

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Sciences et Technologie



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en: Chimie
Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Thème

**Polymérisation in-situ en Matériaux
à base de silices**

Présenté Par : BELKADI-ZOUBIR Hadjri

BENDISARI Asma

Encadrant :

Dr. RAMDANI Nassima

MCB

UAT.B.B

DEVANT LE JURY

Président : Mme KIBOU Zahira

MCA

UAT.B.B

Examinatrice : Mme BAILLICHE Zohra

MCA

UAT.B.B

Année Universitaire 2020/2021

Dédicaces

Je remercie Allah alealia alqadir, qui m'a guidé vers cette réalisation. Je dédie cet humble travail à la famille de BELKADI-ZOUBIR en général; et surtout à mes parents qui m'ont élevé quand j'étais jeune, et à ma petite famille en particulier : ma femme et tous mes enfants; Et à mes estimés professeurs du primaire à l'université, sans exception ; Ainsi qu'à mes frères, amis et proches; Et louange à Allah, merci beaucoup, bon et béni, toujours et pour toujours.

BELKADI-ZOUBIR Hadjri

Ces quelques lignes ne me suffisent guère pour dire ce que j'ai sur le cœur.

Je dédie ce modeste travail,

*A ceux qui ont consacré leur vie pour mon éducation, et ma réussite, mes très chers parents, **mon père et ma mère**, les deux meilleurs mots que j'ai prononcé, vous êtes la source de l'amour, de la tendresse, du courage et de l'espoir.*

*A mes très chères sœurs : **Fatima et khyeira***

*A mes très chers frère : **Moustapha***

*A mes chères amies : **Tahar et Wassila***

*A Toute les familles : **Bendisari, Berriche et Mezoudje***

A tous ceux qui me sont chers

ASSMA

Remerciement

Louange à Allah qui m'a permis d'accéder au savoir et m'a facilité l'étude et la compréhension que m'ont inculqué mes professeurs avec la ferme détermination de me conduire vers une réussite certaine.

*Nous souhaiterions tout d'abord remercier **le Université de - Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent** en général et à **l'Institut des Sciences** en particulier qui nous ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.*

*Nous aimerions exprimer notre admiration sans limite pour notre **Dr N .RAMDANI**. Elle nous a fait une grande confiance en nous proposant cette étude et en acceptant d'encadrer notre travail. Nous lui sommes extrêmement reconnaissants pour nous avoir consacré ce temps, aussi pour ces conciles.*

*Nous adressons par ailleurs, nos respectueux remerciements à Dr. **KIBOU Zahira** Maître de conférences « A » à l'université d'Ain Témouchent, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de ce mémoire. Nos sincères remerciements pour son aide concernant les analyses.*

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à :

*Dr **BAILLICHE Zohra**, Maître de conférence « A » à l'université d'Ain Témouchent bien accepté de faire partie du ce jury.*

*Sans oublier de remercier Mr **RAMDANI** de nous avoir fourni les produits ainsi que son aide et ses conseils dans la partie expérimentale.*

Table des illustrations:

Figure 1: La première zéolithe minérale : le stilbite le baron A.F .Cronstedt (minéralogiste suédois)	7
Figure 2: Structure des zéolites tétraèdre TO4 (soit T, Si, ou Al)	9
Figure 3: Deux zéolithes naturelles: (a) Mazzeite à partir de Mont Sémio près de Montbrison, Loire, France. (b) Analcime à partir de Puntas Del Aguilla, Lanzarote, canarie, Island	10
Figure 4: zéolithes synthétiques: (A) zéolithe A, (B) zéolithe Y	11
Figure 5: Structure de la zéolithe ZSM-5.	15
Figure 6: La constitution d'un polymère	18
Figure 7: figure représentant polymère: a) polyéthylène, b) polystyrène.....	19
Figure 8: Quelques exemples de polymères conducteurs.....	21
Figure 9: Formule de la Poly aniline préparé par Lithobie	22
Figure 10: Structure d'aniline.....	23
Figure 11: Structure de la poly aniline	23
Figure 12: Structure générale de la poly aniline	24
Figure 13 : Structure de la leuco émeraude base (PANI-LEB)	24
Figure 14: Structure de la Pernigraniline base (PANI-PNG)	24
Figure 15: Structure de l'Émeraude base (PANI-EB).....	25
Figure 16: Formation du cation radical de l'aniline	26
Figure 17: Couplage de type tête-queue de deux radicaux cations et propagation de la chaîne.	27
Figure 18: Propagation de la chaîne polymère de poly aniline.....	26
Figure 19: Applications de la poly aniline.....	28
Figure 20: Forme des matériaux composites.....	29
Figure 21: Classifications de la matrice.....	23
Figure 22: Les structures géométriques des composites : (a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c) particules	3
1	
Figure 23: Microscope électronique à balayage (MEB).....	47
Figure 24: Spectromètre Infrarouge de marque JASCO FT/IR-6300.	49
Figure 25: Schéma d'un tube à rayons X	49
Figure 26: Représentation des conditions de Bragg dans un cristal	50
Figure 27: Diffractomètre de marque EMPYREAN.....	51

Figure 28: Le gel obtient	55
Figure 29: Un autoclave.....	55
Figure 30: Le produit qui nous avons compris.....	56
Figure 31: Protocole de synthèse de la zéolithe ZSM-5.	57
Figure 32: Profil type des températures utilisées lors de la calcination.....	37
Figure 33: La composite zéolithe/Poly aniline: ZEO/PANI	58
Figure 34: Spectre infrarouge FTIR de l'échantillon	59
Figure 35: Spectre infrarouge FTIR d'échantillon avec le même mode opératoire purifié et calciné.	60
Figure 36: Microscopie électronique à balayage de l'échantillon avec le même mode opératoire purifié et calciné.....	61
Figure 37: Courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations).....	63
Figure 38 : Structure chimique du BM	63
Figure39: Effet du temps sur l'adsorption de PANI/ZSM5 dans la solution de Bleu Méthylène	65
Figure39: Modélisation de l'isotherme d'adsorption PANI/ZSM5de la solution de Bleu Méthylène Selon le modèle de Langmuir.....	67

Table des tableaux:

Tableau 1: Quelques zéolithes naturelles les plus connues et leurs années de découverte	7
Tableau 2: Histoire de quelques zéolites synthétiques et quelques applications.....	8
Tableau 3: Principales caractéristiques physiques des zéolithes.....	13
Tableau 4: Les domaines d'application des polymères	20
Tableau 5: Les produits utilisés pour la synthèse	54
Tableau 6: Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène	63
Tableau 7: Valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations.....	64
Tableau8: Valeurs de l'absorbance en fonction du temps	65
Tableau 9: Valeurs de l'absorbance en fonction des masses du PANI/ZSM-5&.....	65
Tableau 10: Constantes du modèle d'équilibre de Langmuir pour l'adsorption de PANI/ZSM5 par Bleu Méthylène, obtenues par régression linéaire.....	67

Sommaire

Sommaire

Table des illustrations:	
Chapitre I.....	6
Etude Bibliographique.....	6
I.I. Généralités Sur Les Zéolithes	7
I. I .1.Histoire des zéolithes	7
I. I .2. Structure et composition chimique des zéolithes	9
I.I .3. Les types de zéolithe.....	9
I.I.4 Classification des zéolithes.....	11
I.I.5. La synthèse de zéolithe	12
I. I .6. Propriétés Des Zéolithes.....	13
I.I .7. Principales applications des zéolithes	14
I.I .8. Zéolithe ZSM-5	14
I.II. Notions générales sur les polymères	18
I.II.1. Notions sur les polymères	12
I.II.2. Définition	18
I.II.3. Application des polymères	19
I.II.4. Les Polymères conducteurs.....	20
I.II.5. La Poly aniline (PANI)	22
I.III. Présentation des matériaux composite.....	29
I.III.1. Définition	29
I.III.2. Type de matériaux composites.....	30
I.III.3. Constituants des matériaux composites : Un matériau composite se compose comme suit :	30
I.III.4. Applications des matériaux composites.....	33
I.IV. Généralités sur les Nano composites.....	33
I.IV.1. Définition.....	33
I.IV.2. Classification des Nano composites	33
I.IV.3. Nano composites polymère/zéolithe	34
I.IV.4. Méthodes de préparation	34

I.IV.5. Les exemple de nano composites polymère / zéolithe.....	35
Conclusion	36
Références.....	37
Chapitre II.....	45
Les nano-composites	46
II.1. Techniques de caractérisations utilisées	47
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
III.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier(FTIR)	29
III.3. Diffraction des rayons X	30
CONCLUSION.....	51
Chapitre III.....	53
Partie expérimentale: Résultats et discussions	54
III.I.1. Les réactifs et les matériels utilisés	54
III.I.2. Mode opératoire.....	55
III.II. Résultat et discussion	56
III.II.1. Diffraction des Rayons X(DRX).....	59
III.II.2. Analyse IR du ZSM-5.....	60
III.II.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
III.III. Adsorption	63
III.III.1. Introduction	64
III.III.2. Modélisation.....	66

Introduction générale:

Introduction générale:

Un **matériau composite** est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent.

Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas.

Ce phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.) explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites reste complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau.

Un matériau composite se compose comme suit : matrice + renfort + optionnellement: charge et/ou additif.

Exemples : le béton armé = composite béton + armature en acier, ou le composite fibre de verre + résine polyester. (1)

D'autre part, les **zéolithes** sont des matériaux de choix, utilisés comme catalyseurs, adsorbants et tamis moléculaires. Parmi ces zéolithes, un type a retenu notre attention, en l'occurrence la zéolithe ZSM-5, en raison de ses propriétés particulières dans de nombreux procédés industriels, tels le déparaffinage des huiles lourdes, la transe alkylation du toluène, l'isomérisation des xylènes [4,5] ou la transformation directe du méthanol en un mélange d'hydrocarbures à indice d'octane élevé. Les zéolithes sont, presque exclusivement, synthétisées par la méthode hydrothermale conventionnelle. Depuis la première synthèse de la zéolithe ZSM-5 en 1972, ce matériau n'a cessé de connaître un intérêt croissant à cause de ses vastes applications dans le domaine de l'industrie. L'agent structurant couramment utilisé dans la synthèse de cette zéolithe est l'ammonium quaternaire, le tétra propyl ammonium (TPA). Le rôle du TPA est de diriger sélectivement la cristallisation hydrothermale pour la structure désirée, ce qui en fait un structurant spécifique. Arguer et Landaulet, ont donné un domaine préférentiel pour la synthèse de la zéolithe ZSM-5, à l'intérieur duquel les variations des différentes proportions en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}/(\text{Na}+\text{TPA})$ ne modifient que la composition et non la structure de la zéolithe. La silicatise-1 (la forme purement silicique de la zéolithe ZSM-5) a été synthétisée pour la première fois en 1978 par Flanagan et Coll. Cette zéolithe est obtenue par l'introduction de l'anion fluorure dans le gel de synthèse.

Pour améliorer les propriétés des zéolithes beaucoup de matériaux ont été utilisés, à savoir les polymères, (2)

Les **polymères** sont macromolécules constituent l'une des trois grandes classes des matériaux avec les matériaux métalliques et les céramiques et verres. Ces trois classes ont été établies selon la structure et les liaisons qui font la cohésion du matériau ainsi que son comportement et le domaine de son utilisation. Pour les métaux nous avons des liaisons métalliques, dans les céramiques et les verres nous rencontrons des liaisons covalentes et ioniques tridimensionnelles, quant aux polymères qui peuvent être naturels (caoutchouc, cellulose, protéines...) ou synthétiques, avec l'enchaînement covalent, nous pouvons avoir des interactions de Van der Waals, des liaisons hydrogène (polyamides) et parfois des interactions ioniques (ion mères). (3)

En effet, la PANI est particulièrement intéressante dans la mesure où elle présente une très bonne stabilité thermique (jusqu'à 180°C) et ne se dégrade pas à l'air ambiant. De plus, elle possède une bonne conductivité 14, un coût abordable et de nombreuses applications potentielles, par exemple en électro rhéologie, pour la fabrication d'encres conductrices ou celle de sondes pH. (4)

La synthèse des zéolithes au laboratoire peut donner plusieurs structures de ces matériaux selon les conditions opératoires. Une caractérisation DRX, MEB est nécessaire pour confirmer l'obtention du ZMS-5.

Cette partie est suivie d'une modification par la polymérisation in-situ du PANI.

Et enfin un test pour la rétention d'un colorant.

Dans le but de synthétiser un matériau à base de **zéolite et polyaniline**, notre mémoire comporte trois chapitres:

Le premier chapitre I: Etude bibliographique.

Chapitre II: Matériels et Méthodes.

Chapitre III: Partie expérimentale: Résultats et discussions.

On terminera par une conclusion générale.

1. Réf:
2. Ashby et Jones, Matériaux, t. 2, Microstructure et mise en œuvre, chap. 25, Dunod, 1991,
3. 2- phd, Nanocomposites zéolithe/polymère à fonctionnalité ; THIBAUD Jean-Marc, 2016. l'Université de Montpellier
4. multiple (NANOPOZE) SAPHIRE – Matériaux, mécanique des matériaux, université paris-Saclay. Matériaux: Mécanique des matériaux. Sylvie Pommier.
5. Nicolas Roos. Élaboration de particules composites silice-polyaniline en vue d'applications environnementales. Polymères. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. FFNNT : 2017 UBFC083ff.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.I. Généralités Sur Les Zéolithes

I.I.1.Histoire des zéolithes

Décrite pour la première fois en 1756 par le suédois A. F. Cronsted, la stilbite (Figure01), issue du basalte, est la première structure zéolithique identifiée. La zéolithe, du grec « zein » : bouillir et « lithos » : pierre, littéralement la pierre qui bout, tire son nom d'une simple observation. En effet, sous l'effet de la chaleur, cette roche dégage de l'eau. Une zéolithe est constituée d'une charpente alumine-silicique qui se forme naturellement dans l'écorce terrestre dans des conditions géologiques et hydrothermales particulières. Généralement, la zéolithe brute, dite sédimentaire à tort car microcristalline, est une altération du verre volcanique



Figure 01: la première zéolithe minérale : la stilbite le baron A.F. Cronstedt (minéralogiste suédois)

Découvre en 1756

Tableau 01: Quelques zéolithes naturelles les plus connues et leurs années de découverte [2].

Zéolithe naturelle	Année de découverte	Zéolithe naturelle	Année de découverte
Stilbite	1756	Phillipsite	1824
Natrolite	1758	Faujasite	1842
Chabazite	1772	Mordenite	1864
Analcime	1784	Clinoptilolite	1890
Heulandite	1801	Erionite	1890
		ferrière	1918

Et en 1930, Taylor a déterminé la structure cristalline de la zéolite [14], après cela la même année, Hey ont conclu que en général les zéolithes ont de l'aluminosilicate avec alcali mal collé ou des cations alcalino-terreux, ou les deux [10]. Au début de 1950, Milton (Union Carbide) [13] a trouvé un moyen simple de préparation de zéolithe à haute capacité d'absorption. On peut également regrouper les principaux événements qui ont jalonné l'histoire de quelques zéolithes synthétiques les plus connues et quelques applications dans le tableau 2 [13]

Tableau 02 : Histoire de quelques zéolithes synthétiques et quelques applications [13].

