removed, and the amount of released MV was determined spectrophotometrically at 260 nm using a GENESYS 10S UV–vis spectrophotometer from Thermo Scientific. For control experiments, physical mixtures of kaolinite (9.28 mg) + MV (2.72 mg) or methoxykaolinite (9.28 mg) + MV (2.72 mg) or MV (2.72 mg) alone in the presence of 5 mL of deionized water were introduced in a dialysis bag, and the described release procedure was repeated. In other series of experiments, the pHs of the release solutions were adjusted at pH 9.0 and pH 4.0 (using NaOH and HCl aqueous solutions) to study the effect of this parameter on the release of MV from K-MV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. MV Intercalation in Kaolinite. **3.1.1. XRD Patterns of Intermediates and K-MV.** The direct intercalation of MV into the interlayer space of pristine kaolinite was first investigated, using water or methanol as solvent. Unsuccessful results were obtained, because of the large cohesive energy that prevents kaolinite swelling. On the other hand, the high melting temperature of MV (its decomposition occurred without melting at above 340 °C) does not allow the application of the melt-intercalation strategy using DMSO or

urea preintercalate as reported in the literature for compounds having similar chemical structures such as ionic liquids.^{24–26} By using methoxykaolinite as precursor and MV solubilized in methanol as the solvent, the modification was successfully achieved. Figure 1A shows the XRD patterns of the materials at various stages of the modification from pristine kaolinite (K) to MV kaolinite nano hybrid (K-MV).

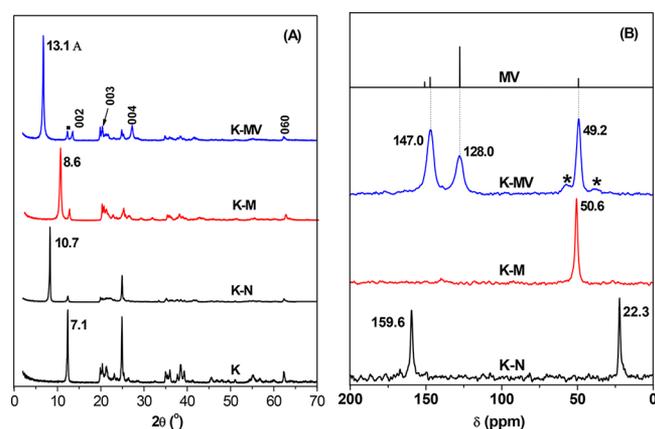


Figure 1. (A) Powder XRD patterns of pristine kaolinite (K) and modified kaolinite (K-N, K-M, and K-MV). (B) Solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectra of modified kaolinite (K-N, K-M, and K-MV) and ^{13}C NMR spectrum of MV in solution (D_2O).

Kaolinite NMF intercalate (K-N) was used for the preparation of the preintercalate. The XRD pattern of K-N is presented in Figure 1A. The intense d_{001} peak at 10.7 Å corresponds to an increase of the layers separation of 3.6 Å, compared to pristine kaolinite (that shows the characteristic d_{001} peak at 7.1 Å). This value is close to that reported in the literature.^{14,26–28} After suspending K-N in methanol for several cycles, the powder XRD pattern of the resulting material (K-M) showed significant decrease of the d -value from 10.7 to 8.6 Å. This decrease was consistent with the small size of methanol compared to NMF. In several works, the structure of this material was elucidated and it is now accepted that it consists of a methyl group substituting some hydrogen atom of the interlayer surface (formation of $\text{Al}-\text{O}-\text{CH}_3$ covalent bonds).^{12,14,23,28}

After dispersing K-M in an MV methanolic solution for 1 day, the XRD pattern of the resulting solid (K-MV) displayed new peak positions (Figure 1A). The significant displacement of the d_{001} of K-M to higher values evidenced the increased of the interlayer distance. The d -value obtained (13.1 Å) corresponds to a 4.5 Å increase of the d -value of K-M. This result clearly confirms the intercalation of MV in the interlayer space of K-M. The good crystallinity of K-MV (The 001 peak is sharp, intense, and the consecutive 002, 003, and 004 reflection orders are present and well-defined) compared to K-M was observed. This suggests that the intercalation process improved the stacking order of K-M layers along the c -axis.

In addition to methanol, water as the intercalation solvent was also investigated. Unfortunately, the XRD pattern of the obtained material showed only partial intercalation, characterized by the peak of K-MV (at 13.1 Å) less intense than the residual peak of K-M (at 8.6 Å) (Figure S1). This can be explained by the high solubility of MV in water (650 g L^{-1}) compared to methanol (143 g L^{-1}). During the intercalation process, the stability of the solvated MV in water prevents the

quantitative insertion of the compound in the interlayer space of methoxykaolinite.

3.1.2. ^{13}C NMR Spectra of Intermediates and K-MV. The ^{13}C NMR spectra of the materials at different stages of the modification were recorded and are presented in Figure 1B. The K-N spectrum shows the two characteristic carbons of NMF, the carbon of the methyl group at 22.3 ppm and the carbon of the carbonyl group at 159.6 ppm. After the methanol treatment, the spectrum of K-M shows only one peak assigned to the resonance of the carbon of the methyl group. Its chemical shift (50.6 ppm) indicates the formation of the $\text{Al}-\text{O}-\text{CH}_3$ bond.^{27,29,30} On the K-MV spectrum, the peak of the two carbons of the terminal methyl groups at 49.2 ppm and those of the three aromatic carbons at 147.0 and 128.0 ppm are well-displayed. The two less intense peaks surrounding that of the methyl carbons (marked in the spectrum by *) represent the spinning side bands of the aromatic carbons. As shown by the ^{13}C NMR spectrum of pure MV in Figure 1B, despite the overlap of aromatic carbon peaks with close chemical shifts (150.7 and 147.2 ppm), it was obvious that the two spectra overlap perfectly. This showed that MV retains its chemical structure between the layers of kaolinite. The peak at 49.2 ppm merges with that of K-M (50.6 ppm). Indeed, under the experimental conditions of the reaction, the methyl groups remain present after the reaction with the dissolved MV. To confirm this hypothesis, the ^{13}C NMR spectrum of K-MV after complete deintercalation of MV (by washing the material in deionized water) was recorded (result not shown). A spectrum identical to that of K-M was obtained.

3.1.3. Scanning Electron Microscopy and Specific Surface Area. The morphology of kaolinite at different stages of the modification was observed by means of scanning electron microscopy. The micrographs obtained are presented in Figure 2. Before the modification, kaolinite appears as platelets with

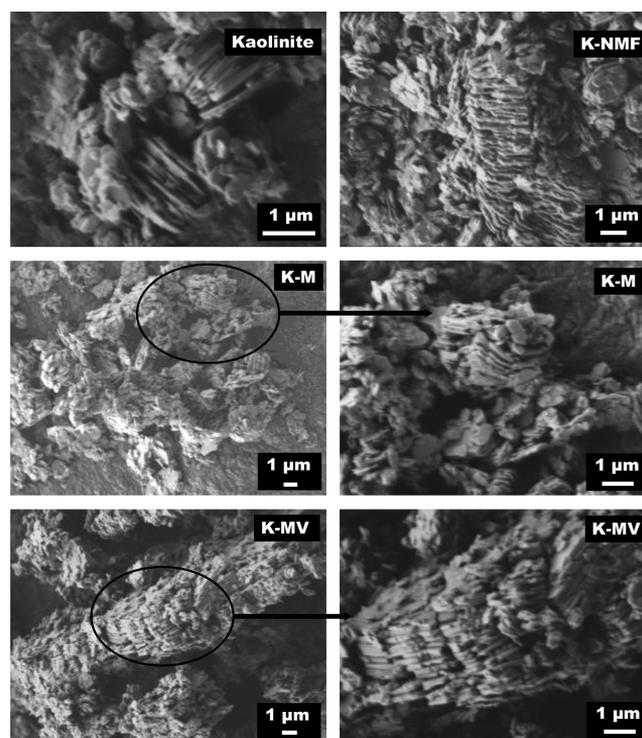


Figure 2. SEM micrographs of kaolinite and modified kaolinites.

well-defined borders, showing thickness in the range 0.1–0.05 μM . These platelets showed a stacking tendency that yields micron-size aggregates. After NMF intercalation, the platelets kept their shape while the stacking tendency of the platelets was improved. (Aggregates were in some cases five times larger compared to that found in pristine kaolinite.) This property was lost upon the formation of methoxykaolinite. After intercalation of MV, the large aggregates of kaolinite platelets were observed once again. This important aggregation of K-N and K-MV is explained by the presence of the organic modifier which acts as a directing agent responsible for the successive stacking of kaolinite platelets in large aggregates. This trend has recently been reported by other authors when the surface of kaolinite was modified by organic compounds, even by simple adsorption on the outer surface of the clay platelets.^{31,32}

The specific surfaces of the materials were measured by using nitrogen adsorption isotherms at 77 K (Figure S2). The BET model was then used to estimate specific surface areas. The strong tendency of kaolinite to form thick platelets explained the small specific surface area obtained (8.9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Only a slight increase of the specific surface area was observed despite the effective intercalations (9.8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and 11.1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for K-M and K-MV, respectively). Similar results have been recently obtained when ionic liquids were grafted in the interlayer space of kaolinite.^{25,33} This trend was explained by the occlusion of the interlayer space by grafted compounds or by the poor ability of nitrogen to measure effectively the generated microporosity.

3.1.4. FTIR Spectra of Intermediates and K-MV. The FTIR spectrum of K-MV shows new bands if compared to unmodified kaolinite and intermediate materials (K-N and K-M). Figure 3 presents the FTIR spectra of these materials in

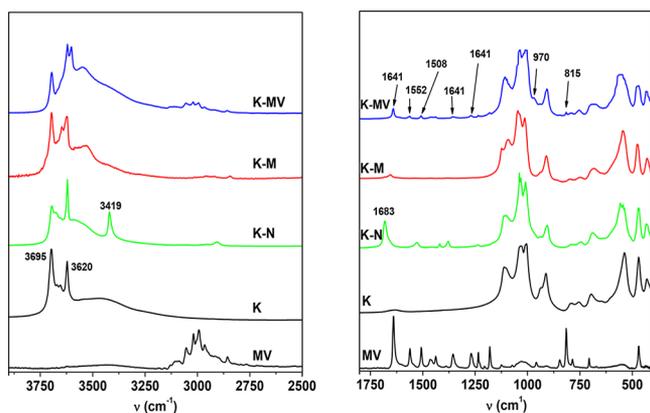


Figure 3. FTIR spectra (KBr pellets) of kaolinite (K), kaolinite-NMF intercalation compound (K-N), kaolinite-NMF intercalation compound treated with methanol (K-M), and of kaolinite intercalated with MV (K-MV).

two spectral domains (4000–2500 cm^{-1} and 1800–400 cm^{-1}) selected to easily highlighted changes on materials at different stages of modifications. The MV FTIR spectrum was also recorded to facilitate the identification of the different absorption bands on K-MV. The complete FTIR spectra of the materials are presented in Figure S3.

As expected, the spectral domain corresponding to the four stretching vibration bands of the O–H bonds of kaolinite (3695, 3669, 3652, and 3620 cm^{-1}) was strongly marked by the various modifications in the interlayer space. The vibration

frequencies of the two OH involved in the hydrogen-bonding interactions with adjacent siloxane surfaces in the interlayer surface (3669 and 3652 cm^{-1}) were affected by the nature of the intercalated or grafted compounds.^{34–36} However, as expected, the frequencies of the bands corresponding to the inner OH (3620 cm^{-1}) and the OH lying parallel to the interlayer surface (3695 cm^{-1}) were not affected during the modification processes.²

The K-N spectrum shows the two characteristic bands of NMF. These are the stretching vibration bands of the N–H bond at 3419 cm^{-1} and C=O bond at 1683 cm^{-1} . On the spectrum of K-M, complete disappearance of these bands was observed, confirming that NMF molecules were fully replaced by methanol during the exchange process.

In the case of K-MV, the formation of new bands between 3100 and 2800 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of the aromatic and aliphatic C–H bonds of MV was observed. The bands at 1562 and 1508 cm^{-1} are assigned to the vibrations of C=C bonds of the aromatic rings. Those at 1355 and 1270 cm^{-1} are assigned to MV C–N⁺ bonds. The bands at 970 and 815 cm^{-1} are due to the C–C bond linking the two pyridinium blocks of MV. All of these bands were found to perfectly superimpose on those present on the spectrum of neat MV. The high amount of water molecules within K-MV was indicated by the wide band assigned to the stretching vibration of the O–H of hydrogen-bonded water molecules centered at 3420 cm^{-1} and the band at 1641 cm^{-1} assigned to the bending vibrations of water molecules.