Evénement	Année
Synthèse de la zéolithe mordenite et chabazite	1948
Synthèse de la zéolithe A et X	1949
Application de zéolithes au séchage de gaz	1954
Application de zéolithes à la séparation des paraffines	1959
Application de la zéolithe Clinoptilolite à l'échange ionique	1959
Introduction des zéolithes pour le craquage catalytique	1962
Synthèse de la zéolithe beta et ZSM-5	1967
Utilisation de zéolithes dans les détergents	1974
Synthèse de la silicalite	1978
Tamis moléculaire d'aluminophosphate	1982

Les zéolithes sont restées cantonnées près de 200 ans dans des musées minéralogiques à cause de leur beauté mais depuis l'avènement de zéolithes synthétiques La première synthèse de zéolithe fut réalisée par Sainte Claire Deville et Thompson en 1862 [4]

I. I.2. Structure et composition chimique des zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å [16], Leur structure cristalline. Les zéolithes sont caractérisées par une structure composé d'une charpente tridimensionnelle de tétraèdres TO₄ (T désigne un atome de silice et ou d'aluminium), Les atomes (Al ou de Si) sont au centre de tétraèdre liés par des atomes d'oxygène qui est donc commun à deux tétraèdres [17] (voir figure 02).

Les zéolithes se trouve sur des terrains basilique ou volcanique, et sont généralement appartiennent à la famille des tectosilicates (tecto : charpente) [10]. Se ressemblent au sable, au quartz et à l'argile car elles se composent des mêmes éléments chimiques: silicium, oxygène et, dans certains cas, aluminium.

La formule chimique générale de ces matériaux peut s'écrire [18]:



Ou :

M : cation de compensateur de charge et n sa valence.

x : nombre d'atomes d'aluminium.

Y : nombre d'atomes de silicium.

Z : représente le nombre de molécules d'eau

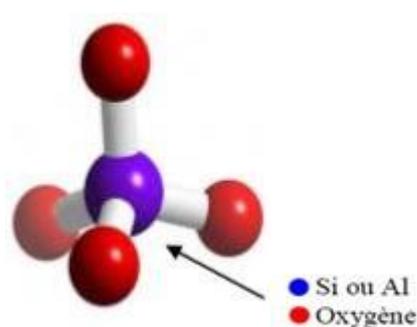


Figure 02: Structure des zéolithes Tétraèdre TO₄ (soit T, Si ou Al)

I.I.3. Les types de zéolithe

Selon l'origine Les zéolithes peuvent être naturelles ou synthétiques [14].

I. I.3.1 Les zéolithes naturelles

Il y'a plus de 40 zéolithes recensées dans le monde, il est minérale composées de mordenite, chabazite, erionite, clinoptilolite ...etc. [14], sa structure cristalline, qu'on peut retrouver dans la nature (voir figure 03), Elles sont exclues de nombreuses applications industrielles, parce que ne sont pas pures.



Figure 3 : Deux zéolithes naturelles: (a) Mazzite a partir de Mont Semiol près de Montbrison, Loire, France (b) Analcyme à partir de Punta del Aguila, Lanzarote, canary , Islands [3]

I. I.3.2. Les zéolithes synthétiques

Très pures et de structure uniforme, se trouvent sous forme de poudre ou de grains, sont synthétisées par des procédés chimiques, Il est également Possible de fabriquer des structures zéolithiques naturellement inconnues, sont représentées par les zéolithes de type A, X, Y, ZSM-5 et d'autres [19](voir figure 04). En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues. [11]

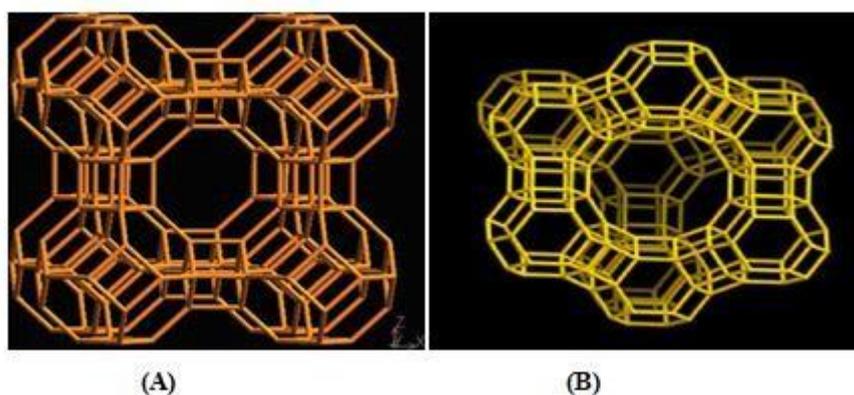


Figure 04 : zéolithe synthétiques : (A) zéolithe A [20], (B) zéolithe Y.

I.1.4 Classification des zéolithes

Les zéolithes peuvent être classifiées selon différents critères. Le critère le plus utilisé dans la classification des zéolithes est l'ouverture des pores suivant lequel les zéolithes peuvent être classées dans les groupes : [23] (voir figure 05)

❖ I.4.1. Zéolithes à petits pores

Les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes d'oxygènes et 8 atomes T, aluminium ou silicium qui ont des diamètres de pores d'environ 4 \AA .

❖ I.4.2. Zéolithes à moyens pores

Les zéolithes à pores moyens sont constituées par des anneaux de 10 atomes d'oxygènes et 10 atomes T qui ont des diamètres de pores de l'ordre de 5 à 6 \AA .

❖ I.4.3. Zéolithes à larges pores

Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes d'oxygènes et 12 atomes T, avec des diamètres de pores d'environ 7 \AA .

❖ I.4.4. Zéolithes à extra larges pores

Les Zéolithes à extra larges pores avec des ouvertures plus de 12 tétraèdres avec des diamètres de pores supérieur à 7 \AA .

❖ I.1.4.4 Zéolithes à extra larges pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles de plus de douze tétraèdres avec des ouvertures de pores de diamètre supérieur à 7 \AA . La forme des pores est un autre facteur important dans la classification des zéolithes en effet, des zéolithes avec des ouvertures de

pore délimitées par le même nombre de tétraèdres peuvent avoir un comportement très différent en adsorption et en catalyse [24]. Si les canaux formés par ces ouvertures présentent des formes différentes.

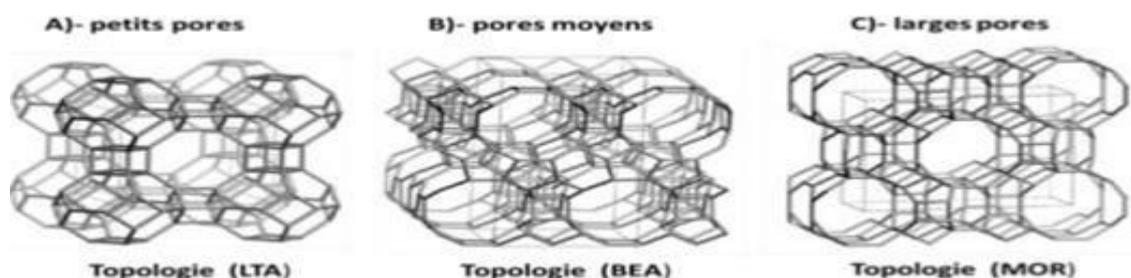


Figure I .5: Structures de quelques zéolithes de différentes familles selon leur taille de pores, A)-zéolithe LTA à petits pores, B)- zéolithe BEA à pores intermédiaires, C)- zéolithe MOR à larges pores[13]

I.5. La synthèse de zéolithe

Le processus de synthèse des zéolithes synthétiques est très complexe, D'une manière générale, s'obtiennent par synthèse hydrothermale à partir d'un mélange réactionnel dans un autoclave placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée à des pH basiques (11-14) [22]. Ce mélange réactionnel appelé "hydrogel" ou "gel" contient :

- des sources d'éléments T (Si, Al, ...)
- un agent minéralisateur (OH -ou F -)
- des cations compensateurs de charges (métaux alcalins ou alcalino-terreux)
- un agent structurant organique (cations alkyl ou aryl-ammonium, amines, alcools...);
- enfin un solvant (généralement de l'eau, mais il existe également un certain nombre de synthèse réalisées en présence d'éthylène glycol, de pyridine etc...)[22].

Classiquement, les zéolithes sont synthétisées par voie hydrothermale à une température inférieure à 250°C (dans le cas général) et une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours [13].

I. I.6. Propriétés Des Zéolithes

Grace à la forme régulière du réseau cristallographique des zéolithes, ces dernières présentent des propriétés remarquables [21] :

- Une grande surface spécifique associée à une porosité importante et parfaitement calibrée permettant la séparation sélective des molécules organiques selon leur taille.
 - Un fort degré d'hydratation et de manière réversible
 - Stabilité thermique et chimique [10].
 - Les zéolithes sont solubles dans les bases fortes et dans les acides
 - Propriétés d'échange cationique.
 - Les zéolithes sont reconnues non toxiques.
 - Les zéolithes sont capables d'adsorber des molécules organiques et minérales en phase gaz sans aucune modification structurale.
 - Les pores des zéolithes, de diamètre constant. Elles permettent donc de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquides
- Les principales propriétés physiques des zéolithes sont résumées dans le tableau suivant [23] :

Tableau 3 : principales caractéristiques physiques des zéolithes [23].

Propriétés physiques	Valeurs
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	500 -800
Taille des pores (nm)	0,3 à 0,8
Porosité interne	0,3 à 0,4
Masse volumique apparent ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	600 à 750

I.I.7. Principales applications des zéolithes

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles : La principale application des zéolithes est l'échange ionique.

- Les zéolithes (les zéolithes de type A et X) sont employées comme additifs adoucissants dans les lessives pour diminuer la dureté de l'eau en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par des ions Na^+ [23]
- Ces matériaux, (notamment la mordenite), sont utilisés pour la récupération des métaux radioactifs (Cs, Sr) et pour la décontamination des eaux polluées [22]
- Une autre application importante résultant des propriétés d'échange des zéolithes, est l'élimination de l'ammonium des eaux usées urbaines [26].
- Du fait de ses propriétés d'adsorption, les zéolithes sont notamment utilisées : pour le séchage de solvants, la conservation de produits à l'abri de l'eau [29],
- pour la déshydratation ultime des gaz [30]
- Les zéolithes peuvent également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau⁴⁴
- dans les procédés de production d'oxygène à partir de l'air [33]
- L'utilisation de zéolithes pour le craquage du pétrole est révolutionnaire, car l'activité Catalytique est exacerbée et le rendement en essence amélioré par rapport aux silices-alumines amorphes utilisées avant 1950 [67]
- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées¹²
- les zéolithes sont utiles à de nombreuses applications médicales [77] comme agents abrasifs dans les pâtes dentifrices fluorées (maintien du fluor sous forme anionique)

I. I.8. Zéolithe ZSM-5

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'étudier principalement la zéolithe ZSM-5.

I. I.8.1.Définition

La zéolithe ZSM-5 (Zéolithe Socony Mobil 5") (voir figure 06) sa formule générale est [21] :
 $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$ avec $n < 8$

Est un minéral synthétique, fait partie de la famille des zéolithes «pentasilés» [24]. Elle a été synthétisée pour la première fois en 1972 par R.J. Argauer et G.R. Landolt [60].

Les zéolithes de topologie ZSM-5 sont des matériaux riches en silice et par conséquent elles possèdent un caractère hydrophobe et organophile marqué [26].

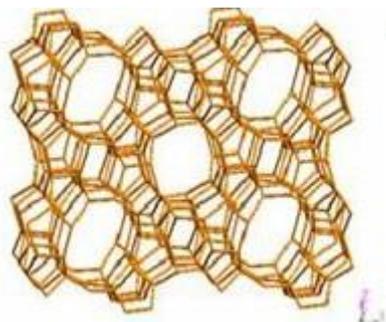


Figure 06 : Structure de la zéolithe ZSM-5[60]

Sa structure poreuse présente deux types de canaux droits et en zig-zag avec un diamètre de pores compris entre 5,1 et 5,5 Å°

Ces matériaux sont plus largement étudiés sont thermiquement stables pour la forme aluminosilicique (la zéolithe ZSM-5) [27]

I. I.8.2.Synthèse des zéolithes du type ZSM-5

La synthèse des zéolithes de type ZSM-5 exige une température de cristallisation comprise entre 60 et 220°C et des durées de synthèse variant de quelques heures à plusieurs jours[26], dans cette synthèse on utilise différentes méthodes [28]:

✚ Méthode de cristallisation directe

Cette méthode consiste en la préparation d'un gel réactionnel contenant un aluminosilicate ou une source de silice pure avec une source d'aluminium pur (aluminat de sodium), des hydroxydes alcalins, un agent structurant (TPABr, OH⁻) et un solvant (l'eau d'ionisée). Ce gel est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation [29].

✚ **Méthode d'ensemencement**

Cette méthode nécessite l'apport de zéolithes commerciales est donc elle exige de l'ajoute quelques grains de zéolithe pure au gel de cristallisation [29]

✚ **Méthode de germination**

Cette méthode se fait en deux étapes [29]:

✚ La première étape : consiste à préparer un gel dit de nucléation (gel A) contenant une source de silice, une source d'alumine de la soude ou de bromure de tetrapropylammonium; L'eau d'ionisée, après homogénéisation le gel est vieilli plusieurs jours à température ambiante.

✚ La deuxième étape: consiste à préparer un gel de synthèse (gel B) à partir des mêmes réactifs que le gel A mais sans ajout des structurants.



I. I. 8.3. Méthodes de préparations de zéolithe ZM5

Il existe plusieurs méthodes de préparation de zéolithe ZM5, chaque méthode diffère de l'autre selon le protocole utilisé, on mentionne par exemple ces deux méthodes

I. I.8.3.1. Le Premier mode opératoire: préparation de TOUMI Nadia en 2006[9]

Cette préparation consiste à préparé une solution contenant l'aluminate de sodium, la soude et l'eau et une autre solution contentent le TPA-Br, l'acide sulfurique et l'eau ils sont versent simultanément et sous agitation les deux solutions a une solution contentent la silice et H₂O, le mélange réactionnel est homogénéisé sous agitation pendant 2 heures.

Après transféré le gel obtenu dans une chimiste en téflon dans une autoclave lequel est placé dans une étuve à une température de cristallisation de 130°C pendant 3 jours, après la cristallisation ils filtrent et lavent le produit récupère à l'eau déminéralisé puis séché pendant 24 heures à 110°C puis calciné à 550°C pendant 12 heures, à la fin analyser le produit finale.

I. I.8.3.2. Deuxième mode opératoire : réalisé par Zaher IHDENE en 2002

Dans ce cas la préparation de gel zéolithique s'effectue en deux étapes [24] :

Etape une : mélanger de deux solutions une contentent le TPA-Br, l'acide sulfurique et l'eau et l'autre contentent l'aluminate de sodium, la soude et l'eau.

Étape Deux : l'addition lente et sous forte agitation du deux mélange au une autre solution de dioxyde de silicium et l'eau.

Le gel obtenu est mis dans une autoclave lequel est placé dans une étuve a une température de cristallisation de 175°C pendant 72 heures.

Après la cristallisation Le produit de synthèse est récupéré par filtration ensuite lavé plusieurs fois à l'eau d'ionisée jusqu'à neutralisation puis séché a 100°C pendant 12 heures. Ensuite calciné dans un réacteur en pyrex à 500°C pendant 6 heures, pour éliminer l'excès du bromure de tétrapropyl d'ammonium. A la fin analyser le produit.