3.1.5. Thermal Analysis of Intermediates and K-MV. The TGA traces and the derivative curves obtained from the clay materials at different stages of the modification are shown in Figure 4A,B. Pristine kaolinite shows a mass loss at 510 $^{\circ}\text{C}$ due

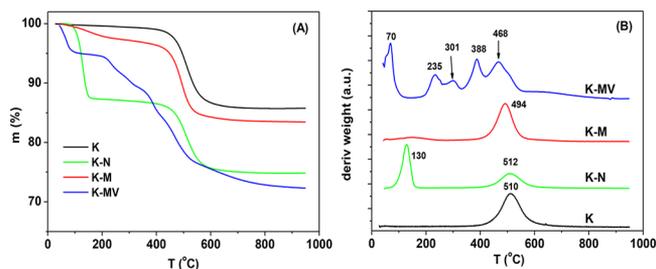
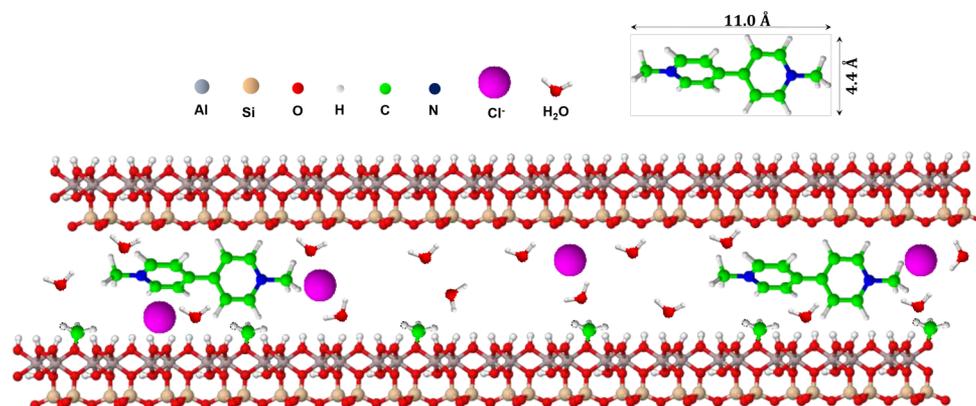


Figure 4. (A) TGA and (B) DTGA traces of pristine kaolinite (K) and modified kaolinite (K-N, K-M, and K-MV).

to the dehydroxylation and formation of metakaolinite. After NMF intercalation, in addition to the dehydroxylation step at 512 $^{\circ}\text{C}$, a thermal event at 130 $^{\circ}\text{C}$ was observed with a mass loss of 12.7% due to the departure of intercalated NMF. K-M shows a mass loss of about 3.47% between 50 and 200 $^{\circ}\text{C}$, corresponding to the loss of free methanol and cointercalated water molecules. At 494 $^{\circ}\text{C}$, the 13.1% mass loss was attributed to the decomposition of grafted methanol and the dehydroxylation of kaolinite.²³

The thermal behavior of K-MV was more complex. The loss of physisorbed water molecules with a mass loss of 5.5% was observed at 70 $^{\circ}\text{C}$. This large amount suggests that water molecules were essentially located in the interlayer space of kaolinite. This abundance of water molecules was explained by the high hydrophilic nature of MV. Such a phenomenon has been reported with kaolinite nanohybrid materials obtained by grafting highly hydrophilic ionic liquids in the interlayer space

Scheme 1. Suggested Structure of K-MV



of kaolinite. In some cases, water losses higher than 7% have been reported.^{33,37} The three successive mass losses at 235, 301, and 388 °C were associated with MV departure in multiple steps. The mass loss at 468 °C was due both to the dehydroxylation of kaolinite and to the loss of grafted methoxy groups. The progressive mass loss between 550 and 900 °C was assigned to the slow decomposition of the organic material trapped in metakaolinite.¹²

By performing the thermal analysis in a strongly oxidizing environment (atmospheric air), the chemical formula of K-MV was estimated by determining the number of water molecules, grafted methyl groups, and intercalated MV per structural unit. A chemical structure of $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.72}(\text{OCH}_3)_{0.28}(\text{MV})_{0.17}(\text{H}_2\text{O})_{0.82}$ was obtained.

From the ¹³C NMR spectrum, the MV structure was preserved after intercalation. On the other hand, the XRD pattern of K-MV shows that MV intercalation increases the *d*-value by 4.5 Å compared to the starting methoxykaolinite. This distance corresponds to the lateral dimension of the organic cation as shown in Scheme 1. This shows that MV was intercalated as a monolayer of laterally oriented organic cations. Taking into account the grafted methyl groups, the number of moles of MV intercalated per elementary unit of kaolinite, and the presence of water molecules, the structure of methyl viologen intercalated methoxykaolinite (K-MV) is proposed in Scheme 1.

3.2. Application of MV Intercalation for the Building of Electrochemical Sensor Applied for MV Determination.

3.2.1. Cyclic Voltammetry. The electrochemical behavior of MV on a glassy carbon electrode coated by a thin film of methoxykaolinite (GC/K-MV) was studied. For comparison purposes, the experiment was also performed under similar experimental conditions on a bare glassy carbon (GC) electrode or modified by a thin film of pristine kaolinite (GC/K). Figure 5 shows the multicyclic voltammograms recorded in 50 μM MV prepared in 0.1 M NaCl as electrolytic solution.

The three working electrodes show two successive monoelectronic systems (centered at -0.72 V and -1.08 V) characteristic of MV electrochemical transformation.^{38,39} On GC, both systems appear during the first cycle and the signal intensity remains constant for further cycles. When the electrode was modified by kaolinite or methoxykaolinite film, a very weak signal of MV was recorded during the first scan. With successive cycles, the peak intensities were found to increase gradually. The poor signal during the first scan was

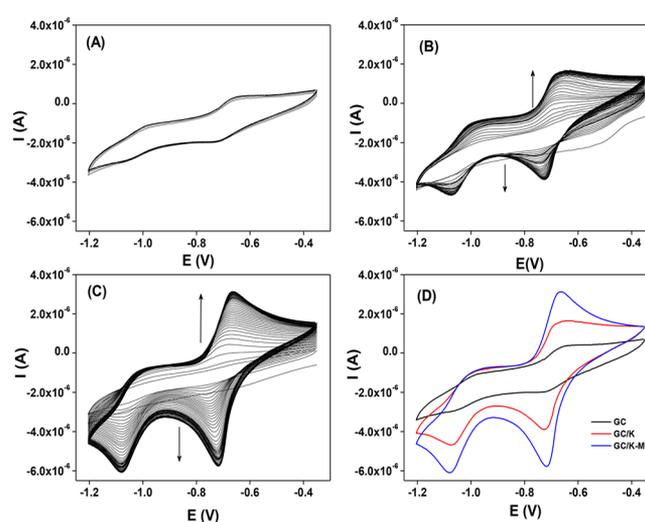


Figure 5. Multiscans of 50 μM MV in 0.1 M NaCl at 50 mV s⁻¹ recorded on GC (A), GC/K (B), and GC/K-M (C) electrodes. (D) Superimposition of signal at equilibrium obtained on GC, GC/K, and GC/K-M.

due to the presence of the film which initially prevents the easy access of MV present in solution to the glassy carbon electrode surface. Subsequently, the incorporation and the progressive diffusion of MV within the film explain the increase of the signal intensity. The thin films saturations were reflected by the superposition of the signals after 45 and 100 scans for GC/K and GC/K-M, respectively. These results showed that, compared to kaolinite, the accumulation of MV within methoxykaolinite requires longer equilibrium time. On the other hand, by superimposing the signals obtained at saturation (Figure 5D), it was found that the presence of pristine kaolinite at the surface of the electrode improves the intensity of the currents associated with MV electroactivity. In the case of the methoxykaolinite coated electrode, this improvement was even more important (8 times the current obtained on GC and 2 times that recorded on GC/K).

In the case of GC/K, MV accumulation was explained by the natural ability of kaolinite to accumulate cations despite its relatively poor cation exchange capacity (about 15 meq/g).⁴⁰ Previous works reported the successful use of pristine kaolinite as carbon paste electrode modifier for the electrochemical detection of MV and diquat.^{41,42}

With GC/K-M, longer and more important MV accumulation was attributed to the combined effect of cation exchange

and accumulation in the interlayer space. Indeed, the methanol modification of kaolinite was not expected to affect the cation exchange capacity of the resulting material. These results confirm that the presence of K-M at the electrode surface ensures significant increase in MV electrochemical currents. Such a sensor can therefore be used effectively for the quantification of this compound in aqueous media and this even at very low concentrations.

3.2.2. Optimization of Detection Parameters. Before using GC/K-M for the quantitative analysis of MV, some experimental parameters that may strongly affect the electrochemical signals were optimized. This is the accumulation time and pH of the electrolyte solution. In this section, for practical reasons, differential pulse voltammetry (dpv) was used as the electrochemical method and only the more intense system at -0.72 V, was considered.

3.2.2.1. Effect of the Accumulation Time. MV accumulation within the K-M film is not an instantaneous process; it was thus necessary to select properly the optimal accumulation time in order to increase the intensity of the peak currents. The results obtained for accumulation time ranging between 30 and 600 s are shown in Figure 6A.

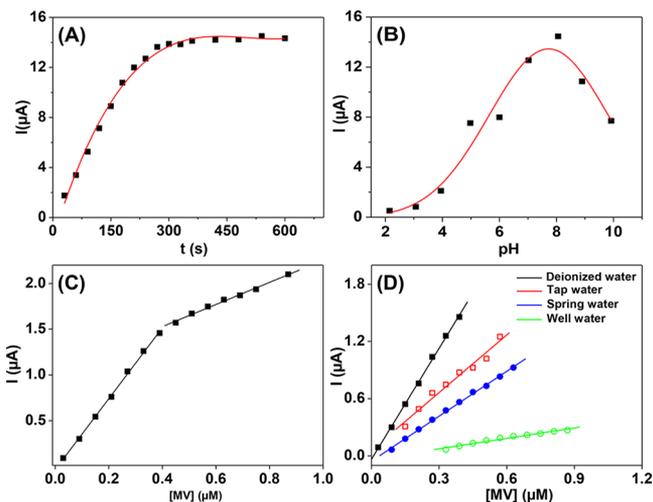


Figure 6. Optimization of the experimental detection parameters on GC/K-M in $50 \mu\text{M}$ MV. (A) Variation of the current as a function of the accumulation time; (B) variation of the current as a function of the pH of the electrolytic solution. (C) Calibration curves in deionized water and (D) various water samples.

The peak current increases (almost linearly, $R^2 > 0.99$) during the first 3 min. Subsequently, this increase becomes less important and tends to form a plateau after 5 min of accumulation. The fast current growth at low accumulation time reflects the gradual accumulation of MV on K-M by cationic exchange and intercalation in interlayer space. The formation of the plateau indicates the saturation of the adsorption sites present within the material. For further experiments, the optimal accumulation was set at 5 min.

3.2.2.2. Effect of the pH of the Electrolytic Solution. The influence of pH on the electrochemical response of MV on GC/K-M was investigated in the pH range between 2 and 10. On the results shown in Figure 6B, it can be noted that, at strongly acidic pH values (pH 2 and 3), almost no current was measured. Current increase was observed as the pH values increases to a maximum value of 8. This was followed by a

current decrease at higher pH values. The weak currents recorded at acidic pH were explained on the one hand, by the competition between the protons and the MV for adsorption sites, and on the other hand, by the partial hydrolysis of the kaolinite. At pH higher than 8, the current decrease could be explained by the partial hydrolysis of MV^{4+} and kaolinite. For further experiments, the pH of the electrolytic medium was set at 8.

3.2.3. Calibration Curves and Determination of MV in Environmental Samples. The MV concentration range chosen for calibration curves was between 0.03 and $0.85 \mu\text{M}$, the accumulation time 5 min, and pH 8 for the electrolyte solution. The dependence of current peak intensities as a function of the concentration is shown in Figure 6C. Two well-defined domains with excellent linearity ($R^2 > 0.99$) were obtained. The first domain, corresponding to the range 0.03 – $0.4 \mu\text{M}$ displays a sensitivity of $3.91 \mu\text{A M}^{-1}$, and the second in the range 0.5 – $0.85 \mu\text{M}$ shows a sensitivity of $1.21 \mu\text{A M}^{-1}$. These results showed that GC/K-M was more sensitive for low MV concentrations. On the basis of a signal/noise ratio of 3, the detection limits were estimated to 0.14 nM and 0.45 nM for the concentration ranges 0.03 – $0.4 \mu\text{M}$ and 0.5 – $0.85 \mu\text{M}$, respectively. These detection limits are lower or comparable to values obtained with other electrochemical sensors found in the literature.^{39,43–45}

The use of the sensor in real samples requires investigations in the presence of potentially interfering species encountered in the environment. For these interferences experiments, MV concentration was set at $50 \mu\text{M}$ in deionized water and the selected interfering species (CaCl_2 , MgSO_4 , and CuSO_4) were gradually added in the electrochemical cell to obtain interfering species/MV concentration ratios of 1, 2, 20, and 200. The results obtained showed minor interference between MV and CuSO_4 or CaCl_2 , even at higher concentrations (the current variations were less than 5% when CuSO_4 and CaCl_2 concentrations were 200 times higher than MV). The presence of MgSO_4 induces a progressive decrease in the peak current. For a concentration 200 times that of MV, a 23% decrease was obtained.

The electrode was then applied to the detection of MV in various water samples collected in natural environments, named spring water, tap water, and well water. These water samples were used to prepare the electrolytic solution and spiced with known MV amounts. The electrochemical signals were recorded using the procedure applied for calibration curve experiments in deionized water. The results obtained for the lowest concentrations range are shown in Figure 6D. These results indicate a good linearity in the three water samples ($R^2 > 0.99$ in all cases). However, the sensitivities are much smaller than that of the ideal medium and vary with the nature of the water sample used (0.36 , 1.57 , and $2.02 \mu\text{A M}^{-1}$ for well water, spring water, and tap water, respectively). These sensitivities variation were explained by the nature and the amount of interfering species present in these water samples. The presence of trace levels of swelling clay minerals such as smectites (particularly in spring and well water) could also explain these decreases in sensitivities. These clay minerals strongly adsorb MV through an intercalation process.⁴⁶ The corresponding detection limits of 1.64 , 1.41 , and 8.3 nM for tap water, spring water, and well water, respectively, were obtained based on a signal/noise ratio of 3.

3.3. Application of K-MV for MV Controlled Release. Another application of kaolinite/MV nanohybrid material

consists to study the release of intercalated MV in water. The goal was to check if the intercalation of MV in the interlayer space of methanol modified kaolinite can be exploited to prepare more efficient MV-based pesticide formulations that contain less amount of active ingredient.

Figure 7A shows the release profile of MV intercalated in K-MV nanohybrid materials. This profile was characterized by

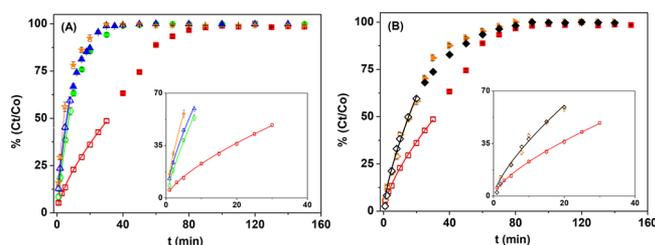


Figure 7. (A) Release profiles of MV in water (pH 6.8) from various formulations samples: stars, MV; triangles, kaolinite + MV; circles, K-M + MV; and squares, K-MV. (B) Effect of the pH of the release solution on MV release from K-MV: squares, pH 6.8; triangles, pH 9.0; and diamonds, pH 4.0. The plain lines represent the results of experimental data fitting using the Korsmeyer–Peppas model.

two distinct steps. The first step between 0 and 70 min corresponds to a slow release of MV (up to 85%), followed by a plateau after 90 min. For comparative purposes, the release profiles using MV alone, and physical mixtures of MV + K and MV + K-M were also recorded. MV alone shows the fastest release rate (55% release after only 5 min and formation of the plateau after 30 min). With physical mixtures (MV + K and MV + K-M), the release was slower (the plateau was obtained after about 40 min). This shows that the interaction between MV and kaolinite or K-M reduces the release rate. The slower release of MV from K-MV could be explained by the interactions between the intercalated compound and the functionalities of the interlayer space (methyl group, siloxane, and aluminol groups) which slows the deintercalation.

A more precise evaluation of the release kinetics of MV was performed using the Korsmeyer–Peppas model (eq 1), frequently used for slow release experiment analysis^{47,48}

$$C_t/C_0 = Kt^n \quad (1)$$

where C_t (μM) and C_0 (μM) represent MV concentrations at time t (min) and when equilibrium is reached, respectively. K and n represent the release constant and the release index, respectively. These parameters were obtained by nonlinear fitting of experimental data for a less than 60% MV release (see Figure 6).

From the analysis of the constants obtained from the fitting of the experimental data (Table S1), it was found that K-MV shows the least important release constant ($K = 0.047 \pm 0.002$) and MV the highest one ($K = 0.172 \pm 0.011$). The values of the release constant obtained in the case of a physical mixture of MV and kaolinite or methoxykaolinite (0.144 ± 0.009 and 0.106 ± 0.011 , respectively) are higher than that of K-MV. These results confirmed the beneficial effect of MV intercalation on the slow release process.

The effect of the pH of the release solution was studied. The pH of the solution was fixed at 9.0 and 4.0 using NaOH or HCl aqueous solution, respectively, and the MV release was performed using the same experimental procedure. The results obtained are presented in Figure 7B. The release profiles at pH

9.0 and 4.0 were almost identical during the first stage (the first 30 min) and slightly faster than that recorded at pH 6.8. The release constants obtained from the Korsmeyer–Peppas model (Table S2) confirmed this trend (0.070 ± 0.009 at pH 4.0 and 0.072 ± 0.009 at pH 9.0). These results can be explained by the acid–base reactions that occur on the edges of the kaolinite platelets and that modified its surface charge.

These results showed that the intercalation of MV in the interlayer space of methoxykaolinite significantly slows its release in water. However, the interactions that maintain MV in the interlayer space remain sufficiently less intense to ensure a complete release of MV in a relatively short time (less than 2 h). This represents an advantage, since a too slow release would reduce the availability of the pesticide for its target and therefore induces inadequate persistence in the environment. Such a phenomenon is observed when MV is strongly adsorbed by smectites.^{49–52} Additional works consisting in studying the release in water containing the additives present in commercial MV formulations are still necessary to complete this study. Indeed, the presence of a surfactant found in MV formulations could slow down or on the contrary dramatically accelerate the MV release process.

4. CONCLUSION

A kaolinite-methyl viologen nanohybrid material was obtained by the intercalation of MV in the interlayer space of the clay mineral. Because of the poor reactivity of pristine kaolinite, methoxykaolinite was used as an intermediate for the intercalation of the compound solubilized in methanol. Two applications derived from the present synthesis were investigated.

- Since MV is widely used as a pesticide for weed control, its release from the kaolinite composite was studied in order to evaluate its use for the preparation of a pesticide formulation containing a less abundant amount of active principle but with high efficiency. Compared to control experiments (MV alone, or a physical mixture of kaolinite and MV or methoxykaolinite and MV), the release of MV was slowed because of its intercalation in the interlayer space of methoxykaolinite. This was confirmed by the values of the release constants derived from the fitting of the experimental data using the Korsmeyer–Peppas model. However, the interactions that retain MV in the interlayer space remain sufficiently less intense to ensure a complete release of MV in a relatively short time to support the proposed method for the preparation of pesticide formulations.

- The ability of methoxykaolinite to encapsulate MV in the interlayer space was used to develop an electrochemical method for MV detection in water samples. The beneficial effect due to the presence of methoxykaolinite at the surface of a glassy carbon electrode was confirmed by the signal improvement of MV by a factor of 8. This sensor shows a detection limit of 0.14 nM when the analysis was performed in a deionized water sample. The sensor was found very efficient for MV determination in some selected environmental samples (well, spring, and tap water) despite the decrease of sensitivity due to the presence of interfering species.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.8b13953.

XRD patterns of modified kaolinite at different stages of modification using water and methanol as solvent; full FTIR spectra of modified kaolinite at different stages of modification; nitrogen adsorption and desorption isotherms of kaolinite and modified kaolinites recorded at 77 K; and tables summarizing the Korsmeyer–Peppas release parameters obtained from experimental data (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: kennegusto@yahoo.fr.

ORCID

Gustave Kenne Dedzo: [0000-0002-0907-6488](https://orcid.org/0000-0002-0907-6488)

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of the Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) through the grants AUF-BACGL-2014-058 and AUF-DRACGL-2017-006. ISP is acknowledged for the grant offered to the African Network of Electroanalytical Chemists (ANEC). The authors also acknowledge particularly Christian Detellier for the support (characterization of the materials) through the Canada Foundation for Innovation and the Ontario Research Fund, for infrastructure grants to the Center for Catalysis Research and Innovation of the University of Ottawa.

REFERENCES

- (1) Dedzo, G. K.; Detellier, C. Clay Minerals—ionic Liquids, Nanoarchitectures, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703845.
- (2) Dedzo, G. K.; Detellier, C. Functional Nanohybrid Materials Derived from Kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *130*, 33–39.
- (3) Lagaly, G.; Ogawa, M.; Dékány, I. Clay Mineral–Organic Interactions. In *Handbook of Clay Science*; Developments in Clay Science; Elsevier: Amsterdam, 2013; Vol. 5, pp 435–505.
- (4) Olejnik, S.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. The Intercalation of Polar Organic Compounds into Kaolinite. *Clay Miner.* **1970**, *8*, 421–434.
- (5) Wada, K. Lattice Expansion of Kaolin Minerals by Treatment with Potassium Acetate. *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 78–91.
- (6) Detellier, C.; Schoonheydt, R. A. From Platy Kaolinite to Nanorolls. *Elements* **2014**, *10*, 201–206.
- (7) Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. Direct Intercalation of Poly(vinylpyrrolidone) into Kaolinite by a Refined Guest Displacement Method. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3–6.
- (8) Sato, M. Preparation of Kaolinite-Amino Acid Intercalates Derived from Hydrated Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 793–802.
- (9) Letaief, S.; Detellier, C. Clay–polymer Nanocomposite Material from the Delamination of Kaolinite in the Presence of Sodium Polyacrylate. *Langmuir* **2009**, *25*, 10975–10979.
- (10) Koteja, A.; Matusik, J. Di- and Triethanolamine Grafted Kaolinites of Different Structural Order as Adsorbents of Heavy Metals. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *455*, 83–92.
- (11) Tonle, I. K.; Diaco, T.; Ngameni, E.; Detellier, C. Nanohybrid Kaolinite-Based Materials Obtained from the Interlayer Grafting of 3-Aminopropyltriethoxysilane and their Potential Use as Electrochemical Sensors. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6629–6636.

(12) Tunney, J. J.; Detellier, C. Chemically Modified Kaolinite. Grafting of Methoxy Groups on the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1679–1685.

(13) Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. A Kaolinite-NMF-methanol Intercalation Compound as a Versatile Intermediate for Further Intercalation Reaction of Kaolinite. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 930–934.

(14) Li, X.; Cui, X.; Wang, S.; Wang, D.; Li, K.; Liu, Q.; Komarneni, S. Methoxy-Grafted Kaolinite Preparation by Intercalation of Methanol: Mechanism of its Structural Variability. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *137*, 241–248.

(15) Gardolinski, J.; Lagaly, G. Grafted Organic Derivatives of Kaolinite: II. Intercalation of Primary N-alkylamines and Delamination. *Clay Miner.* **2005**, *40*, 547–556.

(16) Kuroda, Y.; Ito, K.; Itabashi, K.; Kuroda, K. One-Step Exfoliation of Kaolinites and their Transformation into Nanoscrolls. *Langmuir* **2011**, *27*, 2028–2035.

(17) Matusik, J.; Klapyta, Z. Characterization of Kaolinite Intercalation Compounds with Benzylalkylammonium Chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS Elemental Analysis. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 433–440.

(18) Zhang, S.; Liu, Q.; Cheng, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Frost, R. L. Intercalation of γ -Aminopropyl Triethoxysilane (APTES) into Kaolinite Interlayer with Methanol-Grafted Kaolinite as Intermediate. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *114*, 484–490.

(19) Yuan, P.; Tan, D.; Annabi-Bergaya, F.; Yan, W.; Liu, D.; Liu, Z. From Platy Kaolinite to Aluminosilicate Nanoroll via One-Step Delamination of Kaolinite: Effect of the Temperature of Intercalation. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 68–76.

(20) Tan, D.; Yuan, P.; Annabi-Bergaya, F.; Dong, F.; Liu, D.; He, H. A Comparative Study of Tubular Halloysite and Platy Kaolinite as Carriers for the Loading and Release of the Herbicide Amitrole. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *114*, 190–196.

(21) Pruet, R. J.; Webb, H. L. Sampling and Analysis of Kga-1 B Well-Crystallized Kaolin Source Clay. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 514–519.

(22) Tunney, J. J.; Detellier, C. Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)–kaolinite Intercalates. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 927–935.

(23) Komori, Y.; Enoto, H.; Takenawa, R.; Hayashi, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. Modification of the Interlayer Surface of Kaolinite with Methoxy Groups. *Langmuir* **2000**, *16*, 5506–5508.

(24) Letaief, S.; Detellier, C. Application of Thermal Analysis for the Characterisation of Intercalated and Grafted Organo-Kaolinite Nanohybrid Materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *104*, 831–839.

(25) Dedzo, G. K.; Letaief, S.; Detellier, C. Kaolinite–Ionic Liquid Nanohybrid Materials as Electrochemical Sensors for Size-Selective Detection of Anions. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20593–20601.

(26) Makó, É.; Kovács, A.; Katona, R.; Kristóf, T. Characterization of Kaolinite-Cetyltrimethylammonium Chloride Intercalation Complex Synthesized through Eco-Friendly Kaolinite-urea Pre-Intercalation Complex. *Colloids Surf., A* **2016**, *508*, 265–273.

(27) Tunney, J. J.; Detellier, C. Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 747–748.

(28) Cheng, H.; Hou, X.; Liu, Q.; Li, X.; Frost, R. L. New Insights into the Molecular Structure of Kaolinite–methanol Intercalation Complexes. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *109–110*, 55–63.

(29) Murakami, J.; Itagaki, T.; Kuroda, K. Synthesis of Kaolinite–Organic Nanohybrids with Butanediols. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 279–282.

(30) Itagaki, T.; Kuroda, K. Organic Modification of the Interlayer Surface of Kaolinite with Propanediols by Transesterification. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1064–1068.

(31) Fafard, J.; Lyubimova, O.; Stoyanov, S. R.; Dedzo, G. K.; Gusarov, S.; Kovalenko, A.; Detellier, C. Adsorption of Indole on Kaolinite in Nonaqueous Media: Organoclay Preparation and Characterization, and 3D-RISM-KH Molecular Theory of Solvation Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18556–18566.