I. I. 8.5.Applications industrielles des zéolithes ZSM-5

- ✓ Cette zéolithe fait partie des cinq zéolithes les plus utilisées dans le milieu industriel, le « big five » : FAU, BEA, FER, ZSM-5. Grâce à sa taille de pore intermédiaire [31]
- ✓ La zéolithe ZSM-5 est l'une des catalyseurs nanostructures importants pour l'industrie pétrochimique et de plus en plus en chimie fine en raison de sa caractéristiques uniques [15], ou la transformation directe du méthanol en un mélange d'hydrocarbures à indice d'octane élevé [21]
- ✓ Elle est la plus utilisée pour la production des BTX (benzène, toluène et xylènes) [15].
- ✓ La ZSM-5 est très utilisée dans des réactions demandant une forte sélectivité de forme telle que l'isomérisation des xylènes. En raison de sa stabilité thermique (jusqu'à 1000 °C) [31]
- ✓ ZSM-5 est utilisée dans l'industrie pétrolière comme additif aux catalyseurs de craquage catalytique pour la production des alcènes légers et l'augmentation de l'indice d'octane des essences [29].
- ✓ La zéolithe ZSM-5 permet l'obtention de carburant avec un indice d'octane plus élevé [32]

I.II. Notions générales sur les polymères

I.II.1. Notions sur les polymères

Le terme de polymère est très ancien puisque, en 1866 M. Berthelot découvre que «le styrolène, chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux» [33]. En 1869 les frères Hyatt découvrent Le premier plastique est issu de la cellulose [34]. En 1910 L. Baekeland met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique; les polymères forma-phénoliques sont des produits sous le nom de «bakélite» [35]. 1919 H. Staudurger introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques [35].

I.II.2. Définition

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motif) et préparée à partir de molécules appelées monomère [36] L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation est également utilisée par les organismes vivants [37] (voir figure11).

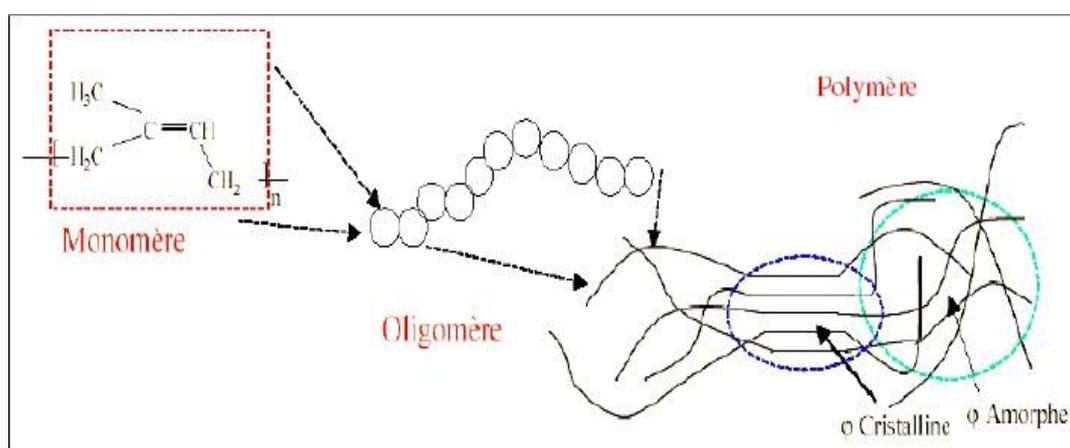


Figure 11 : La constitution d'un polymère [38]

Ils sont synthétisés à partir d'un ou plusieurs monomères qui s'additionnent, vont pouvoir former des macromolécules ou des polymères [39]



Figure 12: figure représentant polymère: a) polyéthylène, b) polystyrène [40]

I.II.5. Application des polymères

Les polymères sont à la base de plusieurs matériaux et ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans différents domaines tels que : Industrie chimique, médecine et santé ... etc. (Tableau 04) [39].

Tableau 04: Les domaines d'application des polymères [49]

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plans chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et Les caméras, radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.

Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.

I.II.6. Les Polymères conducteurs

I.II.6.1. Découverte des polymères conducteurs :

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymères conducteurs » [46].

La synthèse de cette polymère depuis les années 70 à découvert nouveaux matériaux : les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI), Par la suite, En 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shira kawa [47] découverte du premier polymère conducteur, le poly acétylène (PA), et ont montré qu'un polymère isolant peut devenir conducteur d'électricité par un simple dopage, et ils ont réussi à augmenter la conductivité électrique du Poly acétylène dopé de l'ordre de 10^{-9} à 10^2 S/cm [48]. Par la suite une cascade de travaux scientifiques, dont une maladresse de manipulation faisait l'origine, a abouti 26 ans plus tard en 2000, à l'attribution à ces 3 chercheurs du prix Nobel de chimie. [49]

La recherche s'est ensuite orientée vers d'autres polymères conducteurs de structures différentes tel que : le poly (para-phénylène) (PPP) [51], le poly thiophènes (PTh) [51], le poly pyrroles (PPY) [51] et le poly anilines (PANI) [51]. (Voir figure 14). Aujourd'hui il existe plus de 20 polymères conducteurs [52].

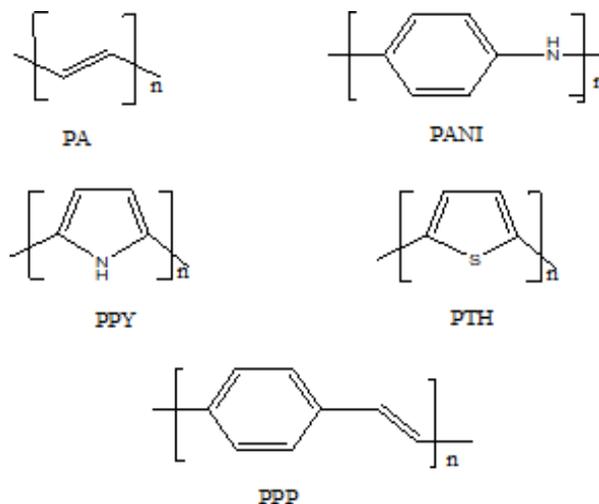


Figure 14: Quelques exemples de polymères conducteurs.

I.II.6.2. Types de polymères conducteurs

Il existe deux familles se distinguant de par la nature des charges circulant dans le polymère (ions ou électrons)[53] sont : Polymère conducteur électronique, Polymère conducteur ionique.

❖ I.II.6.2.2. Polymère conducteur ionique

Sont des complexes polymères/sels, Pour avoir un bon conducteur ionique, la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) dans une macromolécule et une bonne mobilité des chaînes donne une bonne solvation du sel, Pour réaliser un système bon conducteur ionique [50].

❖ I.II.6.2.1. Polymère conducteur électronique

Désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous) [53]. Sont formés d'une chaîne linéaire présentant une alternance régulière de simples et doubles liaisons, Lorsque la chaîne carbonée est constituée de cycles pontés par un hétéroatome (comme par exemple la poly aniline) ou d'hétérocycles (comme le poly pyrrole ou le poly thiophène), le doublet libre de l'hétéroatome sert de relai pour la délocalisation électronique [54]. Sont classés en 2 catégories: les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) [50].

❖ Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Sont constitués d'une matrice polymère isolante mélangée avec des charges conductrices telles que poudres métalliques ou carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé) [55].

❖ Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... (tels que dans le poly pyrrole, le poly thiophène ou la poly aniline) qui participent à la délocalisation des électrons [50]. Ils peuvent être oxydés ou réduits (dopés) sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique [55]. La poly aniline parmi les polymères conducteurs électroniques

I.II.7. La Poly aniline (PANI)

I.II.7.1. Historique

La Poly aniline est connue depuis 1835 sous forme d'«aniline noire» [56], En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi premier colorant industriel breveté fait de la PANI [53]. Quelques années plus tard, en 1862, H.Letheby réussit à synthétiser pour la première fois la Poly aniline par oxydation électrochimique de l'aniline dans des conditions aqueuses acides [108] (voir figure 15).

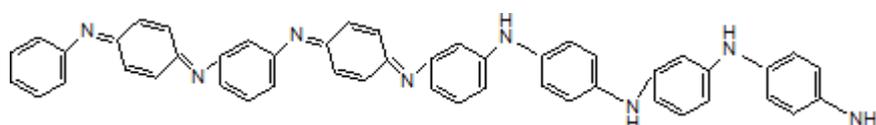


Figure 15 : formule de la Poly aniline préparée par Letheby.108

Pendant les années qui ont suivi, Depuis 1985 et les travaux de Mac Diarmid et ses collaborateurs, la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques [53], et En 1986, Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [58]. C'est ainsi qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de PANI [57].

I.II.7.2. Le monomère d'aniline

L'aniline appelée également aminobenzène, est un composé organique aromatique renfermant une fonction amine primaire de formule chimique C_6H_7N [59] (voir figure 16). C'est un liquide incolore, brunissant sous l'action de l'air et de la lumière, à l'odeur très désagréable ; peu soluble dans l'eau, et facilement inflammable [60].

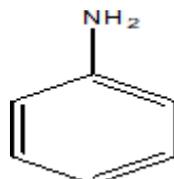


Figure 16: structure d'aniline.

I.II.7.3. Le polymère : Poly aniline

La Poly aniline (PANI) est le polymère conducteur intrinsèque le plus étudié, A cause de ses nombreuses propriétés physicochimiques, et sa haute conductivité électrique [61], sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électrique, optique et électrochimique [62]. Le Poly aniline est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et reste difficile à utiliser dans les procédés standards.

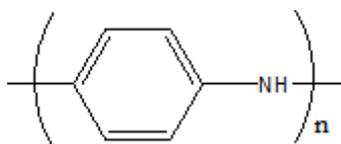


Figure 17 : Structure de la poly aniline.

I.II.7.4. Structures de la Poly aniline

La Poly aniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs est constitué de cycles aromatiques de type benzéniques et de cycles quinoïdes, pontés par un hétéroatome d'azote [62] (voir figure 18).

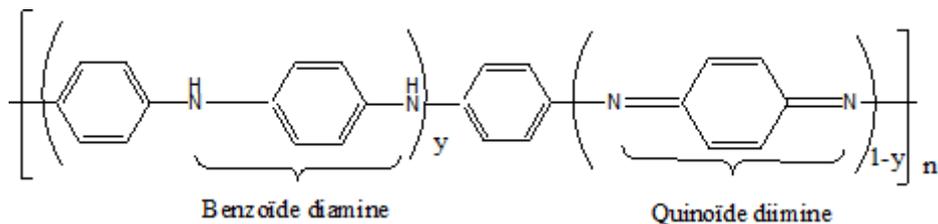


Figure 18 : structure générale de la poly aniline.

II.7.4.1.1. La poly aniline leucoéméraldine base (PANI-LEB):

Forme totalement réduite ($Y=1$) constituée uniquement d'unités benzénoïde (voire Figure 19). Cette forme est isolante, de couleur blanche [111].

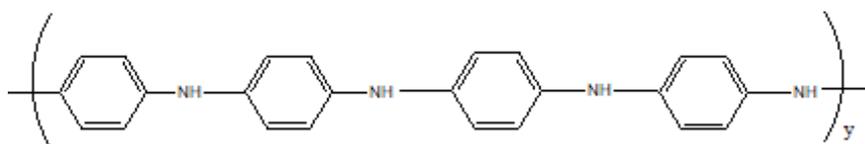


Figure 19 : structure de la leucoéméraldine Base (PANI-LEB)

II.7.4.1.2. La polyaniline pernigraniline base (PANI - PNGB)

Forme totalement oxydée ($Y=0$) possédant uniquement des unités quinoïde (voire figure 20). C'est un solide de couleur rouge, partiellement cristallin, est facilement hydrolysé en milieu acide [58].

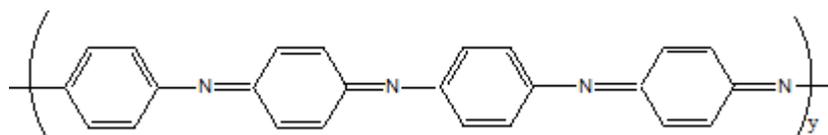


Figure 20 : structure de la Pernigraniline base (PANI-PNGB)

II.7.4.1.3. La polyaniline éméraldine base (PANI - EB)

Forme semi-oxydée ($Y=0,5$) possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone diimine (voir figure 21). De couleur bleu foncé qui est stable dans les conditions ambiantes [61].

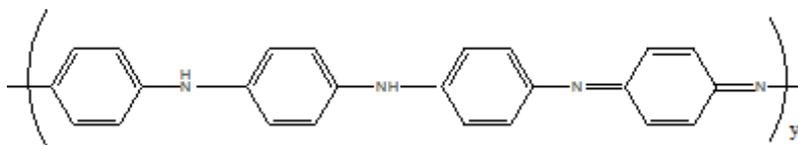


Figure 21: Structure de l'émeraldine base (PANI-EB)

PANI - EB est la forme la plus étudiée, parce que Les formes leucoéméraldine et pernigraniline sont instables dans l'air, en raisons, la leucoéméraldine réagit facilement avec l'oxygène de l'air qui induit une coupure de chaînes, par contre, la forme l'émeraldine est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques [63].

I.II.7.5. Synthèse de la poly aniline

La chimie de la Poly aniline est beaucoup plus compliquée que celle de la majorité des autres polymères conducteurs préparés [64]. La Poly aniline est synthétisée par polymérisation oxydante de la monomère aniline dans une solution acide aqueuse ou organique [65]. Elle est généralement synthétisée par deux voies: chimique ou électrochimique [59].

I.II.7.5.1. Synthèse chimique

Le protocole réactionnel met en présence un oxydant : le peroxosulfate d'ammonium ((NH₄)₂ S₂O₈), le bichromate de potassium (K₂ Cr₂O₄) et le trichlorure ferrique (FeCl₃) [115]. En milieu aqueuse d'acide HCl (1 mol/L), et d'oxydant persulfate d'ammonium qui utilisé en raison de sa meilleure solubilité dans l'eau, pour un pH de 0 à 2 [62] avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15. La température de synthèse est comprise entre 0 et 2 °C [66]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures [67].

Pendant la condensation oxydante de l'aniline, la solution devient progressivement colorée et il se forme un précipité vert foncé de poly aniline [68]. Enfin, la poudre obtenue est lavée et puis séchée [62].

I.II.7.5.2. Synthèse électrochimique

l'oxydation anodique de l'aniline peut être sur différents matériaux tels que le platine, le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, etc..., à courant constant et à température ambiante [64]. Cette méthode offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique, est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée [69].

I.II.7.6. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

La poly aniline s'obtient, lors d'une polymérisation oxydative par voie chimique ou électrochimique, par couplage de type tête-queue de l'aniline [70]. Le mécanisme de la polymérisation oxydative radicalaire d'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [72]

La première étape de la polymérisation est donc l'oxydation du monomère afin d'obtenir un cation radical stabilisé par résonance (figure1) [58].

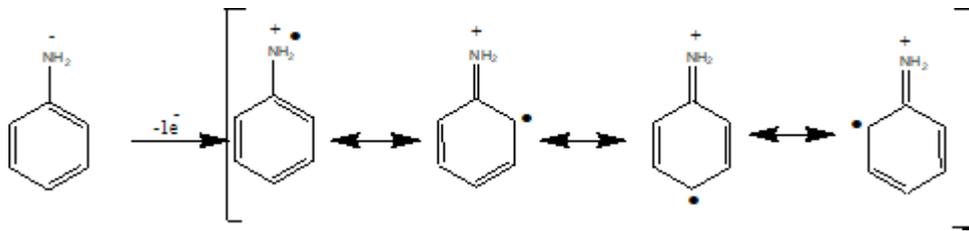


Figure 22: Formation du cation radical de l'aniline

Pour la deuxième étape deux mécanismes de couplage sont proposés [74] :

le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline [56]

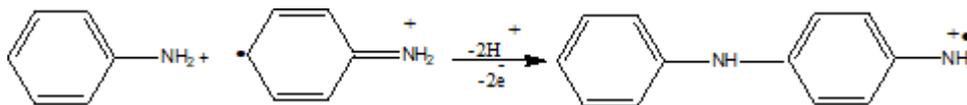


Figure 23 : Couplage de type tête-queue de deux radicaux cations et propagation de la chaîne.

•ou le couplage de deux cations radicaux comme en figure [56]

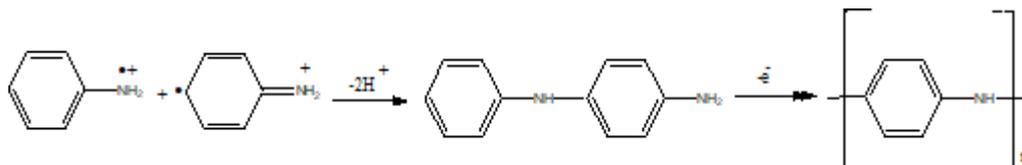


Figure 24 : Propagation de la chaîne polymère de poly aniline

I.II.7.7. Propriétés de la PANI :

Une caractéristique importante des poly anilines s'avère être ses modifications de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation [68].

La PANI est insoluble dans la majorité des solvants organiques communs, ceci est dû d'une part, à la rigidité de ses chaînes et aux interactions inter-chaînes [59].

Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre [50].

La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation [75].

Émission de couleur sous sollicitation électrique [125]

Changement de morphologie dû aux processus de protonation-déprotonation et d'oxydo-réduction [126]

- Changement de couleur en fonction du pH de milieu [127]

I.II.7.8. Applications de la PANI

La Poly aniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés au cours de la dernière décennie, en raison de sa synthèse facile, haute conductivité, bonne stabilité environnementale, et aussi son mécanisme de dopage par oxydation ou par protonation [62].

L'utilisation de PANI dans les processus de traitement des eaux usées pour éliminer Ions de métaux lourds telle que : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} [82], ce processus est étudié par un grand nombre de chercheurs ; on cite ici quelque ces travaux:

En 2012 les chercheurs M.S. Mansour et M.E. Osman sont les premiers qui ont constaté que la poly aniline appliquée sur la sciure de bois (PANI / SD) est très facile et simple à préparer et peut être utilisée comme adsorbant efficace pour l'élimination des ions Cd^{2+} des solutions aqueuses. Car ils ont étudiés la capacité de la poly aniline appliquée sur la sciure de bois comme adsorbant synthétique pour l'élimination par adsorption des ions Cd^{2+} des solutions aqueuses à partir de l'opération discontinue [77].

Dans la même année H. Yin, C. Wang, Q. Yan, sont synthétisés deux copolymères dérivés de poly aniline, poly (aniline-co-2,4-diaminophénol) (PANDAP) et poly (aniline aminophénol) (PANOA), pour l'utilisation de l'adsorption de Hg^{+2} à partir de solutions aqueuses. Ces résultats montrent que PANDAP et PANOA ont une excellente capacité d'adsorption pour le Hg^{+2} [78].

Cependant, l'un des plus intéressants avantages de PANI sont sa capacité à éliminer les agents pathogènes (bactéries et virus) de l'eau en raison de la présence de divers groupes fonctionnels dans les macromolécules PANI [76], c'est ce qui a été conclu par les chercheurs dans les travaux suivants:

Plus précisément en 2014 I.Yu. Sapurina et M.V. Ivanova, V.T. Ivanova et E.I. Burtsena, S.V.

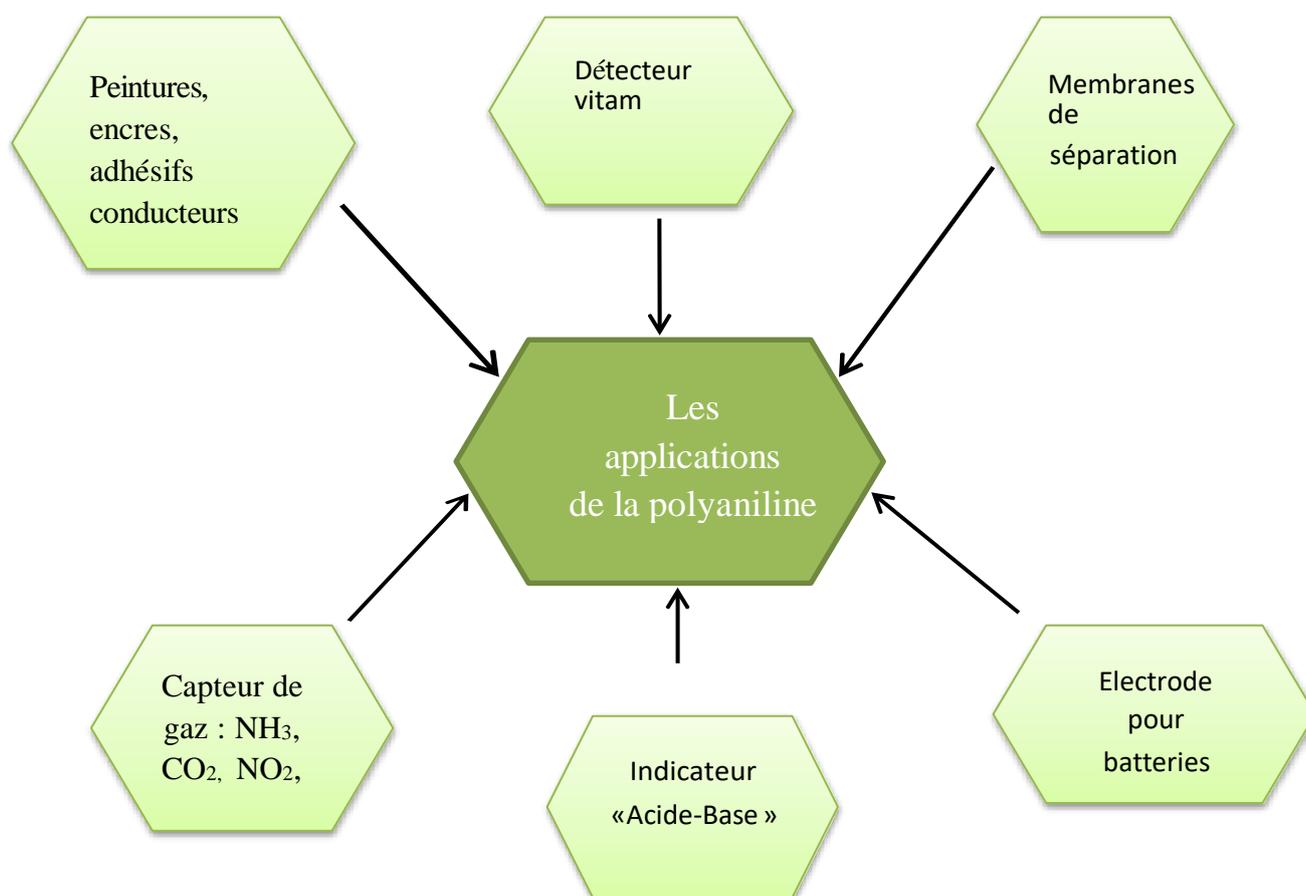


Figure 24 : Applications de la polyaniline

Trushakova, E.I. Isaeva, E.S. Kirilova, Ya.E. Encore A.A. Manykin et L.V. Uryvaev, ils ont démontré que la meilleure capacité de sorption vis-à-vis de toutes les souches virales

est présentée par le composite de poly aniline avec de l'argent, qui permet l'élimination presque complète des virus de la solution aqueuse [79].

Les chercheurs G. Sharma, D. Pathania, M. Maushad et N.C. Kothiyal en 2014 aussi ils sont préparés l'échangeur d'ions nanocomposite polyaniline Th (IV) tungstomolybdophosphate (PANI / TWMP) par la méthode sol-gel en mélangeant du gel de polyaniline dans les précipités inorganiques de th (IV) tungstomolybdophosphate (TWMP).

Sur la base d'études de sélectivité, des séparations binaires importantes ont également été réalisées pour explorer l'application potentielle de PANI / TWMP dans l'analyse environnementale des métaux lourds toxiques. PANI / TWMP a également été utilisé efficacement dans les séparations de Cu^{2+} et de Pb^{2+} ions provenant de mélanges synthétiques d'ions métalliques [80].

I.I. Présentation des matériaux composite

I.I.1. Définition

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes. Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément [81]. (Voir figure 23)

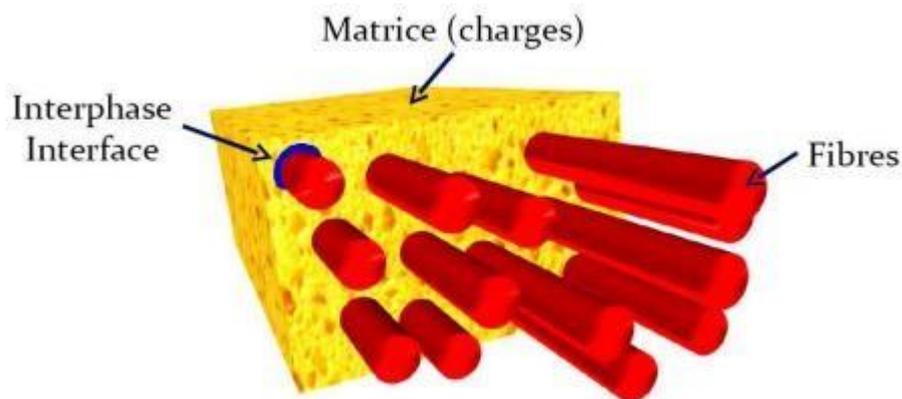


Figure I.8: Forme des matériaux composites.

II .I.2. Type de matériaux composites

Les matériaux composites peuvent ainsi être divisés en deux catégories : [83] □

II.I.2.1. Les composites à grande diffusion (GD)

Sont les plus utilisés dans divers domaines. Ils représentent plus de 90% du marché des composites [82] . Ce sont généralement des résines thermoplastiques ou thermodurcissables renforcées par des fibres courtes où le taux de renfort avoisine 30% [84], [85]

II.I.2.2. La composite haute performance (HP)

Sont des composites utilisés pour les technologies de pointe, On les trouve avec un pourcentage élevé dans l'aéronautique, le sport et le domaine médical. On voit donc bien que les HP sont les mieux placés concernant les propriétés mécaniques que GD [82]. Ces composites sont élaborés par les procédures suivantes [1]: - Drapage autoclave, enroulement filamentaire, RTM. - Beaucoup de procédés encore manuels.

II.I.3. Constituants des matériaux composites : Un matériau composite se compose comme suit :

II .I .3.1. Matrice: est une matière servant de liant et à transférer les efforts au renfort (fibres, billes, microsphères, etc.), présente dans les matériaux composites a quant à elle le rôle d'assurer la cohésion de la structure et de transférer les flux d'efforts entre les plis et les fibres [83]. La matrice détermine en général la limite de l'environnement de service du matériau et la température d'utilisation de ce matériau [85]. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure 24 [81].

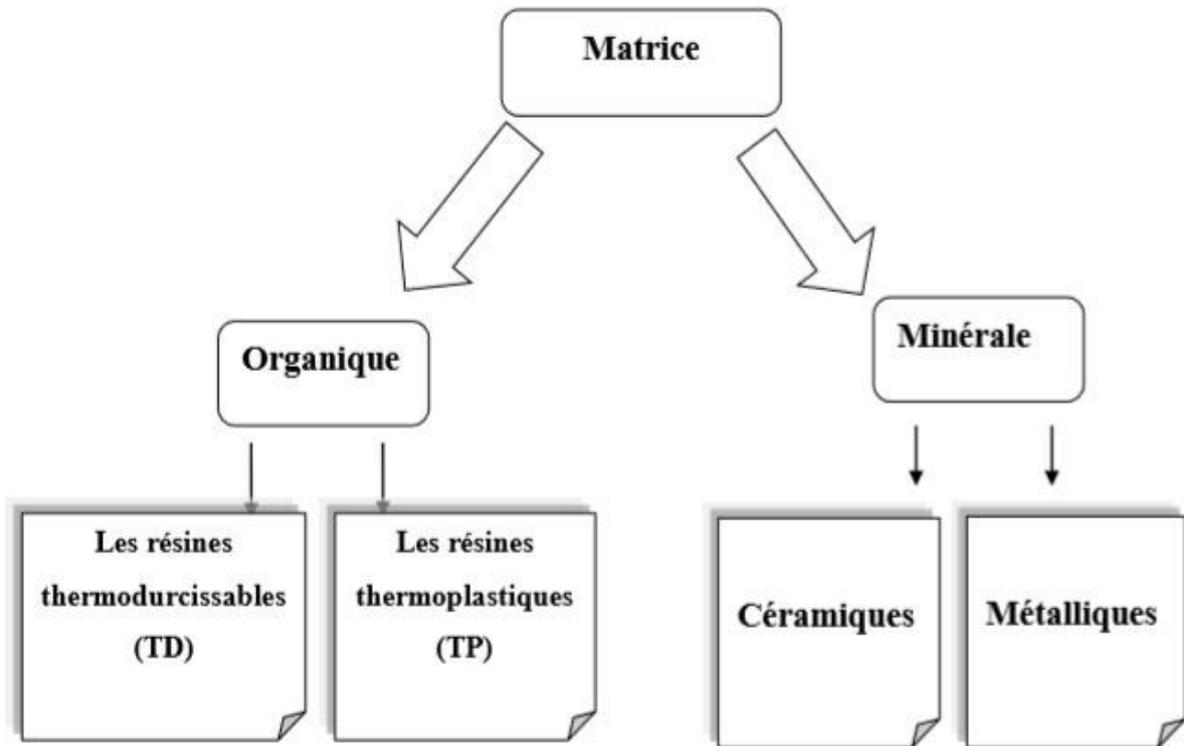


Figure I. 15: classifications de la matrice

II .I.3.1.1. Les matrices organiques (CMO)

Sont faites de matières plastiques. (Polymères) [86], On distingue généralement deux types de CMO:

II .I.3.1.1.1. Les résines thermodurcissables (TD)

II .I.3.1.1.2. Les résines thermoplastiques (TP)

II .I.3.1.2. Les matrices minérales

Ces matrices de nature métallique ou céramique, peuvent être constituées de carbure ou carbone dans le cas des matrices céramiques ou d'aluminium, de magnésium, dans le cas de matrices métalliques sont utilisées pour des applications à haute température (entre 500 et 1000°C) [82].

II .I.3.2. Renfort:

Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus) [84]. Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites [86]. La figure suivante (figure 25) représente différents types de renforts : les fibres longues, les fibres courtes, les particules

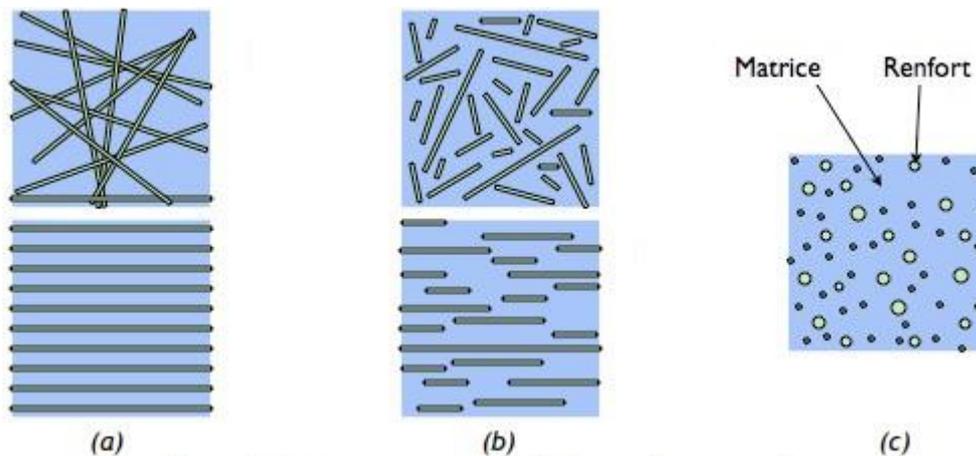


Figure I : Les structures géométriques des composites :(a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c)particules [86].

I.I.3.3. Charges et additifs :

Les charges sont des particules solides d'origine minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques [84]. L'objet de la charge renforçant est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine, ou diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines. Les principales charges utilisées sont [1]:

Microbille en (verre, carbone, époxyde, phénolique, polystyrène, etc. ...)