- (32) Mansa, R.; Ngassa Piegang, G. B.; Detellier, C. Kaolinite Aggregation in Book-Like Structures from Non-aqueous Media. *Clays Clay Miner.* **2017**, *65*, 193–205.
- (33) Dedzo, G. K.; Nguelo, B.; Kenfack, I. T.; Ngameni, E.; Detellier, C. Molecular Control of the Functional and Spatial Interlayer Environment of Kaolinite by the Grafting of Selected Pyridinium Ionic Liquids. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 445–451.
- (34) Frost, R.; Tran, T.; Kristof, J. The Structure of an Intercalated Ordered Kaolinite—a Raman Microscopy Study. *Clay Miner.* **1997**, *32*, 587–596.
- (35) Letaief, S.; Detellier, C. Reactivity of Kaolinite in Ionic Liquids: Preparation and Characterization of a 1-Ethyl Pyridinium Chloride–kaolinite Intercalate. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4734–4740.
- (36) Madejová, J. FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. *Vib. Spectrosc.* **2003**, *31*, 1–10.
- (37) Dedzo, G. K.; Detellier, C. Intercalation of Two Phenolic Acids in an Ionic Liquid–Kaolinite Nanohybrid Material and Desorption Studies. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *97–98*, 153–159.
- (38) De Souza, D.; Machado, S. Electrochemical Detection of the Herbicide Paraquat in Natural Water and Citric Fruit Juices Using Microelectrodes. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *546*, 85–91.
- (39) El Mhammedi, M.; Bakasse, M.; Bachirat, R.; Chtaini, A. Square Wave Voltammetry for Analytical Determination of Paraquat at Carbon Paste Electrode Modified with Fluoroapatite. *Food Chem.* **2008**, *110*, 1001–1006.
- (40) Ma, C.; Eggleton, R. A. Cation Exchange Capacity of Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 174–180.
- (41) El Mhammedi, M. A.; Achak, M.; Bakasse, M.; Bachirat, R.; Chtaini, A. Accumulation and Trace Measurement of Paraquat at Kaolin-modified Carbon Paste Electrode. *Mater. Sci. Eng., C* **2010**, *30*, 833–838.
- (42) El Mhammedi, M. A.; Bakasse, M.; Najih, R.; Chtaini, A. A Carbon Paste Electrode Modified with Kaolin for the Detection of Diquat. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 130–134.
- (43) Walcarius, A.; Lamberts, L. Square Wave Voltammetric Determination of Paraquat and Diquat in Aqueous Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *406*, 59–68.
- (44) El Harmoudi, H.; Achak, M.; Farahi, A.; Lahrach, S.; El Gaini, L.; Abdennouri, M.; Bouzidi, A.; Bakasse, M.; El Mhammedi, M. Sensitive Determination of Paraquat by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry with Chitin Modified Carbon Paste Electrode. *Talanta* **2013**, *115*, 172–177.
- (45) El Kasmi, S.; Lahrach, S.; Farahi, A.; Zriouil, M.; Ahmamou, M.; Bakasse, M.; El Mhammedi, M. A. Electrochemical Determination of Paraquat in Potato, Lemon, Orange and Natural Water Samples Using Sensitive-rich Clay Carbon Electrode. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 165–172.
- (46) Villemure, G.; Detellier, C.; Szabo, A. Fluorescence of Clay-intercalated Methylviologen. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4658–4659.
- (47) dos Santos Silva, M.; Cocenza, D. S.; Grillo, R.; de Melo, N. F. S.; Tonello, P. S.; de Oliveira, L. C.; Cassimiro, D. L.; Rosa, A. H.; Fraceto, L. F. Paraquat-loaded Alginate/chitosan Nanoparticles: Preparation, Characterization and Soil Sorption Studies. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 366–374.
- (48) Costa, P.; Lobo, J. M. S. Modeling and Comparison of Dissolution Profiles. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2001**, *13*, 123–133.
- (49) Spark, K.; Swift, R. Effect of Soil Composition and Dissolved Organic Matter on Pesticide Sorption. *Sci. Total Environ.* **2002**, *298*, 147–161.
- (50) Moyer, J.; Lindwall, C. Persistence and Availability of Paraquat in a Lethbridge Clay Loam Soil. *Can. J. Soil Sci.* **1985**, *65*, 523–529.
- (51) Weed, S.; Weber, J. The Effect of Cation Exchange Capacity on the Retention of Diquat²⁺ and Paraquat²⁺ by Three-layer Type Clay Minerals I. Adsorption and Release I. *Soil Science Society of America Journal* **1969**, *33*, 379–382.
- (52) Weber, J.; Weed, S. Adsorption and Desorption of Diquat, Paraquat, and Prometone by Montmorillonitic and Kaolinitic Clay Minerals I. *Soil Science Society of America Journal* **1968**, *32*, 485.



Intercalation of 1,2,4-triazole in methanol modified-kaolinite: Application for copper corrosion inhibition in concentrated sodium chloride aqueous solution



Rolland Tchoumene, Gustave Kenne Dedzo*, Emmanuel Ngameni

Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, B.P. 812, Yaoundé, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:
Kaolinite
Methoxykaolinite
1,2,4-Triazole
Copper corrosion inhibition

ABSTRACT

New hybrid kaolinite was obtained for the first time by intercalation of 1,2,4-triazole (TAZ) in the interlayer space of methoxykaolinite. The successful synthesis of the material (K-TAZ) was fully confirmed by XRD, FTIR, and solid state ^{13}C NMR spectroscopy characterizations. Thermogravimetric analysis of K-TAZ confirmed the quantitative intercalation of TAZ and allowed the determination of the chemical formula of the nanohybrid material $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.72}(\text{OCH}_3)_{0.28}(\text{TAZ})_{0.50}(\text{H}_2\text{O})_{0.17}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0.06})$. The material was subsequently used as copper corrosion inhibitor in a concentrated NaCl aqueous solution (0.5 M), TAZ being well-known as copper corrosion inhibitor. K-TAZ behaves like a mixed inhibitor (cathodic and anodic) with an inhibition efficiency reaching 96.9% when an inhibitor concentration of 320 mg L $^{-1}$ was used. The study of the role played by different constituents of K-TAZ on metal protection showed that the cathodic inhibition was mainly due to free methoxykaolinite particles while the de-intercalated TAZ molecules provides the anodic protection. Thermodynamic studies of the process revealed that K-TAZ protects the copper by reinforcing (through physical adsorption) the protective layer made of copper oxide and chlorides produced when the metal react with the corrosive sodium chloride solution. This work clearly demonstrates the potential use of kaolinite for the enhancement of the efficiency of some selected metal corrosion inhibitors.

1. Introduction

Despite its worldwide abundance and its application in many fields, kaolinite remains poorly used in novel technological applications unlike smectites and other swelling clay minerals [1–3]. This is explained by its poor reactivity because of negligible specific surface area and surface charge. In order to extend the field of application of kaolinite, research was directed towards modification to increase its reactivity. These modifications including intercalation and especially grafting in the interlayer space are difficult, once again because of the low reactivity of kaolinite [1,4]. The important cohesion between consecutive layers, directed by the dense hydrogen bonds network, limits the number of compounds likely to be intercalated. Moreover, the reactive aluminol functions that can be exploited for grafting are essentially confined in the interlayer space [5,6]. Despite these difficulties, several successes have been reported in the literature to date. Unfortunately, the applications of the materials synthesized remain limited to nanocomposites, catalyst support, electrochemical sensors and adsorbents [2,4,6–11].

Methoxykaolinite is by far the simplest kaolinite hybrid material obtained by grafting. This material is certainly the grafted kaolinite presenting the less harmful environmental impact during synthesis. Methoxykaolinite is obtained at room temperature by simply displacing the NMF, DMSO or urea previously intercalated with methanol [12–15]. The grafting of methanol weakens interactions that ensure cohesion between consecutive layers and thus allowed its use as a precursor for the intercalation of larger compounds [16,17]. Recent work has shown that this reactivity can also be exploited for improving the properties of polymers (nanocomposites) and for the preparation of more reactive porous tubular materials similar to halloysite [18,19]. More recently, methoxykaolinite was used for the encapsulation of pesticides (amitrole and paraquat) followed by their release in aqueous solution, thus opening up new prospects for applications [20,21]. These applications clearly showed that methoxykaolinite is an under-exploited material capable of being applied directly in many fields or as starting material for the preparation of more functional structures. In this context, the present work aimed to explore new potential applications of methoxykaolinite. In

* Corresponding author.

E-mail address: kennegusto@yahoo.fr (G. Kenne Dedzo).

practice, the interactions between methoxykaolinite and 1,2,4-triazole (TAZ) are exploited to prepare a new hybrid material with potential application for the protection of copper against corrosion in a concentrated sodium chloride aqueous solution.

Corrosion is certainly the most serious issue encountered when metals are applied on field, regarding the damage and the high economic impact [22]. Like several metals, copper is subject to chemical degradation once introduced in aqueous and other humid environments [23]. This chemical attack leads to the dissolution of the metal by oxidation due to dissolved oxygen [24]. Usually a protective oxide layer formed on the metal surface reduces the corrosion rate [24]. Unfortunately, certain dissolved compounds such as nitrates, sulphates and especially chlorides weaken this protective layer by formation of soluble products. This resulted in localized pitting corrosion, sometimes more dangerous [24–26]. The use of corrosion inhibitors, which are substances capable of slowing down the corrosion process, promotes metals (including copper) protection against corrosive agents. Corrosion inhibitors such as TAZ are effective, but as synthetic organic compounds, present a significant environmental impact [27]. To limit this impact, strategies are employed to reduce the amounts used or to improve their effectiveness during copper corrosion inhibition. Literature reports the encapsulation of corrosion inhibitors in clay minerals in order to improve their efficiencies while minimizing environmental impact [28–33]. In the context of this work, TAZ was encapsulated in the interlayer space of methoxykaolinite and the material obtained used for the inhibition of copper corrosion in NaCl 0.5 M aqueous solution. To the best of our knowledge, this work reports for the first time the synthesis of a new material obtained by the intercalation of TAZ in the interlayer space of kaolinite. Moreover, the application of this type of nanohybrid material for protection against corrosion was not

previously reported in the literature. The synthesized hybrid material was characterized (XRD, TGA, FTIR and ^{13}C NMR spectroscopy) at different stages of the synthesis. This allowed the elucidation of the structure of the hybrid material. Metal corrosion monitoring was performed using electrochemical methods (chronopotentiometry, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy). These electrochemical experiments coupled to the structure determination of the hybrid material were used to propose a mechanism of the action of the hybrid material as copper corrosion inhibitor in concentrated NaCl solution.

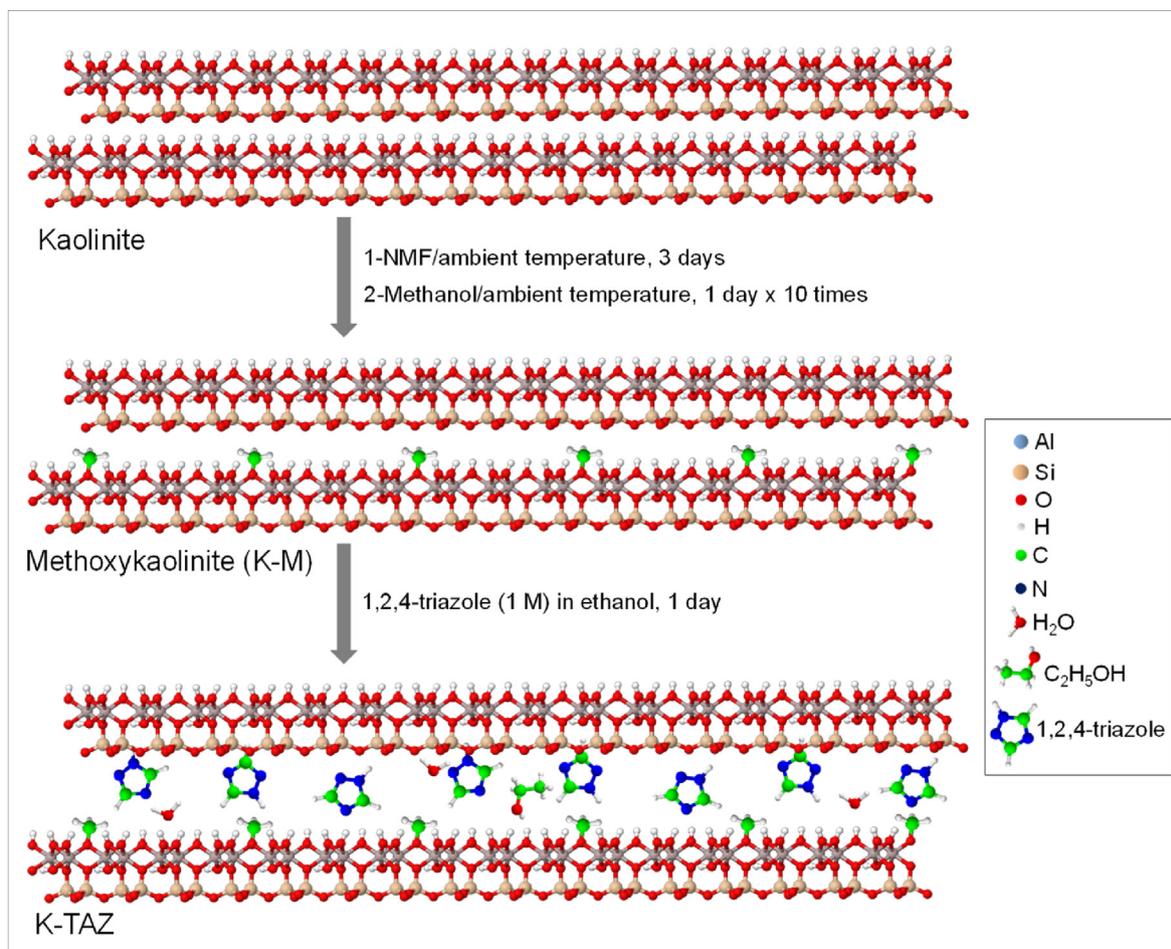
2. Material and methods

2.1. Chemicals

N-methyl formamide (NMF) (>99%) was obtained from Acros Organics, methanol (99.8%) from Fisher, 1,2,4-triazole (98%) from Sigma Aldrich and sodium chloride (>99.5%) from Prolabo. All other chemicals used in the present work were of analytical grade. Aqueous solutions were prepared using deionized water (18.2 M Ω cm) obtained from a Purite Select deionizer.