Des poudres ou paillettes métalliques: (Cu, Fe, Al, etc. ...)

Des particules de carbone (noir de carbone)

Les additifs : sont la substance se trouve avec une faible quantité à la résine pour modifier ou améliorer les propriétés du composite [84].

I.I.4. Applications des matériaux composites

Les matériaux composites sont utilisés dans de nombreuses applications et inondent de plus en plus notre quotidien. Parmi ceux-ci, il y a plusieurs domaines dans lesquels les applications sont diverses. Il y a par exemple : de l'automobile, de la construction navale, aérospatiales, l'aviation, de l'éolien, du sport, l'industrie de la microélectronique, bâtiment et travaux publics ... etc.

I II. Généralités sur les Nano composites :

II.1. Définition

Est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [87]. Il est constitué de deux éléments: des charges de taille nanométrique jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice [88]. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une de renfort a une dimension inférieure

à 100 nm [1]. Il existe deux types des nano composites:

Nano composites naturels: comme les os, les toiles d'araignée.

Nano composites synthétiques: comme le noir de carbone

I.2. Classification des Nanocomposites

I.II.2.1. Classification des Nano composites suivant la matrice

Les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation [1]:

Les composites à matrice polymère

Les composites à matrice métallique

Les composites à matrice céramique

I.2.2. Classification des nanocomposites suivant les différents types de renforts ou charges :

Peuvent être classés en fonction de leur géométrie [1]

Les nanoparticules

Les nanotubes et les nano fibres

Plaque / lamelles/feuilletts

I. II.3. Nano composites polymère/zéolithe

Les nano composites polymère/zéolithe, et plus particulièrement les nano composites polymère conducteur/zéolithe, font partie de ces matériaux et disposent de propriétés physico-chimiques originales dues à la dispersion du polymère à l'échelle nanométrique dans la matrice inorganique [89].

I. II.4. Méthodes de préparation

Il existe quatre grandes méthodes de préparation d'un nano composite polymère/zéolithe :

Le monomère est dissout dans un solvant organique et par un procédé de diffusion encapsulé dans les cavités de la zéolithe. Les chaînes polymères sont ensuite obtenues par une méthode de polymérisation par oxydation [90-92].

La zéolithe possédant des ions oxydants, comme Fe^{3+} ou Cu^{2+} , est exposée au monomère et à des vapeurs acides [93].

Par mélange mécanique du polymère conducteur et de la zéolithe sous forme de poudre [94-98].

Par polymérisation in situ du monomère dans les pores de la zéolithe, avec formation de polymère à l'intérieur mais aussi à l'extérieur de la zéolithe [99, 100] qui fait l'objectif de notre travail.

II.5. Les exemples de nanocomposites polymère / zéolithe

Nano composites la poly aniline / clinoptilolite Dans ce travail, la préparation de poly aniline dans les canaux de clinoptilolite a été caractérisée à l'aide d'études de spectroscopie suivante : FTIR, DRX, MEB. D'après les résultats dans les environnements acides PANI / Clinonanocomposite a modernisé l'effet de protection contre la corrosion par rapport au revêtement de polyaniline pure [101].

Nano composites le poly aniline / zéolithe Y, la mordénite, montmorillonite

Dans ce travail, La formation de PANI dans les cavités des Z Y et de MOR et MMT ayant Cu (II) comme oxydant est analysées par les techniques suivantes: UV – Vis, FTIR, donne une nouvelle structure de PANI obtenu grâce à la présence de liaisons azo liées à des cycles de type phénazine, La présence de ces anneaux de type phénazine dans la structure des chaînes PANI confinées peut également contribuer à l'amélioration de la stabilité thermique observée pour tous les composites [93]

Nanocomposites le polypyrrole / zéolithe Y

Dans ce mélange PPy est situé dans le canal de la Z Y, dans lequel le PPy cationique est en combinaison avec la surface négative de la Z Y. cela est indiqué par DRX, D'autre part, la spectroscopie de résonance de spin électronique, montre que l'intensité optique du spectre du composite PPy / Z Y est plus faible que dans le cas de PPy pur. Donc le PPy est stabilisée dans la zéolithe [102]

Nanocomposites le polythiophène / zéolithe ZSM-5

Cette étude est basé sur la préparation d'un nouveau photocatalyseur hétérogène par polymérisation oxydative du thiophène avec du chlorure ferrique de type zéolithe ZSM-5. L'analyse UV-VIS montre que le polythiophène absorbe des radiations et qu'il génère des dérivés réactifs de l'oxygène dans l'eau, lors de l'illumination du PTh la présence de radicaux hydroxyles réactifs ont été détectée. Ensuite L'efficacité du photocatalyseur a été testée sur deux bactéries, les résultats montre que le pourcentage de nombre de cellules vivantes dans le cas de nanocomposite, il est différent par rapport au PTh, cette différence est expliquée par la présence de radicaux OH [103].

Conclusion

Dans les conditions normales de température et de pression, l'aniline est un produit stable. Elle est une base faible, qui réagit avec les acides forts en formant des sels d'anilinium, très solubles dans l'eau. Elle réagit également avec les halogénures d'acyle pour former des amides.

Référence

- [1] B. Hafid, Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de zéolithes dopées avec du cuivre, fer et nickel Mémoire de magistère, université d'oran, (2014).
- [2] Belhouari H. Etudes des propriétés adsorptives et séparatives des matériaux minéraux synthétiques: Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis; 2012.
- [3] Karim A, Bougandoura R. La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordénite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène). 2017.
- [4] Bouzit N. Elaboration de la zéolithe cancrinite à partir d'un gel amorphe" application à l'adsorption du cadmium" 2016.
- [5] Iliyes Beta, Mohamed Elwafi. Estérification des Acides Gras Catalysée par Une Nouvelle Zéolithe. 2016.
- [6] Imen B. Etude de silicates pour l'oxydation de molécules organiques: Université d'Oran.
- [7] Ibaghouchène R. Essais préliminaires de dépôts de films de zéolithes sur un alliage d'aluminium par cristallisation in situ 2013.
- [8] Borel Mv. Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y stabilisés en absence d'agent organique structurant 2017.
- [9] Djeflal N, Benbouzid M. Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants. 2017.
- [10] T. Nadia, members.aol.com/vbetz/zeolithes.html, (2006).
- [11] Mekatel H. Utilisations des zéolithes de type A et X dans la récupération des métaux par réactions d'échange d'ions 2008.
- [12] Maouche M, Remila M, Akdim A. Evaluation du pouvoir de captage de la zéolithe cas eau polluée de l'Oued Soummam: Université Abderrahmane Mira; 2017.
- [13] Julbe A, Drobek M. Zeolite T-type. 2016.
- [14] R. DJARI, M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, Chem. Eng. J. 155 (2009) 553, (2019).
- [15] rima, G. Busca, "Heterogeneous catalytic materials", Solid State Chem, Surf. Chem. Catal. Behav. Chapter 7, 1st eds; Elsevier. (2014) 199.
- [16] Dodin M. Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux: Université de Haute Alsace-Mulhouse; 2010.

- [17] Iliyes Beta, Mohamed Elwafi. Estérification des Acides Gras Catalysée par Une Nouvelle Zéolithe. 2016.
- [18] Djafri F. Synthèse et caractérisation de zéolithes en présence de la pyrrolidine et de tétraméthyl ammonium. 2019.
- [19] Chinar AT, Benbouzid M. Préparation de la zéolithe à partir d'un kaolin local et sa caractérisation. 2013.
- [20] R. DJARI, G. H. Kühn, H. S. Sherry, "In proceedings of the 5th international zeolite conference" eds; L. V. C. Rees, Heyden, London. 20 (1980), Mémoire de Doctorat université d'Oran 1, (2019).
- [21] r. dajari, N. F. Chelishchev, Natural zeolites '93: "occurrence, properties, use, international committee on natural zeolites", D. W. Ming, A. Mumpton, Brockport, New York, (1995) 525, (2019).
- [22] r. dajari, J. D. Sherman, "Ion exchange separations with molecular sieves zeolite", eds; F. Romoa Ribeiro, A.E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache, science and technology, Nato Asi Series. E N° 80, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, Lancaster, (2019).
- [23] r. dajri, M. Mengel, Informations chimie, (2019).
- [24] r. dajri, R. M. Barrer, Zeolite and clay minerals as sorbents and molecular sieves, New York Academic Press, (1978), (2019).
- [25] Rima DJARI Synthèse et caractérisation de zéolithes en présence de la pyrrolidine et de tétraméthylammonium 2019 Univ. Oran 1- A.B.
- [26] r. dajri, G. S. Austin, C. Mojtabei, Bulletin N.M. Bur. Mines. Miner. Ressour., (2019).
- [27] Claire BERNARDON LES ZEOLITHES COMME CATALYSEURS « VERTS » POUR LA SYNTHÈSE ORGANIQUE :
- de leur synthèse à façon à leurs applications en chimie organique 2016 Université de Strasbourg.
- [28] TEBANI HOUDA Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y Université Constantine 1 2015.
- [29] Di Renzo, J. Védrine, Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Elsevier Science 135 (2001) 2016.
- [30] Ihdene Z. Synthèse et caractérisation de la zéolithe de type MFI (HZSM-5, ZnHZSM-5 et CoHZSM-5) "application à la transformation du propane" 2002.
- [31] R. DJARI, R. J. Argauer, G. R. Landolt, Application, U. S. Pat. 3702886, (1972), (2019).

- [32] Ballandras A. Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI 2011.
- [33] Said A. Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine: étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux 2015.
- [34] Reding G, Mäurer T, Kraushaar-Czarnetzki B. Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5. *Microporous and mesoporous materials* 2003;57:83-92.
- [35] BENais Née Hamid F. Synthèse de matériaux mesoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes. Application en catalyse d'oxydation.
- [36] Toumi N. Synthèse de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5. Mémoire de magistère, université d'oran; 2006.
- [37] Ihdene Z. Synthèse et caractérisation de la zéolithe de type MFI (HZSM-5, ZnHZSM-5 et CoHZSM-5)" application à la transformation du propane" 2002.
- [38] Benghalem MA. Interactions entre morphologies, acidités et diffusion dans les zéolithes beta: éléments de réponse par spectroscopie infrarouge, réactions modèles et chromatographie à flux inversés 2017.
- [39] Bonnin A. Aromatisation de l'éthylène sur catalyseurs bifonctionnels Zn/MFI: nature, quantification et stabilité du (ou des) site (s) actif (s): Université de Poitiers; 2019.
- [40] Jacobs P, Flanigen EM, Jansen J, Van Bekkum H. *Introduction to zeolite science and practice*: Elsevier; 2001.
- [41] Ghorzi W. Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acrylique.
- [42] Claret Ram. Essai de solubilisation du polyéthylène téréphtalate en vue de fabriquer un composite pet/argile.
- [43] Djoudi L. Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation: Université Mohamed Khider-Biskra; 2007.
- [44] Meziani I, Al Hillo MR. Etude de la polymérisation de quelques dérivés du 4-vinyle chlorure de benzyle et modification du polymère obtenu. 2013.
- [45] Benkacimi D. Etude du comportement mécanique du PPH après du vieillissement: Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou; 2016.
- [46] Belkacem, Abd Elhamide, Karouchi. Elaboration d'un filtre composite à base d'une matrice polymère PVC et l'étude de sa capacité pour la filtration des eaux polluées. 2018.

- [47] Bendahma YH. Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. 2011.
- [48] Hossem S. Simulation numérique d'écoulements bi et tridimensionnels stationnaires de fluide non newtonien en relation avec le procédé d'extrusion: Université de Mohamed Boudiaf m'sila faculté de technologie; 2016.
- [49] Shirakawa H, Louis EJ, Mac Diarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 1977:578-80.
- [50] Liang C. Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz) 2010.
- [51] Elschner A, Kirchmeyer S, Lovenich W, Merker U, Reuter K. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer: CRC press; 2010.
- [52] Benkhelifa A. Contribution à l'étude théorique des propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs: 02-02-2020.
- [53] Ho TH. Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures d'impédance électrochimique, de gravimétrie et d'angle de contact 2012.
- [54] Mohamed MBS. Contribution à l'étude théorique de l'efficacité du blindage électromagnétique multicouche à base de polymères conducteurs: Cas d'une incidence oblique: Université de Tlemcen; 2016.
- [55] Dellys H, Akkal T. Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag⁺ par la polyaniline chimique, Etude de l'activité antibactérienne: université de bouira; 2017.
- [56] François-Xavier P. Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires: application à la protection des métaux: Toulon; 2014.
- [57] Rebattet L. Un polymère conducteur électronique, la polyaniline, en séparation gazeuse: optimisation des propriétés de transport par traitement acido-basique alterné: Lyon 1; 1994.
- [58] Laidoune F. Etude des propriétés physicochimiques de matériaux composites polymère organique conducteur modifié par incorporation du Cobalt: Université Mohamed Boudiaf de M'Sila; 2019.
- [59] Soumeur D. Synthèses et caractérisations de nanocomposites polyaniline–magnétite: usto; 2012.
- [60] K.B. AMMAR, H. Letheby, XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis

of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, 15, (1862), 161, (2011).

[61] Champagne A. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline. 2011.

[62] Soumeur D. synthèses et caractérisations de nanocomposites polyaniline–magnétite: USTO; 2012.

[63] Ikram MN, Ibtissem MA. Synthèse et applications de nanofibres de la polyaniline.

[64] Seghairi N, Achour S. Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782 2003.

[65] Bouhadid M. Conception, Caractérisation et Mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques 2008.

[66] Kebiche H. Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline/particules métalliques application à la détection d'ammoniac 2018.

[67] K. fares, M. Magnuson. J.H. Guo. S. M. Butorin. A. Agui. C. Sathe. J. Nordgren. The electronic structure of polyaniline and doped phases studied by soft X-ray absorption and emission spectroscopies. *Journal of Chemical Physics*, 1999, Vol. 111, N° 4756, (2014).

[68] Kang E, Neoh K, Tan K. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in polymer science* 1998;23:277-324.

[69] Nekaa NBF. 'Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels. 2006.

[70] Syed AA, Dinesan MK. Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta* 1991;38:815-37.

[71] Ikram MN, Ibtissem MA. Synthèse et applications de nanofibres de la polyaniline.

[72] A. J. Mac Diarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 28 (1989) 629, (2007).

[73] Picart S, Miomandre F, Launey V. À la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline. *Bull Union Phys* 2001;95:581-92.

[74] Stejskal J, Gilbert R. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 2002;74:857-67.

[75] Wang X. Couplage spectro-électrochimique Raman-Impédance: Application à la polyaniline 2009.

[76] Mokadmi S. Étude hydrologique et modélisation du transport solide en suspension dans le sous bassin versant de l'oued Mekerra: USTO; 2012.