2.2. Clay mineral modification

Scheme 1 describes the synthesis of 1,2,4-triazole modified kaolinite (K-TAZ). Kaolinite sample used in this work was the fine fraction (<2 μm) of a well crystallized kaolinite (KGa-1b, Georgia) obtained from the Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA). Intercalation of NMF was achieved



Scheme 1. Synthesis of 1,2,4-triazole modified kaolinite (K-TAZ).

following the well described methodology of the literature [12,21]. This precursor was used to prepare methoxykaolinite (K-M) by the displacement method also well documented in the literature [12,21]. Finally, the kaolinite 1,2,4-triazole derivative was obtained by dispersing 2.5 g of K-M in 100 mL of a 1 M TAZ ethanol solution. The mixture was stirred for 24 h at ambient temperature. The solution was vacuum filtered and the cake oven-dried at 50 °C overnight. The resulting solid named K-TAZ was stored in a sealed vial for further use. Preliminary experiments performed for direct intercalation of TAZ (solubilized in a solvent) in kaolinite or NMF modified kaolinite were unsuccessful.

2.3. Characterization

XRD measurements were performed on powder samples at room temperature on a Rigaku Ultima IV diffractometer operating with Cu-K α radiation at fixed wavelength of 1.54056 Å (generator operating with a voltage of 45 kV and a current of 40 mA).

Solid-state ^{13}C NMR cross polarization/magic angle spinning (CP/MAS) spectra of K-NMF, K-M and K-TAZ were collected on a Bruker AVANCE 200 spectrometer, at a spinning rate of 4.5 kHz.

Thermal gravimetric analyses (TGA) of materials at different stage of the modification were recorded on a TA instrument Q5000, under nitrogen flow of 25 mL min $^{-1}$ and a heating rate of 10 °C min $^{-1}$.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra (average of 40 consecutive scans) on KBr pellets were recorded with a resolution of 4 cm $^{-1}$ on a Bruker Alpha spectrometer.

2.4. Corrosion inhibition experiments

Prior to electrochemical experiments, the basal surface of a high purity copper rod (diameter of 2 mm) was polished on series of abrasive silicon carbide papers and thoroughly rinsed with deionized water. The lateral surface of the rod was insulated from the electrolytic solution by a Teflon tape, so that only the basal surface was involved in corrosion experiments. Electrochemical monitoring of copper corrosion was performed in a typical three electrodes electrochemical cell. The counter electrode was a platinum wire, the reference a saturated calomel electrode and the copper rod the working electrode. The three electrodes were connected on a PGSTAT 12 Autolab, from Metrohm, monitored by the GPES (General Purpose Electrochemical System) software for potentiometric or galvanostatic measurements and the FRA (Frequency Response Analyser) softwares for the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments. The electrodes were immersed in a sodium chloride 0.5 M aqueous solution containing a known amount of material. The homogeneity of the suspension was maintained during the experiments by stirring the mixture with a magnetic bar at constant rate.

Open-circuit potential was determined by the continuous monitoring of the copper electrode potential by mean of open-circuit chronopotentiometry.

EIS experiments were performed directly after the determination of the open-circuit corrosion potential. The frequency explored was in the range 10 kHz to 10 mHz and the applied amplitude, 10 mV around the open-circuit corrosion potential. The inhibition efficiency ($\eta_{R_{ct}}$) was obtained from this method by using charge transfer resistance (R_{ct}) determined in presence or without corrosion inhibitor (R_{ct}^{inh} and R_{ct}^0 respectively) using Eq. (1).

Polarization curves were recorded after the EIS experiments. Practically, linear sweep voltammogram was recorded at 1 mV s $^{-1}$ in the potential range -0.45 V to 0.45 V. The inhibition efficiency ($\eta_{I_{cor}}$) was obtained from this experiment by using corrosion current densities obtained in the presence or without corrosion inhibitor (J_{cor}^{inh} and J_{cor}^0 respectively) using Eq. (2).

$$\eta_{R_{ct}} = \left(\frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}} \right) 100 \quad (\text{Eq.1})$$

$$\eta_{I_{cor}} = \left(\frac{J_{cor}^0 - J_{cor}^{inh}}{J_{cor}^0} \right) 100 \quad (\text{Eq.2})$$

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of K-TAZ

Fig. 1 (A) shows the XRD pattern of K-TAZ. For comparison purposes, the XRD pattern of kaolinite and methoxykaolinite are also presented.

The XRD patterns of kaolinite and methoxykaolinite were similar to those reported in the literature [12,21]. They showed d_{001} -value of 7.1 Å for kaolinite and 8.6 Å for methoxykaolinite. This increase of the d_{001} -value after modification with methanol indicates the presence of methoxy groups grafted onto the aluminol surfaces of the interlayer space. This results in the increase of kaolinite layer to layer separation.

The reaction between K-M and TAZ in ethanol as solvent resulted in the substantial increase of the layer to layer separation from 8.6 Å to 11.05 Å. This reflects the intercalation of TAZ in the interlayer space of methoxykaolinite. An improvement of the layers stacking (along the c-

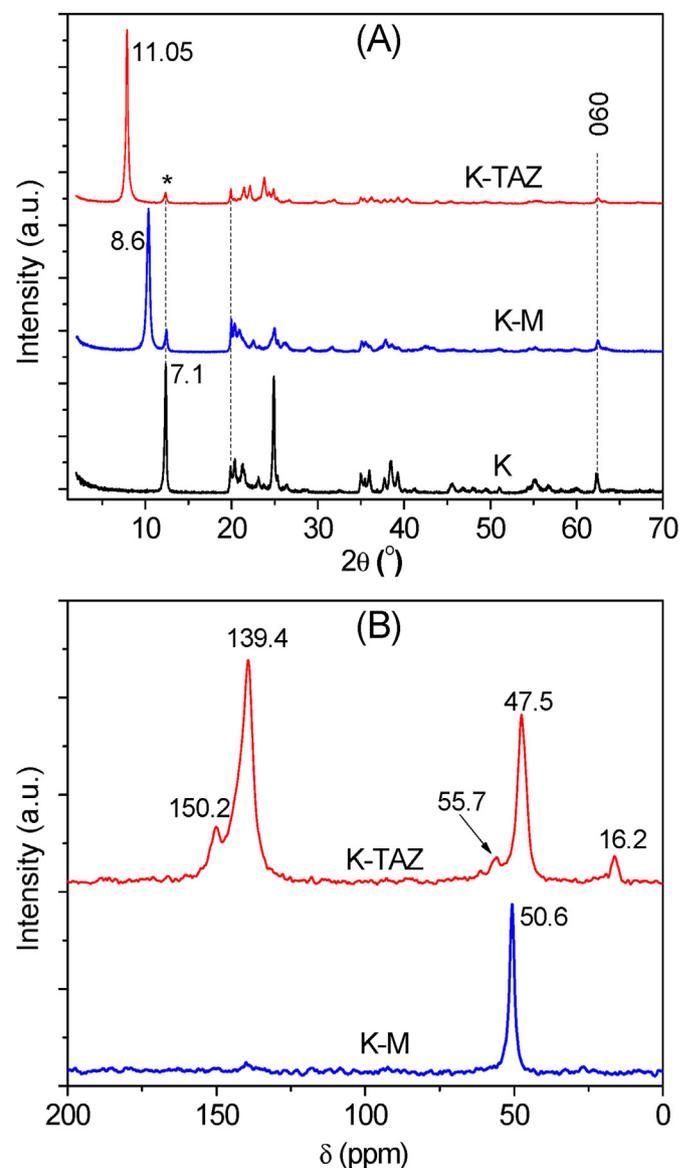


Fig. 1. (A) XRD pattern of kaolinite (K), methoxykaolinite (K-M) and TAZ modified kaolinite (K-TAZ). (B) Solid state ^{13}C NMR of K-M and K-TAZ.

axis) after TAZ intercalation was also observed, reflected by the sharp and more intense 001 peak. Similar behaviour was reported with other organic compounds in the literature, with sometimes micrometric sized aggregates of kaolinite platelets [34]. Moreover, the presence of well-defined peaks associated to the 060 plane whose position remain unchanged at different stage, confirmed that the modification essentially causes the swelling of kaolinite layers. Attempt to perform intercalation in TAZ aqueous solution was unsuccessful. This was certainly due to the instability of TAZ in the interlayer space in aqueous media, because of the strong solvation of this compound by water molecules. This explains the preferential stability of the organic compound in water rather than in the interlayer space of methoxykaolinite. In ethanol, the lower solubilisation efficiency of this solvent (compared to water) ensures the stability of TAZ in the interlayer space of methoxykaolinite. Similar behaviour was recently reported during the intercalation of methylviologen in the interlayer space of methoxykaolinite [21].

The ^{13}C NMR spectrum of K-TAZ is presented in Fig. 1 (B). This spectrum showed 2 intense (139.4 ppm and 47.5 ppm) and 3 less intense peaks (150.2 ppm, 55.7 ppm and 16.2 ppm). The peak at 139.4 ppm was assigned to the two sp^2 equivalent carbon atoms of TAZ. This value of the chemical shift was less important compared to that obtained in liquid phase (146 ppm). Such behaviour is frequently encountered for compounds confined in the interlayer space of kaolinite and even other layered clay minerals such as smectites. In the case of kaolinite, this effect can be very pronounced as is the case of intercalated dimethylsulfoxide [35]. The intense and well-defined peak at 47.5 ppm was attributed to the grafted methoxy group. Compared to the spectrum of K-M, this peak is shifted by 2.9 ppm. This shift was due to the presence of intercalated TAZ and which modifies the chemical environment of the methoxy group. This modification of the chemical environment may be the consequence of the increase of layer to layer separation or due to direct interactions (dipolar interactions) with the intercalated compound. These two combined effects may also act concomitantly to yield such chemical shift. The less intense peaks at 16.2 ppm and 55.7 ppm were certainly due to the residual traces of ethanol, trapped in the interlayer space of K-M. The peak at 150.2 ppm was assigned to traces of TAZ weakly adsorbed on the surface of K-M particles.

The TGA trace of pristine kaolinite (Fig. 2 (A)) presents the characteristic single mass loss (13.8%) centered at 514 °C, assigned to the dehydroxylation of the clay mineral. In the case of K-M, the presence of a

significant mass loss at 494 °C was observed and was associated to the dehydroxylation and the loss of grafted methyl groups. The decrease of the dehydroxylation temperature is characteristic of interlayer grafted kaolinites [36]. There was also a slight mass loss centered at 150 °C assigned to residual free methanol molecules. The TGA trace of K-TAZ (Fig. 2 (A)) exhibits a significant mass loss (11.27%) between 150 °C and 260 °C displayed on the DTGA curve by an intense and sharp peak at 224 °C. This thermal event was due to the loss of intercalated TAZ molecules. This mass loss was used to estimate the amount of TAZ intercalated per unit mass of modified material (112.7 mg g^{-1}). This corresponds to 1.87 mmol of TAZ per g of hybrid material. Dehydroxylation occurs at a temperature (502 °C) lower than that of kaolinite but higher than that of K-M. This result indicates that the presence of intercalated TAZ modify the thermal behaviour of K-M. The mass loss below 50 °C was assigned to the departure of weakly bounded physisorbed water molecules. A slight mass loss was also observed between 70 °C and 100 °C. This thermal event was assigned to the loss of traces of co-intercalated ethanol solvent, already observed in ^{13}C NMR characterization of K-TAZ. Based on these result, the structural formula of K-TAZ was determined: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_3,72(\text{OCH}_3)_{0,28}(\text{TAZ})_{0,50}(\text{H}_2\text{O})_{0,17}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0,06}$

Fig. 2 (B) present the FTIR spectra of pristine and modified kaolinites in the wave number range 3800 cm^{-1} to 2700 cm^{-1} . Kaolinite presents the four characteristic stretching vibration bands of structural O–H bonds at 3694 cm^{-1} , 3667 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} and 3620 cm^{-1} . The band at 3449 cm^{-1} was assigned to hydrogen bonded water molecules adsorbed on clay particles surfaces. After the modification with methanol, the vibration wave numbers of the bands at 3620 cm^{-1} and 3694 cm^{-1} remained unchanged. These functional groups were not expected to interact with intercalated or grafted compounds. As expected, the bands at 3667 cm^{-1} and 3652 cm^{-1} interacting directly with the adjacent siloxane surface in the interlayer space were very sensitive to the presence of grafted methoxy groups. The new band at 3530 cm^{-1} was assigned to surface hydroxyl groups hydrogen bonded to water molecules confined in the interlayer space of K-M [12,21]. The presence of TAZ induced more important modifications on the FTIR spectrum of kaolinite. A new band was observed at 3600 cm^{-1} . Such band was recently reported and assigned to inner OH interacting with intercalated compound keyed in the siloxane macroring [37]. This suggests that some TAZ molecules were oriented in such a way that a structural atom was inserted in the siloxane macroring of the siloxane surface (See Scheme 1). The two bands at 3542

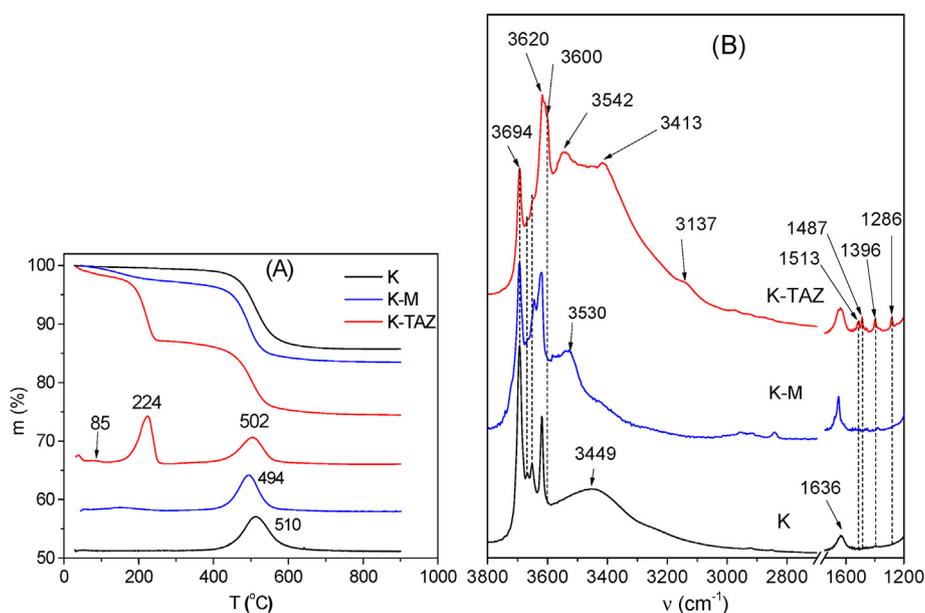


Fig. 2. (A) TGA and DTGA traces; (B) FTIR spectra in the wave number range 3800 cm^{-1} to 2700 cm^{-1} and 1750 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} of Kaolinite, methoxykaolinite and 1,2,3-triazole modified methoxykaolinite.

cm^{-1} and 3413 cm^{-1} were assigned to hydroxyl groups stretching vibration perturbed by intercalated compounds. The band at 3137 cm^{-1} was assigned to the stretching vibration of H–N bond of TAZ [38]. In the wave number range $1750 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$, four new bands appeared on the spectrum of K-TAZ and was assigned to intercalated organic compound TAZ (1513 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} and 1286 cm^{-1}). These results confirmed the effective intercalation of TAZ in the inter-layer space of methoxykaolinite.

3.2. Application for copper corrosion inhibition in concentrated NaCl solution

Prior to the application of K-TAZ as copper corrosion inhibitor in concentrated sodium chloride solution, the stability of the nanohybrid material was first investigated in the corrosive solution. 0.1 g of K-TAZ was dispersed in 100 mL of a 0.5 M NaCl solution for 30 min. After centrifugation and drying, the XRD pattern of the solid was recorded. The result obtained (result not showed) indicate a total regeneration of methoxykaolinite marked by the shift of the d_{001} -value from 11.05 \AA to 8.6 \AA . These preliminary investigations confirmed the fast de-intercalation of the organic compound and thus the availability of TAZ once K-TAZ was dispersed in the corrosive solution.

3.2.1. Effect of the amount of K-TAZ on open-circuit potential determination

When the copper electrode was immersed in the corrosive sodium chloride solution, a modification of the concentrations and the nature of chemical species at the electrode-solution interface occurred, mainly due to the dissolution of the metal. These changes affect directly the electrode potential. The stable potential obtained measured corresponds to the open-circuit corrosion potential, and reflects a constant corrosion rate reached by the system.

The open-circuit potential of the copper electrode immersed in a 0.5 M NaCl solution was measured continuously during 160 min by chronopotentiometry. Controlled amounts of K-TAZ (0 mg L^{-1} to 320 mg L^{-1}) were added to this corrosive solution in order to study the effect of the modified material on the variation of the open-circuit corrosion potential of the copper electrode (Fig. 3A).

Without K-TAZ, a decrease of the electrode potential was observed during the first 15 min, certainly due to the fast dissolution of the copper electrode following the immersion in concentrated NaCl solution. The gradual formation of corrosion products (copper chlorides and oxides) adsorbed at metal surface slow down the dissolution of the metal and thus explains the increase of the open-circuit potential observed after 15 min. In the presence of K-TAZ, the electrode potential increases after immersion. This increase was due to the fast formation of a protective layer, resulting from corrosion products [39]. For higher K-TAZ concentrations, the shape of the curves was almost similar, although the open-circuit potentials at equilibrium increase with the amount of K-TAZ as shown in Fig. 3 (B). The presence of K-TAZ thus improves the protection of copper against corrosion. It should also be noted that for high K-TAZ concentrations, the open-circuit potential at equilibrium was reached more quickly. Indeed, for the lowest amount of inhibitor (32 mg L^{-1}), the potential at equilibrium was reached after 120 min, while only 12 min was needed in the presence of a concentration 10 times greater (Fig. 3 (B)). These results demonstrate the efficiency of K-TAZ for copper protection against corrosion in concentrated NaCl solution.

3.2.2. Effect of the amount of K-TAZ on polarization curves

The anodic and cathodic branches of the polarization curves recorded at copper electrode in 0.5 M NaCl aqueous solution without and in the presence of various amounts of K-TAZ are presented in Fig. 4 (A).

In the absence of K-TAZ, the cathodic branch of the curve was associated to the reduction of dissolved oxygen (Eq. (3)) [24].

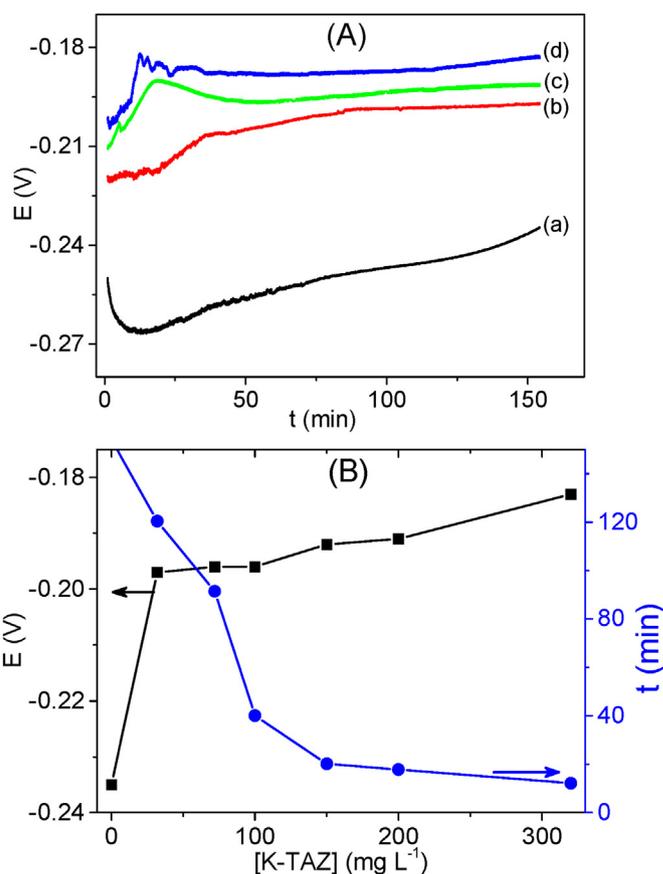
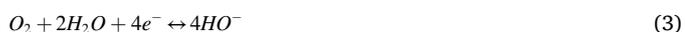


Fig. 3. (A) Open-circuit chronopotentiometric curves recorded at Cu electrodes immersed in NaCl 0.5 M in presence of K-TAZ (a) 0 mg L^{-1} , (b) 72 mg L^{-1} , (c) 200 mg L^{-1} and (d) 320 mg L^{-1} . (B) Variation of the open-circuit potential at equilibrium and the time necessary to achieved the equilibrium as a function of the immersion time.

The anodic branch results from multiple electrochemical reactions including the monoelectronic oxidation of Cu to Cu^+ according to Eq. (4) [40].



The formation of CuCl thus occurred immediately (Eq. (5)) due to the abundance of Chloride anions at the vicinity of the electrode surface.



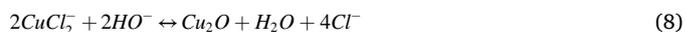
For some authors, reactions 4 and 5 can be summarized to a single reaction during which copper oxidizes to CuCl in the presence of chlorides (Eq. (6)) [41].



Because of its porous nature, CuCl offers poor protection against corrosion. Moreover, it can react with excess Cl^- with the formation of soluble CuCl_2^- (Eq. (7)) [25].



CuCl_2^- can also react with hydroxides ions produced during the cathodic reaction to form Cu_2O (Eq. (8)), more effective for copper protection against corrosion [42].



At higher potentials, the protective film is broken following the oxidation of Cu(I) to Cu(II) with the formation of atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), a very porous compound (Eq. (9)) [42].

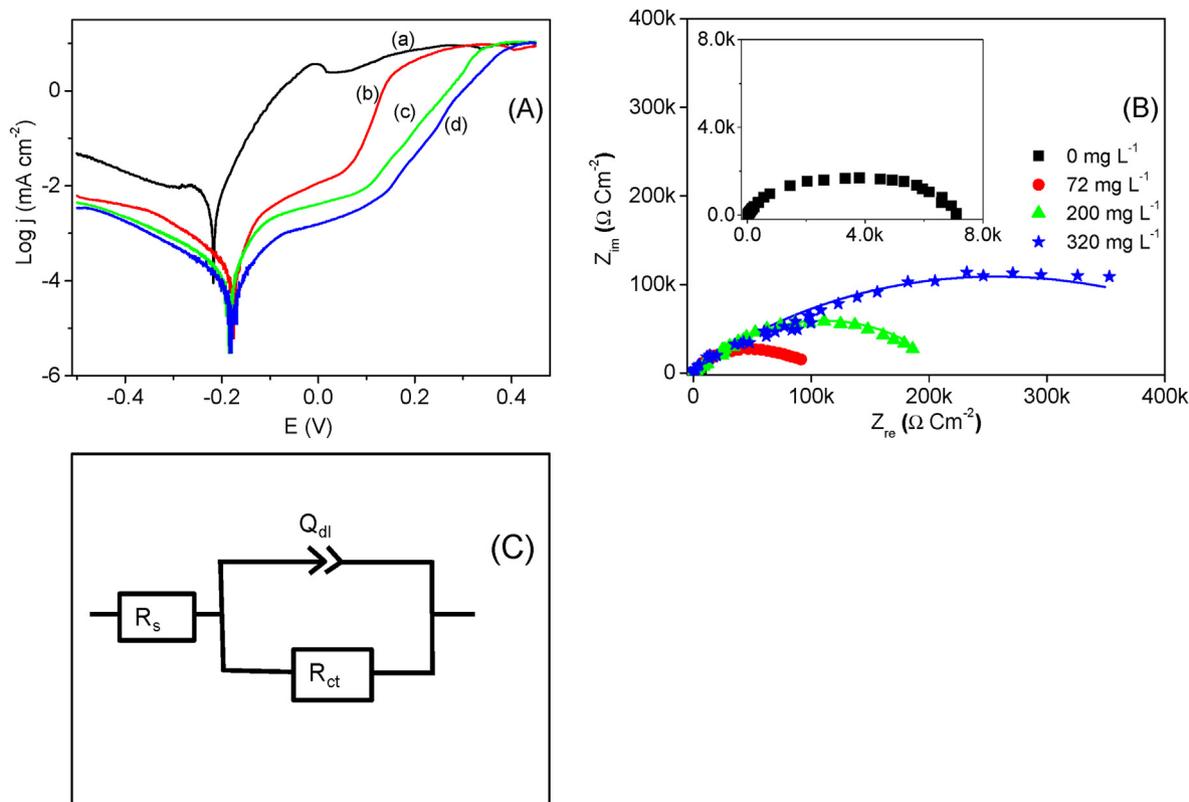
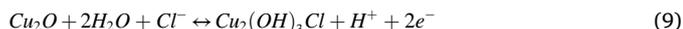


Fig. 4. (A) Polarization curves recorded at Cu electrodes immersed in NaCl 0.5 M in presence of K-TAZ (a) 0 mg L⁻¹, (b) 72 mg L⁻¹, (c) 200 mg L⁻¹ and (d) 320 mg L⁻¹. (B) Nyquist plots obtained at Cu electrode immersed in NaCl 0.5 M in presence of various amounts of K-TAZ. (C) Equivalent circuit used for EIS data fitting.



Cu²⁺ ions can also be formed by oxidation of dissolved CuCl₂ present at electrode surface (Eq. (10)).



The protective layer is thus destroyed on the surface of the metal, which explains the current increase observed at increasingly anodic potentials (Fig. 4 (A)). The constant current (plateau) obtained for higher potential (0.1 V) indicates the fast corrosion of the metal at an almost constant rate.

After addition of K-TAZ, marked changes on the cathodic and anodic branches were observed.

- On the cathodic branch. The current density decreases in the presence of increasing amounts of K-TAZ in solution. This material therefore acts as a cathodic inhibitor.
- On the anodic branch. The decrease of the anodic current density is even greater than that observed in the cathodic domain. The material therefore also acts as an anodic inhibitor, in accordance with the expected behaviours in the presence of TAZ in solution [43]. For high potential values (higher than 0.2 V), a significant increase of the corrosion current was observed, reflecting the rupture of the protective film formed on the surface of the metal. This rupture occurs at increasingly anodic potentials depending on the amount of K-TAZ added in solution. This result shows that the presence of K-TAZ improves the strength of the protective layer on the metal surface.

Generally, the shape of the curves seems to indicate that it is the organic compound (TAZ) present in the modified clay mineral that protects the metal against corrosion. However, the role played by the clay mineral cannot be ignored. This aspect will be closely investigated (see section 3.2.5).

For a more precise analysis of data recorded from polarization curves, the Tafel method was applied and parameters obtained presented in Table 1.