- [77] Wudl F, Angus Jr R, Lu F, Allemand P, Vachon D, Nowak M, et al. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline. *Journal of the American Chemical Society* 1987;109:3677-84.
- [78] Geng Y, Li J, Sun Z, Jing X, Wang F. Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synthetic metals* 1998; 96: 1-6.
- [79] Harfouche N. Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium- ion et de protection contre la corrosion: Université de Toulon; Université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie); 2016.
- [80] Khelifa BA. Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères conducteurs dérivant de l'aniline.
- [81] Jouini M, Bencharif L. Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères.
- [82] Dyachkova TP, Anosova IV, Galunin EV, Orlova NV, Tkachev AG. Synthesis of composites based on polyaniline-modified dispersed nanocarbon supports and prospects of their application as sorbents. *Nano Hybrids and Composites: Trans Tech Publ*; 2017. p. 135-41.
- [83] Mansour M, Ossman M, Farag H. Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust. *Desalination* 2011; 272: 301-5.
- [84] Yin H, Wang C, Yan Q. Adsorption of Hg (II) from aqueous solutions by two aniline copolymers. *Asian Journal of Chemistry* 2012; 24: 4901-6.
- [85] Sapurina IY, Ivanova M, Ivanova V, Burtseva E, Trushakova S, Isaeva E, et al. Polyaniline and its composites as sorbents of influenza viruses. *Polymer Science Series A* 2014;56:450-8.
- [86] Sharma G, Pathania D, Naushad M, Kothiyal N. Fabrication, characterization and antimicrobial activity of polyaniline Th (IV) tungstomolybdophosphate nanocompositematerial: efficient removal of toxic metal ions from water. *Chemical Engineering Journal* 2014;251:413-21.
- [87] Hicham A, Abdessalam S. caracteretion et élaboration d'un matériau composite jute (déchés)/polyester: université Mohamed Boudiaf-M'SILA; 2019.
- [88] Lan M. Étude de l'influence des singularités créées par la technique de placement de fibres automatisé sur les performances des matériaux composites 2016.
- [89] Yahiaoui K, Serraye R. Elaboration et caractérisation des matériaux composites stratifiés hybrides: université Akli Mouhend-Oulhadj de Bouira; 2018.
- [90] Boussad LYMA. Contribution à l'étude de la vibration des plaques en matériaux composites sous chargements mécanique et thermomécanique: Reims; 2019.
- [91] Rekbi Fml. Contribution à l'analyse de l'endommagement des matériaux composites: Université Mohamed Khider-Biskra; 2016.

- [92] Ghizlane .Y, Bouhria P, Zineb CJ, Ezzahi P. Rapport à propos les composites et nanocomposites.
- [93] Kouloughali Y. Caractérisation expérimentale du comportement des panneaux composites multicouches: Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou; 2016.
- [94] Ambid M. Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: étude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques: Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier; 2007.
- [95] Jouault N. Nanocomposites Silice/polymère: structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation 2009.
- [96] Thibaud J-M. Nanocomposites zéolithe/polymère à fonctionnalité multiple (Nanopoze): Université Montpellier; 2016.
- [97] Ballav N, Biswas M. A conductive composite of polythiophene with 13X-zeolite. *Materials Science and Engineering: B* 2006;129:270-2.
- [98] Flores-Loyola E, Cruz-Silva R, Romero-García J, Angulo-Sanchez J, Castillon F, Farias M. Enzymatic polymerization of aniline in the presence of different inorganic substrates. *Materials chemistry and physics* 2007; 105: 136-41.
- [99] do Nascimento GM, Temperini ML. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study. *European polymer journal* 2008; 44: 3501-11.
- [100] Malkaj P, Dalas E, Vitoratos E, Sakkopoulos S. pH electrodes constructed from polyaniline/zeolite and polypyrrole/zeolite conductive blends. *Journal of applied polymer science* 2006; 101: 1853-6.
- [101] Dalas E, Vitoratos E, Sakkopoulos S, Malkaj P. Polyaniline/zeolite as the cathode in a novel gel electrolyte primary dry cell. *Journal of power sources* 2004;128:319-25.
- [102] Maity A, Ballav N, Biswas M. Conducting composites of poly (N-vinylcarbazole), polypyrrole, and polyaniline with 13X-zeolite. *Journal of applied polymer science* 2006;101:913-21.
- [103] Vitoratos E, Sakkopoulos S, Dalas E, Malkaj P, Anestis C. DC conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends. *Current Applied Physics* 2007;7:578-81.
- [104] Olad A, Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. *Progress in Organic Coatings* 2010; 67: 233-8.

[105] Čík G, Priesolová S, Bujdánková H, Šeršň F, Potheöová T, Kristin J. Inactivation of bacteria G+-S. aureus and G--E. coli by phototoxic polythiophene incorporated in ZSM-5 zeolite. *Chemosphere* 2006; 63: 1419-26.

Chapitre II:

Matériels et Méthodes

II. II.1 Techniques de caractérisations utilisées

1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, et qui permet l'observation directe d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui donne accès à la topographie et la morphologie de l'échantillon

2. Principe de la technique

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés, d'une énergie de quelques kV et la détection des électrons réémis par l'échantillon. Ce faisceau peut balayer la surface de l'objet en deux dimensions. Le signal détecté est transmis pour être visualisé sur un écran où le balayage est synchronisé avec celui du faisceau. Afin de créer et focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon, l'analyse doit être réalisée dans une chambre sous vide

2. Appareillage

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage disponible au (LMDM) de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDS (EDS : Energy Dispersive Spectromètre) de marque RÖNTEC (Figure II. 1). Cet appareil permet de visualiser la morphologie et la taille des échantillons après chaque étape d'élaboration.



Figure II.1: Microscope électronique à balayage (MEB)

II 2.1.Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier(FTIR)

2.1.Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (ou FTIR : Fourier Transformé Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

3. Mode opératoire

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La technique d'échantillonnage que nous avons utilisé (technique de pastillage) consiste à faire des pastilles des poudres à analyser. Les pastilles sont constituées de 1% en masse de l'échantillon produit préalablement broyé et dispersé dans 100% de KBr. Le mélange est pastillé sous une pression de 10 tonnes par cm^2 (10 kbars). La pastille à analyser alors placée dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} .

4. Appareillage

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) de type JASCO FT/IR-6300 (Figure II. 2) disponible au laboratoire de cristallographie du département de physique de l'université de Constantine 1.

Les spectres enregistrés $A = f(\nu)$ présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.

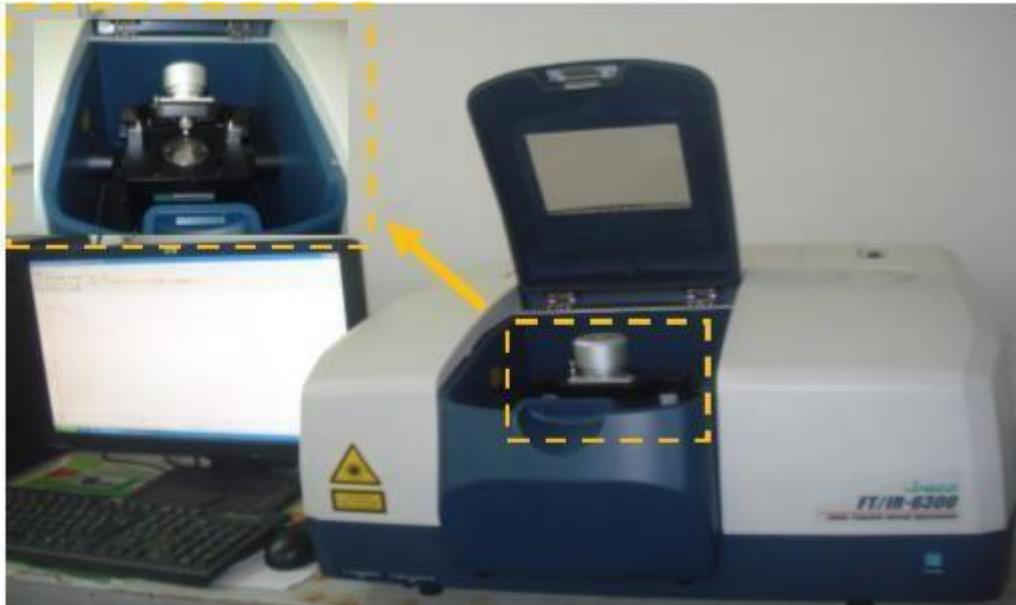


Figure. II.2: Spectromètre Infrarouge de marque JASCO FT/IR-6300

II. 3. 1 Diffraction des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il lui donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques "X".

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,01 nm et 10 nm (10⁻¹¹ m et 10⁻⁸ m), c'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (radiographie) et la cristallographie (Identification de phases, Détermination des paramètres de maille,...).

II. 3. 2 Principe

Le tube à rayons X est une enceinte à vide poussé comportant deux électrodes, des électrons sont émis par un filament de tungstène dans lequel circule un courant électrique (Figure II. 3). Ils sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 50 kV) entre le filament (la cathode) et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible (le métal de l'anode). Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes:

- Les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excités, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental.
- Le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X.

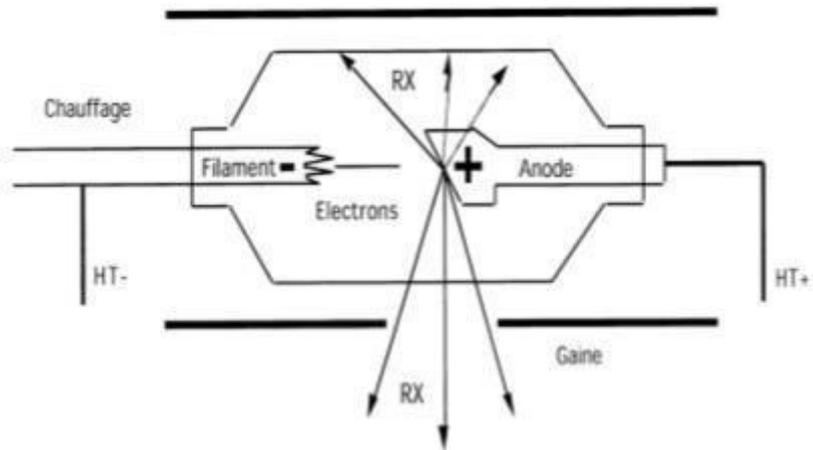


Figure II.3 : Schéma d'un tube à rayons X [1]

4. Loi de Bragg

Si une radiation électromagnétique frappe un plan réticulaire du cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchiée par le plan d'atomes. L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partiel se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence θ . Pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que leur différence de marche δ soit égale à $n\lambda$ ($n \in \mathbb{N}$).

Donc : le rayonnement est diffracté si la relation de Wulff-Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

Où n est l'ordre de réflexion, λ longueur d'onde, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

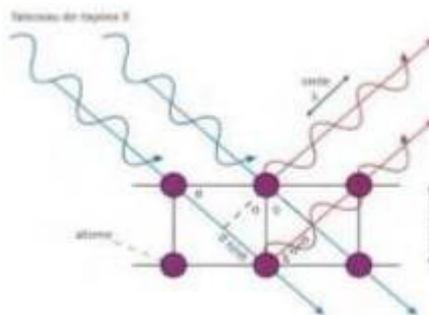


Figure II.4: Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

5.Appareillage

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque (EMPYREAN) du Laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) du département de physique de l'université de Constantine 1, lié à un microordinateur. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 10° à 140° . Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayons X de 45 kV et une intensité du courant de 40 mA (Figure II. 5).



Figure II.5: Diffractomètre de marque EMPYREAN.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation de la zéolithe et des nanoparticules ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation: MEB, DRX, FTIR des échantillons.

Référence

[1] TEBANI HOUDA L. Chekour, Eléments de diffraction des Rayons X, Travaux Pratiques, Université Mentouri-Constantine.

Chapitre III:

Partie expérimentale; Résultats et discussion

a. Préparation de la zéolite ZMS-5

Introduction

Cette partie expérimentale est composée de trois parties:

Synthèse de la zéolite ZMS-5 et le caractériser par DRX et MEB.

Synthétiser un composite PANI- ZMS-5MC et le caractériser par DRX et MEB aussi.

Application à la rétention du colorant bleu de méthylène.

III.1. Les réactifs et les matériels utilisés :

Tous les produits utilisés pour la synthèse sont regroupés dans le tableau suivant :

Les produits	Formule	Masse molaire	T°éb	T° f
Bromure de tétra – propyl ammonium (TPA-Br.) (Merck-Schuchardt).	agent structurant (CH₃H₇)₄N⁺, Br.	266,26 g/mol		270°C
L'eau désionisée	H₂O solvant	18 g/mol	100°C	0°C
L'hydroxyde de sodium	NaOH	36,46 g/mol	1390 °C	318 °C
L'aluminate de sodium source d'hydroxyde d'aluminium.	NaAlO₂	81,9701 g/mol		318 °C
Acide sulfurique	H₂SO₄	98,079g /mol	337°C	10°c
Aniline	C₆H₅NH₂	93,13 g/mole	184,1°C	-6,3°C
Persulfate de potassium Oxydant (APS)	K₂S₂O₈	270,322 g/mol		100°C

Tableau 5: Les produits utilisés pour la synthèse

III.2. Mode opératoire

Depuis la découverte de la zéolithe ZSM-5 en 1972 par R.J. Arguauer et G.R. Landolt. L'étude de ce matériau n'a cessé de faire l'objet de plusieurs travaux de synthèse et Nous allons commencer par la synthèse de la zéolithe ZSM-5 Dans cette préparation ce fait comme suit :

Dans un bécher, en introduisant 5.16g d'eau, en ajoutant successivement 0,17g (4mmol) de NaOH, et 0,66g (8 mmol) NaAlO₂ et 3g (11mmol) TPABr (le bromure de tétrapropylammonium), finalement on ajoute 7.51g de Ludox. On met le tout sous agitation pendant 2h pour l'obtention d'un mélange homogène appelé gel (voir figure 1)

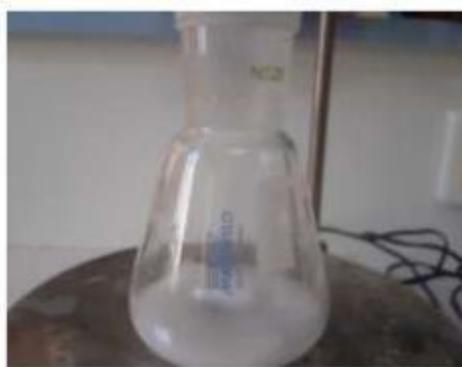


Figure 1: le gel obtenu

Après nous versons le gel obtenu dans une chimiste en téflon dans un autoclave (figure2) lequel est placé dans une étuve portée à une température de 100°C pendant 5 jours.



Figure 2 : une autoclave

Après la cristallisation de la zéolite, le produit récupéré, filtrer et laver par l'eau distillée. Puis calciner à 200°C pendant 24h.