The addition of K-TAZ in the corrosive solution was followed by an increase of the corrosion potential (up to 52 mV for a concentration of 320 mg L⁻¹). The corrosion current densities also decrease strongly, depending on the amount of K-TAZ added in solution. The inhibition efficiencies determined from these corrosion currents reveals a protection of 85.49% in the presence of 32 mg L⁻¹ of K-TAZ. This efficiency increased with the concentration of K-TAZ to reach a value of 96.9% for a concentration of 320 mg L⁻¹. These results once again confirm the ability of K-TAZ to effectively protect copper against corrosion in 0.5 M NaCl aqueous solution.

3.2.3. Effect of the amount of K-TAZ on EIS diagrams

Fig. 4 (B) shows the Nyquist diagrams recorded in the frequency domain 10 mHz - 10 KHz on a copper electrode immersed in a 0.5 M NaCl solution in the presence or without K-TAZ.

The Nyquist diagrams showed a single capacitive loop associated to the charge transfer following metal corrosion. The diameter of these capacitive loops (related to the charge transfer resistance) increases in

Table 1

Experimental parameters obtained from copper polarization curves in 0.5 M NaCl without and in the presence of K-TAZ.

K-TAZ (mg L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	J _{corr} (μA cm ⁻²)	η _{cor} (%)
0	-0.235	3.585	/
32	-0.197	0.520	85.49
72	-0.196	0.317	91.15
100	-0.196	0.269	92.5
150	-0.192	0.204	94.30
200	-0.191	0.196	94.53
320	-0.183	0.111	96.9

the presence of K-TAZ. This once again confirmed the efficiency of this hybrid material for copper protection against corrosion in NaCl aqueous solution. More rigorous observation shows that these capacitive loops do not have the appearance of perfect semicircles, which reflects metal surface heterogeneity due to a non-uniform distribution of the charges at the metal-electrolyte interface [44].

The experimental data were simulated using the equivalent electrical circuit of Fig. 4 (C) and some important parameters derived from these simulations summarized in Table 2.

From the analysis of the data in this table, it emerges that the charge transfer resistance (R_{ct}) increases with the concentration of K-TAZ in the corrosive solution (from 7.02 k Ω cm 2 to 569.80 k Ω cm 2 respectively without and in the presence of K-TAZ (320 mg L $^{-1}$). This indicates a marked improvement in the protection of the metal against corrosion. This trend was expected when considering the results obtained during open-circuit potential measurements and polarization curves. The inhibition efficiencies determined from these R_{ct} values ranging between 91.7% and 98.7% for K-TAZ concentrations 32 mg L $^{-1}$ and 320 mg L $^{-1}$ confirmed the excellent performance of K-TAZ.

The value of the constant phase element (Q_{dl}) decreases in the presence of K-TAZ. The decrease of Q_{dl} was explained by the adsorption of TAZ on the copper oxide and chloride layer present on the metal surface in this corrosive medium. The pores present on this oxide film were then filled by the adsorbed species and thus prevent the diffusion of chlorides ions to the metal surface. This novel stable and less permeable layer drastically reduces the phenomenon of pitting corrosion caused by chloride ions present in solution. This trend was confirmed by the double layer capacity (C_{dl}) and the homogeneity parameter α_{dl} calculated from Q_{dl} (Table 2). Indeed, the double layer capacity decreased while the homogeneity parameter increased in the presence of increasing amount of inhibitor, indicating the presence of a more compact film at the metal surface. Scheme 2 illustrates the probable aspect of the metal surface in 0.5 M NaCl solution without and with K-TAZ.

3.2.4. Effect of temperature on the performance of K-TAZ and determination of thermodynamic parameters

Results obtained have shown that the corrosion of copper in 0.5 M NaCl solution was followed by the formation of a poorly stable protective film. The formation and the stability of such film are strongly affected by temperature [45]. The study of the influence of temperature on metal corrosion thus provides a deeper understanding of the processes involved during corrosion inhibition. In this work, the temperature range was explored in the range 20 °C–50 °C with K-TAZ concentration set at 150 mg L $^{-1}$.

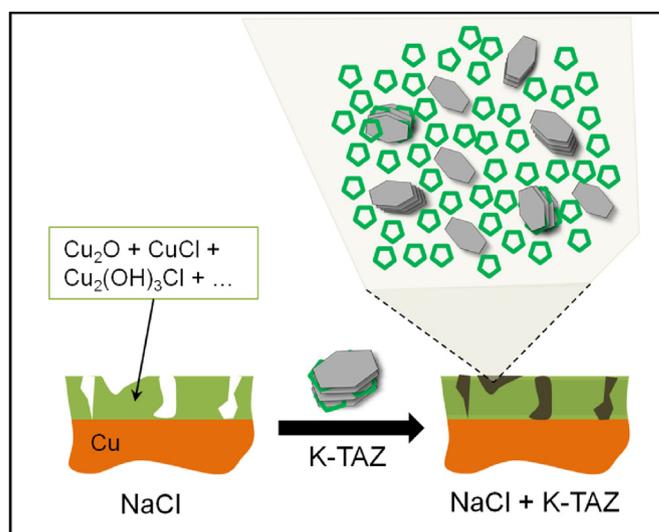
The open-circuit potential was first measured as a function of the temperature when the copper electrode was immersed in a solution containing 0.5 M NaCl and K-TAZ 150 mg L $^{-1}$. The results obtained showed an almost linear decrease ($R^2 = 0.92$) of the open-circuit potential with temperature. The increase of temperature therefore tends to promote metal corrosion, certainly by destabilizing the protective layer at the electrode surface.

Polarization curves were plotted in the temperature range 20 °C–50 °C in the corrosive solution in the presence or without K-TAZ 150 mg L $^{-1}$.

Table 2

Experimental parameters obtained from the Nyquist curves recorded by electrochemical impedance spectroscopy on a copper electrode immersed in 0.5 M NaCl in the absence and in the presence of K-TAZ.

KTAZ (mg L $^{-1}$)	R_{ct} (k Ω cm 2)	$Q_{dl} \times 10^{-6}$ (S adl Ω^{-1} cm $^{-2}$)	α_{dl}	C_{dl} (μ F cm $^{-2}$)	$\chi^2 \times 10^{-3}$	η_{Rct} (%)
0	7.02	268.02	0.52	486.20	2.3	/
32	84.09	12.26	0.68	12.51	5.1	91.7
72	108.11	10.40	0.72	10.78	3.5	93.5
100	126.62	9.60	0.85	9.60	3.5	94.5
150	160.45	7.35	0.87	7.43	2.8	95.6
200	209.45	6.25	0.90	6.52	4.6	96.6
320	569.80	3.98	0.95	4.29	6.2	98.7



Scheme 2. Representation of the copper electrode surface immersed in 0.5 M NaCl aqueous solution without and in presence of K-TAZ.

The values of the corrosion potentials and corrosion current densities are presented in Table 3.

The increase of the temperature was followed by the decrease of the corrosion potential and the substantial increase of the corrosion current density, both without and in presence of K-TAZ. These tendencies indicate the decrease of the metal protection when the temperature was increased. Based on the gradual decrease of the corrosion efficiencies determined at different temperature (Table 3), it appeared that K-TAZ was less efficient as temperature was increased. The consolidated protective film appeared to be more fragile at high temperature. Such behaviour indicates that the consolidation of the protective film occurred via the physisorption of the corrosion inhibitor at the metal surface [26, 28,46].

The corrosion currents densities were exploited to determine some thermodynamic parameters (Activation energy (E_a), enthalpy (ΔH_a) and entropy (ΔS_a) variations) associated to copper corrosion without and in presence of K-TAZ 150 mg L $^{-1}$ (Fig. 5). The linearized Arrhenius equations (Equations (12) and (13)) were used for this purpose [47,48].

$$J_{corr} = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq 12})$$

$$J_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq 13})$$

where J_{corr} (A cm $^{-2}$) represent the corrosion current density, K the Arrhenius constant, E_a (J mol $^{-1}$) the activation energy, T (K) the experimentation temperature, R (8.314 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$) the perfect gaz constant, h (6,626 10 $^{-34}$ J s) the Planck constant, N (6.022 10 23 mol $^{-1}$) the Avogadro constant, ΔH_a^0 (J mol $^{-1}$) the variation of activation enthalpy and

Table 3

Experimental parameters obtained from copper polarization curves in 0.5 M NaCl solution without and in the presence of K-TAZ at various experimental temperatures.

T (°C)	NaCl 0.5 M		NaCl 0.5 M + K-TAZ 150 mg L $^{-1}$		η_{Jcor} (%)
	J_{corr} (μ A Cm $^{-2}$)	E_{corr} (mV)	J_{corr} (μ A Cm $^{-2}$)	E_{corr} (mV)	
20	2.74	-210	0.10	-165	96.28
30	3.10	-228	0.15	-173	95.17
40	3.75	-240	0.41	-203	89.07
50	3.98	-254	0.63	-211	84.17

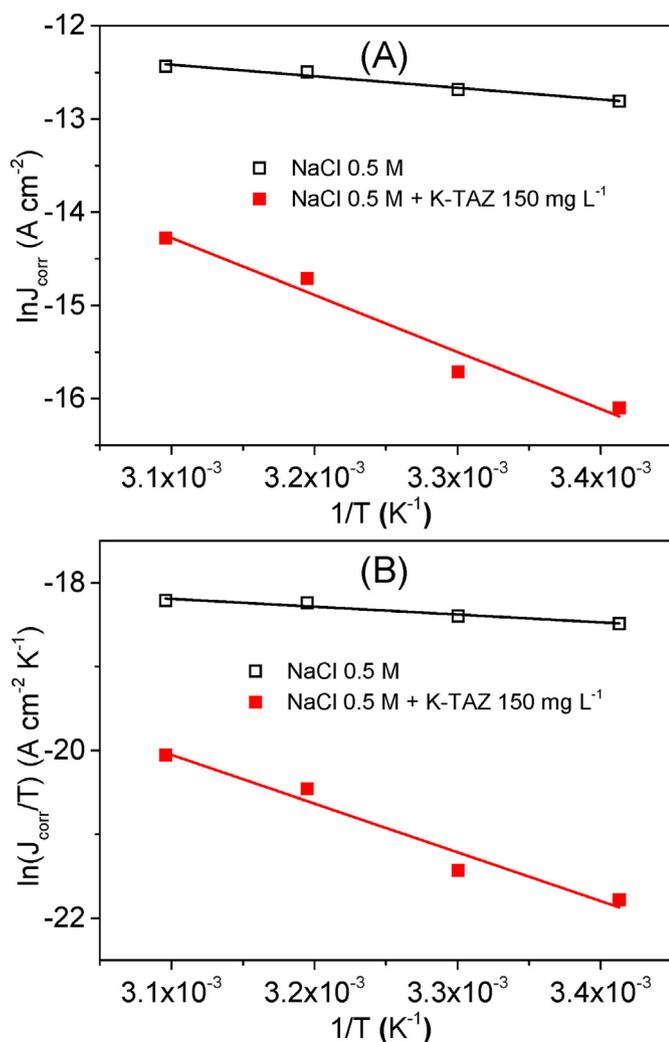


Fig. 5. Arrhenius plots obtained without (open squares) and in presence (plain squares) of K-TAZ 150 mg L⁻¹. The corrosion current densities used for the plots were obtained from polarization curves plotted at various temperatures on Cu electrode immersed in NaCl 0.5 M in presence (150 mg L⁻¹) or without K-TAZ.

ΔS_a° (J mol⁻¹ K⁻¹) the variation of activation entropy.

The values of the activation energies calculated from the slopes of the regression plots of Fig. 5 (A) indicates a substantial increase (from 10.32 kJ mol⁻¹ to 50.83 kJ mol⁻¹) after adding K-TAZ in the corrosive solution. Activation energies of this magnitude confirmed the physical adsorption of the protective layer at metal surface [28,49]. The increase of the activation energy observed after adding K-TAZ is a proof that the presence of this material improves the strength of the protective film.

Positive values of the changes in activation enthalpies (ΔH_a) associated and in the presence of K-TAZ indicate an endothermic process associated to the dissolution of copper. On the other hand, the values of the entropy variations (ΔS_a) determined under the same conditions were all negative. This value was less negative when K-TAZ was added in the corrosive solution (-214.58 J mol⁻¹ K⁻¹ instead of -324.74 J mol⁻¹ K⁻¹ without the inhibitor), a consequence of the decrease of the disorder following the metal corrosion. This result once again confirmed the stability of the protective layer when K-TAZ was added to the NaCl solution [50].

At this stage, although performance of K-TAZ was demonstrated, it is difficult to associate the protection of copper only to TAZ released from the interlayer space of kaolinite. In order to appreciate the contribution of the different constituents of K-TAZ on the protection of copper against corrosion, a series of experiments were performed in the presence of various constituent of the hybrid material.

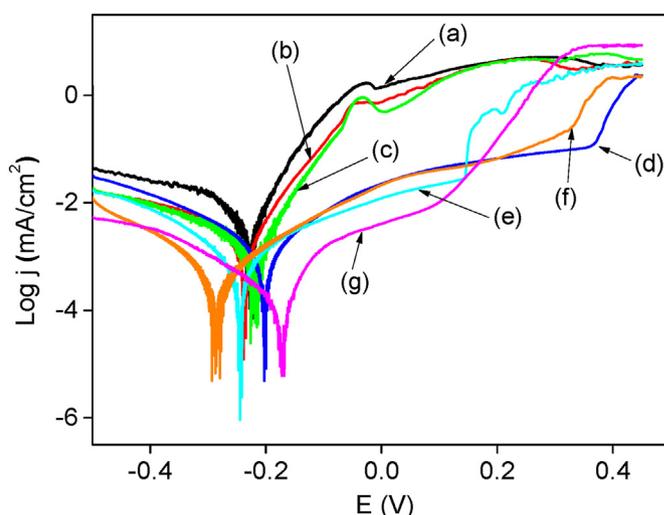


Fig. 6. Polarization curves recorded at Cu electrodes in NaCl 0.5 M (a) without additive, (b) K 125.25 mg L⁻¹, (c) K-M 135.5 mg L⁻¹, (d) TAZ 17.26 mg L⁻¹, (e) K 125.25 mg L⁻¹ and TAZ 17.26 mg L⁻¹, (f) K-M 135.5 mg L⁻¹ and TAZ 17.26 mg L⁻¹ (g) K-TAZ 150 mg L⁻¹.