Figure 3 : le produit obtenu

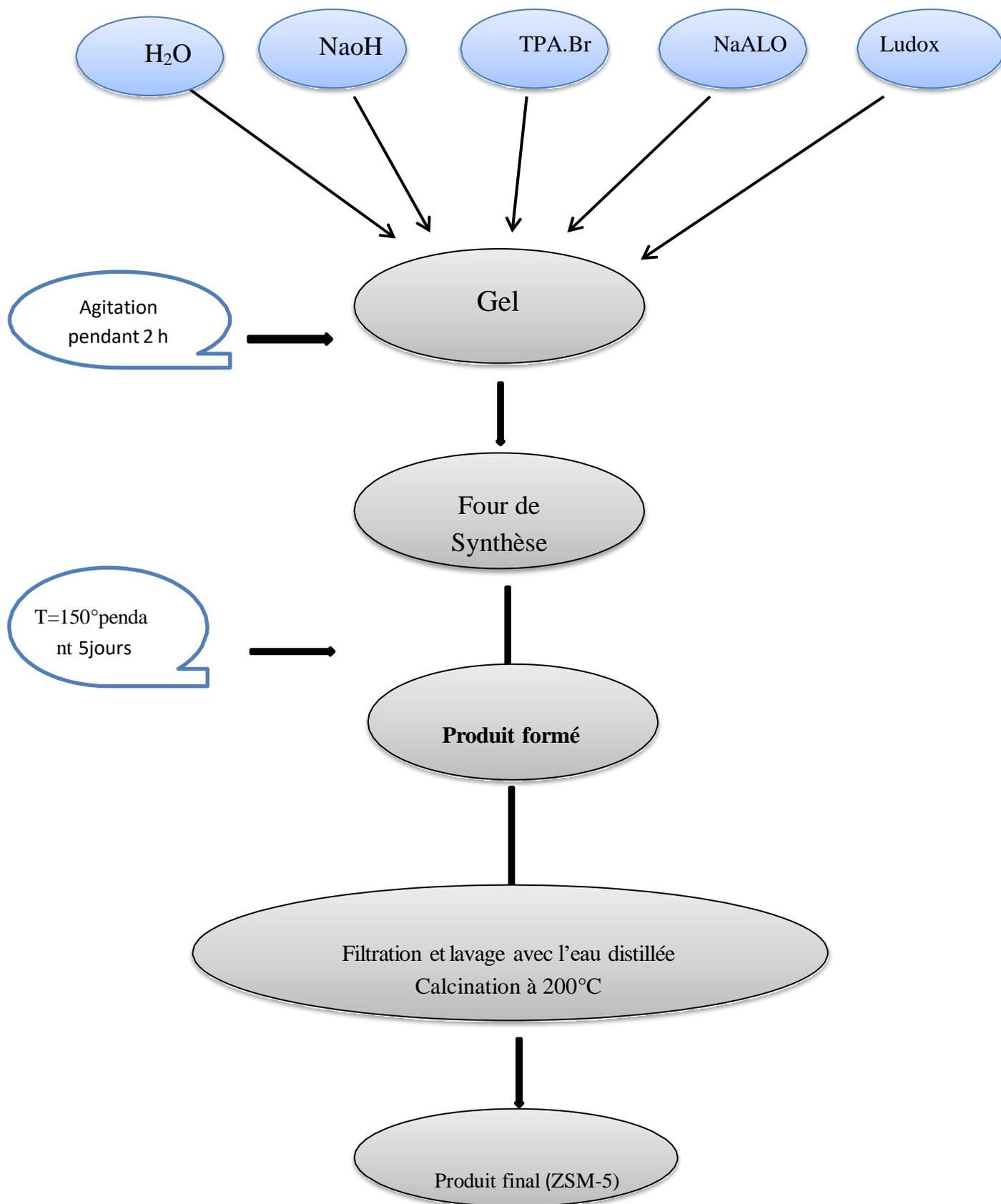


Figure 4: protocole de synthèse de la zéolithe ZSM-5

III. 3 Traitement thermique de l'échantillon

Afin de pouvoir procéder à certaines analyses (adsorption de monomère dans le cas de notre travail), il est nécessaire de calciner les produits synthétisés pour libérer la porosité occupée par les agents structurants organiques. La calcination est réalisée de la manière suivante : la poudre du matériau brut de synthèse est étalée au fond d'un creuset en porcelaine (quelques dizaines de milligrammes). Le produit doit suivre le programme suivant : une montée de température jusqu'à **250°C** pendant 1 heure, puis un palier à 250°C pendant 1 à 2 heures, suivi d'une nouvelle montée jusqu'à 550°C, pendant 3 à 5 heures avec un palier à 550°C, pendant 5 heures.

Enfin, le four redescend à température ambiante de 25°C (durée : 6 à 8 heures). A la fin de ce travail notre produit est récupéré et analysé.

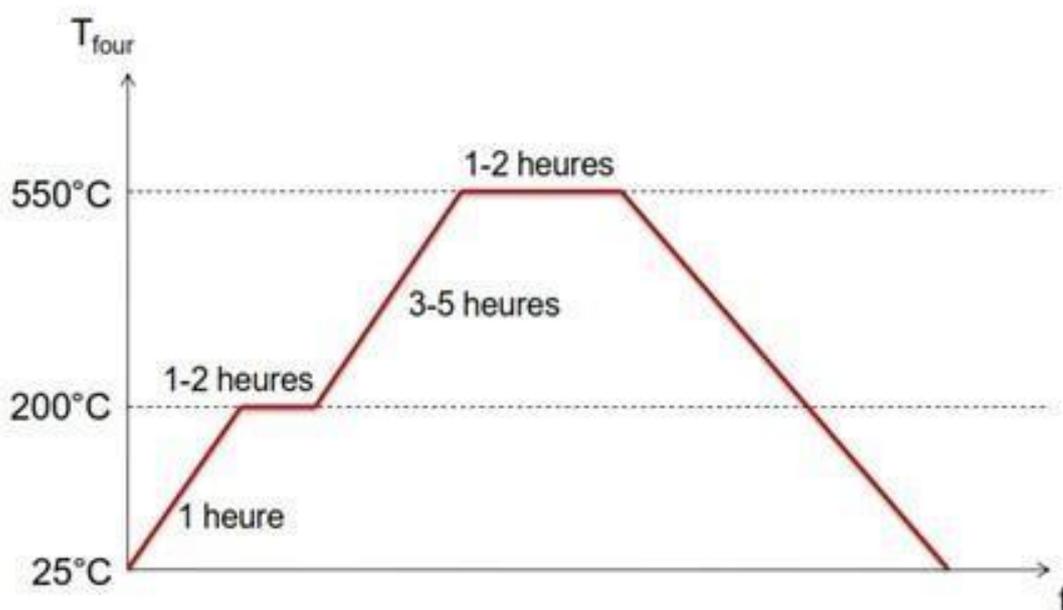


Figure 5: Profil type des températures utilisées lors de la calcination.

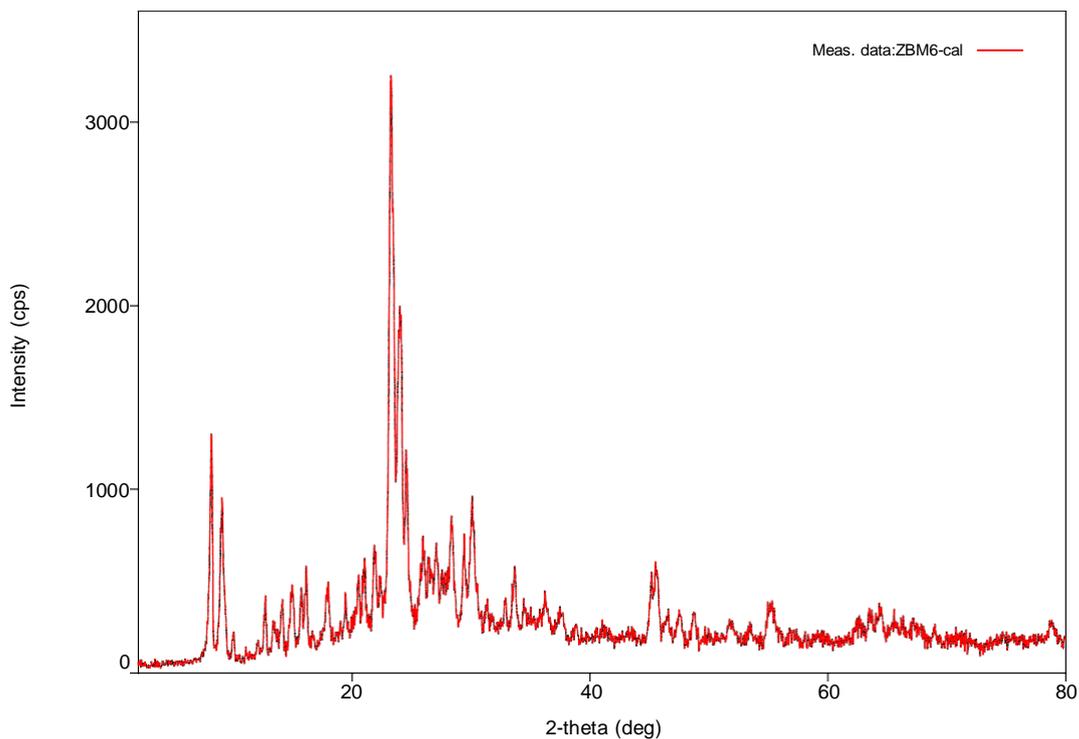
Lorsqu'on termine on passe aux analyses pour reconnaître le produit final. Les analyses qui peuvent confirmer l'obtention de la zéolite; sont MEB et IR et DRX.

III. 4 Caractérisation DRX du ZSM-5& (Diffraction des Rayons X (DRX)) :

Le principe de la mesure des contraintes résiduelles est par diffraction de rayon X (DRX) est d'envoyer un flux de rayons X selon un angle donné par rapport à la surface du matériau considéré. Un capteur permet ensuite de compter les photons qui ont été diffractés par le matériau. En utilisant la loi de Bragg, et connaissant l'organisation atomique du matériau étudié, il est possible de déduire la distance des plans inter-réticulaires, et en déduire les contraintes résiduelles.

Pour la détermination des contraintes résiduelles, il faut déterminer la distance entre les plans inter-réticulaires. La loi utilisée est dans le sens $d=\lambda/2\sin\vartheta$ où:

- λ est la longueur d'onde connue des rayons x.
- ϑ est l'angle de diffraction mesuré par l'appareil de mesures.
- d est la distance des plans inter-réticulaires que l'on cherche à obtenir.



III. 5 Analyse IR du ZSM-5&:

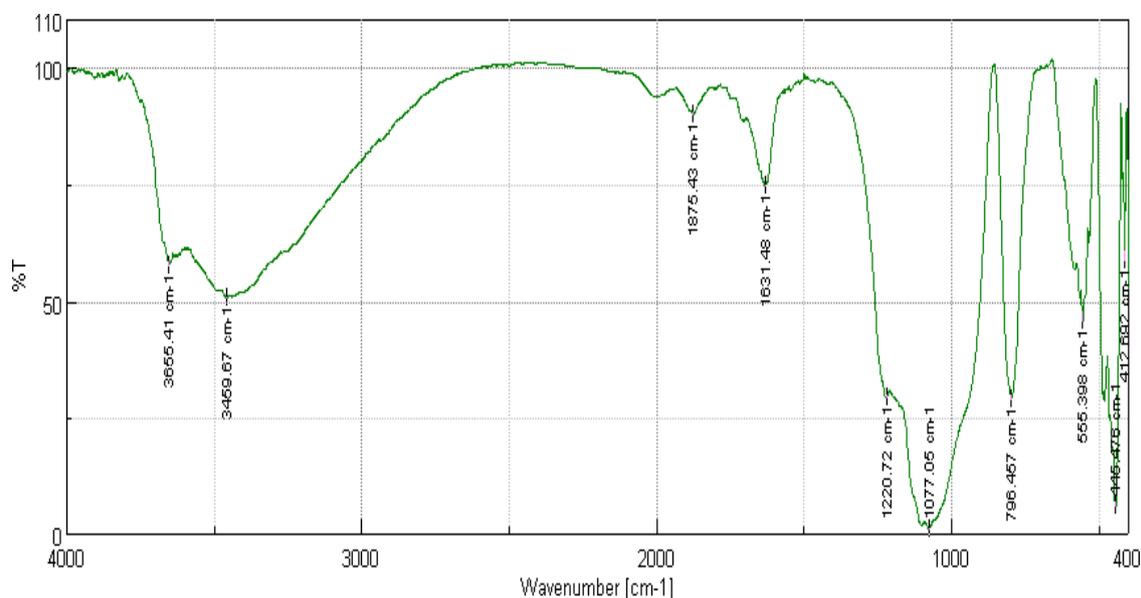


Figure 6: spectre infrarouge IRTF d'échantillon avec le même mode opératoire purifié et calciné.

Cette méthode d'analyse, permet de mettre en évidence les bandes de vibration caractéristique pour la zéolite. Le spectre infrarouge de la zéolite est donné par la figure 32, Celui-ci présente un signal à 430 cm-1 associé aux vibrations des groupements O-Si-O; une autre bande de vibration à 780 cm-1 attribuée aux Si-O-Si. Un autre signal est observé à environ 1600 cm-1 indiquant la présence d'eau physisorbée.

III.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique nous permettons d'avoir une idée sur la taille et la morphologie des cristaux qui constitue notre matériau, la Figure 34 qui suite, celle qui représente une image en microscopie électronique à balayage de la zéolithe ZSM-5&, nous montrons que les cristaux présentent une morphologie hexagonale avec une taille uniforme.

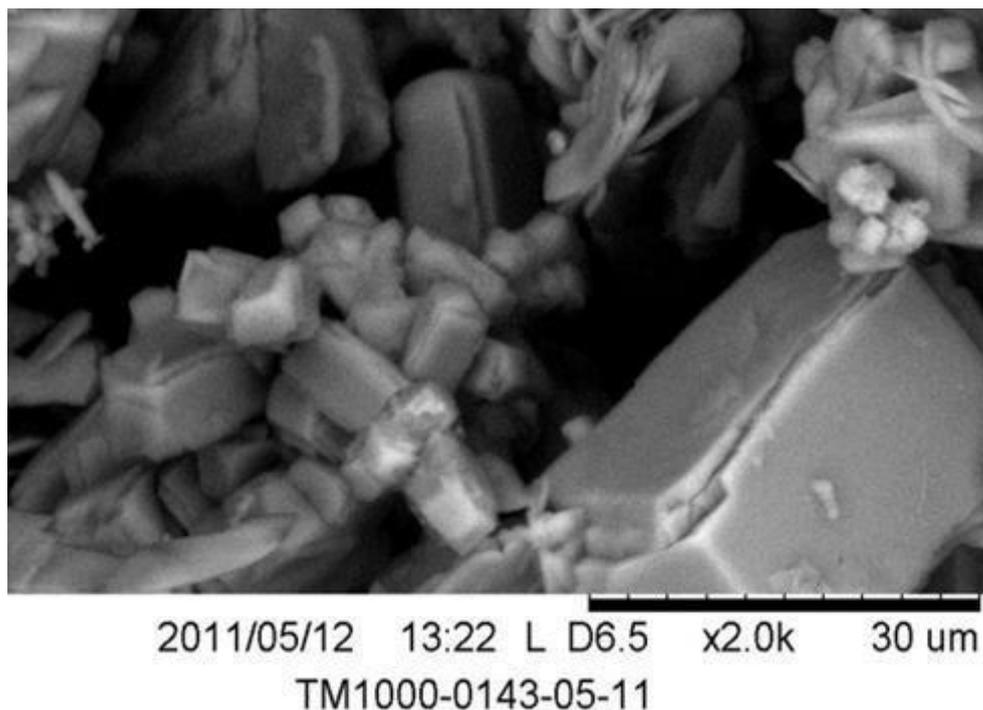


Figure 7: Microscopie électronique à balayage de l'échantillon avec le même mode opératoire purifié et calciné

III 7: b- Préparation de composite zéolithe /Poly aniline : PANI /ZSM-5&

La procédure de préparation de nano composites PANI / zéolite ZSM-5 par polymérisation oxydative de l'aniline avec APS en eau, en utilisant les rapports pondéraux ZSM-5 / aniline de 1g Pour la préparation de Nanotubes PANI / composite ZSM-5 (ZSM-5 / aniline = 1) une dispersion aqueuse de zéolite ZSM-5 (1 g) et d'aniline (1 g; 0,02 mol) a été préparé dans un volume total de 50 ml.

On a préparé 1g de ZSM-5 dans 5ml de H₂O de la solution aqueuse contenant d'APS (1g) 5ml de H₂O Le mélange a été maintenu sous agitation constante 24 h Une fois la réaction terminée des échantillons composites ont été préparés par polymérisation oxydative chimique de l'aniline dans une dispersion aqueuse de ZSM-5 en présence d'acide fort, H₂SO₄.

Dans ce cas, la dispersion de ZSM-5 (1 g) et l'aniline (1 g; 0,02 mole) a été préparée dans 5ml H₂SO₄, au total le volume étant de 45ml H₂O Le mélange a été l'agitation pendant encore 10 min Le précipité était alors sur un filtre pendant une nuit.et après séché dans une étuve à vide à 100° C.