3.2.5. Evaluation of the inhibition capacities of the different components of K-TAZ

Fig. 6 shows the polarization curves recorded on a copper electrode immersed in a 0.5 M NaCl solution containing either TAZ, kaolinite, methoxykaolinite or mixtures of TAZ and kaolinite or methoxykaolinite. The amounts of materials and TAZ added correspond to the proportions in K-TAZ added to obtain a concentration of 150 mg L⁻¹. The experimental constants obtained from the Tafel plots are summarized in Table 4.

Several informations were deduced from the analysis of these curves.

- While kaolinite and methoxykaolinite lowered the cathodic current, only minor effect was observed on the anodic currents. These materials can then be considered as copper cathodic inhibitors in concentrated NaCl solution. One can assume that their efficiencies were due to the capacity of small clay particles to cover the cathodic region of the metal. These results are in agreement with those reporting the use of smectites clay minerals for the inhibition of corrosion of steel in NaCl medium [51]. The inhibition efficiencies obtained from corrosion current densities (Table 5) indicates a more pronounced efficiency of methoxykaolinite.
- In the presence of TAZ alone in solution, a significant decrease of the anodic current density was observed while the cathodic current densities decrease only slightly. This result indicates that TAZ acts more as an anodic inhibitor, in agreement with the work of the literature [43,52].
- The mixtures K + TAZ and K-M + TAZ produced signals which were practically the additions of the individual contributions of the components. Thus, the decrease of the cathodic current was almost exclusively due to the clay material while the organic compound decreases the anodic currents. It thus seems that the two constituents act independently. The inhibition efficiencies recorded were 77.49% and 86.47% for K + TAZ and K-M + TAZ respectively.
- When K-TAZ was added, the cathodic currents were of the same order of magnitude as those recorded with the K-M + TAZ mixture. On the other hand, the anodic currents were lower than those recorded with the other formulations. This result is a proof that the effect of the K-TAZ material was not simply the addition of the contributions of K-M and TAZ. Indeed, when K-TAZ was used, the corrosion current density was approximately 2.4 times lower than that recorded in the presence of KM + TAZ, which corresponds to an inhibition efficiency of 94.3% instead of 86.47%.

Table 4

Thermodynamic parameters obtained from Arrhenius plots of lines using the corrosion currents densities recorded on a copper electrode immersed in NaCl (0.5 M) without or in the presence of K-TAZ 150 mg L⁻¹ at different temperatures.

	E _a (KJ mol ⁻¹)	R ²	ΔH _a (kJ mol ⁻¹)	ΔS _a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
NaCl 0.5 M	10.32	0.96	7.76	-324.74	0.93
NaCl 0.5 M + K-TAZ 150 mg L ⁻¹	50.83	0.95	48.27	-214.58	0.94

Table 5

Experimental parameters obtained from copper polarization curves in 0.5 M NaCl without and in the presence of different formulations.

Formulations	E _{corr} (mV)	J _{corr} (μA cm ⁻²)	η _{corr} (%)
0.5 M NaCl	-0.235	3,585	
K 125.25 mg L ⁻¹	-0.233	2,356	34.28
K-M 133.5 mg L ⁻¹	-0.224	1.98	44.77
TAZ 17.26 mg L ⁻¹	-0.186	1.66	53.69
K 125.25 mg L ⁻¹ + TAZ 17.26 mg L ⁻¹	-0.190	0.807	77.49
K-M 133.5 mg L ⁻¹ + TAZ 17.26 mg L ⁻¹	-0.184	0.485	86.47
K-TAZ 150 mg L ⁻¹	-0.192	0.204	94.30

These results sufficiently showed the importance of using K-TAZ for the protection of copper in a 0.5 M NaCl aqueous solution. Several reasons may explain this phenomenon:

- (i) in addition to the TAZ released and clay particles which participate in the formation of the protective film, particles of K-M associated to TAZ also participate in the consolidation of the protective film. Such particles might be more effective than K-M and TAZ taken separately because of their dual properties (both cathodic and anodic inhibitor).
- (ii) As the amount of TAZ released in solution was progressive, the consolidation of the protective film was more efficient by avoiding steric hindrance due to an excessive flux of TAZ at the surface of the metal.

4. Conclusion

The high reactivity of methoxykaolinite was exploited for the preparation of a novel kaolinite nanohybrid material by intercalation of 1,2,4-triazole in the interlayer space. Inspired by the anticorrosive properties of TAZ, the organo-inorganic hybrid material K-TAZ was successfully used for the protection of copper against corrosion in 0.5 M sodium chloride aqueous solution. Surprisingly, K-TAZ behaves as a mixed inhibitor (with substantial increase of the inhibition efficiency) unlike TAZ which is almost exclusively an anodic inhibitor. This important result indicates that clay particles actively participate in metal protection process by limiting the cathodic reaction associated to corrosion. This pioneering work is the proof that the combination of kaolinite and carefully chosen corrosion inhibitors represents an excellent alternative to improve the protection of metals. These hybrid materials can also reduce the pollution caused by the excessive use of synthetic organic corrosion inhibitors.

CRediT authorship contribution statement

Rolland Tchoumene: Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Gustave Kenne Dedzo:** Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Emmanuel Ngameni:** Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors acknowledge the International Science Program (ISP) – Sweden through funding provided to the African Network of Electroanalytical Chemists (ANEC).

References

- [1] C. Detellier, Functional Kaolinite, *Chem. Rec.* 18 (2018) 868–877.
- [2] G.K. Dedzo, C. Detellier, Clay minerals – ionic liquids nanoarchitectures and applications, *Adv. Funct. Mater.* (2018), 1703845.
- [3] C. Detellier, R.A. Schoonheydt, From platy kaolinite to nanorolls, *Elements* 10 (2014) 201–206.
- [4] G.K. Dedzo, C. Detellier, Functional nanohybrid materials derived from kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 130 (2016) 33–39.
- [5] G.K. Dedzo, B.B. Nguelo, I.K. Tonle, E. Ngameni, C. Detellier, Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 445–451.
- [6] E.H. de Faria, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, M.A. Vicente, R. Trujillano, V. Rives, P.S. Calefi, New highly luminescent hybrid materials: terbium pyridine picolinate covalently grafted on kaolinite, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1311–1318.
- [7] G.K. Dedzo, E.P. Yambou, M.R.T. Saheu, G. Ngnie, C.P. Npanseu-Njiké, C. Detellier, E. Ngameni, Hydrogen evolution reaction at PdNPs decorated 1:1 clay minerals and application to the electrocatalytic determination of p-nitrophenol, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2007) 49–56.
- [8] J. Matusik, Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 244–253.
- [9] G.K. Dedzo, S. Letaief, C. Detellier, Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20593–20601.
- [10] G.K. Dedzo, C. Detellier, Ionic liquid–kaolinite nanohybrid materials for the amperometric detection of trace levels of iodide, *Analyst* 138 (2013) 767–770.
- [11] J. Tokarský, L. Neuwirthová, P. Peikertová, L. Kulhánková, K.M. Kutlákova, V. Matějka, P. Čapková, Eco-friendly mechanochemical intercalation of imidazole into kaolinite, *J. Solid State Chem.* (2020), 121649.
- [12] Y. Komori, H. Enoto, R. Takenawa, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups, *Langmuir* 16 (2000) 5506–5508.
- [13] X. Li, X. Cui, S. Wang, D. Wang, K. Li, Q. Liu, S. Komarneni, Methoxy-grafted kaolinite preparation by intercalation of methanol: mechanism of its structural variability, *Appl. Clay Sci.* 137 (2017) 241–248.
- [14] J.J. Tunney, C. Detellier, Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1679–1685.
- [15] E. Mako, A. Kovács, Z. Ható, T. Kristóf, Simulation assisted characterization of kaolinite-methanol intercalation complexes synthesized using cost-efficient homogenization method, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 626–634.
- [16] J. Matusik, Z. Klapka, Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 433–440.
- [17] A. Koteja, J. Matusik, Preparation of azobenzene-intercalated kaolinite and monitoring of the photoinduced activity, *Clay Miner.* 54 (2019) 57–66.
- [18] O. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda, One-Step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanorolls, *Langmuir* 27 (2011) 2028–2035.
- [19] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, W. Yan, D. Liu, Z. Liu, From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 68–76.
- [20] D. Tan, P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, F. Dong, D. Liu, H. He, A comparative study of tubular halloysite and platy kaolinite as carriers for the loading and release of the herbicide amitrole, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 190–196.
- [21] R. Tchoumene, G.K. Dedzo, E. Ngameni, Preparation of methyl viologen-kaolinite intercalation compound: controlled release and electrochemical applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018), 34534–34542.
- [22] U.M. Angst, Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete, *Mater. Struct.* 51 (2018) 1–20.
- [23] S. Wan, Z. Dong, X. Guo, Investigation on initial atmospheric corrosion of copper and inhibition performance of 2-phenyl imidazole based on electrical resistance sensors, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021), 124321.
- [24] W. Chen, S. Hong, H. Li, H. Luo, M. Li, N. Li, Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1, 3, 4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer, *Corrosion Sci.* 61 (2012) 53–62.
- [25] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M.M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374–383.

- [26] E. Hamed, Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 70–76.
- [27] N.P. Swathi, V.D. Alva, S. Samshuddin, A Review on 1, 2, 4-triazole derivatives as corrosion inhibitors, *J. Bio Tribo Corrosion* 3 (2017) 1–12.
- [28] B. Matangou, G.K. Dedzo, L. Dzene, C.P. Nansu-Njiki, E. Ngameni, Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition, *Appl. Clay Sci.* 213 (2021), 106266, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106266>.
- [29] Y. Wang, D. Zhang, Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1963–1968.
- [30] A.A. Aghzaf, B. Rhouta, J. Steinmetz, E. Rocca, L. Aranda, A. Khalil, J. Yvon, L. Daoudi, Corrosion inhibitors based on chitosan-heptanoate modified beidellite, *Appl. Clay Sci.* 65 (2012) 173–178.
- [31] E. Abdullayev, Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6681–6687.
- [32] J.K.E. Tana, P. Balana, N. Birbilis, Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: a corrosion perspective, *Appl. Clay Sci.* 202 (2021), 105948.
- [33] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys, *Prog. Org. Coating* 76 (2013) 804–811.
- [34] J. Fafard, O. Lyubimova, S.R. Stoyanov, G.K. Dedzo, S. Gusarov, A. Kovalenko, C. Detellier, Adsorption of indole on kaolinite in nonaqueous media: organoclay preparation and characterization, and 3D-RISM-KH molecular theory of solvation investigation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 18556–18566.
- [35] S. Hayashi, NMR study of dynamics and evolution of guest molecules in kaolinite/dimethyl sulfoxide intercalation compound, *Clay Clay Miner.* 45 (1997) 724–732.
- [36] S. Letaief, C. Detellier, Application of thermal analysis for the characterisation of intercalated and grafted organo-kaolinite nanohybrid materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 831–839.
- [37] G. Ngnie, G.K. Dedzo, A template approach for the multifunctionalization of the interlayer space of kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 198 (2020), 105858.
- [38] M.K. Trivedi, R.M. Tallapragada, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, R.K. Mishra, S. Jana, Characterization of physical, spectral and thermal properties of biofield treated 1,2,4-triazole, *J. Mol. Pharm. Org. Process. Res.* 3 (2015) 1–6.
- [39] K. Rahmouni, M. Keddad, A. Srihri, H. Takenouti, Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions, *Corrosion Sci.* 47 (2005) 3249–3266.
- [40] F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. Tsai, B. Little, The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater, *Corrosion Sci.* 36 (1994) 2063–2095.
- [41] C. Yan, H. Lin, C. Cao, Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2815–2821.
- [42] G. Kear, B. Barker, F. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corrosion Sci.* 46 (2004) 109–135.
- [43] S.U. Ofogebu, T.L.P. Galvão, J.R.B. Gomes, J. Tedim, H.I.S. Nogueira, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Corrosion inhibition of copper in aqueous chloride solution by 1 H-1, 2, 3-triazole and 1, 2, 4-triazole and their combinations: electrochemical, Raman and theoretical studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 6113–6129.
- [44] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Sci.* 62 (2012) 163–175.
- [45] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, Effet du chrome sur la resistance a la corrosion d'alliages amorphes Fe Ni B P dans H₂SO₄ 0, 1 N, *Mater. Chem.* 7 (1982) 587–604.
- [46] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, first ed., CRC Press, Lausanne, 2007.
- [47] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 1472–1481.
- [48] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: a comparative study of black pepper extract and its isolated piperine, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1060–1069.
- [49] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 3089–3103.
- [50] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Sci.* 92 (2015) 287–300.
- [51] K. Chang, S. Chen, H. Lin, C. Lin, H. Huang, J. Yeh, Y. Yu, Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 13–23.
- [52] Z. Khiati, A.A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.-C. Bernard, S. Joiret, E.M.M. Sutter, V. Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1, 2, 4-triazole, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 3092–3099.