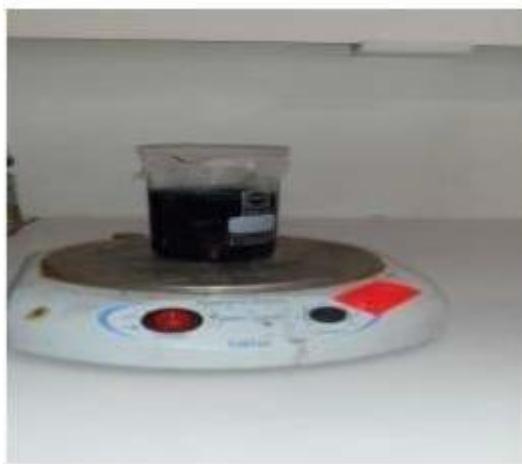


Figure 8: la composite zéolithe/Polyaniline:

ZEO/PANI

III. 8: Caractérisation de la composite: PANI /ZSM-5&:

Notre produit final pose un problème très particulier et intéressant, demande une étude complète de ses caractéristiques, il présente un caractère hydrophile et une grande capacité d'absorbance à l'eau,

Nous supposons que les chaînes du polymère sont restées active par les milieux acides (HCl), on n'arrive pas à sécher le produit.

Cela nous à empêché d'effectués les analyses nécessaires.

Nous avons pensé à neutraliser les chaînes à fin de récupérer un matériau sèche,

Ensuite, une analyse MEB est effectuée et les résultats sont flous et illisibles.

III. 9: C. Application du composite pour un test de rétention du colorant

Colorant et l'adsorbant utilisés:

Le Bleu de Méthylène (colorant cationique) (Fig.), pris comme polluant model est utilisé sans aucune Purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé.

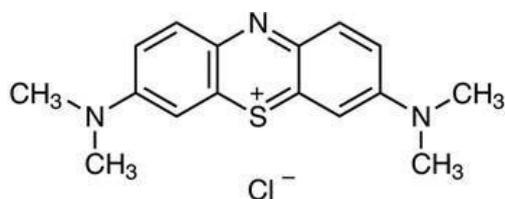


Figure 9 : Structure chimique du BM

Tableau 6: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

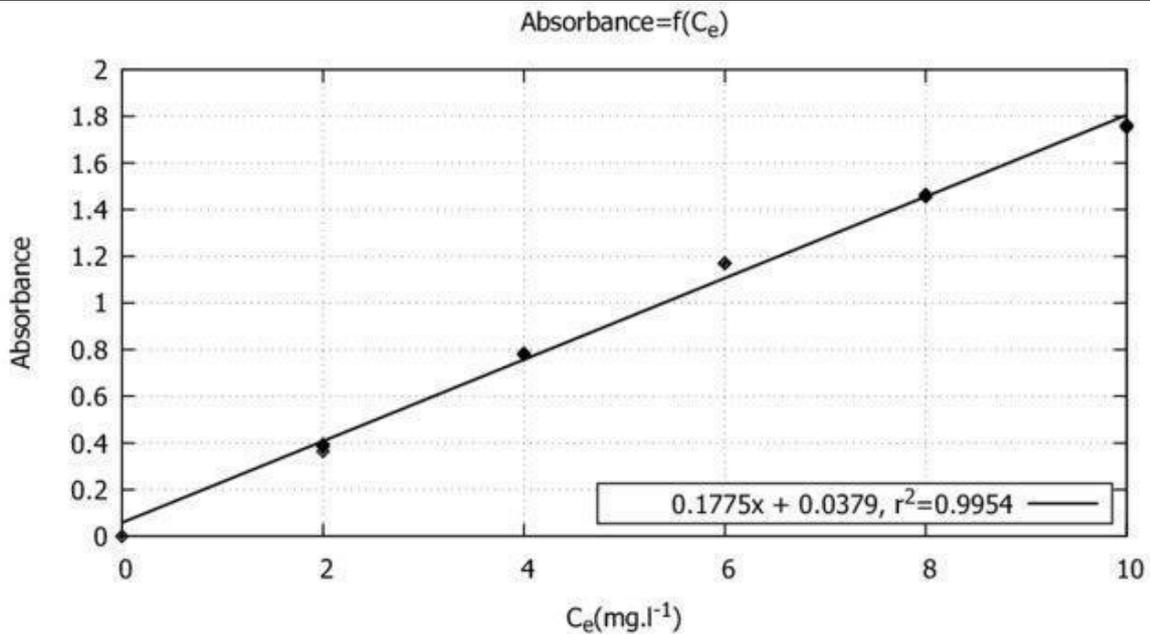
Propriétés	
Dénomination	Bleu méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3.7 chlorure de 3.7-bis (diméthylamine) .Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (mg .L ⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20° C	
Point du fusion (°C)	190
PH	5.9
pKa	3.8
λ_{max} Spectrophotomètre Jenway modèle 7300	665

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en bleu de méthylène variait entre 0 à 50µg/ml. Les valeurs de l'absorbance des solutions préparées en fonction de leurs concentrations

en BM, sont présentées sur le tableau ci-dessous :

Tableau 7: Valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations ($\lambda = 665 \text{ nm}$)

C ($\mu\text{g/ml}$)	0	2.5	5	7.5	10	12.5
Absorbance	0	0.635	0.666	0.789	1.518	1.602



III.10 .1 Effet du temps de contact :

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de solutions de colorant BM à des concentrations de 20 à 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, avec des masses de 0,1 g de PANI/ZMS-5& dans des béchers de 250 ml à 25 °C au pH de 6,9. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 150 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles les de temps et après séparation adsorbant- adsorbat, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie.

La figure, représente la cinétique d'adsorption des BM par le composite PANI/ZMS-5&, avec une La courbe obtenue présente une allure caractérisée par une forte adsorption durant les trente premières minutes de contact solution-adsorbant, qui va diminuer pour atteindre un état d'équilibre après environs 300 minutes de contact.

Ce phénomène peut être expliqué en premier lieu, par l'existence de sites d'adsorption facilement accessibles.

Tableau 8: Valeurs de l'absorbance en fonction du temps :

T (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	270
absorbance	2.233	2.154	1.85	1.762	1.529	1.296	1.063	0.83	0.59

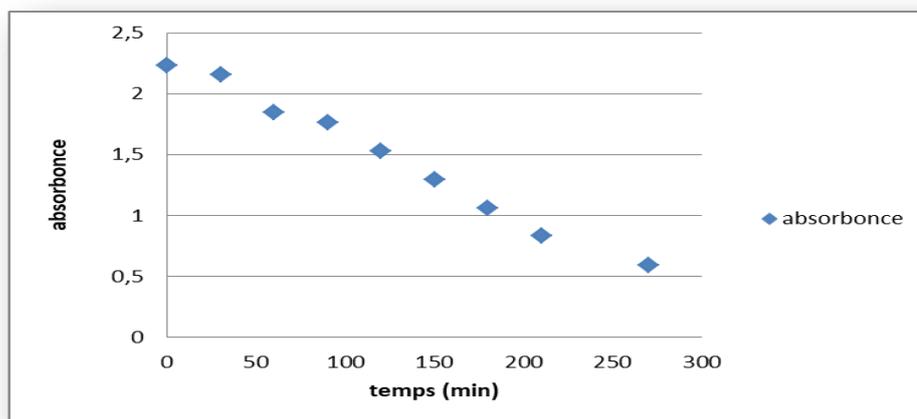


Figure 10: Effet du temps sur l'adsorption de PANI/ZSM5 dans la solution de Bleu Méthylène

III.10 .2: Effet de la masse du PANI/ZSM5&:

La figure11, illustre l'effet de la masse du PANI/ZSM5&, sur la capacité d'adsorption des BM. Les masses du PANI/ZSM5 utilisé étaient comme suit:

Tableau 9: Valeurs de l'absorbance en fonction des masses du PANI/ZSM5& :

C	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
absorbance	0	0.544	0.568	0.628	0.663	0.773

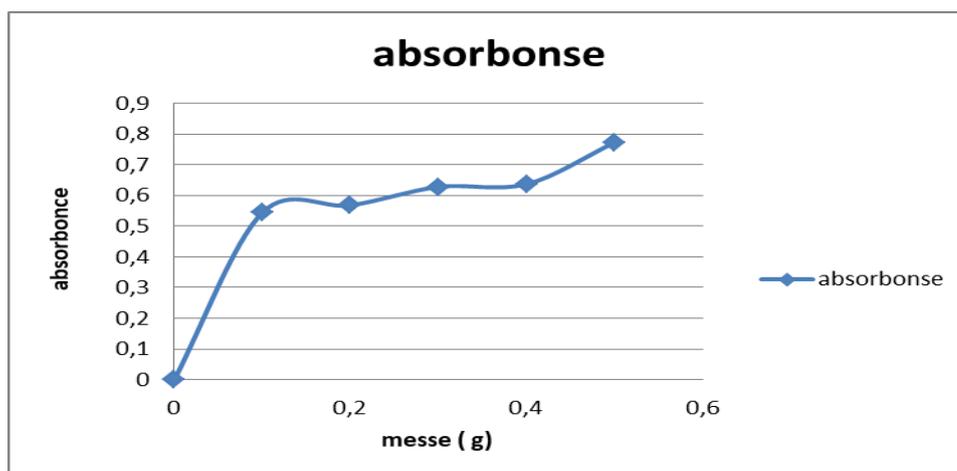


Figure 11: Effet de la masse du PANI/ZSM5&

III .10 .3 Modélisation

Modèle de Langmuir:

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. [34] Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- ✓ l'adsorption se produit en monocouche.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_0 \cdot a \cdot C_e}{1 + a C_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

a : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

III.10.4 Modèle de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés.

Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$$

Ou:

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

k_f : Constante de Freundlich.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

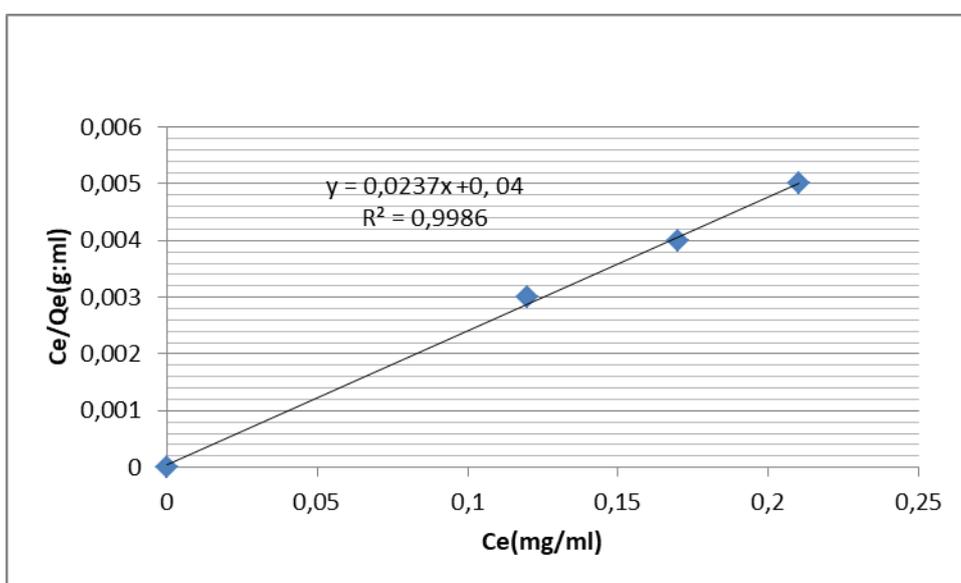


Figure 11: Modélisation de l'isotherme d'adsorption PANI/ZSM5 de la solution de Bleu Méthylène Selon le modèle de Langmuir

Tableau 10: Constantes du modèle d'équilibre de Langmuir pour l'adsorption de PANI/ZSM5 par le Bleu Méthylène, obtenues par régression linéaire :

Q_m (mg/g)	50
K_L (ml/mg)	0.2
R^2	0.9986

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons essayé de cerner les conditions optimales de synthèse des zéolithes de type Y, ZSM-5. Les produits obtenus sont caractérisés par différentes techniques d'analyses du solide qui seront aussi décrites dans ce chapitre. Les composites polymère/zéolithe, et plus particulièrement les composites polymères conducteurs/zéolithe font partie de ces matériaux, sont préparés par quatre grandes méthodes. Nous avons suivi une qui est l'in situ polymérisation.

Les matériaux microporeux sont connus par leur performance en plusieurs domaines notamment le traitement des eaux

Nous n'avons pas pu connaître le type de zéolithe obtenue car elle n'était pas complètement sèche, ce qui a entravé les procédés d'analyse tels que DRX, MEB, FTIR, malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de résultats satisfaisants.

Les résultats expérimentaux obtenus, ont montré que la cinétique d'adsorption de composite : PANI /ZSM-5 par Bleu méthylène qui offrait une meilleure décoloration,

Ainsi que, le tracé de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption des composites totaux par ce Bleu méthylène avec une capacité d'adsorption maximale.

Conclusion générale

L'étude bibliographique nous a donné une idée globale du matériau zéolite/polymère de ce fait notre étude expérimentale nous permet de préparer en premier lieu un matériau zéolitique ZMS-5, les caractérisations réalisés montre une parfaite compatibilité avec les travaux cités dans la littérature.

Come composites polymère/zéolithe nous avant choisit un matériau à base de zéolite et l'aniline, sont préparé par quatre grandes méthodes. Nous avons suivi une qui est l'in situ polymérisation. Nous avons obtenu le PANI/ZMS-5&.

Les matériaux microporeux sont connus par leur performance en plusieurs domaines notamment le traitement des eaux, dans ce cas notre choix sera la rétention du bleu de méthylène.

Perspectives

Il faut compléter la caractérisation des PANI/ ZMS-5& obtenues par d'autres techniques d'analyses pour trouver un lien évident entre les structures obtenues et les structurants utilisés ; MEB, ATG... etc.

Plusieurs facteurs de synthèse doivent être exploités tel que la température, la durée de synthèse, la composition du gel, et la méthode de synthèse pour aboutir à d'autres structures zéolithiques.

Nous envisageons étendre l'oxydation en utilisant ces matériaux comme catalyseurs, à l'oxydation des molécules organiques polluantes et à l'oxydation quelques hydrocarbures(C-H) pour former des molécules organiques utiles comme les cétones et les aldéhydes.

La polyaniline seule fait une rétention des métaux précisément le cuivre mais nous voulons étudier cette rétention par l'utilisation de matériau composite Polyaniline /ZSM-5&.

المخلص

يرتكز عملنا على تصنيع مركب يعتمد على زيوليت ZSM-5 مادة لا عضوية و مبلمر موصل بوليأنيلين عن طريق البلمرة في الموقع لانيلين بواسطة الاكسدة بوجود كبريت الامونيوم, تم تحليل المواد المحضرة بالأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية, و استعمل المركب لالتقاط الملون ازرق الميثيلين

الكلمات المفتاحية: التخليق، الزيوليت، مركبات البوليأنيلين، الموصل، البلمرة في الموقع، الاحتفاظ، الميثيلين الأزرق.

Abstract

Our work is based on synthesizing a composite based on zeolite ZSM-5 & inorganic material and a conductive organic polymer, polyaniline using in-situ polymerization of the aniline monomer by oxidation in the presence of ammonium persulfate, these materials are analyzed by IR and SEM and XRD, the zeolite / polyaniline materials subsequently are used for the retention of the methylene blue dye.

Key words: Synthesis, Zeolites, polyaniline composites, conductor, in-situ polymerization, retention, methylene blue.

Résumé

Notre travail est basé sur la synthèse un composite à base de zéolite ZSM-5 & matériau inorganique et un polymère organique conducteur, la polyaniline on utilisant l'in-situ polymérisation de la monomère aniline par oxydation en présence du persulfate d'ammonium, ces matériaux son analyser par IR et MEB et DRX, les matériaux zéolite/polyaniline par la suite sont utilisé pour la rétention des ions du colorant bleu méthylène.

Mots clés : Synthèse, Zéolithes, composites poly aniline, conducteur, in-situ polymérisation, rétention, bleu de méthylène.